

Теплоемкость магнитных кластеров с $S = 2$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

© Р.М. Еремина

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 18 декабря 1996 г.)

Анализируются литературные данные по измерениям температурных и полевых зависимостей удельной теплоемкости в высокотемпературных сверхпроводниках YBaCuO при температурах ниже 10 К. Показано, что "избыточный" вклад в удельную теплоемкость может быть объяснен спиновыми расщеплениями в медно-кислородных кластерах с $S = 2$. Величины необходимых расщеплений согласуются с имеющимися данными по магнитному резонансу.

Идея о магнитных медно-кислородных кластерах в купратных плоскостях ВТСП возникла в результате обнаружения гистерезисных явлений [1]. Аристов и Малеев [2] смогли объяснить ряд загадочных особенностей рассеяния нейтронов в ВТСП, допустив существование в них неизвестных магнитных кластеров с масштабом энергетических расщеплений порядка 5–50 К. Парамагнитные центры уверенно регистрируются в ядерной релаксации при низких температурах [3,4]. В ряде работ, посвященных ЭПР в ВТСП (см., например, [5,6]), указывалось также на нетривиальность наблюдаемых парамагнитных центров. Наблюдение сигналов ЭПР с необычными эффективными значениями g -факторов, сильно отличающимися от двух, свидетельствует в пользу существования метастабильных медно-кислородных кластеров с $S = 2, 3/2$ и $5/2$ [7,8], из которых наиболее стабилен медно-кислородный кластер с $S = 2$. Модель медно-кислородного кластера с $S = 2$ и спектр его спиновых возбуждений описаны в [9]. Энергия автолокализации этого кластера из-за локальной деформации решетки довольно велика (0.3 eV [10]), что и объясняет возможность наблюдения его в виде локального центра в CuO_2 -плоскостях.

К настоящему времени накоплен также довольно богатый материал по температурной зависимости удельной теплоемкости в высокотемпературных сверхпроводниках, в частности в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [11–13] при температурах ниже 10 К. После вычета общепризнанных вкладов из измеренной удельной теплоемкости (решеточного вклада, пропорционального $\alpha T^3 + \beta T^5$, и вклада электронов проводимости, зависящего от температуры и магнитного поля, т.е. $\gamma(0)T + \frac{\partial \gamma}{\partial H}HT$) остается еще вклад неизвестного происхождения, который авторы работы [11] назвали "избыточным". Он сильно зависит от приложенного магнитного поля и обнаруживается при измерениях как в нулевом магнитном поле, так и в ненулевых магнитных полях. Этот "избыточный" вклад в удельную теплоемкость полностью не описывается привлечением магнитных центров меди со спином $S = 1/2$. В [13], кроме того, были учтены сверхтонкие расщепления центров меди с $S = 1/2$, однако происхождение дополнительного вклада, из-за которого в нулевом магнитном поле наблюдается аномалия при $T = 0.3$ К, объяснить не удалось.

В связи с вышесказанным естественно допустить, что "избыточный" вклад связан с присутствием в образцах не только центров со спином $S = 1/2$, но и медно-кислородных кластеров с более высоким спином. Цель данной работы — решить этот вопрос. Далее показано, что модель медно-кислородного кластера с $S = 2$ достаточно хорошо описывает "избыточный" вклад [13] в удельную теплоемкость, причем полученная при этом концентрация кластеров (10^{-4} на моль YBaCuO) согласуется с оценками из данных ЭПР [8] и ЯМР [3].

Гамильтониан кластера со спином $S = 2$ во внешнем поле H имеет вид

$$H = DS_z^2 - g_z \beta H_z S_z - g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y), \quad (1)$$

где $D = 0.08$ meV — параметр анизотропного обменного взаимодействия спинов меди внутри кластера, H — величина магнитного поля, $g_{\perp} = 2.1$, $g_z = 2.3$. Анизотропное обменное взаимодействие расщепляет уровни энергии спина $S = 2$ на два дублета $|\pm 2\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и синглет $|0\rangle$, который и является основным. Параметры D , g_{\perp} и g_z были определены по спектрам ЭПР [5,6] в работе [7] и далее варьироваться не будут.

Для расчета удельной теплоемкости, связанной с кластером с $S = 2$, использовалась стандартная формула статистической физики [14]

$$C(T, H) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\sum_{i=1}^5 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \sin \theta d\theta, \quad (2)$$

где ε_i — собственные значения матрицы гамильтониана (1), T — температура. Поскольку в работе [13] образцы поликристаллические, в формулу (2) включено усреднение по углу θ . После вычисления производных выражение (2) преобразуется к виду

$$C(T, H) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right)}{kT^2 \left(\sum_{i=1}^5 \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \right)^2} \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

по которому и был проведен расчет температурной и полевой зависимостей удельной теплоемкости $C(T, H)$.

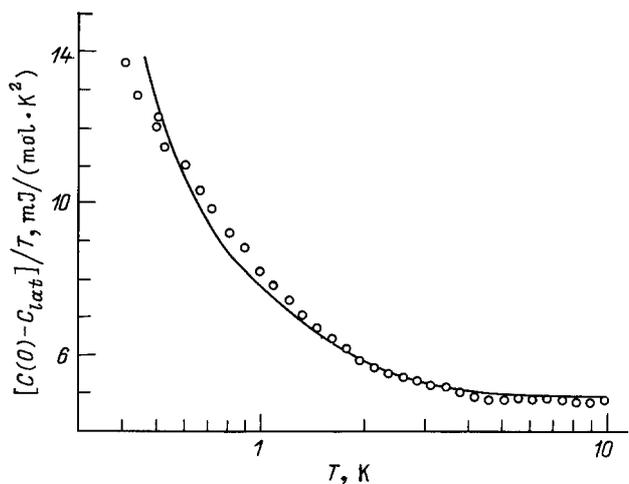


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости после вычета вклада Дебая в нулевом магнитном поле. Сплошная линия проведена в предположении, что в удельную теплоемкость вносят вклады только парамагнитные центры с $S = 2$ и электроны проводимости $\gamma(0)T$, $\gamma(0) = 4.91 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Результаты расчета вместе с экспериментальными значениями удельной теплоемкости из работы [13] представлены на рис. 1, 2. Результаты, полученные в нулевом магнитном поле, приведены на рис. 1, а в полях 5, 7 и 9 Т на рис. 2, *a, b, c* соответственно. Штриховой линией на рис. 2 представлены рассчитанные значения удельной теплоемкости с привлечением только спинов $S = 1/2$ с $g = 2.1$. Сплошные линии на данных рисунках получены в предположении, что

$$C(T, H) = n_1 C(S = 2) + n_2 C(S = 1/2), \quad (4)$$

где n_1 и n_2 — концентрации парамагнитных центров со спинами $S = 2$ и $1/2$ соответственно. Значения n_1 и n_2 определены методом наименьших квадратов. В магнитных полях концентрация спинов $S = 2$ практически не меняется и составляет 0.0016 при 3 и 7 Т и 0.0017 на моль $YBaCuO$ при 5 Т. В отличие от медно-кислородного кластера с $S = 2$ концентрация магнитных центров с $S = 1/2$ с ростом магнитного поля увеличивается и составляет 0.0023, 0.0025 и 0.0030 на моль $YBaCuO$ в магнитных полях 5, 7 и 9 Т соответственно. Рост концентрации центров с $S = 1/2$ с увеличением магнитного поля объясняется тем, что эти центры вносят вклад в удельную теплоемкость только тогда, когда находятся в корях вихревых нитей; и чем больше величина магнитного поля, тем больше доля несверхпроводящей части в образце. В нулевом магнитном поле концентрация кластеров со спином $S = 2$ составила 0.0007 на моль $YBaCuO$.

Как видно из рисунков, привлечение кластера со спином $S = 2$ позволило описать температурную зависимость удельной теплоемкости в нулевом магнитном поле, что было невозможно, если полагать, что в образце существуют только центры со спином $S = 1/2$,

уровни энергии которых в нулевом поле вырождены. С меньшей квадратичной ошибкой сейчас описываются и экспериментальные данные по удельной теплоемкости в магнитных полях.

Полученное значение концентрации парамагнитных центров с $S = 2$ в нулевом магнитном поле несколько отличается от концентрации центров в ненулевых полях. Ближе к истинной концентрации, конечно, значение, полученное в нулевом магнитном поле. Дело в том, что в настоящее время еще не совсем ясно, как правильно учесть вклад от электронов проводимости в сверхпроводящем состоянии в удельную теплоемкость. Волоник в [15] при выводе формулы теплоемкости электронов проводимости в высокотемпературных сверхпроводниках исходил из предположения, что в ВТСП реализуется спаривание d -типа. Из его расчетов следует, что теплоемкость электронов проводимости в нулевом поле пропорциональна T^2 , а в ненулевых магнитных полях — $H^{1/2}T$. Экспериментально вклад в нулевом поле, пропорциональный квадрату температуры, в $YBaCuO$ пока

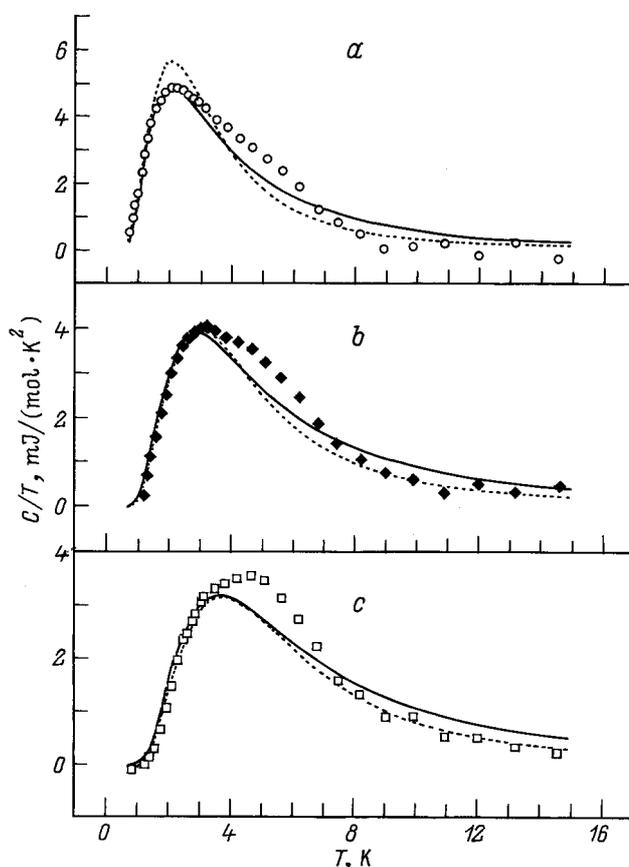


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости после вычета общепринятых вкладов в магнитных полях, равных 5 (*a*), 7 (*b*) и 9 Т (*c*). $n_1(S = 2)$ и $n_2(S = 1/2)$ соответственно равны (в mol^{-1}): *a* — 0.0016 и 0.0023, *b* — 0.0017 и 0.0025, *c* — 0.0016 и 0.0030. Штриховая линия проведена в предположении, что в удельную теплоемкость вносят вклад только парамагнитные центры с $S = 1/2$, концентрация 0.0036 mol^{-1} , а сплошная — в предположении, что вклад вносят еще центры с $S = 2$.

не установлен [13]. Сейчас в литературе обсуждается возможность спаривания не чистого d -типа, а смешанного $d + s$ -типа [16]. Очевидно, этот интересный вопрос требует дальнейших исследований.

Когда настоящее исследование было закончено, мы сообщили авторам работы [13] о наших выводах. Недавно стало известно [17], что свои новые экспериментальные результаты они интерпретируют с учетом медно-кислородных кластеров с $S = 2$. Результаты их работы вскоре будут опубликованы [18].

Я благодарна сотрудникам группы Н. Филлипса за возможность познакомиться с работой [18] до ее публикации и М.А. Теплому за предложенную тему и консультации.

Список литературы

- [1] R.K. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhakov, F. Heinh, A. Simon, K.A. Muller, M. Mehring. *Z. Phys. B. Cond. Matter.* **86**, 319 (1992).
- [2] D.N. Aristov, S.V. Maleev. *Z. Phys.* **B93**, 181 (1994).
- [3] O.N. Bakharev, J. Witteveen, H.B. Brom, E.V. Krjukov, O.N. Marvin, M.A. Teplov. *Phys. Rev.* **B51**, 693 (1995).
- [4] E. Kukovitsky, H. Luetgemeier, G. Teitelbaum. *Physica* **C252**, 160 (1995).
- [5] P.G. Baranov, A.G. Badalyan. *Solid State Commun.* **85**, 987 (1993).
- [6] П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, И.В. Ильин. *ФТТ* **37**, 11, 3296 (1995).
- [7] О.Н. Бахарев, М.В. Еремин, М.А. Теплов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 499 (1995).
- [8] Р.М. Еремина, Е.Ф. Куковицкий, С.Г. Львов. *ФТТ* **38**, 8, 2312 (1996); Р.М. Еремина, М.Р. Гафуров, И.Н. Куркин. *ФТТ* **39**, 3, 432 (1997).
- [9] M.V. Eremin, E. Sigmund. *Solid State Commun.* **91**, 367 (1994).
- [10] И.М. Еремин, А.Л. Ларионов. *ФТТ* **38**, 3, 930 (1996).
- [11] Th. Schreiner, R. Ahrens, T. Wolf, H. Schmidt, H. Rietschel. *Physica* **C204**, 161 (1992).
- [12] J. Baak, S.L. Mukhin, H.B. Brom, M.J.V. Menken, A.A. Menovsky. *Physica* **C210**, 391 (1993).
- [13] R.A. Fisher, J.E. Gordon, S.F. Reklis, D.A. Wright, J.P. Emerson, B.F. Woodfield, E.M. McCarron III, N.E. Phillips. *Physica* **C252**, 237 (1995).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М. (1976).
- [15] Г.Е. Воловик. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 469 (1993).
- [16] K.A. Muller. *Nature* **377**, 133 (1995).
- [17] J.P. Emerson, D.A. Wright, R.A. Fisher, N.E. Phillips. *Proc. of the 21st Int. Conf. on Low Temperature Physics. Prague (August 8–14, 1996)*. P. 1209–1210.
- [18] J.P. Emerson, D.A. Wright, B.F. Woodfield, J.E. Gordon, R.A. Fisher, N.E. Phillips. *Submitted to the Int. Conf. on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Mos'96). Karlsruhe, Germany (Aug. 2–6, 1996)*.