

Особенности низкотемпературной теплоемкости недодопированных монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

К. А. Шайхутдинов¹⁾+, С. И. Попков⁺, А. Н. Лавров*, Л. П. Козеева*, М. Ю. Каменева*, В. В. Вальков⁺□, Д. М. Дзедзисавили⁺, А. Д. Федосеев⁺

⁺Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

□ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660014, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2010 г.

После переработки 20 июля 2010 г.

При различных значениях магнитного поля релаксационным методом исследовано поведение низкотемпературной теплоемкости $C(T)$ монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с уровнем допирования, соответствующим нормальной фазе. Обнаружено, что зависимость $C(T)/T$ проявляет аномалию в виде резкого возрастания при понижении температуры от $T \sim 4$ К до экспериментально достижимых температур $T \leq 2$ К. Приложение магнитного поля 9 Тл инвертирует эту аномалию, приводя к резкому спаду $C(T)/T$ при уменьшении температуры в отмеченном интервале. Сформулированная в работе модель шоттковских центров и данные о поведении спиновых корреляторов позволили получить расчетные зависимости для теплоемкости, находящиеся в удовлетворительном согласии с экспериментальными кривыми.

Несмотря на интенсивные исследования высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, проводившиеся с момента его открытия [1], электронные и термодинамические свойства этого соединения во многом остаются неразгаданными. В частности, непонятыми до конца являются причины, определяющие эволюцию низкоэнергетического спектра элементарных возбуждений во внешнем магнитном поле. При изучении особенностей этого спектра важную роль играют данные по низкотемпературной теплоемкости.

В работе представлены результаты исследований температурной зависимости теплоемкости высококачественных монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Измерения проводились во внешнем магнитном поле, изменявшемся от 0 до 9 Тл на трех образцах, каждый из которых характеризовался своей температурой отжига. Из сопоставления экспериментальных данных с результатами модельных расчетов получены значения параметров модели, описывающей происхождение шоттковской аномалии в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

1. Для исследования низкотемпературных зависимостей теплоемкости в Институте неорганической химии СО РАН были выращены высококачественные монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ без видимых следов блочной структуры с массой 35.7 мг. Изменение концентрации кислорода достигалось варьированием температуры отжига образца при известном парци-

альном давлении кислорода [2]. Отжиг проводился в течении 48 ч при температурах 825, 850 и 890 °С, после чего образцы закалялись в жидком азоте, где и находились непосредственно до проведения измерений, чтобы исключить обмен кислородом с атмосферой. В результате были получены образцы с $x = 0.34, 0.32$ и 0.28 , соответственно. Все образцы находились в несверхпроводящем состоянии, что проверялось измерением температурной зависимости статической намагниченности, которая не обнаруживала наличия сверхпроводящего перехода вплоть до 1.9 К.

Исследования низкотемпературной теплоемкости $C(T)$ проводились на установке PPMS-6000 (Quantum Design). Температурная зависимость $C(T)$ измерялась релаксационным методом в режиме возрастания температуры от 1.9 до 10 К в постоянно приложенных магнитных полях в диапазоне от 0 до 9 Тл. Для увеличения точности все измерения теплоемкости осуществлялись в два этапа. На первом этапе измерялась теплоемкость адденды с нанесенной термосмазкой, а на втором – теплоемкость адденды с образцом. Из полученных данных вычислялась теплоемкость образца.

На рис.1 показано изменение температурной зависимости теплоемкости при включении магнитного поля $H = 9$ Тл для образца с $x = 0.28$. Видно, что в области самых малых температур приложение магнитного поля уменьшает теплоемкость, тогда как в области температур ~ 5 К имеет место значительное увеличение теплоемкости. При дальнейшем повыше-

¹⁾ e-mail: smp@iph.krasn.ru

в цепочках нет. При понижении температуры отжига кислород занимает вакантные места, что соответствует соединению $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. При малых x ионы кислорода, занимая позиции между двумя ионами меди, формируют трехионные комплексы (Cu-O-Cu) так, что слева и справа от таких комплексов кислородные позиции остаются вакантными (левый затемненный комплекс строки (b) рис.3). При формировании химической связи в трехионных комплексах ионы меди становятся двухвалентными и приобретают спиновый момент $s = 1/2$. Возникающий через ион O^{2-} сверхобмен Андерсона [5] приводит к образованию синглетного состояния Cu-O-Cu. Поэтому эти комплексы не участвуют в формировании шоттковской аномалии.

При дальнейшем понижении температуры отжига и увеличении x в цепочках появляются пятиионные комплексы, когда ионы кислорода занимают только две ближайшие друг к другу вакансии (см. правый затемненный комплекс цепочки (b) рис.3). Концентрация таких комплексов $\sim x^2(1-x)^2$. При учете орбитальных состояний ($l = 2$) полное число энергетических уровней комплекса Cu-O-Cu-O-Cu равно 1000. Однако из-за нечетного числа ионов меди с $s = 1/2$ такой комплекс способен формировать аномалию Шоттки²⁾.

Необходимо отметить, что для формирования пятиионного комплекса с номинальной валентностью ионов требуется дополнительный электрон. Существует две возможности. В первом случае электрон заимствуется из CuO_2 -плоскостей. Это приводит к формированию дырок в этих плоскостях. Второй вариант заключается в том, что недостающий электрон берется из $3d$ -оболочки одновалентного иона меди. В этом случае формируется уединенный (слева и справа ионы кислорода отсутствуют) ион Cu^{2+} (затемненный одноионный комплекс в центре цепочки b) рис.3), обладающий спином $s = 1/2$. Такие изолированные ионы, как нетрудно видеть, также могут выступать в роли шоттковских центров.

Если же в пятиионном комплексе не все ионы будут соответствовать номинальной валентности, то на нем будет присутствовать дырка, движущаяся по комплексу. Поскольку дырка вносит дополнительный спин $s = 1/2$, то в этом случае основному состоянию комплекса будет соответствовать синглет. Следовательно, такой комплекс также не будет принимать участия в формировании шоттковской аномалии. Это означает, что только часть пятиионных

комплексов будет давать вклад в шоттковскую аномалию. В результате при учете вкладов в интегральную теплоемкость от шоттковских центров необходимо учитывать поправочный коэффициент для концентрации пятиионных комплексов, дающих вклад в аномалию Шоттки. Подчеркнем, что без учета этого эффекта интенсивность вклада шоттковской аномалии получается завышенной по сравнению с шоттковской аномалией, определяемой из эксперимента.

3. Двухвалентный ион меди характеризуется наличием спинового, $s = 1/2$, и орбитального, $l = 2$, моментов. Его энергетическая структура формируется в результате действия кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и внешнего магнитного поля. Соответственно этому гамильтониан иона Cu^{2+} , находящегося в узле с номером f может быть записан в виде

$$H_0(f) = -\frac{K}{2} (l_{fx}^4 + l_{fy}^4 + l_{fz}^4) - \lambda (\mathbf{sf} \mathbf{l} \mathbf{f}) + \Delta (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) - \mu_B H (2s_{fz} + l_{fz}), \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействие с кубической компонентой кристаллического поля, второе слагаемое учитывает спин-орбитальное взаимодействие, третье слагаемое отражает влияние орторомбической анизотропии. Последнее слагаемое гамильтониана соответствует учету зеемановской энергии в магнитном поле H .

Для пятиионного комплекса, у которого ионы меди находятся в узлах f_1 , f_2 и f_3 , необходимо учесть обменное взаимодействие, возникающее между спиновыми моментами \mathbf{S}_{f_i} этих ионов. Соответственно этому полный гамильтониан комплекса записывается в виде

$$H = \sum_{i=1}^3 H_0(f_i) + I (\mathbf{S}_{f_1} \mathbf{S}_{f_2} + \mathbf{S}_{f_2} \mathbf{S}_{f_3}), \quad (2)$$

где I – интеграл обменного взаимодействия. В рамках этих гамильтонианов находились собственные энергии для одноионного и пятиионного комплексов. Варьирование параметров модели K , λ , Δ позволило описать модификацию температурной зависимости $C(T)/T$ при включении магнитного поля и устранить трудности, возникавшие ранее при интерпретации наблюдаемых аномалий в рамках двухуровневой модели [6]. Удовлетворительные результаты получались при выполнении соотношений

$$\lambda \sim K > 0; \quad \lambda, K \gg \Delta, \mu_B H.$$

Подчеркнем, что в области промежуточных полей экспериментальные данные наносились на кривые,

²⁾ Авторы выражают благодарность рецензенту, указавшему на этот существенный для дальнейшего факт.

полученные уже без дополнительной подгонки, то есть при тех значениях параметров модели, которые были определены для $H = 0$ и 9 Тл.

Молярная теплоемкость системы шоттковских центров, образуемых уединенными ионами меди, вычислялась по формуле

$$C_1 = \frac{n_1 N_A}{k_B T^2} \left\{ \overline{E^2} - (\overline{E})^2 \right\}, \quad (3)$$

где n_1 – концентрация ионов Cu^{2+} , окруженных вакансиями кислорода (см. рис.3). Входящие в (3) средние находились по распределению Гиббса ($q = 1, 2$):

$$\overline{E^q} = \sum_n (E_n)^q \exp(-E_n/T) / \sum_n \exp(-E_n/T),$$

где E_n – собственные энергии гамильтониана (1).

Аналогично этому вычислялась теплоемкость пятиионных комплексов C_5 с концентрацией $n_5 = px^2(1-x)^2/3$ в расчете на одну элементарную ячейку, где p – поправочный коэффициент, возникающий в связи с возможностью нахождения дырки на пятиионных комплексах (см. выше)

$$C_5 = \frac{n_5 N_A}{k_B T^2} \left\{ \overline{E^2} - (\overline{E})^2 \right\}. \quad (4)$$

При этом распределение Гиббса определялось на основе 1000 собственных значений энергий гамильтониана (2).

4. Для вычисления вклада в теплоемкость, связанного с носителями тока в CuO_2 -плоскостях, учтем хорошо известный факт о наличии сильных электронных корреляций в фермиевской подсистеме. Эти корреляции зависят как от температуры, так и от внешнего магнитного поля. Поэтому их изменение может приводить к дополнительному изменению теплоемкости носителей в магнитном поле.

Главные черты электронного строения CuO_2 -плоскости достаточно хорошо воспроизводятся на основе $t - J$ гамильтониана:

$$H_{t-J} = \sum_{f\sigma} (\varepsilon - 2\mu_B H\sigma - \mu) X_f^{\sigma\sigma} + \sum_{fm\sigma} t_{fm} X_f^{\sigma\sigma} X_m^{0\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{fm\sigma} J_{fm} (X_f^{\sigma\bar{\sigma}} X_m^{\bar{\sigma}\sigma} - X_f^{\sigma\sigma} X_m^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}),$$

где μ – химпотенциал, t_{fm} – интеграл перескока, J_{fm} – параметр обменного взаимодействия, ε – посадочная энергия электрона, $-2\mu_B H\sigma$ – энергия взаимодействия электрона с магнитным полем с проекцией спина σ на направление магнитного поля.

Гамильтониан H_{t-J} описывает ансамбль хаббардовских фермионов, которые не могут находиться парами на одном узле. Кроме кинетической энергии Фермионов, гамильтониан учитывает обменную связь между их спиновыми моментами. Это взаимодействие влияет на значение магнитных корреляторов, что и приводит к дополнительному изменению теплоемкости в магнитном поле.

В дальнейшем, при вычислении электронной теплоемкости коллективизированной подсистемы воспользуемся приближением Хаббард-I и ограничимся учетом перескоков только между ближайшими соседями. В этом случае спектр фермиевских возбуждений определяется выражением [7]

$$\varepsilon_k = 2c_n t_1 (\cos k_x + \cos k_y), \quad (5)$$

где t_1 – интеграл перескока между ближайшими соседями в плоскости, $c_n = 1 - n/2$, а n – концентрация электронов в расчете на один ион кислорода в плоскости. Учитывая, что на каждую элементарную ячейку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ приходится четыре иона кислорода, находящиеся в CuO_2 плоскостях, введенная концентрация n определяется выражением

$$n = 1 - h/4,$$

h – концентрация дырок в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в расчете на одну элементарную ячейку.

Внутренняя энергия системы фермионов Хаббарда в расчете на одну элементарную ячейку с точностью до несущественных для нашей задачи членов может быть записана в виде

$$U = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} \langle X_{k\sigma}^+ X_{k\sigma} \rangle + \sum_{\delta} J_{\delta} \langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta} \rangle.$$

Здесь второе слагаемое отражает энергию обменного взаимодействия, которая зависит от спинового коррелятора $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta} \rangle$. При рассмотрении обменного взаимодействия учтем наличие двух CuO_2 плоскостей в одной элементарной ячейке и ограничимся приближением ближайших соседей. В этом случае δ отвечает либо вектору между ближайшими соседями в CuO_2 -плоскости δ_{xy} , либо одному из двух векторов, связывающих спиновые моменты в перпендикулярном направлении. Один из них, δ_{\perp} , связывает спиновые моменты, находящиеся в тех двух плоскостях, которые относятся к одной элементарной ячейке и разделены только ионами иттрия. Второй вектор, δ'_{\perp} , связывает спиновые моменты в CuO_2 -плоскостях, относящихся к соседним в направлении оси C ячейкам и разделенных зарядовым резервуаром [4]. Параметры обменного взаимодействия для этих пар должны быть различны: $J_{\delta_{\perp}}$ и $J_{\delta'_{\perp}}$, соответственно.

Отметим, что расстояние между CuO_2 -плоскостями, разделенными зарядовым резервуаром, в 3 раза превышает расстояние между плоскостями, разделенными ионом иттрия. Соответственно этому вкладом в энергию, связанную с учетом дальних спиновых корреляторов $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle$, можно пренебречь.

Существенно, что параметр внутрислоистного обменного взаимодействия $J_{\delta_{xy}} \sim 300$ К и, следовательно, внутрислоистой магнитный коррелятор $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_{xy}} \rangle$ в низкотемпературной области меняется незначительно. Поэтому соответствующий вклад в теплоемкость системы мал и учитываться не будет.

Что же касается межслоистого взаимодействия J_{δ_\perp} , то из-за относительной малости этого взаимодействия, межслоистой коррелятор $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle$ в исследуемой области температур будет существенно модифицироваться как за счет изменения температуры, так и за счет изменения внешнего магнитного поля. Для случая, когда обменное взаимодействие стремится установить антиферромагнитное упорядочение, которому отвечает отрицательное значение коррелятора $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle_0$ в отсутствие магнитного поля, эта модификация описывается формулой [8]

$$\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle = \langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle_0 \left(1 - \left(\frac{H}{H^*} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{T}{T^*} \right)^3 \right)$$

при $H \ll H^*$ и $T \ll T^*$, где H^* и T^* – характерные значения магнитного поля и температуры, в пределах которых происходит заметное изменение спинового коррелятора. Эти величины будут определяться из сопоставления расчетных и экспериментальных результатов.

Учитывая сказанное выше, та часть обменной энергии, которая дает существенный вклад в теплоемкость рассматриваемой системы, в расчете на один узел определяется выражением

$$U_J = J_{\delta_\perp} \langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle.$$

Кинетическая энергия коллективизированных электронов в расчете на один ион кислорода определяется выражением

$$U_t = 2 \int \frac{c_n g(\omega) \omega}{1 + \exp \{ (\omega - \mu) / T \}} d\omega,$$

в котором величина химпотенциала μ как функция температуры и концентрации носителей находится из уравнения

$$\frac{n}{2} = \int \frac{c_n g(\omega) d\omega}{1 + \exp \{ (\omega - \mu) / T \}},$$

где $g(\omega)$ – плотность состояний:

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - \varepsilon_k).$$

Молярная теплоемкость системы хаббардовских фермионов определяется формулой

$$C_{t-J} = 4N_A \frac{dU}{dT}.$$

Суммарная молярная теплоемкость выражается суммой электронной теплоемкости, теплоемкости цепочечных комплексов и решеточной теплоемкости:

$$C = C_{t-J} + C_1 + C_5 + \beta T^3.$$

Заметим, что β может зависеть от температуры отжига образцов в силу различий в их структуре.

Из сопоставления расчетных зависимостей теплоемкости с экспериментальными были получены следующие значения параметров: $t_1 = -2.0$ эВ, $H^* = 11$ Т, $K = 600$ К, $\lambda = 1000$ К, $\Delta = 0.6$ К, $I_{ex} = 500$ К, $n_1 = 0.01$, $p = 1/4$, $\langle \mathbf{S}_f \mathbf{S}_{f+\delta_\perp} \rangle_0 J_{\delta_\perp} (T^*)^{-3} = 2.4 \cdot 10^{-8}$ эВ/К³ одинаковые для всех температур отжига. Параметры, меняющиеся при изменении величины концентрации кислорода в цепочках x , приведены в таблице.

Параметры образцов в зависимости от концентрации кислорода. h – концентрация дырок в плоскостях в расчете на одну ячейку

x	h	$\beta, 10^{-4}$ Дж/моль · К ⁴
0.28	0.05	6.0
0.32	0.06	5.8
0.34	0.07	5.2

Для всех исследованных образцов концентрация дырок мала, и энергия Ферми находится вблизи верхней границы энергетического спектра, где плотность состояний в двумерном случае меняется медленно. Это приводит к слабой зависимости плотности состояний на уровне Ферми от концентрации дырок в CuO_2 плоскостях, а следовательно, и от концентрации кислорода. Этим обстоятельством объясняется неизменность константы Зоммерфельда $\gamma = 1.5$ мДж/(моль · К²), для различных образцов.

5. Как видно из соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей, предложенная модель качественно правильно отражает обнаруженные в эксперименте особенности низкотемпературной теплоемкости недодопированных соединений $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Подчеркнем, что для

описания тонких особенностей шоттковских аномалий, меняющихся при наложении магнитного поля, существенной оказалась введенная структура цепочечных комплексов. Важным оказалась и разная зависимость межплоскостных и внутривплоскостных спиновых корреляторов от внешних параметров системы.

В заключение отметим, что проведенные экспериментальные исследования недодопированных оксидов меди $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и анализ полученных аномальных зависимостей позволили уточнить природу шоттковских центров и их энергетическую структуру. Полученные в ходе такого изучения значения параметров энергетической структуры и характерные величины температур и магнитных полей, определяющих области интенсивного изменения магнитных корреляторов, находятся в пределах, хорошо согласующихся с имеющимися данными. Важное значение для согласования теории и эксперимента отводилось факторам, определяющим интенсивность шоттковской аномалии. Один из факторов связан с количеством шоттковских центров. Рассмотренный в работе механизм формирования этих центров позволил связать концентрацию шоттковских центров с

концентрацией кислородных ионов и получить необходимые для эксперимента значения параметров.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН No 53, Российского фонда фундаментальных исследований (грант #10-02-00251) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы. Один из авторов (А.Ф.) благодарит Лаврентьевский конкурс молодежных проектов СО РАН.

1. M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
2. В. Ф. Гантмахер, Г. Э. Цыдынжапов, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров, *ЖЭТФ* **115**, 268 (1999).
3. Н. Е. Алексеевский и др., *Письма в ЖЭТФ* **47**, 139 (1988).
4. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
5. P. W. Anderson, *Phys. Rev. B* **115**, 2 (1959).
6. K. Moler and A. Kapitulnik, *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 1899 (1995).
7. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и Ферромагнетизма*, М.: УРСС, 2004.
8. Е. В. Кузьмин, *ФТТ* **44**, 1075 (2002).