Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 561–563

Анализ экспериментальной теплоемкости $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: электронная теплоемкость, характеристики фононного спектра

В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, Е. Б. Амитин

Институт неорганической химии РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

Из экспериментальных данных по теплоемкости $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в области нормального состояния (выше T_c) была выделена ее электронная компонента γT. Для разделения теплоемкости на фононную и электронную компоненты была использована специальная методика. Она основана на представлении решеточной теплоемкости с помощью конечного числа моментов Θ_i фононной плотности состояний. Кроме значения γ, также были получены численные значения второго и четвертого моментов Θ_2 и Θ_4 соответственно и эффективного момента Θ_*, характеризующего верхнюю границу фононной плотности состояний. По сравнению с фононным спектром YBCO наблюдается общее смягчение фононного спектра HoBCO из-за замещения легкого иона Y тяжелым ионом Ho. Такое смягчение фононной плотности состояний открывает возможность для выделения в $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ электронной теплоемкости в области сверхпроводящего перехода, а также скачка теплоемкости ΔC.

З експериментальних даних про теплоємність $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в області нормального стану (вище T_c) було відділено її електронну компоненту γT. Для розділу теплоємності на фононну та електронну компоненти було використано спеціальну методику. Вона базується на уявленні граткової теплоємності за допомогою кінцевої кількості моментів Θ_i фононної густини станів. Крім значення γ, також було одержано чисельні значення другого та четвертого моментів відповідно Θ_2 і Θ_4 та ефективного моменту Θ_*, який характеризує верхню межу фононної густини станів. Порівняно з фононним спектром YBCO спостерігається загальне зм'якшення фононного спектра HoBCO завдяки заміщенню легкого іона Y тяжким іоном Ho. Таке зм'якшення фононної густини станів відкриває можливість для виділення в $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ електронної теплоємності в області надпровідного переходу, а також стрибка теплоємності ΔC.

Введение

Константа Зоммерфельда (коэффициент электронной теплоемкости), моменты фононной плотности состояний и скачок теплоемкости ΔC являются важнейшими характеристиками высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Эти характеристики могут быть получены из прецизионных экспериментальных данных о теплоемкости, измеренных в широком интервале температур. Современные методы описаны, например, в [1–3].

В работе [4] на основе экспериментальной теплоемкости сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были рассчитаны электронная теплоемкость γT и несколько моментов фононной плотности состояний. Получены численные значения второго момента Θ_2, четвертого момента Θ_4 и эффективного момента Θ_*, характеризующего верхнюю границу фононного спектра (вместо традиционной температуры Дебая Θ_D). Применялась специальная методика получения этих характеристик, основанная на использовании конечного числа моментов фононной плотности состояний в высокотемпературном разложении решеточной теплоемкости [2].

Известно, что, когда легкий ион Y в образцах YBCO замещается тяжелым редкоземельным (RE) ионом, температура сверхпроводящего перехода T_c остается практически неизменной, а фононный спектр смягчается. Представляется интересным получить указанные электронные и фононные характеристики образцов (RE)BCO и проследить влияние на них редкоземельных ионов.

Данная работа посвящена расчету и анализу вышеупомянутых электронных и фононных характеристик сверхпроводящей керамики $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по экспериментальным данным о теплоемкости, полученным в работах [5,6].

Методика расчета электронных и фононных характеристик

Основные формулы из работы [2], необходимые для обработки экспериментальных данных и по-

© В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, Е. Б. Амитин, 1996

лучения численных значений γ, Θ_2, Θ_4 и Θ_*, приводятся ниже.

Решеточная теплоемкость в гармоническом приближении имеет вид

$$\frac{C(T)}{3Nk} = 1 - \frac{\Theta_2^2}{12T^2} - \frac{\Theta_4^4}{\Theta_*^4} + \frac{\Theta_4^4}{T^2\Theta_*^2}\left[\frac{1}{12} + \frac{1}{\varphi(z)}\right] ; \quad (1)$$

$$\varphi(z) = e^z + e^{-z} - 2 ; \quad z = \frac{\Theta_*}{T} ; \quad |z| < 2\pi .$$

Здесь N — число атомов; k — постоянная Больцмана. Для металлов и сверхпроводников левая часть равенства (1) содержит еще одно слагаемое — электронную компоненту и имеет вид $(C(T) - \gamma T)/3Nk$. (Строго говоря, γT включает компоненту Зоммерфельда и линейную ангармоническую составляющую.)

Далее вводятся специальные координаты Y и X:

$$Y(\gamma, T, C) = 12T^2\{1 - [C(T) - \gamma T]/3Nk\} , \quad (2)$$

$$X(\Theta_*, T) = \frac{1}{\Theta_*^2}\left[1 - \frac{12T^2}{\Theta_*^2} + \frac{12}{\varphi(\Theta_*/T)}\right] . \quad (3)$$

В координатах Y и X температурная зависимость общей теплоемкости $C(T)$ представляется выражением

$$Y(\gamma, T, C) = \Theta_2^2 - \Theta_4^4 X(\Theta_*, T) . \quad (4)$$

Выражение (4) для теплоемкости справедливо в определенном температурном интервале. Нижняя граница этого интервала принята равной радиусу сходимости высокотемпературного разложения $\Theta_*/2\pi$. Верхняя граница — это температура, при которой становятся существенными квадратичные по T ангармонические вклады в теплоемкость. Линейные по T ангармонические вклады, как уже отмечалось выше, входят в γT. Обычно для соединений (RE) BCO этот интервал находится в пределах ~ 80–300 K. В этих температурных границах и при оптимально выбранных параметрах Θ_* и γ выражению (4) соответствует прямая $Y(X)$ (см., например, [2,4,5]). Параметры Θ_2 и Θ_4 далее легко определяются как коэффициенты этой прямой методом наименьших квадратов. Следует подчеркнуть, что прямая $Y(X)$ описывает только решеточную теплоемкость, в то время как линейные компоненты описываются параметром γ. Оптимальные параметры Θ_* и γ выбираются при минимуме функционала

$$\sum_i [Y(\gamma, T_i, C_i) - \Theta_2^2 + \Theta_4^4 X(\Theta_*, T_i)]^2$$

(i — число экспериментальных точек), а интервал неопределенности параметров определяется на уровне достоверности 95%, по критерию Фишера (см. [2]).

Результаты и обсуждение

Значения γ, Θ_2, Θ_4, и Θ_* для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, вычисленные по экспериментальным данным о теплоемкости, измеренной в работах [5,6], а также числа атомов на формульную единицу n представлены в таблице. Кроме того, в ней приведены результаты для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ из нашей предыдущей работы [4] и результаты обработки нами данных [7].

Таблица

Электронные и фононные характеристики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (по данным различных источников)

Образец	T_c, K	n	γ/n, мДж/моль·K	Θ_2, K	Θ_4, K	Θ_*, K	$\frac{\Theta_*}{2\pi}$, K
HoBCO [5]	92,3	12,87	2,72±0,5	430±9	486±15	570±30	90,68
HoBCO [6]	91,8	12,96	2,92±0,2	427±3	484±4	569±8	90,60
YBCO [4]	92,2	12,92	2,26±0,2	443±5	509±10	613±22	97,56
YBCO [7]	92,0	12,96	2,02±0,07	448±2	517±4	627±8	97,04

На рис. 1 показана линейная составляющая γT теплоемкости $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (соответственно по данным [5] и [6]). Она была получена как разность между общей теплоемкостью и решеточной. Последняя, в свою очередь, была рассчитана по формуле (1) при оптимальных параметрах Θ_2, Θ_4 и Θ_*.

Моменты фононной плотности состояний Θ_2, Θ_4 и Θ_*, вычисленные из теплоемкости $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, измеренной в [5,6], в пределах погрешности совпадают (см. таблицу). Сравнение найденных моментов для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [4] с соответствующими характеристиками для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [7] показывает, что все вычисленные моменты для HoBCO оказались несколько меньше, чем соответствующие значения для YBCO. По нашему мнению, это объясняется смягчением фононного спектра, вызванного замещением легкого иона Y тяжелым ионом Ho. Значения γ, найденные из теплоемкости, измеренной в [5,6],

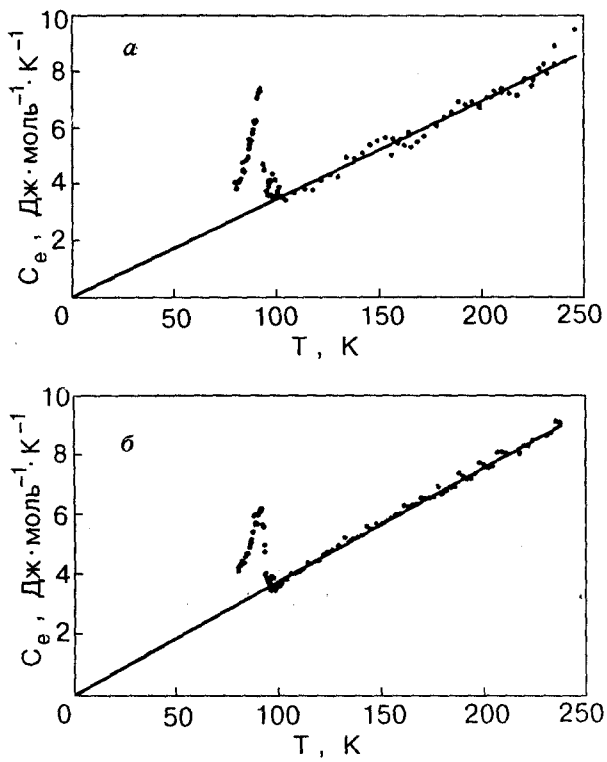

Рис. 1. Электронная теплоемкость $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в области нормального и сверхпроводящего состояний, рассчитанная в настоящей работе по экспериментальным данным о теплоемкости (●) из [5] (*а*) и [6] (*б*).

как видно из таблицы, хорошо согласуются между собой. Сравнение значений γ для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с соответствующими значениями для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ([4,7]) обнаруживает различие, выходящее за пределы погрешности: γ для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ оказываются на $\approx 25\%$ больше, чем значения γ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Таким образом, оказалось, что соединение HoBCO имеет меньшие значения моментов фононного спектра Θ_i и бóльшие коэффициента γ, чем YBCO.

Согласно нашей оценке (см. [2]), линейный вклад от ангармонизма в исследуемых соединениях не превышает 10–15% электронного вклада. Следовательно, найденный линейный член γT представляет собой главным образом электронную теплоемкость.

Для YBCO радиус сходимости высокотемпературного разложения $\Theta_*/2\pi$ находится выше T_c [4]. Это обстоятельство не позволяет вычислить электронную теплоемкость YBCO в области сверхпроводящего состояния. Замещение легкого иона Y тяжелым ионом Ho приводит к смягчению фононного спектра и, следовательно, к снижению радиуса сходимости высокотемпературного разложения $\Theta_*/2\pi$ (см. таблицу). В результате для HoBCO значение $\Theta_*/2\pi$ меньше чем T_c, поэтому для HoBCO имеется возможность вычислить электронную теплоемкость в области сверхпроводящего состояния (см. рис. 1), а также скачок теплоемкости ΔC при температуре T_c.

Независимое определение величин γ, T_c и ΔC в одном эксперименте, в свою очередь, дает возможность вычислить отношение $\Delta C/\gamma T_c$ для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В настоящее время эта задача представляется весьма актуальной. Таким образом, правильное описание решеточной теплоемкости в широкой области температур, включающей нормальное и сверхпроводящее состояния, позволяет получить ряд важнейших характеристик ВТСП.

1. J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and W. Y. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1740 (1993).
2. V. N. Naumov, *Phys. Rev.* **B49**, 13247 (1994).
3. M. E. Reeves, D. A. Ditmars, S. A. Wolf, T. A. Vanderah, and V. Z. Kresin, *Phys. Rev.* **B47**, 6065 (1993).
4. V. G. Bessergenev, Yu. A. Kovalevskaya, V. N. Naumov, and G. I. Frolova, *Physica* **C245**, 36 (1995).
5. V. N. Naumov, G. I. Frolova, E. B. Amitin, V. E. Fedorov, and P. P. Samoilov, *Physica* C (1995) (in print).
6. T. Atake, Q. Z. Zhang, Y. Takagi, and Y. Saito, *Report of the research laboratory of engineering materials*, Tokyo, Institute of Technology, N 14, 11 (1989).
7. T. Atake, A. Honda, and H. Kawaji, *Physica* **C190**, 70 (1991).

Analysis of experimental heat capacity of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: electron heat capacity, characteristics of phonon spectrum

V. N. Naumov, G. I. Frolova, and E. B. Amitin

The electron component γT is separated from the experimental heat capacity of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in the normal state region (above T_c). A special technique was used to separate the heat capacity into phonon and electron components. It is based on the representation of the lattice heat capacity by means of a finite number of moments Θ_i of the phonon density of states. In addition to γ, the values of the second moment Θ_2, the fourth moment Θ_4 and the effective moment Θ_* characterizing the upper boundary of the phonon density of states are obtained. The general softening of the phonon spectrum of HoBCO as compared to the phonon spectrum of YBCO is due to substitution of the light ion Y by the heavy ion Ho. This softening of the phonon density of states opens the possibility for $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ to separate both the electron heat capacity in the region of superconducting transition and the heat capacity jump ΔC.