

Анизотропия теплоемкости сверхпроводящего монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в смешанном состоянии при различной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей

© Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Н.А. Черноплеков, А.А. Жохов*, А.Н. Малюк**, Ченгтиан Т. Лин**

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
D-70569 Stuttgart, Germany

E-mail: shikov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2003 г.)

Анизотропия сверхпроводящих свойств монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ исследована по измерению теплоемкости в области температур 2–40 К без поля и в магнитном поле 8 Т. Впервые наблюдались скачки теплоемкости при сверхпроводящем переходе при разной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей и сильная анизотропия магнитного вклада в теплоемкость при ориентации магнитного поля в плоскости $a-b$ и перпендикулярно ей. Из этих результатов определена анизотропия коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_n(H)$ и температуры сверхпроводящего перехода $T_c(H)$. Угловая зависимость коэффициента Зоммерфельда γ_n в плоскости $a-b$ в магнитном поле 8 Т демонстрирует четырехлепестковую симметрию и нулевое направление щели в параметре порядка. Сравнение результатов, полученных на монокристалле $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, с результатами для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ дает основание утверждать, что механизмы сверхпроводимости в электронно- и дырочно-допированном сверхпроводнике подобны.

Работа выполнена при поддержке Минпромнауки в рамках ФЦНТП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники“, раздела „Фундаментальные исследования в области физических наук“.

Определение симметрии сверхпроводящего параметра порядка в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) представляет важную информацию о механизме сверхпроводимости. Несмотря на то что в научной литературе повсеместно встречается утверждение об окончательно установленной симметрии сверхпроводящего параметра в ВТСП [1], по-прежнему невыясненной остается причина противоречивости данных различных экспериментов. Все экспериментальные методики можно условно разделить на два класса: „объемно-чувствительные“ и „поверхностно-чувствительные“. Понятно, что заключение о симметрии сверхпроводящего состояния можно делать лишь на основании анализа „объемно-чувствительных“ экспериментов, так как на поверхности эта симметрия может оказаться совершенно другой в силу самых разных причин.

Угловая зависимость сопротивления $\rho(\theta)$ электронного сверхпроводника $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в магнитном поле, приложенном в плоскости $a-b$, была измерена в [2]. Было обнаружено, что $\rho(\theta)$ имеет двухлепестковую анизотропию с резким падением сопротивления, когда поле направлено вдоль оси [100] или [010]. На основании отсутствия четырехлепестковой симметрии в плоскости $a-b$ утверждалось, что система $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ не имеет d -волновой симметрии спаривания. Однако угловая зависимость собственно сопротивления $\rho(\theta)$ свидетельствует только о симметрии кристалла.

О симметрии сверхпроводящего параметра порядка можно судить по данным анизотропии сверхпроводящих свойств, таких как верхнее критическое магнитное поле $H_{c2}(T)$, температура сверхпроводящего перехода $T_c(H)$, коэффициент Зоммерфельда $\gamma_n(H)$. Ранее анизотропия сверхпроводящих свойств монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ исследовалась нами по сопротивлению в области температур 2–30 К в магнитных полях 0, 1, 2, 4, 6 Т в плоскости $a-b$ [3]. В результате проведенных измерений была обнаружена сильная анизотропия $T_c(H)$ и $H_{c2}(T)$ при разной ориентации магнитного поля в плоскости $a-b$, приводящая к двухлепестковой симметрии $T_c(H)$ и $H_{c2}(T)$ в этой плоскости. Минимальные величины $T_c(H)$ и $H_{c2}(T)$ наблюдались при угле $\theta = 29^\circ$ от оси a , что определяет нулевое направление щели в параметре порядка. Обнаруженная симметрия связана, по видимому, с изменением локального окружения атомов меди, приводящим к понижению симметрии от тетрагональной до орторомбической в области низких температур, что было детально изучено методом нейтронной дифракции на образцах $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [4–6].

Поскольку заключение о симметрии сверхпроводящего параметра порядка можно делать лишь на основании анализа „объемно-чувствительных“ экспериментов, особый интерес представляют измерения теплоемкости. Тот факт, что теплоемкость является объемной термодинамической характеристикой вещества, делает ее изме-

рения одним из важных прямых методов исследования свойств сверхпроводников, поскольку дает возможность получить данные, допускающие непосредственное сопоставление с различными теоретическими моделями.

Низкотемпературное поведение различных термодинамических и транспортных свойств зависит от поведения плотности состояний квазичастичного электронного спектра сверхпроводника вблизи поверхности Ферми. Наличие нулей в параметре порядка радикально меняет функцию $N(E)$ в узком интервале энергий вблизи E_F для сверхпроводника, находящегося в смешанном состоянии: $H_{c1} < H < H_{c2}$, что и приводит к температурным аномалиям свойств сверхпроводников. В связи с этим исследования анизотропии электронной плотности состояний при различной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей представляет особый интерес, поскольку температурная и полевая зависимости теплоемкости являются очень важным критерием нетривиальной природы сверхпроводящей энергетической щели. К сожалению, эта анизотропия ограничивается областью низких температур и высоких магнитных полей и трудно доступна экспериментально. Значительно затрудняет также ее выявление наличие магнитных вкладов в теплоемкость.

Цель настоящей работы — определение симметрии сверхпроводящего параметра порядка из исследований полевой и температурной зависимостей теплоемкости высококачественного массивного сверхпроводника монокристалла $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ в области температур 2–40 К и в магнитном поле 8 Т.

1. Приготовление образцов и их характеристика

Исследуемый монокристалл $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ приготовлен методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [7]. Использовалась четырехзеркальная печь (Crystal System Inc., Japan) с лампами мощностью 300 W. Исходными материалами для приготовления питающего стрежня и растворителя были порошки Nd_2O_3 , CuO и CeO_2 чистотой 99.9–99.99%. Рост кристалла проводился под давлением кислорода 0.08 Atm при скорости роста 0.4–0.8 mm/h вдоль оси a ($NdCe$) $_2CuO_4$ кристаллической затравки. Во время роста питающий стержень и растущий кристалл вращались в противоположных направлениях со скоростью 20–30 rev/min, чтобы гарантировать эффективное перемешивание и однородность температурного распределения в зоне расплава. Температура зоны расплава точно контролировалась установкой тока через лампы.

Выращенный образец был проверен на состав и однородность с помощью ICP-OES спектроскопии (индуктивно связанная плазма), электронно-микронного анализа (EPMA, Cameca SX100) и рентгеновской дифракции на порошке (XRD, Philips PW-3710).

Полученный монокристалл $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, имевший длину 30–40 mm и диаметр 5 mm был несверхпроводящим. Рентгеновская дифракция на порошке не обнаружила никаких посторонних включений. При использовании поляризационного оптического микроскопа было подтверждено, что в конечной части кристалла длиной 10–20 mm отсутствуют другие кристаллиты. EPMA измерения также подтвердили однородность распределения Ce вдоль и перпендикулярно оси роста.

Монокристалл $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ обнаружил сверхпроводимость после отжига в потоке чистого аргона (99.99% чистоты) при 1030°C в течение 10–20 h. При такой термообработке был получен сверхпроводящий монокристалл с $T_c = 21–22$ К с шириной перехода $\Delta T_c \sim 0.3$ К.

Теплоемкость образца в магнитном поле 8 Т измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [8]. Экспериментальная ошибка определения теплоемкости составляла 2% в температурной области 2–4 К, 1% в области 4–10 К и 0.2–0.5% в области 10–40 К. Температура сверхпроводящего перехода определялась по скачку теплоемкости. Переходы были резкими, что соответствует высокому качеству монокристалла.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ в области 2–40 К в отсутствие поля и в магнитном поле 8 Т для двух направлений поля: в плоскости $a-b$ вдоль оси b и перпендикулярно к ней вдоль оси c представлена на рис. 1. $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ является примером магнитного сверхпроводника, где сверхпроводимость и антиферромагнитный порядок Nd^{3+} магнитных моментов сосуществуют. В области низких

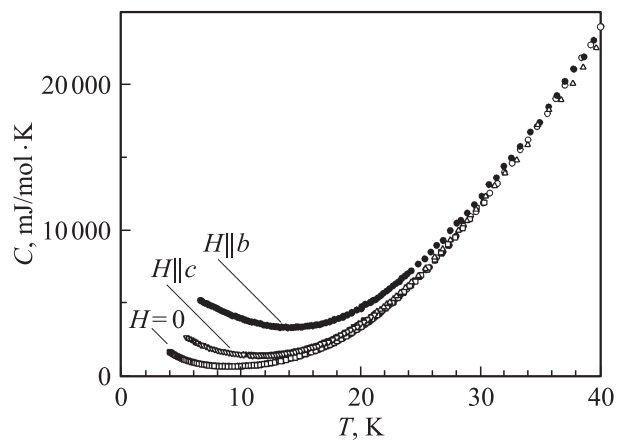


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ в области 2–40 К без поля и в магнитном поле 8 Т для двух направлений поля: в плоскости $a-b$ вдоль оси b и перпендикулярно к ней вдоль оси c .

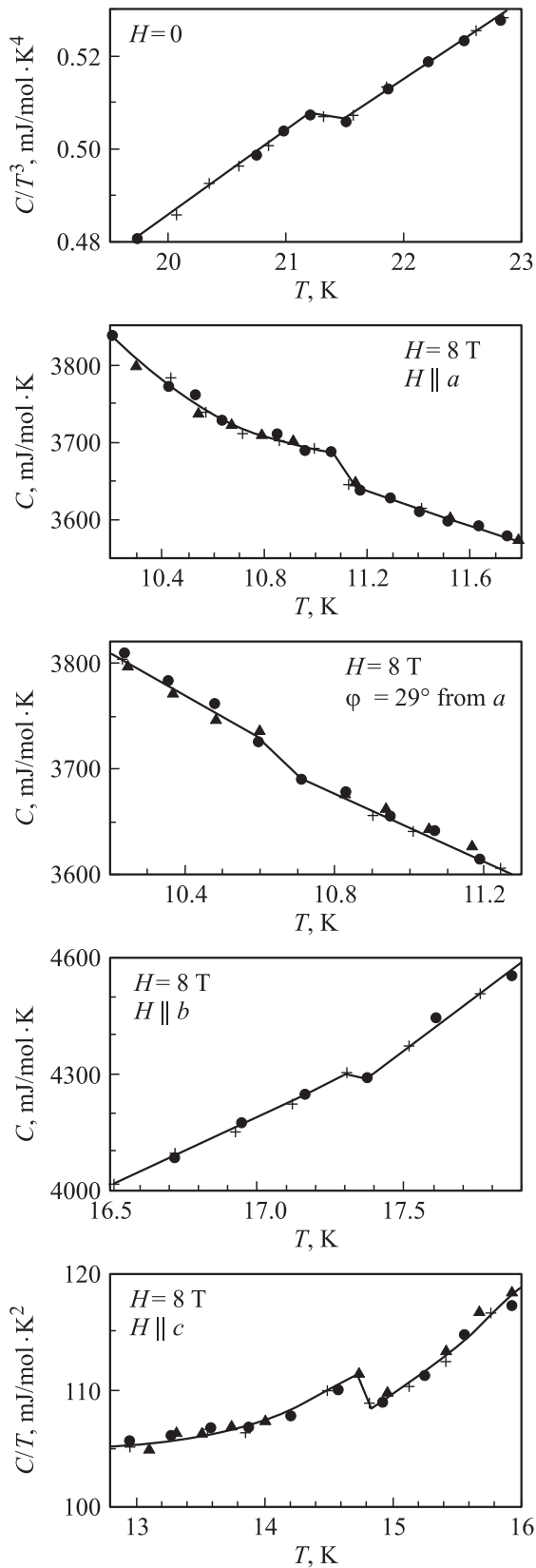


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости вблизи T_c без поля и в магнитном поле 8 Т для четырех направлений магнитного поля вдоль кристаллографических осей a , b , c и под углом 29° от оси a .

температур наблюдается сильное возрастание теплоемкости, которое интерпретируется как аномалия Шоттки, связанная с расщеплением молекулярным полем основного дуплета иона Nd^{3+} . В низкотемпературной области имеются также вклады в теплоемкость от электронной системы и решетки, но они существенно меньше магнитного вклада. Магнитное поле приводит к высоко анизотропному поведению теплоемкости: минимальное влияние на теплоемкость было найдено для поля, приложенного параллельно оси c , в то время как поле, приложенное вдоль оси b , приводит к сильному росту теплоемкости, связанному со смещением аномалии Шоттки в область более высоких температур. Эти измерения теплоемкости в магнитных полях подтверждают сложные магнитные свойства электронно-допированного соединения $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, связанные с влиянием магнитного поля на расщепление дуплета основного состояния иона Nd^{3+} и дают дополнительную информацию о явлении магнитного порядка так же как о магнитном взаимодействии в этом соединении. Наблюдаемая сильная анизотропия теплоемкости в магнитном поле, когда $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \parallel c$, связана с антиферромагнитным порядком в плоскости CuO_2 и ферромагнитным порядком вдоль оси c .

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости монокристалла $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ вблизи T_c без поля и в магнитном поле 8 Т для четырех направлений магнитного поля вдоль кристаллографических осей a , b , c и под углом 29° от оси a . Последнее определяет нулевое направление энергетической щели, полученное нами ранее из измерений сопротивления $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ [3]. Для того чтобы выявить скачок теплоемкости в температурной зависимости теплоемкости $C(T)$, имеющей различную кривизну, экспериментальные результаты в области сверхпроводящего перехода были представлены в различных координатах, линеаризующих исходную зависимость. Несмотря на низкие величины электронной плотности состояний на фоне большого магнитного вклада в теплоемкость, в температурной зависимости теплоемкости обнаружены скачки теплоемкости, соответствующие сверхпроводящему переходу. Магнитное поле влияет на теплоемкость, уменьшая амплитуду скачка и сдвигая его в сторону более низких температур. Полученные результаты показывают, что величины скачков теплоемкости и их смещение, соответствующее сверхпроводящему переходу, сильно отличаются в магнитном поле. Минимальное смещение T_c наблюдается в случае, когда поле направлено вдоль оси b , а максимальное, когда поле направлено под углом 29° от оси a .

Как известно, величина скачка теплоемкости $\Delta C/T_c$ при сверхпроводящем переходе связана с перенормировкой плотности электронных состояний на поверхности Ферми $N(E)$. Оценка коэффициента Зоммерфельда γ_n для $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ по соотношению БКШ $\Delta C/T_c = 1.43\gamma_n$ дает значение $\gamma_n = 2.3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$

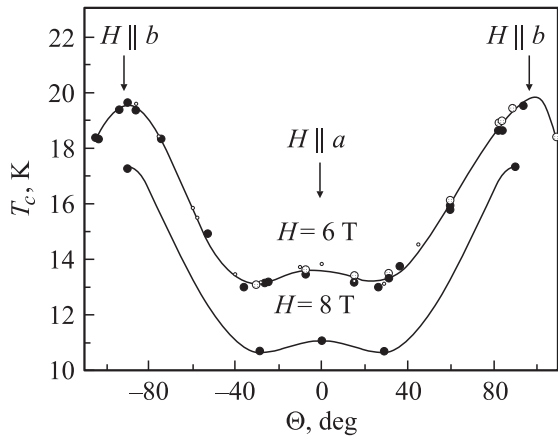


Рис. 3. Угловая зависимость температуры сверхпроводящего перехода $T_c(\theta)$ в плоскости $a-b$ в магнитном поле 8 Т из измерений теплоемкости и для сравнения из измерений сопротивления в магнитном поле 6 Т из нашей работы [3].

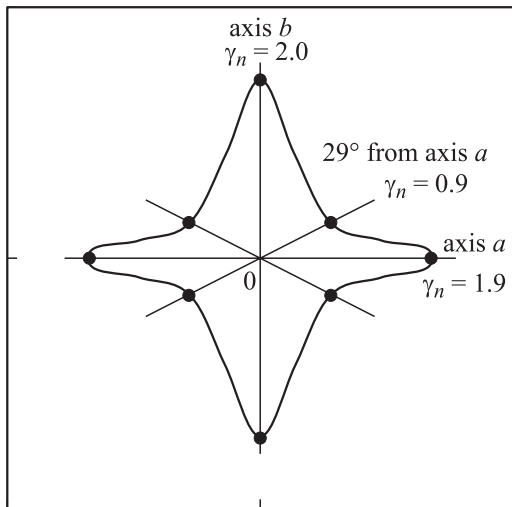


Рис. 4. Карта угловой зависимости коэффициента Зоммерфельда γ_n ($\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) в магнитном поле 8 Т в плоскости $a-b$.

в отсутствие магнитного поля, а в магнитном поле 8 Т при $\mathbf{H} \parallel a$ $\gamma_n = 1.9 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, при $\mathbf{H} \parallel b$ $\gamma_n = 2.0 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, при поле под углом 29° от оси a $\gamma_n = 0.9 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ и при $\mathbf{H} \parallel c$ $\gamma_n = 1.7 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. Коэффициент Зоммерфельда γ_n для монокристалла $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ имеет существенно большую величину $\gamma_n = 9 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ [9]. Сравнение этих данных показывает, что величины скачка теплоемкости $\Delta C/T_c$ при сверхпроводящем переходе и соответственно γ_n для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ существенно меньше, чем для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Это указывает на то, что эффективная масса носителей в электронно-допированной системе намного меньше, чем для дырочно-допированной.

На рис. 3 представлена карта угловой зависимости температуры сверхпроводящего перехода $T_c(\theta)$ в плоскости $a-b$ в магнитном поле 8 Т и для сравнения результаты, полученные нами ранее из измерений сопротивления

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в магнитном поле 6 Т в работе [2]. $T_c(\theta)$ имеет максимум при $\theta = 90^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel b$), с уменьшением угла θ величина T_c падает и при $\theta = 0^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel a$) отношение $T_c(90^\circ)/T_c(0^\circ) = 1.6$. Минимум $T_c(\theta)$ наблюдается при $\theta = 29^\circ$ от оси a , что определяет нулевое направление энергетической щели. Полученные результаты подтверждают сильную угловую зависимость температуры сверхпроводящего перехода $T_c(\theta)$ в плоскости $a-b$ в магнитном поле 8 Т, наблюдавшуюся нами ранее из измерений сопротивления $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, и нулевое направление энергетической щели.

Оценка коэффициента Зоммерфельда γ_n по БКШ для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ из величины скачка теплоемкости $\Delta C/T_c$ при сверхпроводящем переходе в магнитном поле 8 Т при разной ориентации поля относительно кристаллографических осей в плоскости $a-b$ позволила составить карту угловой зависимости γ_n (рис. 4). Представленные результаты показывают, что в плоскости $a-b$ электронная плотность состояний высоко анизотропна с минимумом при ориентации магнитного поля под углом 29° от оси a и максимумом, когда поле направлено вдоль оси b . Наблюдаемое различие в величинах γ_n при ориентации поля вдоль осей a и b подтверждает орторомбичность решетки, связанную с изменением локальной симметрии окружения атомов меди, приводящим к понижению от тетрагональной до орторомбической в области низких температур. Сильная анизотропия γ_n при различной ориентации магнитного поля в плоскости $a-b$ приводит к четырехлепестковой симметрии γ_n , где минимальная величина электронной плотности состояний при ориентации магнитного поля под углом 29° от оси a определяет нулевое направление щели в параметре порядка. Такое поведение γ_n дает основание утверждать, что сверхпроводящий монокристалл $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ имеет d_{x-y}^{22} симметрию.

Сравнение этих результатов с результатами, полученными нами ранее на монокристалле $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [9], демонстрирует подобный характер симметрии сверхпроводящего параметра порядка в электронном сверхпроводнике. Наблюдаемое различие в направлении нулевой сверхпроводящей щели связано с особенностями структуры, а четырехлепестковый характер симметрии электронной плотности состояний в плоскости $a-b$ служит прямым указанием на то, что оба сверхпроводника имеют d_{x-y}^{22} симметрию параметра порядка.

Проведенные измерения теплоемкости сверхпроводящего монокристалла $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в области температур 2–40 К без поля и в магнитном поле 8 Т при ориентации магнитного поля вдоль различных кристаллографических осей позволили сделать следующие выводы.

1) Впервые, несмотря на низкие величины электронной плотности состояний на фоне большого магнитного вклада в теплоемкость, в температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле наблюдались скачки теплоемкости, соответствующие сверхпроводящему переходу.

2) Наблюдалась сильная анизотропия магнитного вклада в теплоемкость при ориентации магнитного поля в плоскости $a-b$ вдоль оси b и перпендикулярно к ней вдоль оси c , связанная с антиферромагнитным порядком в плоскости CuO_2 и ферромагнитным порядком вдоль оси c .

3) При различной ориентации магнитного поля в плоскости $a-b$ наблюдалась сильная анизотропия коэффициента Зоммерфельда $\gamma_n(H)$, приводящая к четырехпестковой симметрии γ_n , и нулевое направление щели в параметре порядка. Такое поведение дает основание утверждать, что сверхпроводящий монокристалл $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ имеет d_{x-y}^{22} симметрию.

4) Сравнение результатов, полученных на $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, с результатами, полученными нами ранее на монокристалле $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, показывает, что механизм сверхпроводимости подобен в электронно-дырочно-допированном сверхпроводнике.

5) В результате проведенных исследований получены количественные характеристики ряда параметров, важных для развития теории и наших представлений о симметрии параметра порядка в ВТСП, а также о механизме сверхпроводимости

Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов. УФН **169**, 3, 225 (1999).
- [2] S. Haraguchi, T. Naito, H. Iwasaki, T. Sasaki, N. Kobayashi. Physica C **378–381**, 265 (2002).
- [3] Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Н.А. Черноплеков, Г.А. Емельченко, А.Н. Малюк, С.Т. Линь. Письма в ЖЭТФ **75**, 11, 699 (2002).
- [4] В.И. Воронин, А.Е. Карькин, Б.Н. Гошицкий, А.Ю. Зуев, Т.П. Родионова, А.Н. Петров. ФТТ **40**, 2, 177 (1998).
- [5] S.J.L. Billinge, T. Egami. Phys. Rev. **B47**, 14 386 (1993).
- [6] K. Kurahashi, H. Matsushita, M. Fujita, K. Yamada. J. Phys. Soc. Japan **71**, 3, 910 (2002).
- [7] C.T. Lin, A. Maljuk, B. Liang. Supercond. Sci. Technol. **15**, 1736 (2002).
- [8] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ-3549/10, ИАЭ им. И.В. Курчатова. М. (1982).
- [9] G.Kh. Panova, A.A. Shikov, M.N. Khlopkin, N.A. Chernoplekov, D.A. Shulyatev. Physica C **334**, 25 (2000).