

## Граничная линия перехода в псевдощелевое состояние в тулиевых купратах

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

*Институт неорганической химии им А. В. Николаева СО РАН  
просп. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: amit@che.nsk.su*

Статья поступила в редакцию 12 августа 2004 г., после переработки 5 ноября 2004 г.

Проведены прецизионные измерения теплоемкости 1–2–3 тулиевых купратов с содержанием кислорода от 6,3 до 6,92 в интервале температур 6–300 К. В результате анализа экспериментальных данных были обнаружены аномалии в температурной зависимости электронной теплоемкости. Предполагается, что аномалии связаны с переходом из нормального металлического состояния в псевдощелевое.

Проведено прецизійні вимірювання теплоємності 1–2–3 тулійових купратів з вмістом кисню від 6,3 до 6,92 в інтервалі температур 6–300 К. У результаті аналізу експериментальних даних виявлено аномалії в температурній залежності електронної теплоємності. Передбачається, що аномалії пов'язані з переходом з нормального металевого стану до псевдощілинного.

PACS: 63.20.–e, 71.27.+a, 74.25.Bt

*Памяти Е.С. Боровика посвящается*

### 1. Введение

Многочисленные публикации последних лет все еще оставляют открытым вопрос о причинах понижения плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми в недодопированных купратах (см. обзор [1] и ссылки в нем), о явлении, получившем название «псевдощель». Остается открытым вопрос и о том, имеет ли псевдощелевое состояние (ПЩС) отношение к высокотемпературной сверхпроводимости. В литературе обсуждается несколько различных моделей, объясняющих происхождение ПЩС [1–3], и рассматривается вопрос о границах существования псевдощелевого состояния.

Несмотря на целый ряд исследований различных свойств ПЩС, трудно определенно сказать, имеются ли особенности термодинамических свойств при переходе через границу нормальный металл–ПЩС, является ли переход в ПЩС фазовым переходом [1–3].

При измерении теплоемкости иттриевых купратов в широкой области кислородосодержания и температур аномалий термодинамических свойств, свя-

занных с переходом в псевдощелевое состояние, в работах [4,5] обнаружено не было. Это послужило основанием считать, что линии фазовых переходов не существует [1], а псевдощелевое состояние не является термодинамической фазой.

Нами проведены измерения температурной зависимости теплоемкости однофазных тулиевых купратов  $TmBa_2Cu_3O_X$  с различным содержанием кислорода в интервале температур от 6 до 300 К. В недодопированных по кислороду образцах обнаружены аномалии в температурной зависимости электронной теплоемкости при температурах около 210–230 К. Аномалии связываются с образованием ПЩС.

### 2. Экспериментальная часть

Керамические образцы  $TmBa_2Cu_3O_X$  с различным содержанием кислорода ( $X = 6,92, 6,7, 6,5$  и  $6,3$ ) получены по стандартной методике твердофазного синтеза из оксидов  $Tm_2O_3$  (марка Тм-3),  $BaO$  и  $CuO$  (марки ОСЧ). Особенности термической об-

работки образцов и насыщения их кислородом описаны нами в работе [6].

Система  $TmBa_2Cu_3O_X$  была выбрана потому, что содержание в ней примесного алюминия, попадающего в керамику при синтезе в корундовых тиглях, в десятки раз меньше, чем в  $YBa_2Cu_3O_X$ . По данным рентгенофазового анализа (РФА), все полученные образцы  $TmBa_2Cu_3O_X$  близки к однофазным. Основными примесными фазами являлись  $Tm_2BaCuO_5$  и  $BaCuO_2$ , их содержание не превышало 2–3%. 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 всех образцов.

Исследования температурных зависимостей теплоемкости тулиевых купратов  $TmBa_2Cu_3O_X$  с  $X = 6,92, 6,70, 6,50$  и  $6,30$  проведены нами с использованием автоматизированного низкотемпературного вакуумного адиабатического калориметра. 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 составляла 5 К. Средний разброс экспериментальных значений теплоемкости по нескольким сериям измерений для указанного интервала составил около 0,02%. С понижением температуры разброс возрастал до величины порядка 1% при 10 К. Для каждого образца было сделано 300–400 калориметрических опытов. Масса образцов составляла около 16 г.

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости  $C_p$  четырех образцов с различным содержанием кислорода. Теплоемкости имеют достаточно близкие значения. При высоких температурах теплоемкость тем выше, чем больше содержание кислорода в образце, при низких температурах большим значениям  $X$  соответствуют меньшие значения теплоемкости. Различия связаны как с решеточными составляющими, так и электронными.

Задача выделения аномального вклада в электронную теплоемкость, связанного с образованием ПШС, достаточно сложна из-за малости эффекта. Электронный вклад в теплоемкость в интересующей нас области температур составляет всего 2–3% от полной теплоемкости. Аномальная же часть еще на порядок меньше и составляет 0,2–0,3% от полной. Выделить такую малую аномальную часть можно сопоставлением теплоемкостей образцов. Для сопоставления необходимо брать образцы, переходящие и не переходящие в псевдощелевое состояние.

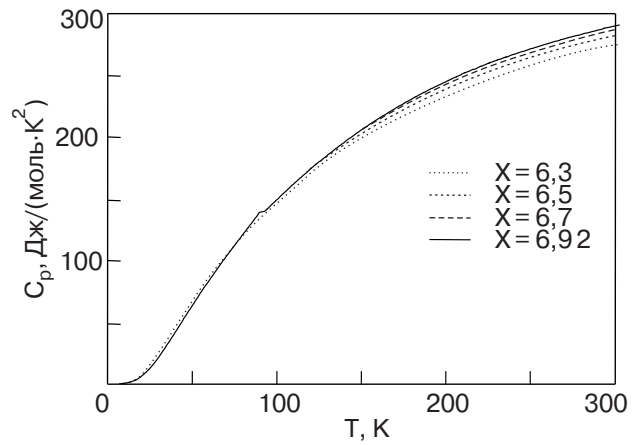


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости тулиевых купратов  $TmBa_2Cu_3O_X$  с различным содержанием кислорода  $X$ .

Причем сопоставлять следует электронные составляющие. Решеточные составляющие теплоемкости всех измеренных образцов, хотя и близки, однако не до такой степени, чтобы различием можно было бы пренебречь.

Решеточная теплоемкость вычислялась с использованием плотности фононных состояний. Плотность состояний, в свою очередь, восстанавливалась по калориметрическим данным. Процедура восстановления подробно описана в работах [6,7]. Так как фононный спектр определяет теплоемкость кристалла интегральным образом, то небольшие неточности определения плотности состояний не должны приводить к большим ошибкам в определении решеточной теплоемкости. Неопределенность, возникающая при вычислении плотности фононных состояний, слабо отражается на вычисленных значениях решеточного вклада [8] и не влияет на характер аномалии в электронной теплоемкости.

Полученные значения плотности фононных состояний использованы для вычисления решеточной теплоемкости образцов. Электронная составляющая теплоемкости  $C_{el}$  определялась как разность экспериментальных и расчетных решеточных значений (ангармонический вклад не учитывался).

Для наглядности представления данных были вычислены значения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = C_{el}/T$ . На рис. 2 представлены температурные зависимости разности коэффициентов  $\Delta\gamma = \gamma(X = 6,92) - \gamma(X)$  для образца с содержанием кислорода вблизи оптимального допирования и образцов в недодопированном состоянии. Предполагается, что в точке оптимального допирования ( $X = 6,92$ ) псевдощелевое состояние не существует, поэтому образец с  $X = 6,92$  взят в качестве базового. На рисунке видны слабо выраженные аномалии для

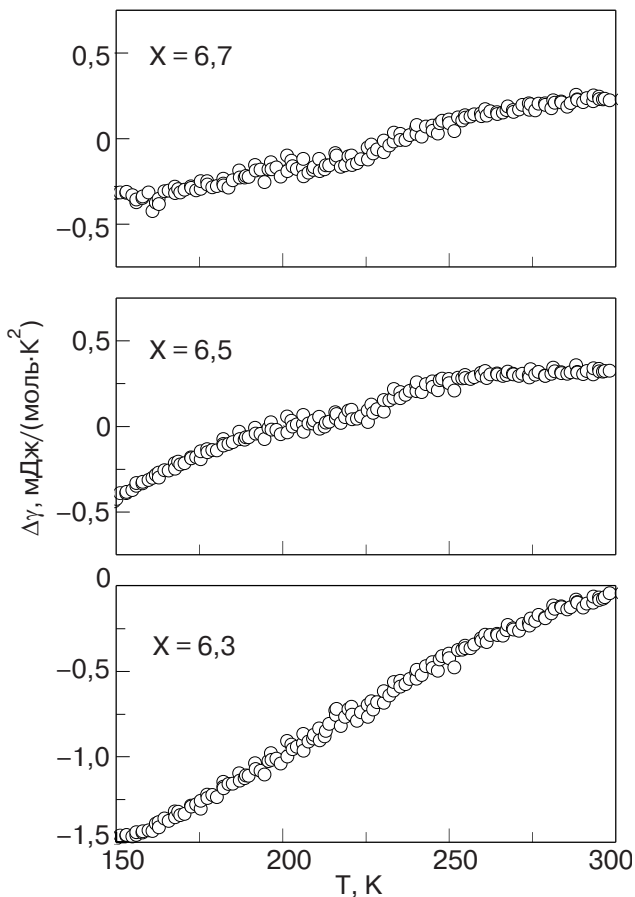


Рис. 2. Температурные зависимости разности коэффициентов электронной теплоемкости тулиевых купратов с различным содержанием кислорода  $X$ . В качестве базового взят образец с содержанием кислорода вблизи точки оптимального допирования ( $X = 6,92$ ).

образцов с  $X = 6,7$  и  $X = 6,5$  с особенностями при  $T \approx 220\text{--}225$  К (на рис. 2 — минимумами). Положения экстремумов слабо зависят от содержания кислорода. Аномалии слабые, однако превышают экспериментальный разброс. Для образца с  $X = 6,3$  в пределах экспериментального разброса никаких особенностей не наблюдается. Следует отметить, что аномалии не могут быть следствием неопределенностей в вычислении решеточной теплоемкости. Наблюдаемые особенности не могут быть связаны и с неучтенным ангармоническим вкладом.

### 3. Заключение

Фазовая диаграмма всех состояний в высокотемпературных сверхпроводниках системы 1–2–3 изучена недостаточно. В особенности это касается границ псевдощелевой фазы. В теоретических работах диаграмма представлена, главным образом, только схематически. Экспериментально фазовая диаграмма также исследована недостаточно. Обсуждается

различное поведение линии, отделяющей состояние нормального металла от псевдощелевого состояния. В частности, возможный вид фазовой диаграммы рассматривается в работе Шмалиана, Пайнса и Стойковича [9]. Авторы предполагают существование двух граничных линий — линии «сильной псевдощели»  $T^*(X)$  и линии «слабой псевдощели»  $T^*(X_2)$ . Первая линия связана с взаимодействием носителей зарядов с антиферромагнитными или структурными флуктуациями ближнего порядка [1]. При приближении к тетра-орто фазовому переходу интенсивность магнитных флуктуаций возрастает, а температура перехода в псевдощелевую фазу («сильная псевдощелевая фаза») увеличивается.

Граничная линия перехода  $T^*(X_2)$  от «сильной псевдощели» к «слабой» ведет себя по-другому — слабо зависит от степени допирования.

В работах Чакраварти и др. [10], Емери, Кивельсон и Захара [11] высказывается предположение о том, что линия  $T^*(X)$  является линией фазовых переходов с изменением симметрии в  $d$ -электронной подсистеме. Изучение симметричных характеристик исследуемых купратов вблизи линии  $T^*(X)$  могло бы подтвердить существование фазовых переходных явлений в этой области фазовой диаграммы.

Аномалии в температурной зависимости теплоемкости всегда связаны с фазовыми переходами. Наши калориметрические исследования указывают на наличие фазовых переходов при  $X = 6,7$  и  $X = 6,5$  с  $T \approx 220$  К и  $T \approx 225$  К соответственно. Однако калориметрические данные не могут ответить на вопрос о природе фазовых превращений в веществе. Можно предположить, что аномалии в температурной зависимости теплоемкости связаны с переходом из высокотемпературной нормальной фазы в низкотемпературную псевдощелевую и лежат на границе раздела фаз в плоскости кислородосодержание — температура. На этой фазовой диаграмме поставлены только две точки (в образце с  $X = 6,3$  аномалии теплоемкости обнаружено не было — либо фазового перехода нет, либо он имеется при другой температуре). Чтобы получить полную фазовую диаграмму, необходимы более подробные дополнительные исследования недодопированных купратов с различным содержанием кислорода.

Работа выполнена при поддержке Программы Минпромнауки РФ, Госконтракт №40.012.1.1.11.1356.

1. М.В. Садовский, *УФН* **171**, 539 (2001).
2. M. Sadovskiy and E.Z. Kuchinskiy, *Physica C* **341–348**, 879 (2000).
3. V.B. Geshkenbein, L.B. Ioffe, and A.I. Larkin, *Phys. Rev.* **B55**, 3173 (1997).
4. J.W. Loram, J.L. Tallon, and G.V.M. Williams, *Physica C* **338**, 9 (2000).

5. J.W. Loram and J.L. Tallon, *Physica* **C349**, 53 (2001); *ArXiv: cond-mat/0005063*.
6. Е.Б. Амитин, К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Ю.А. Ковалевская, Л.П. Козеева, И.Е. Пауков, А.Г. Блинов, *ФНТ* **28**, 926 (2002).
7. К.Р. Жданов, Ф.С. Рахменкулов, В.Е. Федоров, А.В. Мищенко, *ФТТ* **30**, 1119 (1988).
8. К.Р. Жданов, В.Е. Федоров, П.П. Самойлов, *Электронный журнал «Исследовано в России»* **031**, 327 (2002).  
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/031.pdf>.
9. J. Schmalian, D. Pines, and B. Stojkovich, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3839 (1998); *Phys. Rev.* **B60**, 667 (1999).
10. S. Chakravarty, R.B. Laughlin, D.K. Morr, and Ch. Nayak, *ArXiv: cond-mat/0005443*.
11. V. Emery, S.A. Kivelson, and O. Zahar, *Phys. Rev.* **B56**, 6120 (1997).

Boundary line of transition to a pseudo-gap-state  
in thulium cuprates

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

Precision measurements of heat capacity of 1–2–3 thulium cuprates with an oxygen content ranged from 6,3 to 6,92 are carried out in a 6–300 K temperatures interval. The experimental data displayed anomalies in the electronic heat capacity. The anomalies are supposed to be responsible for by the normal metal–pseudo-gap state transition.