

## Аномалии электронной теплоемкости тулиевых купратов в области псевдощелевой фазы

Е. Б. Амитин, К. Р. Жданов, М. Ю. Каменева, Ю. А. Ковалевская,  
Л. П. Козеева, И. Е. Пауков

*Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: amitin@casper.che.nsk.su*

**А. Г. Блинов**

*Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090, Россия*

Статья поступила в редакцию 22 января 2002 г.

В интервале температур 6–300 К проведены прецизионные измерения теплоемкости тулиевого 1-2-3 купрата с содержанием кислорода  $x = 6,92$  и  $x = 6,7$ . После выделения решеточных составляющих теплоемкости исследуемых образцов сопоставление полученных результатов позволило определить вклад в электронную теплоемкость, связанный с образованием псевдощелевой фазы для образца с  $x = 6,7$ . Температурная зависимость этого вклада имеет аномалию вблизи границы перехода из псевдощелевой фазы в нормальную металлическую фазу. Полученные экспериментальные результаты коррелируют с теоретическими представлениями о перестройке электронной структуры при переходе системы в область псевдощелевой фазы.

У інтервалі температур 6–300 К проведено прецизійні вимірювання теплоємності тулієвого 1-2-3 купрата із змістом кисню  $x = 6,92$  та  $x = 6,7$ . Після виділення ґраткових складових теплоємності досліджуваних зразків зіставлення одержаних результатів дозволило визначити вклад у електронну теплоємність, пов'язаний з утворенням псевдощільної фази для зразка з  $x = 6,7$ . Температурна залежність цього вкладу має аномалію поблизу межі переходу з псевдощільної фази у нормальну металеву фазу. Одержані експериментальні результати корелюють з теоретичними уявленнями про перебудову електронної структури при переході системи у область псевдощільної фази.

PACS: 74.25.Bt, **74.72.-h**

### Введение

В последние годы появился ряд статей, посвященных исследованию особенностей различных свойств, обусловленных появлением так называемой псевдощелевой фазы (ПЩФ) в недодопированных иттриевых 1-2-3 и лантановых 2-1-4 купратных ВТСП. Необычные свойства этих систем проявляются при уменьшении концентрации носителей заряда  $p$  от некоторой критической  $p_c$  (см. рис.1), соответствующей или близкой к точке оптимального допирования (ТОД), где происходит фазовый переход из сверхпроводящего со-

стояния в нормальное металлическое. С уменьшением концентрации носителей ( $p < p_c$ ) в интервале температур  $T_c(p) < T < T^*(p)$  возникает новое состояние вещества, которое получило название ПЩФ.

Сотни публикаций посвящены изучению необычных проявлений ПЩФ в различных свойствах ВТСП. Наиболее убедительные доказательства существования ПЩФ получены прямыми методами — фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES) и электронного туннелирования [1–3]. Эти данные указывают на заметное умень-

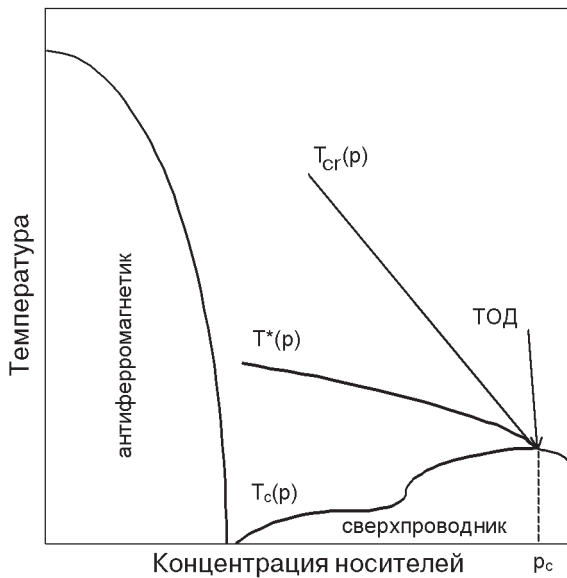


Рис. 1. Схематический вид фазовой диаграммы.

шение плотности электронных состояний в области ПЩФ, где плотность электронных состояний в окрестности поверхности Ферми имеет V-образный минимум. Повышение температуры и переход через граничную линию приводят к сглаживанию V-образного минимума. При этом система трансформируется из псевдощелевого состояния в нормальное металлическое. Исторически исследование граничных явлений в нормальной фазе купратных ВТСП в недодопированном состоянии складывалось таким образом, что граничная линия воспринималась как граница области, в которой происходит резкое отклонение от правила Коринги для ЯМР спин-решеточной релаксации [4,5]. В результате исследований в дальнейшем было установлено, что положения границы этого состояния, определенные по различным свойствам, отличаются [6]. Известно, что граница  $T_{cr}$ , определенная методами ЯМР по сдвигу Найта или методами спин-решеточной релаксации, проходит существенно выше по оси температур, чем низкотемпературная граница  $T^*(p)$ , определенная по термодинамическим и кинетическим свойствам. Основываясь на экспериментальных фактах, многие авторы полагают, что существуют области сильного и слабого псевдощелевого состояния [6]. Нам представляются удачными обозначения, предложенные в работе [6]. Верхняя граница, определенная как граница кроссоверных явлений при ЯМР исследованиях, обозначается как  $T_{cr}$ . Нижняя граница может быть традиционно обозначена  $T^*(p)$ .

В действительности вопрос о существовании четко определенных границ, разделяющих различные фазы, остается во многом открытым. Од-

ни авторы полагают, что такой определенной границы не существует, и считают, что величина  $T^*(p)$  пропорциональна энергетической ширине псевдощели [7]. При этом верхняя и нижняя границы определяют два различных вида псевдощели — слабую и сильную. Авторы этих публикаций полагают, что при переходе через линию  $T^*(p)$  в поведении электронной теплоемкости могут наблюдаться слабые аномалии, обусловленные перестройкой электронных плотностей состояний. Другие авторы (см., например, [8]) рассматривают эти границы как границы фазовых переходов. Чакраварти с сотрудниками [8] предполагает наличие слабых решеточных изменений, происходящих в купратах при переходе через границу  $T^*(p)$  и обусловленных симметричными изменениями в системе  $d$ -электронов. В этом случае при  $T^*(p)$  могут быть обнаружены определенные аномалии термодинамических свойств. Разделение природы возможных особенностей может оказаться достаточно сложным.

В литературе рассматриваются два основных механизма образования ПЩФ.

Первый механизм связан с образованием куперовских пар выше температуры сверхпроводящего перехода. При этом образуются некогерентные спаренные состояния. При понижении температуры концентрация таких пар увеличивается до тех пор, пока в точке  $T_c$  не произойдет переход некогерентных пар в скоррелированное сверхпроводящее состояние [9,10].

Второй механизм предполагает формирование псевдощелевых состояний (ПЩС) за счет взаимодействий носителей зарядов с флуктуациями антиферромагнитного или зарядового ближнего порядка (волн зарядовой или спиновой плотности) [11–13].

Расчеты показывают [14], что взаимодействие с флуктуациями может приводить к V-образным провалам плотности состояний на поверхности Ферми. Выбор той или иной модели возникновения псевдощелевых состояний представляет достаточно сложную задачу. Многие авторы полагают, что второй механизм может оказаться более правдоподобным, чем первый. Действительно, экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при приближении системы к тетра – орто переходу и удалении от ТОД расстояние между граничными линиями  $T^*(p)$  и  $T_c(p)$  по оси температур фазовой диаграммы существенно возрастает. В то же время, казалось бы, что близкие механизмы спаривания в области ПЩС и сверхпроводящей фазе должны приводить к близким зависимостям обеих граничных линий. В этом смысле второй механизм, в ко-

тором определяющую роль должна играть интенсивность магнитных и зарядовых флуктуаций, может объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости.

Наряду с прямыми исследованиями особенностей электронных состояний в ПЩС 1-2-3 и 2-1-4 купратных ВТСП методами ARPES и электронного туннелирования значительный вклад в развитие новых представлений может внести исследование термодинамических свойств этих соединений, в частности электронной составляющей теплоемкости. Первые исследования необычных особенностей термодинамических характеристик в этих системах были проведены группой Юнода в начале 90-х годов [15,16]. Основные работы по изучению новых эффектов в термодинамических характеристиках, связанных с появлением ПЩФ, были проведены группой Лорама с соавторами во второй половине 90-х годов и продолжаются в настоящее время [17–21]. Интерес к этим исследованиям постоянно возрастает, поскольку в теоретическом описании наблюдаемых явлений остается много неясностей. При определении вклада электронной составляющей теплоемкости возникают значительные трудности. Компонента электронной составляющей теплоемкости  $C_{el}$  в нормальном состоянии (выше  $T_c$ ) не превышает 2–3 % от суммарной величины теплоемкости. Компонента  $C_{el}$ , обусловленная образованием ПЩФ, еще меньше, она составляет 0,2–0,3 % от суммарной величины теплоемкости. В этой ситуации даже небольшая погрешность в разделении теплоемкости на составляющие (решеточная, ангармоническая и магнитная) может привести к значительным ошибкам в определении основных параметров электронных свойств купратных систем.

Для определения электронных составляющих теплоемкости в иттриевых купратах  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  в области ПЩС Лорам с соавторами использовал в качестве базовой величины решеточную теплоемкость  $C_{ph}$  диэлектрика  $YBa_2Cu_3O_6$ . При этом авторы учитывали возможные различия величин решеточных компонент в исследуемых купратах. Эти поправки принимались в виде разложения по эйнштейновским функциям. Параметры разложения  $C_{ph}$  определяли в области низких температур ( $T \approx 40$  К). Экстраполяция этих составляющих в область ПЩС позволила авторам выделить электронные компоненты теплоемкости изучаемых недодопированных купратов. Необходимо заметить, что в величину  $C_{ph}$ , определенную таким образом, должна входить также разница магнитного и ангармонического вкладов. Аппроксимация этой разницы и экстраполяция ее эйнштейновскими функциями в область ПЩС может привести к су-

щественным погрешностям при определении электронной составляющей теплоемкости.

В связи со сказанным выше мы полагаем, что более корректным может оказаться способ определения электронных вкладов, обусловленных образованием ПЩС, при помощи сопоставления экспериментальных данных для недодопированного образца и образца в области ТОД. В настоящей работе представлены результаты такого сопоставления.

### Характеристики образцов и методика эксперимента

Керамический образец  $TmBa_2Cu_3O_x$  был получен по стандартной методике твердофазного синтеза из оксидов  $Tm_2O_3$  (марка Тм-3),  $BaO$  и  $CuO$  (марки ОСЧ). С целью предварительной очистки от летучих примесей перед синтезом оксиды туллия и меди проходили отжиг при температурах 750 и 700° С соответственно. Синтез проводили в корундовых тиглях в интервале температур 800 – 900° С с шагом 25°С. Перед началом синтеза и перед каждым шагом повышения температуры образец тщательно перетирала в агатовой ступке. Время отжига при каждой температуре составляло 25 часов. Насыщение образца до оптимального ( $x = 6,92$ ) проводили при повышенном содержании кислорода. Последующее изменение содержания кислорода до  $x = 6,7$  достигали отжигом в обычной атмосфере при  $T = 590^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в жидкий азот и гомогенизирующим низкотемпературным отжигом при 100° С в течение двух суток. Масса образцов составляла  $\approx 16$  г. Образец  $TmBa_2Cu_3O_x$  выбран потому, что содержание в нем примесного Al, который попадает в керамику при синтезе в корундовых тиглях, в десятки раз меньше, чем в  $YBa_2Cu_3O_x$ . По данным рентгенофазового анализа (РФА), полученный керамический образец  $TmBa_2Cu_3O_x$ , близкий к однофазному, содержал не более 2–3% примесных фаз  $Tm_2BaCuO_5$  и  $BaCuO_2$ . При этом, как показали данные РФА, содержание примесей не изменялось при изменении содержания кислорода. Необходимо отметить, что анализ структурных факторов, чувствительных к однородности распределения кислорода (параметры орторомбичности и полуширина базальных рефлексов), показал высокую степень однородности в образцах как с  $x = 6,92$ , так и с  $x = 6,70$ .

Исследования температурных зависимостей теплоемкости тулиевых купратов  $TmBa_2Cu_3O_{6,92}$  и  $TmBa_2Cu_3O_{6,70}$  проведены нами с использованием автоматизированного низкотемпературного вакуумного адиабатического калориметра [22].

Отличие от измерений, проведенных в [22], состояло в том, что никелевая калориметрическая ампула была заменена аналогичной ампулой, изготовленной из меди и посеребренной. Ампула объемом  $\approx 6 \text{ см}^3$  была проградуирована в температурном интервале 6–310 К, а надежность работы установки проверяли измерением стандартного вещества – бензойной кислоты высокой степени чистоты. Полученные результаты хорошо согласуются с надежными литературными данными [23–25]. Точность измерений составляла  $\pm 2\%$  при температурах 6–10 К,  $0,5\%$  – в интервале 10–30 К,  $0,2\%$  – от 30 до 60 К и  $0,1\%$  в интервале от 60 до 310 К. Величина подъема температуры в отдельном калориметрическом опыте в интервале температур 100–300 К не превышала 5 К. Для указанного интервала температур средний разброс экспериментальных значений теплоемкости по нескольким сериям измерений составил около  $0,02\%$ . С понижением температуры до 10 К разброс возрастал до величины порядка  $1\%$ . Для каждого образца было проведено 300–400 калориметрических опытов.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

#### Определение гармонических составляющих решеточной теплоемкости

Измеренные значения теплоемкости  $C_p(T)$  можно разложить на решеточную, ангармоническую, электронную и магнитную составляющие:

$$C_p = C_{ph} + C_{uh} + C_{el} + C_{magn}. \quad (1)$$

В интересующем нас интервале температур основной вклад в теплоемкость вносит решеточная составляющая  $C_{ph}$ . Для ее описания использован метод, описанный в [26]. Известно, что в кристалле имеются три акустические и  $3(r-1)$  оптические ветви. Вклад в теплоемкость от акустических ветвей  $C_{ac}$  будем описывать как дебаевский  $C_{ac}/R = 3D(\Theta_0/T)$  с плотностью фононных состояний  $\gamma_{ac}(\omega) = 9\omega^2/\omega_0^3$ , где  $R$  – газовая постоянная,  $\omega_0$  – предельная частота акустических мод, выраженная в кельвинах ( $\omega_0 = \Theta_0$ ),

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^4 e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} dx$$

– функция Дебая. Будем считать, что оптические моды группируются в полосы. В каждой полосе плотность фононных состояний примем за константу:  $\gamma_i(\omega) = m_i/(\omega_{i2} - \omega_{i1})$ , где  $m_i$  – число ветвей в  $i$ -й полосе,  $\omega_{i1}$  и  $\omega_{i2}$  – нижняя и верхняя

границы полосы. Тогда вклад в теплоемкость от такой полосы равен

$$\frac{C_i}{R} = \frac{m_i T}{\omega_{i2} - \omega_{i1}} \int_{\omega_{i1}/T}^{\omega_{i2}/T} \frac{x^2 e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} dx.$$

Очевидно, что сумма всех  $m_i$  определяется количеством атомов в элементарной ячейке и является суммой всех оптических мод  $\sum m_i = 3(r-1)$ . При низких температурах выражение для вклада от такой оптической полосы имеет вид

$$\frac{C_i}{R} = \frac{m_i \omega_{i1}}{\omega_{i2} - \omega_{i1}} \left( \frac{\omega_{i1}}{T} \right) \exp\left( -\frac{\omega_{i1}}{T} \right).$$

Из этого выражения видно, что если при низких температурах вычтен вклад от низколежащих фононных ветвей, то соответствующая составляющая теплоемкости определяется экспоненциальным множителем. При этом вклад от вышележащих оптических мод экспоненциально мал и им можно пренебречь. Отсюда вытекает следующий алгоритм определения плотности фононных составляющих по калориметрическим данным. Сначала определяют параметр акустической части фононного спектра  $\omega_0$ . Это можно сделать, рассматривая стандартную низкотемпературную аппроксимацию калориметрических данных выражением типа  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$  и выбирая коэффициент при кубическом члене. С использованием определенного параметра  $\omega_0$  рассчитывают вклад от акустических мод и вычитают его из экспериментально полученных значений теплоемкости. Оставшаяся часть определяется оптическими модами. При этом низкотемпературные значения теплоемкости определяются только нижней оптической полосой. Когда параметры этой полосы определены, вычисляют вклад этих мод в теплоемкость и дополнительно вычитают из экспериментальных значений. Оставшуюся часть теплоемкости используют для определения параметров следующей оптической полосы. Процесс повторяют до тех пор, пока не будут выбраны все оптические ветви. Полная плотность фононных состояний равна сумме всех ее составляющих:  $\gamma(\omega) = \gamma_{ac}(\omega) + \sum \gamma_i(\omega)$ . На каждом этапе определения параметров оптических полос используют значения теплоемкости, полученные только при низких температурах, при которых можно пренебречь ангармоническим вкладом.

Описанную процедуру применяли для определения плотности фононных состояний  $\gamma(\omega)$  исследуемых нами образцов. Параметры каждой оптической полосы подбирали таким образом, чтобы вклад от нее описал экспериментальные значения

на как можно большем интервале температур. В свою очередь, функцию  $\gamma(\omega)$  использовали не для анализа фононного спектра, а для расчета решеточной теплоемкости. Поскольку фононный спектр определяет теплоемкость кристалла интегральным образом, то небольшие неточности в  $\gamma(\omega)$  не должны приводить к большим ошибкам в определении решеточной теплоемкости. По-видимому, в работах Лорама с соавторами погрешность имела такую же величину.

*Вклад в электронную теплоемкость, связанный с ПЩФ*

Электронная теплоемкость должна включать в себя вклад, связанный с обычной ферми-частичной составляющей  $C_s$ , который должен превалировать в образце с  $x = 6,92$ . В образце с  $x = 6,70$ , кроме вклада  $C_s$ , должен существовать вклад, обусловленный появлением в недодопированных образцах псевдощелевого состояния  $C_{pgs}$ . Следует иметь в виду, что в образце с  $x = 6,92$  в электронной компоненте теплоемкости может присутствовать небольшой вклад от ПЩС, поскольку ПЩС в 1-2-3 купратах исчезает при  $x = 6,985 \pm 0,015$ .

На рис. 2 представлены остаточные значения теплоемкости для образцов с  $x = 6,92$  и  $x = 6,70$  после вычитания из экспериментальных значений теплоемкости гармонических вкладов. Мы предполагаем, что ангармоническая и магнитная составляющие теплоемкости в обоих образцах практически одинаковы. Наши экспериментальные данные были проанализированы следующим образом. После вычитания решеточных компонент теплоемкости была построена зависимость  $f(T)$  (см. рис. 3), где

$$f(T) = \left[ \frac{C_{uh}(x=6,92)}{T} + \gamma_{el}(x=6,92) + \frac{C_{mag}(x=6,92)}{T} \right] - \left[ \frac{C_{uh}(x=6,70)}{T} + \gamma_{el}(x=6,70) + \frac{C_{mag}(x=6,70)}{T} \right]. \quad (2)$$

Если предположить, что для исследуемых образцов ангармонический и магнитный вклады в теплоемкость настолько близки друг к другу, что их разностью можно пренебречь, то в этом случае

$$f(T) = \Delta\gamma_s - \gamma_{pgs}(x=6,70). \quad (3)$$

Первый член правой части в уравнении (3) положителен и слабо растет при увеличении темпе-

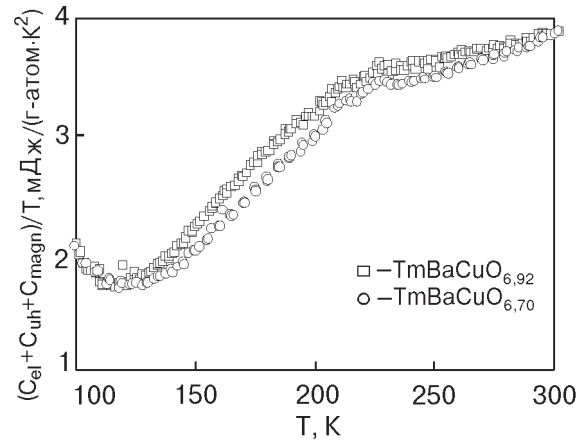


Рис. 2 Температурная зависимость электронного, ангармонического и магнитного вкладов в теплоемкость образцов купратов туллия.

ратуры [27]. В интервале температур 200–300 К его величина близка к константе. Функция  $\Delta\gamma_s(T)$  не имеет каких-либо экстремумов. Следовательно, экстремальные волнообразные особенности в  $f(T)$  связаны со вторым членом в уравнении (3). Наличие минимума в зависимости  $f(T)$  обусловлено существованием максимума в функции  $\gamma_{pgs}(x=6,70)$  в интервале температур 200–250 К. По мере приближения к  $T = 300$  К величина  $f$  убывает, что соответствует переходу из ПЩФ в нормальное металлическое состояние.

*Обсуждение*

В статье Моса и Janko [27] проведен анализ температурных зависимостей электронной составляющей теплоемкости по данным группы Лорама. В качестве теоретической модели рассмотрен механизм образования в области ПЩС нескоррелированных куперовских пар. В этом случае, как

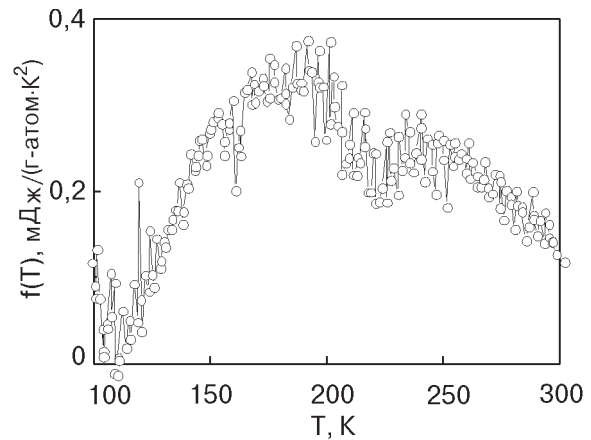


Рис. 3. Температурная зависимость функции  $f$ .

полагают авторы [27],  $\gamma_{el}$  должно состоять из двух компонент:

$$\gamma_{el}(T) = \gamma_s(T) + \gamma_p(T). \quad (4)$$

В уравнении (4) первый член в правой части обусловлен одночастичным вкладом ферми-частиц. Этот вклад аналогичен первому члену в соотношении (3). Второй член в (4) связан с механизмом появления ПЩС за счет образования нескоррелированных куперовских пар. Согласно [27], температурная зависимость величины  $\gamma_p$  определяется множителем  $(T^*/T)^3 \exp(-2T^*/T)$  и имеет вид кривой с размытым максимумом вблизи  $T \approx T^*$ . Основываясь на проведенном анализе данных Лорамы, авторы [27] предполагают, что с ростом содержания кислорода в этих системах положение точки максимума на температурной зависимости  $\gamma_{el}(T)$  смещается в область низких температур. Для содержания кислорода  $x = 6,7$  максимум на кривой  $\gamma_{el}(T)$ , по оценкам авторов [27], расположен при  $T = 125 \pm 5$  К. На представленных на рис. 3 зависимостях не видно каких-либо признаков экстремума в области температур 120–130 К.

При систематической погрешности, обусловленной неточностью определения гармонического и ангармонического вкладов, погрешность в вычислении электронной составляющей теплоемкости может составлять десятки процентов, что соответствует десятым долям процента от полной теплоемкости. Мы приводим эти оценки для того, чтобы читателю было ясно, насколько сложно правильно определить характер особенности температурной зависимости электронной составляющей теплоемкости в купратных системах.

Интервал температур 200–250 К является необычным для исследуемых купратов, так как в этой области температур для образцов с содержанием кислорода  $x = 6,7$  проходит граница между областями ПЩФ и нормальной металлической фазы. Анализ экспериментальных данных группы Лорама не позволяет утверждать о наличии в этой области подобных аномалий для 1-2-3-купратов. В то же время в работе [28] эти же авторы приводят данные для 2-1-4 лантанового купрата, в которых наблюдаются характерные волнообразные температурные зависимости теплоемкости в указанном температурном интервале.

Можно предположить, что эти образования могут быть связаны с примесными эффектами. Действительно, в этом температурном интервале при 212,6 и 229,5 К существует два фазовых перехода в окиси меди – исходной компоненте синтеза купратных ВТСП [29]. Проведены специальные исследования образцов методом РФА на

наличие окиси меди, и при чувствительности метода 2–3 % никаких признаков CuO в образцах не было обнаружено. Используя данные Юнода с соавторами [29], можно показать, что для проявления подобных аномалий необходимо, чтобы образцы содержали не менее 4–5 % окиси меди. Заметим, что наши данные, представленные на рис.3, и не должны иметь подобных аномалий. Действительно, если бы в исследуемых нами образцах содержалось какое-то количество окиси меди, то оно должно было быть одинаковым в обоих образцах. Образец с содержанием кислорода  $x = 6,70$  получен из исходного ( $x = 6,92$ ) отжигом при 590° С. Учитывая, что разложение окиси меди начинается при  $T = 1061^\circ\text{C}$ , можно заключить, что в функции  $f$  не должны проявляться какие-либо аномалии, связанные с фазовыми переходами явлениями в CuO. Можно предположить, что при отжиге при 590° К в слое с цепочечными кислородными структурами возникает значительная неупорядоченность кислорода, которая приводит к образованию включений CuO. Однако тщательные структурные рентгеновские исследования показали, что отсутствует уширение рефлексов от этих плоскостей, которое должно наблюдаться при образовании таких неупорядоченностей.

Наши данные свидетельствуют о том, что величины наблюдаемых аномалий в температурных зависимостях электронной составляющей теплоемкости уменьшаются по мере приближения содержания кислорода к окрестности ТОД. Эти факты позволяют сделать вывод, что наблюдаемые особенности связаны с граничными явлениями при переходе из ПЩФ в нормальную металлическую фазу.

В появившихся в последние годы теоретических исследованиях рассматриваются особенности состояний электронных систем, в которых происходит обмен с зарядовыми или спиновыми флуктуациями ближнего порядка [7,30]. Показано, что эти взаимодействия могут быть ответственными за образование псевдощелевой структуры в окрестности поверхности Ферми. Особенностью взаимодействий носителей зарядов с флуктуациями ближнего порядка в этих системах является отсутствие самоусреднения. Расчеты, выполненные в приближении среднего поля, не дают полного описания свойств системы. При корректном учете флуктуационных явлений в области ПЩФ установлено, что в этой области кроме V-образного провала могут образовываться и острые максимумы [7,30]. Естественно ожидать, что зависимость эффективной величины плотности состояний  $N(E)$  в окрестности уровня Ферми вблизи границы ПЩФ

может быть весьма сложной и очень чувствительной к изменению состояния системы. В этом случае переход из области ПШФ в фазу нормального металла может сопровождаться сложными аномалиями различных физических характеристик. В первую очередь это должно относиться к тем свойствам, которые зависят от плотности состояний носителей заряда. Мы предполагаем, что наблюдаемые нами аномалии в поведении электронной составляющей теплоемкости имеют к этому прямое отношение. По-видимому, аномалии температурных зависимостей теплоемкости, которые наблюдали авторы [28] на зависимостях  $C_p(T)$  лантановых 2-1-4 купратов, также относятся к такого рода особенностям.

Мы полагаем, что наши экспериментальные результаты на тулиевых купратах, а также результаты измерений, проведенных на лантановых 2-1-4 купратах в [28], могут служить качественным подтверждением теоретических расчетов Садовского с соавторами [7,30].

Некоторые из авторов с удовольствием вспоминают время, когда вместе с Виктором Валентиновичем Еременко учились в Харьковском государственном университете.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 00-02-17914), Научными программами «Высокотемпературная сверхпроводимость» (грант № 98009) и «Университеты России» (грант № 1785), ФЦП «Интеграция» (грант № 274).

1. M. Randeria and J. C. Campuzano, *cond-mat* / 9709107.
2. M. Randeria, *cond-mat* / 9710223.
3. H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).
4. A. J. Millis, H. Monien, and D. Pines, *Phys.Rev.* **B42**, 167 (1990).
5. K. Gorny, O. M. Vyaselev, J. A. Martindale, V. A. Nandor, C. H. Pennington, P. C. Hammel, W. L. Hults, J. L. Smith, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and W. G. Moulton, *Phys.Rev.Lett.* **82**, 177 (1999).
6. J. Schmalian, D. Pines, and B. Stojkovich, *Phys.Rev.* **B60**, 667 (1999).
7. М. В. Садовский, *УФН* **171**, 539 (2001).
8. S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr, and Ch. Nayak, *ArXiv:cond-mat/0005443* **2**, 6 Sept 2000.
9. V. B. Geshkenbein, L. B. Ioffe, and A. I. Larkin, *Phys.Rev.* **B55**, 3173 (1997).
10. V. P. Gusynin, V. M. Loktev, and S. G. Sharapov, *ЖЭТФ* **115**, 1243 (1999).
11. J. Schmalian, D. Pines, and B. Stojkovich, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3839 (1998).
12. Э. З. Кучинский, М. В. Садовский, *ЖЭТФ* **115**, 1765 (1999);
13. А. И. Посаженикова, М. В. Садовский, *ЖЭТФ* **115**, 632 (1999);
14. M. Sadovskiy and E. Z. Kuchinskiy, *Physica* **C341–348**, 879 (2000).
15. A. Junod and T. Graf, *Physica* **B165–166**, 1335 (1990).
16. A. Junod, A. Bezing, and J. Muller, *Physica* **A152**, 50 (1988).
17. W. Y. Liang, J. W. Loram, K. A. Mirza, N. Athanassopoulou, and J. R. Cooper, *Physica* **C263**, 277 (1996).
18. J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, *Physica* **C282–287**, 1405 (1997).
19. J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. J. Liang, and J. M. Wade, *J. Supercond.* **7**, 234 (1994).
20. J. W. Loram, and J. L. Tallon, *Physica* **C349**, 53 (2001); *cond-mat.* / 0005063.
21. J. W. Loram, J. L. Tallon, and G. V. M. Williams, *Physica* **C338**, 9 (2000).
22. V. G. Bessergenev, Ju. A. Kovalevskaya, I. E. Paukov, M. A. Starikov, H. Opperman, and W. Reichelt, *J. Chem. Therm.* **24**, 85 (1992).
23. Н. П. Рыбкин, М. П. Орлова, А. К. Баранюк, *Измерительная техника*, № 7, 29 (1974).
24. K. Moriya, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Chem. Therm.* **14**, 1143 (1982).
25. M. Sorai, K. Kayi, and Y. Kaneko, *J. Chem. Therm.* **24**, 167 (1992).
26. К. Р. Жданов, Ф. С. Рахменкулов, В. Е. Федоров, А. В. Мищенко, *ФТТ* **30**, 1119 (1988).
27. С. Р. Моча, and B. Janko, *E-prints arXiv: cond-mat/0105202* v1.
28. J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2091 (1998).
29. A. Junod, D. Eckert, and G. Triskone, *J. Phys.: Condens. Mat.* **1**, 8021 (1989).
30. М. В. Садовский, Э. З. Кучинский, *ЖЭТФ* **117**, 613 (2000).

#### Anomalies of electron heat capacity of thulium cuprates in the pseudogap phase region

E. B. Amitin, K. R. Zhdanov, M. Yu. Kameneva, Yu. A. Kovalevskaya, L. P. Kozeeva, I. E. Paukov, and A. G. Blinov

Precise measurements of the heat capacity of thulium 1-2-3-cuprate with the oxygen contents  $x = 6.92$  and  $x = 6.7$  have been carried out in the temperature range of 6–300 K. The lattice contributions to the heat capacity have been calculated and the component of the electronic heat capacity, connected with the formation of a pseudogap phase, has been defined for the sample with  $x = 6.7$ . The temperature de-

pendence of this contribution has an anomaly near the transition from the pseudogap phase to the normal metal phase. The obtained experimental results correlate with theoretical data

on transformation of the electronic structure during the transition to the pseudogap phase.