

Температурное эхо сверхпроводящего фазового перехода

В.Н. Наумов, М.А. Беспятов, Н.А. Немов, Т. Атаке

Представлены результаты анализа экспериментальной теплоёмкости в широкой области нормального и сверхпроводящего состояний для образцов $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ($R = Y, Gd, Tm, Ho$) с содержанием кислорода, близким к оптимальному допированию. Для всех образцов была обнаружена аномалия T_h , которая устойчиво проявляется в интервале 250 – 290 К. Аномалия T_h по виду напоминает явление, связанное с фазовым переходом. Показано, что температура аномалии T_h коррелирует с температурой сверхпроводящей аномалии T_c и величины T_h и T_c связаны соотношением $T_h \approx 3T_c$, что интерпретируется как «температурное эхо». Аномалии при температуре $3T_c$ также наблюдаются и в других сверхпроводниках с сильной связью: Hg и Nb_3Ge . Это позволяет предполагать, что явление «температурного эха» имеет общий характер и может наблюдаться не только в купратных высокотемпературных сверхпроводниках.

Ключевые слова: теплоёмкость, сверхпроводимость, фазовые переходы, псевдощелевые явления, сверхпроводники с сильной связью.

1. Введение

Изучению особенностей различных свойств нормального состояния меднооксидных сверхпроводников, среди которых одно из главных мест занимает система $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$, уделяется сейчас особое внимание. Это обуславливается стремлением изучить, понять и объяснить явление, связанное с понижением плотности состояний электронов на уровне Ферми, которое реализуется значительно выше температуры сверхпроводящего перехода (T_c) и называется псевдощелевым явлением. Предполагается, что природа возникновения псевдощели и сверхпроводимости может иметь общие черты. Это и объясняет большое количество работ посвященных этому вопросу [1 – 5]. На сегодня не ясно, образование псевдощели – это только кроссоверное явление [6 – 7] или это явление сопровождается скрытым изменением симметрии параметра порядка [8 – 10]. В связи с этим представляется актуальным исследование теплоёмкости соединений $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ в температурной области нормального состояния с целью выяснения вопроса о возможном критическом поведении макроскопических свойств этих объектов. В данной работе мы представляем результаты исследования теплоёмкости в области сверхпроводящего и нормального состояний для девятидесятиградусных образцов $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$, где R означает Y, Gd, Tm, Ho . Для анализа экспериментальных данных были использованы различные разработанные нами методы, которые позволяют с высокой точностью выделять фононные, электронные и аномальные вклады [11 – 18]. В результате этих исследований было обнаружено новое явление – «температурное эхо», когда аномальное явление, порождённое возникновением сверхпроводимости, как бы отображается на другой участок температурной шкалы.

2. Аномальное поведение в теплоёмкости сверхпроводников $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$

Экспериментальная теплоёмкость $C_P(T)$ сверхпроводящих соединений $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ выше T_c может быть представлена с помощью суммы следующих слагаемых:

$$C_P(T) = C_V(T) + \gamma T + A(T/T_0 - 1)^a + \delta C(T). \quad (1)$$

Слагаемое $C_V(T)$ описывает гармоническую решёточную часть. Слагаемое γT описывает линейный по температуре вклад в теплоёмкость. Слагаемое $A(T/T_0 - 1)^a$ описывает возможный нелинейный ангармонический вклад и возможный вклад низкотемпературного крыла аномалии, связанной с упорядочением кислорода, которое реализуется в результате спонтанного нарушением симметрии барьеров для атомов кислорода в плоскости цепочек CuO_x [19–22]. При этом последние вклады, низкотемпературное крыло которых можно аппроксимировать выражением $A(T/T_0 - 1)^a$, существенны лишь при температурах, более высоких, чем ~ 240 К. Первые три члена описывают гладкие вклады в теплоёмкость, а $\delta C(T)$ – возможные локализованные аномалии, если они есть. Параметры трёх первых членов могут быть определены из экспериментальной кривой теплоёмкости, что будет рассмотрено ниже. Отнимая эти гладкие вклады от экспериментальной теплоёмкости, мы можем получить компоненту $\delta C(T)$.

В работе [11] было показано, что решёточную теплоёмкость в гармоническом приближении в области применимости высокотемпературного разложения можно представить в виде аналитического выражения:

$$\frac{C_V(T)}{3N_A m k_B} = 1 - \frac{\theta_2^2}{12T^2} - \frac{\theta_4^4}{\theta_*^4} + \frac{\theta_4^4}{T^2 \theta_*^2} \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{\varphi(z)} \right) \quad (2)$$

$$\varphi(z) = e^z + e^{-z} - 2, \quad z = \frac{\theta_*}{T}, \quad T > \frac{\theta_*}{2\pi},$$

где N_A – число Авогадро; k_B – постоянная Больцмана; m – число атомов в формуле вещества, использованной при определении массы моля; θ_* – характеристическая температура, связанная с граничной частотой фононного спектра кристалла; θ_2, θ_4 – характеристические температуры, связанные со вторым μ_2 и четвертым μ_4 моментами функции $g(\omega)$ ($g(\omega)$ – спектральная плотность фононных состояний) соотношением:

$$\theta_{2n}^{2n} = (\hbar/k_B)^{2n} \mu_{2n}, \quad n=1, 2, \quad (3)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка. Моменты μ_{2n} определяются выражением:

$$\mu_{2n} = \int_0^\infty g(\omega) \omega^{2n} d\omega / \int_0^\infty g(\omega) d\omega$$

Слагаемое γT в выражении (1) описывает линейный по температуре вклад. При этом в случае металлов и сверхпроводников в нормальном состоянии

$$\gamma T = \gamma_0 T + \gamma_A T = (\gamma_0 + \gamma_A) T, \quad (4)$$

где γ_0 – постоянная Зоммерфельда, $\gamma_0 T$ – электронная теплоёмкость, $\gamma_A T$ – линейная по температуре ангармоническая компонента теплоёмкости. В широкой области нормального состояния ниже ≈ 250 К экспериментальную теплоёмкость для $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ можно представить в виде:

$$C_P(T) = C_V(T) + \gamma T, \quad (5)$$

где $C_V(T)$ описывается с помощью выражения (2). Адекватное описание теплоёмкости уравнением (5) может быть получено выше $T = \theta_*/2\pi$ и включает температурную область, в которой компонента теплоёмкости $A(T/T_0 - 1)^\alpha$ (см. формулу (1)) не превышает случайной ошибки результатов эксперимента, что реализуется для рассматриваемых объектов в интервале 100 – 240 К.

Для определения параметров $\gamma, \theta_2, \theta_4, \theta_*$ выражение (2) с учётом (5) приводится с помощью замены:

$$X(\theta_*, T) = \frac{1}{\theta_*^2} \left[1 - \frac{12T^2}{\theta_*^2} + \frac{12}{\varphi(\theta_*/T)} \right], \quad (6)$$

$$Y(\gamma, T, C) = 12T^2 \left[1 - \frac{C_P(T) - \gamma T}{3N_A \cdot k_B \cdot m} \right] \quad (7)$$

к уравнению прямой:

$$Y = \theta_2^2 - \theta_4^4 X. \quad (8)$$

Теперь для нахождения оптимальных параметров необходимо подобрать такое значение θ_* (входящее в X) и такое значение γ (входящее в Y), чтобы экспериментальные точки $C_{Pi}(T_i)$ в координатах (6) и (7) наилучшим образом описывались уравнением прямой (8). Параметры уравнения (8), являясь моментами функции $g(\omega)$, однозначно определяют величины θ_2 и θ_4 . Таким образом, оптимальные значения параметров $\gamma, \theta_2, \theta_4, \theta_*$ определяются как значения, соответствующие минимуму функционала

$$\sum_i \left[Y(\gamma, T_i, C_{Pi}) - \theta_2^2 + \theta_4^4 X(\theta_*, T_i) \right]^2.$$

Более подробно с техникой расчёта можно ознакомиться в работах [11 – 17].

Теплоёмкость образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95 \pm 0.02}$ была измерена адиабатическим методом в интервале от гелиевых до комнатных температур. На рис.1 представлено аномальное поведение теплоёмкости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, в широкой окрестности фазового перехода, связанного с возникновением сверхпроводимости. Температура перехода T_c , определённая по минимуму производной $d(C/T)/dT$, составляет 92.3 ± 0.3 К. Теплоёмкость этого соединения в координатах $X - Y$ (6) – (7) и аппроксимирующая прямая (8) для оптимальных значениях параметров приведены на рис. 2.

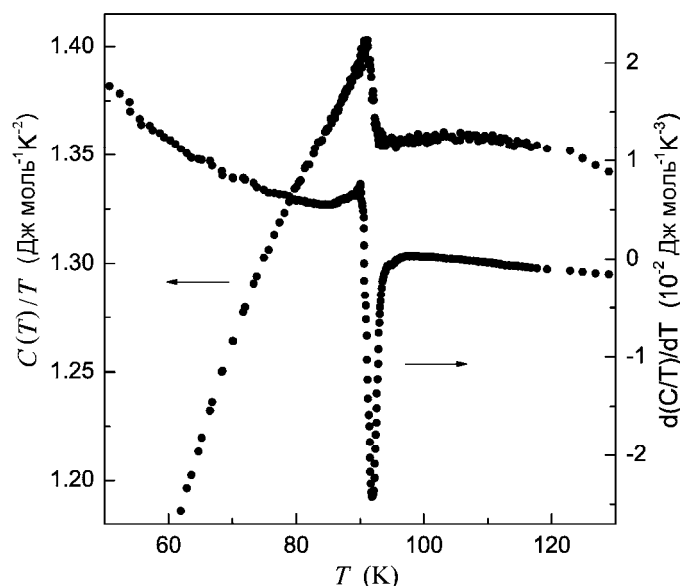


Рис. 1. Аномальное поведение теплоёмкости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ в области сверхпроводящего фазового перехода. Функции $C(T)/T$ (верхний пик) и $d(C(T)/dT)$ (нижний пик)

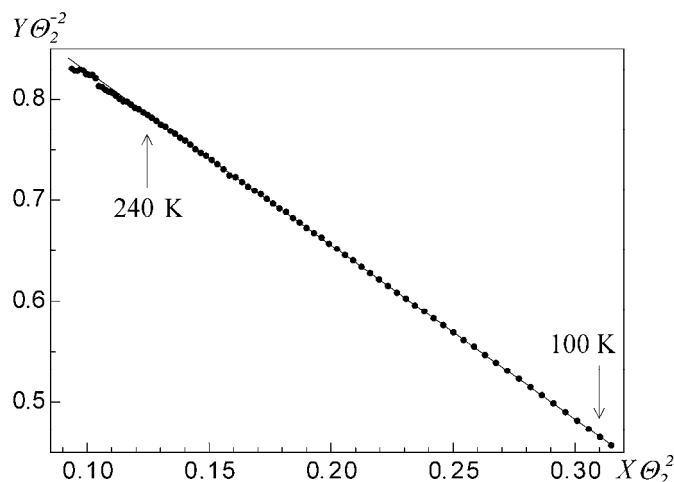


Рис. 2. Теплоёмкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ в координатах $X - Y$ в области нормального состояния; обе ординаты нормированы на величину второго момента θ_2^2

Как видно из рисунка, экспериментальные точки в пределах погрешности определения теплоёмкости лежат на прямой в интервале 100 – 240 К. Выше ~ 240 К они отклоняются вниз, что свидетельствует о появлении дополнительной компоненты, которая не учитывается уравнением (5). Используя полученные в результате минимизации функционала значения параметров θ_2 , θ_4 , θ_* вычислена теплоёмкость $CV(T)$ (см. уравнение (2)), которая была отнята из экспериментальной кривой $CP(T)$. Полученная таким образом разность показана на рис. 3 (верхняя кривая). Видно, что на фоне компонент γT и $A(T/T_0 - 1)^a$ наблюдается локализованная аномалия с максимумом вблизи 280 ± 3 К, которую мы называем T_h . На рис.3 (нижняя кривая) показана функция $d(C(T)/dT)$, которая также отчетливо указывает на аномальное поведение $CP(T)$. Отметим, что в пределах точности определения величин T_c и T_h между ними имеет место соотношение $T_h/T_c = 3$.

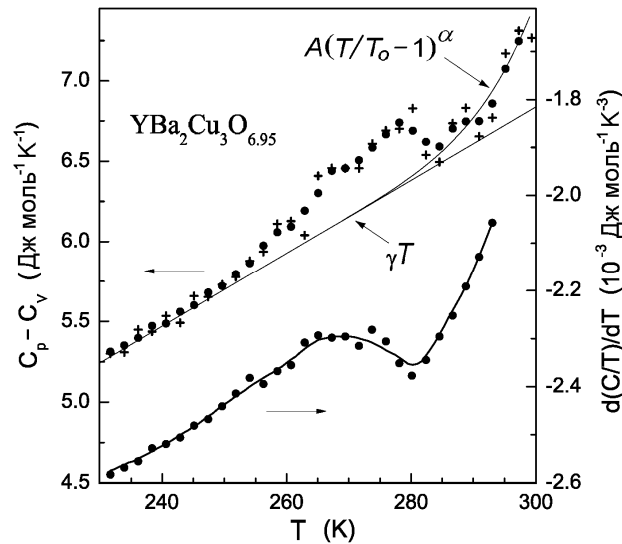


Рис. 3. Разность теплоёмкостей $C_p - C_v$ (верхняя кривая) и производная $d(C/T)/dT$ (нижняя кривая) для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ в области 230 – 300 К

Ранее в работе [17], анализируя аналогичным образом магнитные, электронные, фононные и аномальные компоненты теплоёмкости образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, мы также обнаружили аномалию T_h . Температура перехода T_c у этого образца была равна 95.5 ± 0.3 К, при этом величина T_h составляла 286 К и отношение T_h/T_c с высокой точностью также равно 3. Таким образом, мы обратили внимание на корреляцию между температурами T_h и T_c . Далее мы покажем примеры такой корреляции для ряда сверхпроводников $(\text{R})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с использованием другой техники выделения аномалии T_h .

Пример, свидетельствующий о взаимосвязи между T_c и T_h , представлен ниже для двух образцов $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95 \pm 0.02}$ и $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95 \pm 0.02}$ [18]. Образцы были приготовлены по стандартной технологии посредством твёрдофазной реакции из смеси порошков Tm_2O_3 , CuO и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Gd_2O_3 , CuO и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ соответственно. Смеси были сделаны из реагентов высокой частоты в пропорциях, количественное соотношение которых соответствовало стехиометрическому составу. Образцы синтезировались идентичным путём, включая ступенчатые температурные режимы отжига. Измерения их теплоёмкости были выполнены в одном и том же калориметре с одинаковыми условиями проведения эксперимента. Температуры сверхпроводящих переходов у этих образцов заметно отличаются друг от друга: $T_c = 91.2$ К для $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $T_c = 94.5$ К для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ (рис. 4). Если действительно температуры T_h и T_c связаны отношением $T_h/T_c \approx 3$, то пик в теплоёмкости $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ может ожидать при $T_h \approx 274$ К, а пик в теплоёмкости $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ – при $T_h \approx 284$ К, так что они должны быть разнесены друг от друга на ≈ 10 К. Чтобы проверить это предсказание, была получена разность ΔC их мольных теплоёмкостей в диапазоне 150 – 300 К, которая представлена на рис. 5a. На рис. 5b разность ΔC представлена в более крупном масштабе. Все регулярные электронные и фононные компоненты, представленные в уравнении (1) для этих двух соединений, очень близки по величине в силу изоструктурности их строения, малой разницы масс атомов (Tm и Gd) и одинакового содержания кислорода. Разница теплоёмкостей этих соединений содержит лишь гладкую добавку от аномалии, связанной с эффектом Шоттки в теплоёмкости $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$. Как можно увидеть на рис. 5, действительно, на фоне этой добавки и характерного экспериментального разброса имеется максимум при температуре ≈ 275 К, соответствующий ожидаемому пику T_h для $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, а при температуре ≈ 285 К – минимум, соответствующий ожидаемому пику T_h для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$.

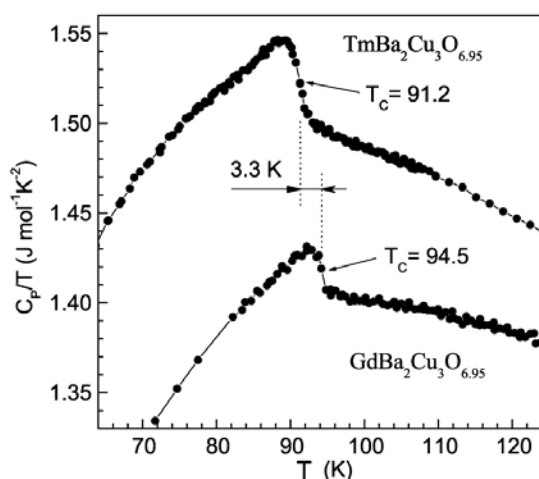


Рис. 4. Теплоёмкость в координатах $C_p/T - T$ в области сверхпроводящего фазового перехода для составов $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$

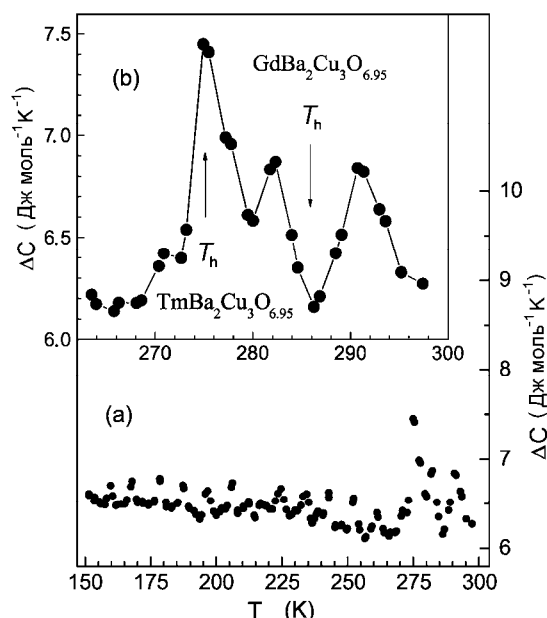


Рис. 5. Разность молярных теплоёмкостей ΔC соединений $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: (а) – на интервале 150 – 300 К, (б) – то же самое в более крупном масштабе – интервал 260 – 300 К

Из экспериментов по теплоёмкости для двух образцов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ мы получили ещё один пример, подтверждающий присутствие аномалии T_h при $T \approx 3T_c$ [23, 24]. Второй образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ мы использовали как регулярный фон при выделении аномальной компоненты в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$.

Образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ был подготовлен методом порошкового кальцинирования. Реагенты $\text{Ba}(\text{CO}_3)$, Ho_2O_3 и CuO высокой чистоты 99.99, 99.9 и 99.99 % соответственно были смешаны в стехиометрических соотношениях и растёрты при помощи агатовой ступки и пестика в мелкодисперсный порошок. Смесь дважды нагревалась до температуры 1170 К и выдерживалась по 12 часов. Окончательно образец спекался в кислородной атмосфере при 1230 К в течение 24 часов, а затем остывал до 620 К. После отжига при 620 К в течение 3 часов в кислородной атмосфере образец был закалён быстрым охлаждением до комнатной температуры. Изделие было идентифицировано рентгенофазовыми и рентгеноструктурными методами, которые не показали наличие дополнительных фаз кроме фазы ромбической структуры. Содержание кислорода было определено йодометрическим титрованием и соот-

ветствует формуле $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95 \pm 0.03}$. Образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с кислородным индексом ≈ 6.6 синтезировался таким же методом, как и описанный выше образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и отличался только режимом отжига. В результате был получен сверхпроводящий образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и образец $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, у которого отсутствовали признаки сверхпроводимости выше 40 К.

Теплоёмкость этих образцов была измерена в интервале температур 8 – 300 К. Измерения проводились в одном и том же калориметре при одинаковых режимах проведения эксперимента. Разница теплоёмкостей этих соединений должна содержать аномальную компоненту $\delta C(T)$, принадлежащую соединению $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, в которую, как можно ожидать, входит наряду со сверхпроводящей аномалией, аномалия T_h и гладкая добавка, связанная с разностью регулярных электронных компонент и возможной небольшой добавки за счёт разницы фононных компонент. Шоттковская компонента теплоёмкости этих образцов одинакова, поэтому разница не будет содержать магнитной компоненты. Разностный метод использовался в литературе для анализа электронной теплоёмкости образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с разным содержанием кислорода [25]. Следует отметить, что такой метод практически убирает все систематические погрешности, которые могут быть в экспериментальной методике, особенно когда измерения проводятся на одной установке. Разница теплоёмкостей рассматриваемых образцов представлена на рис.6.

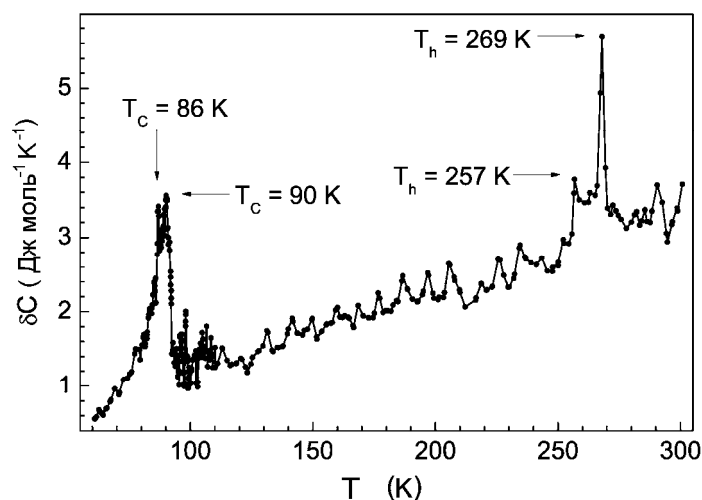


Рис. 6. Аномальная компонента теплоёмкости $\delta C(T)$ на фоне регулярной электронной компоненты γT для образца $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ в области 50–300 К

Видно, что эта разница, порожденная, главным образом, отличием компонент γT (см. уравнение (1)), содержит также ярко выраженную аномальную компоненту $\delta C(T)$. Особенностью образца $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, как видно из рис. 6, является то, что сверхпроводящая аномалия расщеплена на два пика, при этом в области T_h также наблюдается аномалия с двумя пиками. Отношение T_h/T_c с экспериментальной точностью близко к 3 для обоих пиков. Выглядит это так, как если бы сверхпроводящий фазовый переход отобразился на другой участок температурной шкалы. На рис. 7 показана аномальная компонента $\delta C(T)$ в интервале 200 – 300 К, связанная с T_h процессом, и та же компонента, связанная с возникновением сверхпроводимости, при этом температурная шкала последней умножена на 3. Можно заметить, что определённое соответствие формы мы также наблюдаем на этом рисунке.

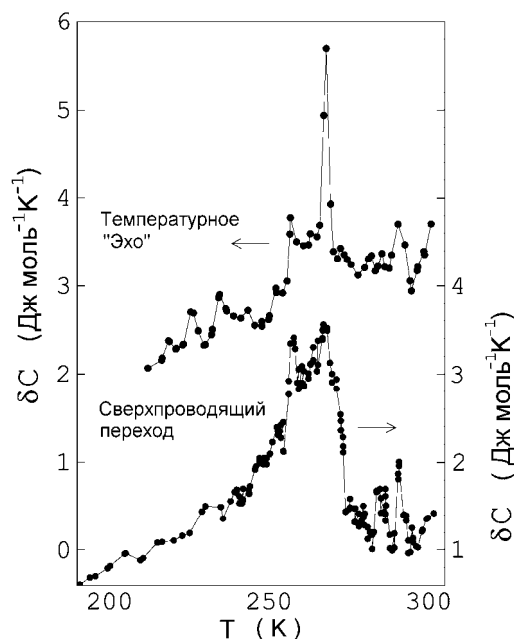


Рис.7. Аномальные вклады в теплоёмкости $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$.

Аномалия, связанная с T_h процессом (верхняя кривая).

Сверхпроводящая аномалия с утроенным температурным масштабом (нижняя кривая)

3. Обсуждение

Итак, в приведённых примерах локализованная аномалия при $\approx 3T_c$ была выделена с использованием трёх различных методов вычитания регулярных вкладов из экспериментальной теплоёмкости, что указывает на высокую достоверность существования T_h процесса. Аномалия T_h в теплоёмкости достаточно однозначно указывает на явление, связанное с фазовым переходом. Её форма в определённых случаях напоминает форму сверхпроводящей аномалии T_c . Вышеупомянутые примеры показывают, что чем выше T_c , тем выше T_h , и между величинами T_h и T_c имеет место соотношение $T_h \approx 3T_c$. Аномалия T_c как бы отображена на другой температурный интервал в форме аномалии T_h . Такая корреляция между температурами T_h и T_c указывает на взаимосвязь сверхпроводимости с процессом T_h . Мы назвали процесс T_h «температурным эхом» сверхпроводящего перехода [18].

Обычно для девяностиградусных образцов $(\text{R})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, при x , близких к оптимальному, аномалия T_h локализована в области 240-290 К. Когда T_c изменяется, T_h изменяется тоже, при этом соотношение $T_h \approx 3T_c$ остаётся тем же самым. Амплитуда аномалии T_h для разных образцов изменяется в пределах от 0.4 до 3.6 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$, что составляет соответственно 0.15 – 1.3 % от общей теплоёмкости при характерном разбросе точек в этом интервале температур от 0.01 % до 0.1 % в зависимости от конкретных условий проведения эксперимента. В отдельных случаях амплитуда аномалии T_h сравнима с амплитудой аномалии в T_c . Форма аномалии напоминает форму аномалии при сверхпроводящем переходе. Результаты исследований теплоёмкости указывают на то, что форма и амплитуда сверхпроводящей аномалии зависят от некоторых деталей синтеза девяностиградусных образцов [26, 27]. Мы полагаем, что форма и амплитуда аномалии T_h также зависят от некоторых деталей синтеза. Кроме того, характеристики аномального поведения теплоёмкости могут отличаться даже для образцов с одним и тем же содержанием кислорода. Последнее обуславливается возможностью разного локального распределения кислорода в плоскости цепочек CuO_x , что создает появление наномасштабной сверхструктуры из ячеек, которые отличаются друг от друга локально-

ми свойствами. Одним из таких свойств может быть, например, разная степень обобщённости носителей заряда в ячейках.

Наличие T_h -процесса в соединениях системы $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ подтверждается аномалиями в других физических свойствах [28, 29]. При исследовании скорости ультразвука [28] в сверхпроводнике $GdBaSrCu_3O_{7-x}$ ($T_c = 82$ К) наблюдалась ступени-подобная аномалия при температуре $T_g = 245$ К ($T_g \approx 3T_c$), явно указывающая на изменение жёсткости решётки. Другим примером являются результаты прецизионных измерений коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ и $YBa_2Cu_3O_7$, сделанные в интервале температур 5 – 500 К для трёх орторомбических осей [29]. Для образца $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ в зависимости $\alpha(T)$ наблюдаются аномалии как при температуре сверхпроводящего перехода $T_c = 93$ К, так и при температуре $T_g = 280$ К [29]. Для обеих аномалий (при T_c и $T_g \approx 3T_c$) наблюдаются одинаковые амплитуды изменения $\alpha(T)$ по осям a и b . Это также свидетельство изменения фононных характеристик. Наши результаты указывают на то, что аномалия при $3T_c$, также как и при T_c , связаны с изменениями в электронной подсистеме. Сейчас считается установленным [1, 2, 5, 30], что электрон-фононная связь в купратных сверхпроводниках является сильной. В этих условиях какое-либо изменение электронной структуры неизбежно должно приводить к изменению фононных характеристик. Таким образом, наши результаты и результаты отмеченных выше работ не вступают в противоречие, а наоборот, скорее, дополняют друг друга, указывая на существование коллективных эффектов сильного взаимодействия элементарных возбуждений разного типа у этих объектов.

Особенности различных свойств, наблюдаемых в температурном интервале выше T_c , обычно относят к явлениям псевдощели (см. обзоры [1 – 5]). Подобно сверхпроводящей аномалии аномалию, связанную с T_h -процессом, можно отнести к электронной подсистеме соединений $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$. В этом случае изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ может быть найдено по формуле $\Delta\gamma = \Delta S/T_h$ [31], где ΔS – энтропия аномалии T_h . Среди ряда изученных нами соединений наибольшую амплитуду имеет аномалия T_h для $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ [17]. Сделанные вычисления показывают, что $\Delta\gamma$ составляет около 5 % от величины γ . Заметим, что это изменение значительно меньше изменения γ при сверхпроводящем переходе. Понижение плотности состояний $N(E_F)$ в процессе T_h можно связать с возникновением псевдощели Δ_p (индекс p – здесь от слова pairing), которая, как мы полагаем, определяется зарождением сверхпроводимости. Механизм такого зарождения может быть связан с возникновением амплитуды параметра порядка при отсутствии фазовой когерентности спаренных носителей заряда [2, 32].

Общеизвестная и хорошо изученная сейчас псевдощель Δ_d [1, 3, 4, 6, 8, 10] может быть обусловлена отражением стартового (создаваемого при синтезе) уровня допирования, который, однако, экспериментально обнаруживается лишь при понижении температуры в окрестности линии T^* [3] (для этой псевдощели мы используем здесь индекс d – doped). Величина Δ_p , связанная с T_h -процессом, растёт с повышением T_c в отличие от общепринятой и популярной сейчас псевдощели Δ_d , величина которой падает с повышением T_c [3].

Таким образом, T_h -процесс свидетельствует о существовании другой псевдощели – Δ_p , которая возникает при понижении температуры на фоне (когда допирование ниже оптимального) псевдощели Δ_d . Отличие явлений, порождающих псевдощель Δ_d и псевдощель Δ_p , состоит в том, что первое – это кроссоверное явление, не связанное со сверхпроводимостью [6, 7], а второе – фазовопереходное явление, обусловленное сверхпроводимостью. На основании отмеченных соображений можно предположить существование в купратных сверхпроводниках $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ псевдощели Δ_p , которая связана с возникновением сверхпроводимости и проявляется как явление температурного «эха».

4. Аномальное поведение теплоёмкости сверхпроводников Hg, Nb₃Ge

Если купратные сверхпроводники с сильным электрон-фононным взаимодействием проявляют аномалию T_h в теплоёмкости тогда, можно ожидать, что низкотемпературные сверхпроводники с сильной связью также будут проявлять аномалию в теплоёмкости, подобную аномалии T_h . Ниже мы приводим примеры, которые показывают, что в сверхпроводниках с сильной связью, Hg и Nb₃Ge, наблюдается аномальное поведение в теплоёмкости при температуре $\sim 3T_c$.

Анализируя высокоточные экспериментальные данные о теплоёмкости ртути ($T_c \approx 4.2$ K) [33], мы заметили, что в теплоёмкости отчетливо проявляется аномалия в интервале 10–20 K. Эта аномалия хорошо видна на зависимости $\Theta_D(T)$ и $d\Theta_D/dT$ (рис.8), где Θ_D – температура Дебая, вычисленная по экспериментальным значениям теплоёмкости [33]. На фоне монотонно возрастающей зависимости $\Theta_D(T)$ для ртути отчетливо виден провал в окрестности 14 K. Такое поведение $\Theta_D(T)$ однозначно указывает на аномальное поведение теплоёмкости в этой области. Используя зависимости $\Theta_D(T)$ и $d\Theta_D/dT$, была выделена аномалия в теплоёмкости ртути, которая показана на рис. 9. Пиковое значение аномалии составляет 2.1 % от регулярной теплоёмкости, среднее отклонение экспериментальных точек в области 5 – 25 K менее 0.01 %. Таким образом, высокая достоверность наблюдаемой аномалии (рис. 9) подтверждает наше предположение о существовании T_h процесса у ртути – сверхпроводника с сильной связью.

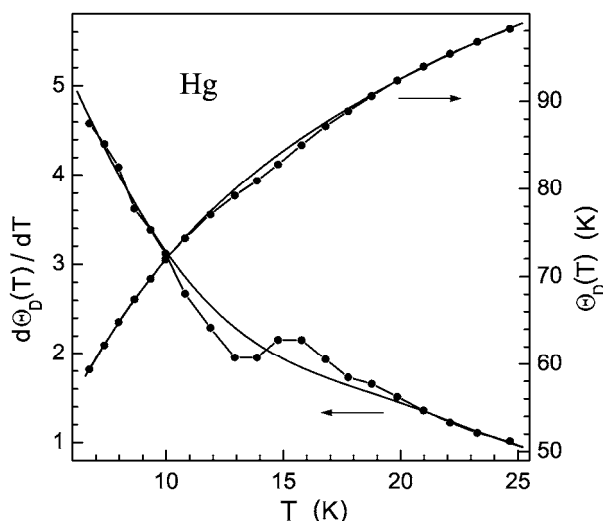


Рис.8. $\Theta_D(T)$ и производная $d\Theta_D(T)/dT$, которые были рассчитаны по данным работы [33] для ртути (Hg)

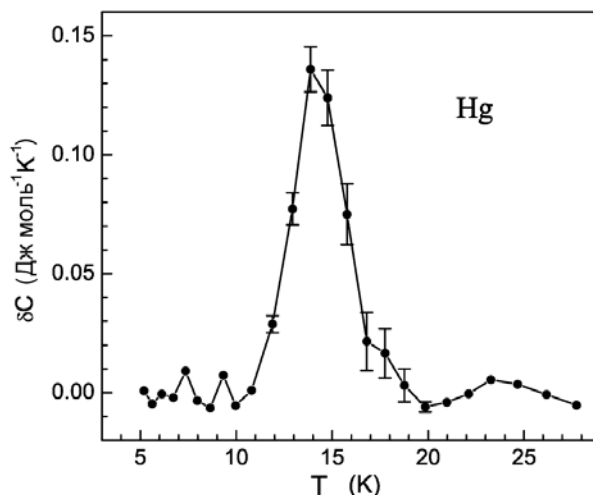


Рис. 9. Аномалия в теплоёмкости ртути (Hg) в окрестности температуры $\sim 3T_c$

Другой пример сверхпроводника с сильной связью, Nb_3Ge , который является типичным представителем семейства структуры A15, приведён ниже. Два образца Nb_3Ge были приготовлены следующим образом. Ниобий (Nb) чистотой 99.999 % и германий (Ge) чистотой 99.9999 % были измельчены в порошок и смешаны в требуемой пропорции: 75 % Nb и 25 % Ge. Затем были спрессованы таблетки из этой смеси. Таблетки подвешивались в индукционной печи в атмосфере гелия и нагревались до температуры плавления. Капли расплава падали на холодную основу и быстро охлаждались со скоростью, которая по порядку величины составляла $\sim 10^4$ K/сек. Теплоёмкость была измерена для двух образцов: образец 1 – не отожжённый и образец 2 – отожжённый при температуре 600-700 K в течение нескольких часов. Решёточная теплоёмкость $C_L(T)$ была аппроксимирована с помощью выражения:

$$C_L(T) = (A + BT)T^3,$$

которое в первом приближении учитывает недебаевское поведение $C_L(T)$ в интервале 5–20 K. Из экспериментальной теплоёмкости был вычтен решёточный вклад $C_L(T)$. Результат вычитания – сумма электронной и аномальной частей теплоёмкости ($\gamma T + \delta C$) – представлен на рис. 10. На рисунке отчётливо видна сверхпроводящая T_c -аномалия при 6 K, и T_h -аномалия при 18 K. Мы видим, что с точностью экспериментальных погрешностей $T_h \approx 3T_c$.

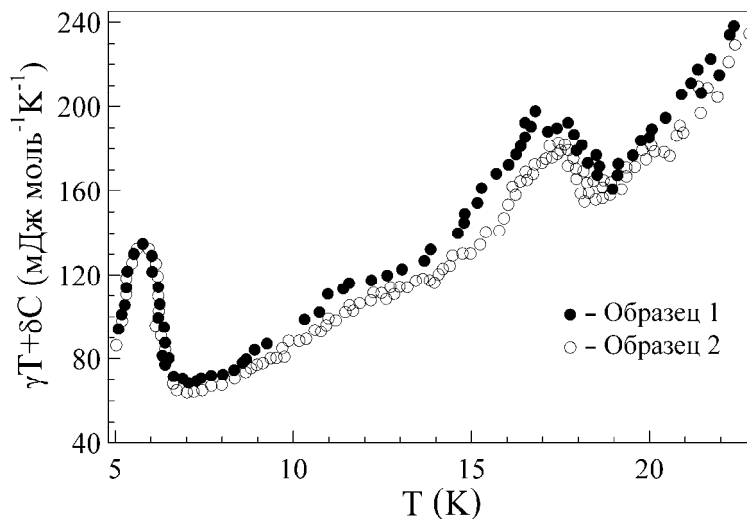


Рис. 10. Сумма электронной γT и аномальной δC частей теплоёмкости Nb_3Ge

Можно предположить, что аномалия T_h в теплоёмкости составов $(\text{R})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и аномалия при $T \approx 3T_c$ в теплоёмкости вышеупомянутых низкотемпературных сверхпроводников имеют одинаковую природу. Таким образом, обнаруженное нами явление – температурное «эхо» – по-видимому, является характерным свойством сверхпроводников с сильной связью и, как представляется, может наблюдаться не только в купратных сверхпроводниках.

5. Заключение

В теплоёмкости сверхпроводников $(\text{R})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с x , близким к оптимальному, была обнаружена аномалия при $T > T_c$ (250 – 290 K). Форма аномалии T_h в ряде случаев повторяет форму аномалии T_c . Критическая температура аномалии T_h имеет корреляцию с T_c , так что выполняется соотношение $T_h \approx 3T_c$.

Наличие T_h -процесса подтверждается особенностями в других свойствах, при этом корреляция между критическими температурами T_c и T_h также отчётливо наблюдается. Оба процесса, T_c и T_h , приводят к изменению как электронных, так и фононных характеристик. Это ещё одно свидетельство их родства и может быть объяснено сильным электрон-фононным взаимодействием в этих системах.

Отмеченные свойства позволяют рассматривать T_h -процесс как явление температурного «эха» от сверхпроводящего фазового перехода. Физическая причина такого поведения может быть связана с особой формой проявления масштабной инвариантности при фазовых переходах второго рода [34], когда в системе выделяются некоторые характерные энергетические масштабы.

Взаимосвязь T_h - и T_c -процессов наводит на мысль, что явление при T_c и явление при T_h – родственны, и можно полагать, что они оба связаны со сверхпроводимостью. При этом T_h - процесс можно интерпретировать как зарождение спаренных носителей заряда без фазовой когерентности. Понижение плотности электронных состояний на уровне Ферми при этом процессе можно связать с возникновением сверхпроводящей псевдощели Δ_p . Таким образом, обнаруженное нами явление (температурное «эхо») указывает, в частности, на термодинамическое свидетельство существования сверхпроводящей псевдощели Δ_p при температуре $\sim 3T_c$.

Можно полагать, что температурное «эхо» характерно для сверхпроводников с сильной связью и оно может наблюдаться не только в купратных сверхпроводниках.

Литература

1. Садовский М. В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН. 2001. Т. 171, № 5. С. 539 – 564.
2. Loktev V. M., Quick R. M., Sharapov S. G. Phase fluctuations and pseudogap phenomena // Physics Reports. 2001. V. 349, № 1. P. 1 – 123.
3. Tallon J. L., Loram J. W. The doping dependence of T^* – what is the real high- T_c phase diagram? // Physica C. 2001. V. 349, № 1. P. 53 – 68.
4. Carlson E. W., Emery V. J., Kivelson S. A., Orgad D. The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
5. Hott R., Kleiner R., Wolf T., Zwicknagl G. Frontiers in Superconducting Materials. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 70 p.
6. Randeria M., Trivedi N., Moreo A., Scalettar R. T. Pairing and spin gap in the normal state of short coherence length superconductors // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2001 – 2004.
7. Emery V. J., Kivelson S. A. Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density // Nature. 1995. V. 374. P. 434 – 437.
8. Chakravarty S., Laughlin R. B., Morr D. K., Nayak C. Hidden order in the cuprates // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 094503 – 094513.
9. Ivanov D. A., Lee P. A., Wen X.-G. Staggered-Vorticity Correlations in a Lightly Doped t-J Model: A Variational Approach // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3958 – 3961.
10. Kaminski A., Rosenkranz S., Fretwell H. M., Campuzano J. C., Li Z., Raffy H., Cullen W. G., You H., Olson C. G., Varma C. M., Hochst H. Spontaneous breaking of time-reversal symmetry in the pseudogap state of a high- T_c superconductor // Nature. 2002. V. 416. P. 610 – 613.
11. Naumov V. N. Electron heat capacity and moments of the phonon density of states for metals and superconductors // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 13247 – 13250.
12. Bessergenev V. G., Kovalevskaya Yu. A., Naumov V. N., Frolova G. I. Electron and phonon characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-d)}$ // Physica C. 1995. V. 245. P. 36 – 40.

13. Naumov V. N., Frolova G. I., Amitin E. B. Analysis of experimental heat capacity of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Electron heat capacity, characteristics of phonon spectrum // *Low Temp. Phys.* 1996. V. 2. P. 432 – 434.
14. Naumov V. N., Frolova G. I., Amitin E. B., Fedorov V. E., Samoilov P. P. Electron heat capacity and moments of phonon density of states of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*: 1996. V. 262. P. 143 – 148.
15. Naumov V. N., Frolova G. I., Atake T. The extraction of phonon and electron properties from experimental heat capacity with new approximation based on high temperature expansion // *Thermochimica Acta*. 1997. V. 299. P. 101 – 108.
16. Ногтева В. В., Наумов В. Н., Лавров А. Н. Теплоемкость электронные и фоновые характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ // *ЖФХ*. 1998. Т. 72. С.1798 – 1803.
17. Naumov V. N., Frolova G. I., Nogteva V. V., Matskevich N. I., McCallum R. W. Contributions of Different Nature into Specific Heat of Superconducting Ceramics $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ at Low Temperatures // *Chem. Sustain. Dev.* 2000. V. 8. P. 249 – 253.
18. Naumov V. N., Romanenko A. I., Frolova G. I., Nogteva V. V., Anikeeva O. B., Atake T. Heat capacity peculiarity of 90 K samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ above T_c // *Physica C*. 2003. V. 388–389. P. 359 – 360.
19. Наумов В. Н., Мацкевич Н. И., Ногтева В. В., Стенин Ю. Г. Энтальпия, энтропия и теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$: аномальные и регулярные вклады // *ЖФХ*. 2003. Т.77. С.406–412.
20. Naumov V. N., Frolova G. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Matskevich N. I., Stenin Yu. G. The observation of phase transition near 470 K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ // *Physica C*. 2004. V. 408-410. P. 733 – 735.
21. Наумов В. Н., Мацкевич Н. И., Фролова Г. И., Аникеева О. Б., Романенко А. И., Стенин Ю. Г. Фазовый переход, обусловленный спонтанным нарушением симметрии барьеров для атомов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и релаксационные явления - быстрый и медленный процессы // *Труды 1-ой Международной конференций «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости»*. Москва – Звенигород 2004. С.152 – 153.
22. Naumov V. N., Romanenko A. I., Frolova G. I., Matskevich N. I., Anikeeva O. B., Stenin Yu. G. Spontaneous violation of barrier symmetry for oxygen atoms as a II kind phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: fast and slow processes // *Proceedings of 11th APAM Seminar, «The Progresses in Functional Materials»*, 2004. P.107 – 109.
23. Naumov V. N., Frolova G. I., Atake T. Anomalous behaviour of superconductor $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ in the normal state temperature region // *Proceedings of 11th APAM Seminar, «The Progresses in Functional Materials»*. 2004. P. 110 – 112.
24. Наумов В. Н., Фролова Г. И., Атаке Т. Температурное эхо от сверхпроводящего фазового перехода в теплоемкости $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ // *Труды 1-ой Международной конференций «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости»*. Москва – Звенигород 2004. С.195 – 196.
25. Loram J. W., Mirza K. A., Cooper J. R., Liang W. Y. Electronic specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ from 1.8 to 300 K // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V.71. P. 1740 – 1743.
26. Janod E., Junod A., Graf T., Wang K.-Q., Triscone G., Muller J. Split superconducting transitions in the specific heat and magnetic susceptibility of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ versus oxygen content // *Physica C*. 1993. V. 216. P. 129 – 139.
27. Nakazawa Y., Takeya J., Ishikawa M. Anomalous peak structure of specific heat around T_c of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ // *Physica C*. 1994. V. 225. P. 71 – 78.
28. Yahya A. K., Koh A. K., Abd-Shukur R. Comparative study of ultrasonic velocity in differently annealed and quenched $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors // *Phys. Lett. A*. 1999. V. 259. P. 295 – 301.
29. Nagel P., Pasler V., Meingast C., Rykov A. I., Tajima S. Anomalous Large Oxygen-Ordering Contribution to the Thermal Expansion of Untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ Single Crystals: A Glasslike Transition near Room Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 2376 – 2379.

30. Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // УФН. 2000. Т. 170, № 10. С. 1033 – 1061.
31. Наумов В. Н., Рахменкулов Ф. С., Федоров В. Е., Мищенко А. В. Тепловые свойства диселенида ниобия в интервале температур 4.7-314 К // ЖФХ. 1983. Т. 57. С. 33 – 37.
32. Гусынин В. П., Локтев В. М., Шарапов С. Г. Поведение парамагнитной восприимчивости 2D металла при переходах между нормальной, псевдощелевой и сверхпроводящей фазами // ФНТ. 1997. Т. 23, №11. С. 1247 – 1249.
33. Amitin E. B., Lebedeva E. G., Paukov I. E. The heat capacity of mercury in the range 5-300 K and the energy of formation and concentration of equilibrium vacancies in mercury. Russ. J. Phys. Chem. 1979. V. 53. P. 1528 – 1530.
34. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 197 с.

Статья поступила в редакцию 08.06.2009

Наумов Виктор Николаевич

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия)
тел. (383) 3306449, e-mail: vn@che.nsk.su

Беспятов Михаил Александрович

к.ф.-м.н., научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия)
тел. (383) 3306449, e-mail: bespytov@che.nsk.su

Немов Николай Арнольдович

к.ф.-м.н., научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия)
тел. (383) 3306449, e-mail: nine@che.nsk.su

Атаке Тоору

профессор в Токийском технологическом институте (4259 Нагацута-чо, Мидори-ку, Июкогама, 226-8503, Япония)
тел. (045) 9245343, e-mail: ataketooru@msl.titech.ac.jp

The temperature echo of the superconducting phase transition

V.N. Naumov, M.A. Bespyatov, N.A. Nemov, T. Atake

An analysis of experimental heat capacity in a wide area is presented for series of samples (R)Ba₂Cu₃O_{6+x} (R= Y, Gd, Tm, Ho) with the oxygen maintenance near optimal to value. For all samples the anomaly T_h was discovered which occurred steadily in the interval 250–290 K. The anomaly T_h looks like a phase transition anomaly. It was shown that the anomaly T_h correlates with superconducting anomaly T_c , temperatures T_h and T_c being connected by the ratio $T_h \approx 3T_c$, that is interpreted, as temperature «echo». Anomalies at $3T_c$ were also detected in heat capacity of low temperature superconductors Hg and Nb₃Ge. It allows to assume, that the phenomenon of a temperature «echo», has the general of character, and can be observed not only in cuprate high-temperature superconductors.

Keywords: heat capacity, superconductivity, phase transition, pseudogap phenomena, superconductors with strong binding.