

# Особенности низкотемпературной теплоемкости мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ , обусловленные наномасштабной структурной неоднородностью

Л. Г. Мамсурова<sup>+1)</sup>, Н. Г. Трусевич<sup>+</sup>, С. Ю. Гаврилкин\*, А. А. Вишнева<sup>+</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

\*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 ноября 2016 г.

После переработки 16 декабря 2016 г.

Проведено сравнительное исследование низкотемпературной теплоемкости высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в области температур  $2 \div 10$  К для двух типов образцов. К первому типу относятся оптимально допированные мелкокристаллические образцы с разной степенью наномасштабной структурной неоднородности, ко второму типу – крупнокристаллические равновесные образцы с разным уровнем дырочного допирования. Выявлена общность в поведении различных вкладов в теплоемкость для структурно неоднородных и недодопированных образцов. Для обоих типов образцов выявлен линейный по температуре металлический вклад  $\sim \gamma T$ , не свойственный сверхпроводящей фазе. Установлено, что при уменьшении содержания кислорода доля этого вклада умеренно возрастает, но при увеличении степени структурной неоднородности рост линейного вклада ( $\gamma T$ ) становится аномально большим. Сделан вывод о сосуществовании металлических и сверхпроводящих электронных состояний в объеме исследуемых образцов и о возможной причастности этой общей особенности электронных систем к образованию псевдощелевого режима, который, как показано, подавляет именно сверхпроводящие состояния, оставляя без изменения металлические.

DOI: 10.7868/S0370274X17040075

**1. Введение.** Хорошо известно, что купратные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) с пониженным уровнем дырочного допирования характеризуются псевдощелевой особенностью в плотности состояний, которая вызывает аномальное поведение физических характеристик.

В недавней работе [1] было обнаружено, что мелкокристаллическим образцам  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ , для которых оказалось возможным стабилизировать состояния с неполным атомным упорядочением, также свойственно аналогичное псевдощелевое аномальное поведение магнитных и термодинамических свойств. Однако, если в недодопированных крупнокристаллических образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $y < 6.8$ ) усиление псевдощелевого поведения происходит при уменьшении содержания кислорода и сопровождается понижением температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , то в мелкокристаллических образцах псевдощелевое поведение наблюдается при значениях  $y$  и  $T_c$ , близких к оптимальным ( $y \sim 6.93$ ,  $T_c \approx 91.5$  К), а усиление псевдощелевого поведения происходит при понижении средних размеров кристаллитов (что для данных

образцов равносильно увеличению степени наномасштабного структурного разупорядочения).

Таким образом, на сегодняшний день имеется два типа образцов ВТСП, которые демонстрируют псевдощелевые аномалии физических свойств, природа которых остается неизвестной. Представляет интерес выяснить, какие особенности электронной системы являются для них общими. С этой целью в данной работе для двух типов образцов проводится сравнительное исследование их низкотемпературной теплоемкости, которая дает объемную информацию о низлежащих квазичастичных состояниях.

**2. Детали эксперимента.** Крупнокристаллические образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с содержанием кислорода:  $y = (7.0 \pm 0.03)$  – образец № 1 и  $y = (6.63 \pm 0.03)$  – образец № 2 были приготовлены традиционным твердофазным методом в равновесных условиях. В противоположность им, мелкокристаллические образцы со средними размерами кристаллитов ( $\langle D \rangle = 2$  мкм (образец № 1'), 1 мкм (образец № 2') и 0.4 мкм (образец № 3')) синтезировали в неравновесных условиях: из механоактивированной смеси исходных компонентов при пониженных температурах отжига и в высокоскоростном режиме по методике [2].

<sup>1)</sup>e-mail: mamsurova@chph.ras.ru

Чем меньших размеров кристаллиты были реализованы, тем большее количество дефектных элементарных ячеек фиксировалось нейтронно-дифракционным методом [3]. В образце с  $\langle D \rangle = 0.4$  мкм доля дефектных ячеек составляла 5–6%, а средний размер области структурной однородности не превышал 2–3 элементарных ячеек, т.е. оказывался наномасштабным и соизмеримым с длиной когерентности  $\xi$ .

Рентгеновский и нейтронно-дифракционный анализы свидетельствовали об однофазности исследуемых образцов. Мелкокристаллические образцы насыщали кислородом единообразным способом, что способствовало реализации в них практически одинаковых значений кислородного содержания  $y = (6.93 \pm 0.03)$  и  $T_c \approx (91.5 \pm 0.03)$  К.

Нейтронно-дифракционные исследования [3] позволили установить, что главным дефектом в структуре мелкокристаллических образцов являются антиструктурные взаимозаменения катионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ . Такие дефекты приводят к перераспределению атомов кислорода: увеличивается фактор заполнения кислородных позиций в цепочечных плоскостях (в основном, за счет заселения позиций O5, которые в идеале должны быть пустыми). При этом заселение цепочечных кислородных позиций O4 практически не изменяется, что, по-видимому, и способствует сохранению высоких значений  $T_c$ .

Несмотря на структурную дефектность, мелкокристаллические образцы, как показано в [1], демонстрируют линейную температурную зависимость глубины проникновения магнитного поля  $\lambda^{-2}(T)$  при  $T < 40$  К, что свидетельствует о том, что они являются d-сверхпроводниками.

Контроль над параметрами элементарных ячеек, а также над средними размерами кристаллитов позволяет делать вывод о степени дефектности кристаллической структуры. Информацию о  $\langle D \rangle$  получали по данным сканирующей электронной микроскопии. Кислородный индекс  $y$  определяли методом йодометрического титрования. Теплоемкость  $C(T)$  измеряли релаксационным методом на установке PPMS (Quantum Design).

**3. Результаты и обсуждение.** На рис. 1 представлены результаты измерений теплоемкости в координатах  $C/T$  и  $T^2$ . В дополнение к поликристаллическим образцам (№ 1, 2 и № 1', 2', 3') пунктиром приведены данные для двух монокристаллов (M1 и M3), исследованных ранее в [4, 5]. В одном из них (M1) содержание кислорода близко к максимальному ( $y = 6.99$ ); другой (M3) является глубоко недодопированным ( $y = 6.28$ ) и потому несверхпроводящим.

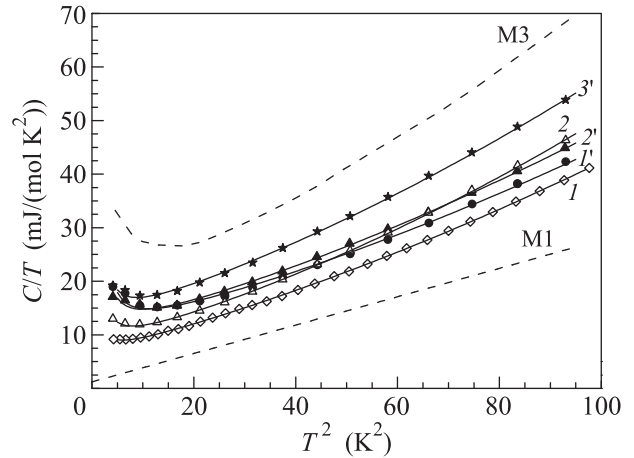


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры, представленная в координатах  $C/T$  от  $T^2$ , для образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ . Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по формуле (1) с коэффициентами, представленными в табл. 1. Пунктирные линии соответствуют данным, полученным в [4, 5] для монокристаллов M1 и M3. Цифры – номера образцов

Как известно, в обычном металле электронная теплоемкость при приближении к абсолютному нулю уменьшается линейно:  $C_{el} = \gamma T$ , где  $\gamma \sim N(0)$  (здесь  $\gamma$  – параметр Зоммерфельда, а  $N(0)$  – не изменяющаяся с температурой плотность состояний вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ ). В сверхпроводниках низкотемпературные возбуждения определяются размером и симметрией сверхпроводящей щели. Для s-сверхпроводников при приближении температуры к нулю теплоемкость уменьшается по экспоненциальному закону. В отличие от них d-сверхпроводники имеют узлы на поверхности Ферми. Конечная крутизна щели в узлах вызывает линейное изменение низкоэнергетической плотности состояний:  $N(\varepsilon) \sim |\varepsilon - \varepsilon_F|$ , в результате теплоемкость падает по степенному закону  $\sim \alpha T^2$ .

Из рис. 1 следует, что экспериментальные кривые теплоемкости для всех представленных образцов не подчиняются ни одной из упомянутых выше закономерностей для сверхпроводников. При этом видны изменения в поведении теплоемкости, которые коррелируют как с кислородным содержанием, так и со степенью совершенства кристаллической структуры. Чем меньше кислорода в крупнокристаллических образцах или чем меньше размеры кристаллитов (и, соответственно, чем больше степень структурной неоднородности) в мелкокристаллических образцах, тем выше располагаются кривые теплоемкости.

Следует отметить, что обнаруженные нами закономерности в том или ином виде отмечали в лите-

Таблица 1.

№ образца	$y$	$\langle D \rangle$ , мкм	$A$ , мДж · К/моль	$\gamma(0)$ , мДж/(моль · К <sup>2</sup> )	$\beta$ , мДж/(моль · К <sup>4</sup> )	$\delta \cdot 10^3$ , мДж/(моль · К <sup>6</sup> )
M1	6.99			1.2	0.265±0.01	
M2	6.53			1.85	0.395	
M3	6.28		203±7	16.6±0.2	0.38±0.002	1.9
1	7.00		16.2±1.2	6.34±0.1	0.256±0.004	1.03±0.03
2	6.63		35.6±2.5	7.76±0.2	0.276±0.009	1.5±0.09
1'	6.95	2	74±6	9.98±0.4	0.249±0.007	1.0
2'	6.92	1	60±6.8	10.04±0.6	0.271±0.026	1.1±0.2
3'	6.92	0.4	52.5±5	12.04±0.5	0.32±0.02	1.4±0.2

ратуре ранее. Так, в работе [4] для монокристаллов было установлено, что уменьшение содержания кислорода с  $y = 6.99$  до  $y = 6.95$ , а также наличие границ двойникования при равном содержании кислорода поднимают кривые теплоемкости.

В литературе зависимости  $C(T)$  для купратных ВТСП в области  $T \leq 10$  К определяют следующим образом:

$$C(T) = \frac{A}{T^2} + \gamma(0)T + \alpha T^2 + \beta T^3 + \delta T^5, \quad (1)$$

где два последних члена описывают решеточную теплоемкость (дебаевский вклад, а также вклад, учитывающий ангармонизм решеточных колебаний). Третий член в (1) представлен из физических соображений (см. выше), но вопрос его идентификации остается спорным (отчасти из-за его небольшой величины). Второй член, линейный по температуре, более уместен для металлов, но не для сверхпроводников. И наконец, первый член, который, описывает небольшой загиб вверх кривых  $C/T$  от  $T^2$  при низких температурах, трактуется обычно как “хвост” от аномалии Шоттки, имеющей место при  $T < 2$  К. Такая аномалия может, как известно, присутствовать в нулевом магнитном поле из-за неких внутренних полей (например, кристаллических) или из-за взаимодействия между магнитными частицами. Так в [6] ЯМР-исследования фиксировали в  $\text{CuO}_2$ -слоях парамагнитные центры, которые имеют немагнитное основное состояние, отделенное от первого возбужденного магнитного энергетической щелью  $\sim 1$  К. Иное более подробное рассмотрение механизма образования шоттковских центров в слабодопированных образцах изложено в [5] применительно к образцу M2.

Значения коэффициентов в уравнении (1) можно определить из подгонки этого выражения к экспериментальным данным. Однако относительная гладкость экспериментальных зависимостей представляет заведомую трудность для подгонки. При решении данной задачи было учтено, что роль различ-

ных слагаемых, входящих в формулу (1), существенно различается в разных температурных диапазонах. Поэтому подгонку проводили поэтапным методом, в котором последовательно рассматриваются области температур, где те или иные члены играют главную роль. Найденные на предыдущем этапе значения параметров являлись стартовыми для последующего этапа подгонки, на котором все параметры варьировали заново. Отметим, что определенные в соответствии с указанной процедурой коэффициенты для решеточных дебаевских вкладов дают для температур Дебая значения  $\Theta_D \approx 400$  К, которые, как известно [4], свойственны данному соединению.

Для примера, на рис. 2 приведены определенные таким образом различные вклады в теплоемкость

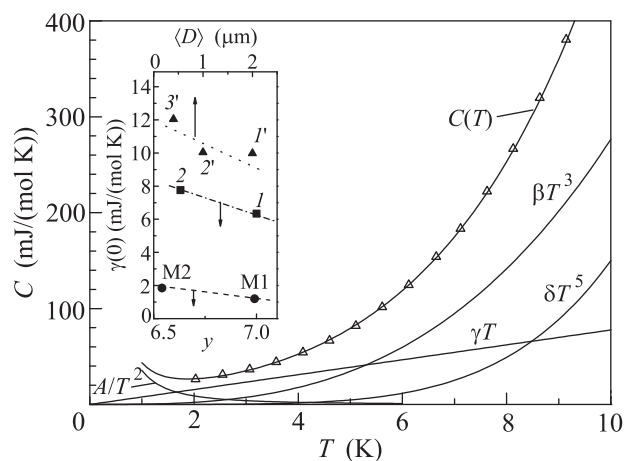


Рис. 2. Зависимость теплоемкости  $C$  от температуры  $T$  для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$  (№2). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости. Представлены различные вклады в кривую  $C(T)$ . На вставке: зависимость параметра  $\gamma(0)$  от содержания кислорода  $y$  и от среднего размера кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Цифры – номера образцов. Стрелки указывают на оси абсцисс

для образца № 2 ( $y = 6.63$ ,  $T_c = 63$  К), а также их сумма и экспериментальные точки  $C(T)$ .

Как видно из рис. 2, значение вклада  $A/T^2$  является пренебрежимо малым при  $T > 3$  К, а вклада  $\delta T^5$  – пренебрежимым при  $T < 5$  К. Что же касается члена  $\sim \alpha T^2$ , то определить его оказалось практически невозможно, по-видимому, из-за его малой величины по сравнению с другими вкладами. Согласно литературным данным (см., например, [4, 7]) вклад  $\sim \alpha T^2$  для данного соединения не превышает  $0.21$  мДж/(моль · К<sup>2</sup>). Таким образом, количество реальных подгоночных параметров в интервале  $T = (3 \div 10)$  К – только три, среди которых оказывается вклад, линейный по температуре  $\sim \gamma(0)T$  неизвестной природы.

В табл. 1 представлены найденные аналогичным способом значения искоемых параметров для всех исследуемых образцов. (Для сравнения приводятся также данные, полученные в [4, 8] для монокристаллов № М1 и М2). Расчетные кривые в координатах  $C/T$  от  $T^2$ , которые хорошо описывают экспериментальные данные, представлены на рис. 1.

Как следует из табл. 1, линейный по температуре вклад оказался достаточно большим для всех исследуемых образцов. Вставка к рис. 2 наглядно демонстрирует, как изменяется параметр  $\gamma(0)$  для разных групп сверхпроводящих образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  (монокристаллов, крупно- и мелкокристаллических поликристаллов). Видно, что увеличение  $\gamma(0)$  происходит как при уменьшении содержания кислорода (внутри первых двух групп), так и при уменьшении средних размеров кристаллитов (в третьей группе). Однако в гораздо большей степени увеличение параметра  $\gamma(0)$  происходит при переходе от 1-ой группы ко 2-ой и 3-ей, которые отличаются степенью структурной неоднородности. [Здесь мы не рассматриваем в качестве возможной причины увеличения  $\gamma(0)$  наличие в образцах металлической примеси. Во-первых, потому, что при таких больших значениях данного параметра количество примеси не может быть пренебрежимо малым и, следовательно, должно быть обнаружено в рентгеновских и нейтронно-дифракционных исследованиях. Во-вторых, каждая группа образцов (крупно- и мелкокристаллических) была приготовлена из одной шихты, поэтому образцы не могли содержать разное количество примеси.]

Рассмотрим сверхпроводящие образцы, для которых содержание кислорода близко к оптимальному и  $T_c \geq 91$  К. Сравним полученные для них значения  $\gamma(0)$  со скачками теплоемкости при температуре перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta\gamma(T_c) = \Delta C/T_c$ . Как известно, в точке фазового пере-

хода скачок испытывает лишь электронная часть теплоемкости, а по величине скачка можно судить о плотности сверхпроводящих состояний в образце. Из рис. 3 видно, что скачки различны для разных образ-

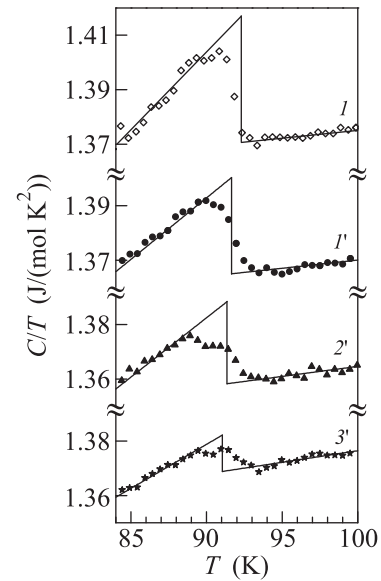


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости  $C/T$  в области температур сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – скачки теплоемкости  $\Delta C/T_c$ . Цифры – номера образцов

цов, несмотря на примерно одинаковые значения  $T_c$ . В работе [1] показано, что причина этого различия связана с влиянием псевдощели, подавляющей плотность электронных сверхпроводящих состояний при  $T > T_c$  и тем сильнее, чем больше степень структурного разупорядочения.

В табл. 2 в дополнение к значениям  $\gamma(0)$ , характеризующим не изменяющуюся с температурой плотность металлических электронных состояний в образцах, представлены значения  $\Delta\gamma(T_c)$ , характеризующие плотность сверхпроводящих состояний, а также их сумму и долю металлических состояний, по сравнению с общей плотностью состояний в нормальной фазе. Видно, что доля металлических состояний составляет существенную часть значений для плотности состояний в нормальной фазе для всех образцов. Даже если для структурно однородного максимально допированного образца № 1 эта доля составляет 12 %, то для структурно неоднородного образца № 3' она достигает аномально больших значений – почти 50 %. Однако следует подчеркнуть, что столь большая доля металлических состояний в образце № 3' обусловлена еще и малой долей сверхпроводящих состояний, которые оказались существенно по-

Таблица 2.

№ образца	$\gamma(0)$ , мДж/(моль · К <sup>2</sup> )	$\Delta\gamma(T_c)$ , мДж/(моль · К <sup>2</sup> )	$\gamma(0) + \Delta\gamma(T_c)$ , мДж/(моль · К <sup>2</sup> )	$\gamma(0)/(\gamma(0) + \Delta\gamma(T_c))$ , %
1	6.34	43.3	49.64	12
1'	9.98	35.3	45.28	22
2'	10.04	29.98	40.08	25
3'	12.04	13	25.36	47

давленными из-за наличия псевдощелевой особенности в данном образце (см. [1]).

Заметим, что ранее в ряде работ (например, [9, 10]), посвященных STM- и ARPES-исследованиям купратных ВТСП, сообщалось об обнаружении сосуществования металлических и сверхпроводящих состояний. Однако авторы других работ (например, [11, 12]) не согласились с такими выводами, обращая внимание, в частности на то, что эти исследования не дают полной информации о всем объеме вещества.

Поскольку низкотемпературная теплоемкость дает такую информацию, мы полагаем, что получили достоверное свидетельство того, что псевдощелевой режим подавляет именно сверхпроводящие состояния, оставляя без изменений металлические, и что объем исследуемых образцов характеризуется сосуществованием сверхпроводящих и металлических состояний. Предстоит еще выяснить, является ли это обстоятельство прообразом двухжидкостной модели или мезоскопического фазового расслоения, поскольку заметная часть вещества ведет себя как металл с не изменяющейся по температуре плотностью состояний. Однако ясно одно: это свойство оказывается тем более выраженным, чем в большей степени реализуется в образце структурная неоднородность.

Отметим, что структурная неоднородность может особым образом проявиться в области, примыкающей к узлам на поверхности Ферми. Об этой возможности упоминается в работе [8], в которой сделано предположение, что из-за структурного разупорядочения именно около d-волновых узлов генерируется конечная плотность состояний, которая ведет себя как в металле. Возможно, дальнейшие исследования теплоемкости структурно разупорядоченных образцов в сильных магнитных полях (предоставляющих дополнительную информацию о плотности состояний вблизи узлов) позволит выявить источник аномально больших значений параметра  $\gamma(0)$ .

Однако нельзя исключить и существование *решеточного* линейного по температуре вклада в теплоемкость. Действительно, аналогично аморфным диэлектрикам [13, 14], в изучаемых образцах при заселении кислородных позиций в цепочечных плоско-

стях атомы кислорода могут находиться в нескольких энергетически и пространственно близких состояниях. Указанные состояния разделены потенциальным барьером. Туннельные переходы атомов между этими состояниями дают при низких температурах заметный вклад в различные термодинамические и кинетические процессы, и, в частности, линейный по температуре вклад в теплоемкость [13–15].

**4. Заключение.** Изучение низкотемпературной теплоемкости двух типов образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ , которым свойственны псевдощелевые аномалии, свидетельствует, что наличие наномасштабных дефектов кристаллической структуры, присущих в той или иной мере любым образцам  $YBa_2Cu_3O_y$ , приводит к тому, что заметная часть носителей остается в несверхпроводящем состоянии при низких температурах даже в образцах с оптимальными для сверхпроводимости характеристиками.

Выявлена общность в поведении различных вкладов в электронную теплоемкость для крупнокристаллического недодопированного и мелкокристаллического структурно неоднородного (но оптимально допированного) образцов. Оказалось, что именно для этих образцов в наибольшей степени выражены такие особенности, как сосуществование металлических и сверхпроводящих электронных состояний в объеме вещества, а также существование псевдощелевого режима, который подавляет именно сверхпроводящие состояния, оставляя без изменения металлические. Возможно, что между этими двумя особенностями также существует причинно-следственная связь.

Авторы благодарят В.М. Пудалова, В.В. Валькова и А.Э. Мясникову за полезные обсуждения.

1. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, Н. Г. Трусевич, А. А. Вишнев, М. А. Рогова, С. Ю. Гаврилкин, А. Ю. Цветков, Письма в ЖЭТФ **102**, 752 (2015).
2. А. А. Вишнев, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, Н. Г. Трусевич, Хим. физика **21**, 86 (2002).
3. А. М. Балагуров, Л. Г. Мамсурова, И. А. Бобриков, То Тхань Лоан, В. Ю. Помякушин, К. С. Пигаль-

- ский, Н. Г. Трусевич, А. А. Вишневу, *ЖЭТФ* **141**, 1144 (2012).
4. K. A. Moller, D. L. Sisson, J. S. Urbach, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, D. J. Vaar, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **55**, 3954 (1997).
  5. К. А. Шайхутдинов, С. И. Попков, А. Н. Лавров, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, В. В. Вальков, Д. М. Дзедзисашвили, А. Д. Федосеев, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 369 (2010).
  6. O. N. Bakharev, J. Witteveen, H. B. Brom, E. V. Krjukov, O. B. Marvin, and M. A. Teplov, *Phys. Rev. B* **51**, 693 (1995).
  7. Y. Wang, B. Revaz, A. Erb, and A. Junod, *Phys. Rev. B* **63**, 0944508 (2001).
  8. S. C. Riggs, O. Vafek, J. B. Kemper, J. B. Betts, A. Migliori, F. F. Balakirev, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and G. S. Boebinger, *Nature Phys.* **7**, 332 (2011).
  9. K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hofman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature (London)* **415**, 412 (2002).
  10. K. Nakayama, T. Sato, K. Terashima, H. Matsui, T. Takahashi, M. Kubota, K. Ono, T. Nishizaki, Y. Takahashi, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **75**, 014513 (2007).
  11. J. W. Loram, J. L. Tallon, and W. Y. Liang, *Phys. Rev. B* **69**, 060502(R) (2004).
  12. J. W. Loram and J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **79**, 144514 (2009).
  13. W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
  14. P. W. Anderson, B. J. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
  15. В. И. Гольданский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, *Туннельные явления в химической физике*, Наука, М. (1986), гл. 6.