

# АНОМАЛИИ ШОТТКИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$

*Л. Г. Мамсурова*<sup>a\*</sup>, *Н. Г. Трусевич*<sup>a</sup>, *С. Ю. Гаврилкин*<sup>b</sup>,  
*И. В. Мамсуров*<sup>c</sup>, *Л. И. Трахтенберг*<sup>a,c\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2018 г.,  
после переработки 2 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 8 ноября 2018 г.

Исследована эволюция аномалий типа Шоттки на температурных зависимостях теплоемкости (в области температур  $T = 2\text{--}10$  К и в магнитных полях  $H = 0\text{--}9$  Тл) для поликристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  при изменении содержания кислорода в крупнокристаллических образцах, а также при изменении степени структурного разупорядочения в оптимально-допированных мелкокристаллических образцах того же соединения. Получены оценки количества парамагнитных центров с некомпенсированными спиновыми моментами, порождающими данные аномалии, а также оценки величин расщепления нижних энергетических уровней. Установлена корреляция данных параметров не только с количеством кислородных вакансий в цепочечных плоскостях, но и со способом упорядочения кислорода в цепочках. Проведено сравнение полученных данных с результатами исследования магнитной восприимчивости при  $T > T_c$  для тех же образцов. Это позволило сделать вывод, что природа шоттковских центров связана с образованием парамагнитных центров в местах обрывов медь-кислородных цепочек  $Cu1\text{--}O4$  в базисных плоскостях кристаллической структуры.

DOI: 10.1134/S0044451019040151

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, купратные ВТСП являются  $d$ -сверхпроводниками. Это означает, что их целевая функция имеет узлы на поверхности Ферми, в которых сверхпроводящая щель стремится к нулю. В результате в окрестности узлов часть квазичастичных состояний оказывается доступной при самых низких температурах и определяет электронный вклад в теплоемкость. Таким образом, исследование низкотемпературной теплоемкости ВТСП предоставляет прямую объемную информацию о поведении сверхпроводящей щели вблизи узлов и в

связи с этим представляет особый интерес. В частности, низкотемпературная теплоемкость оказалась весьма полезной именно в вопросе идентификации  $d$ -волновой симметрии спаривания в ВТСП [1].

Проведенные ранее исследования (см., например, работы [2, 3]) низкотемпературной теплоемкости ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  показали существование кроме решеточных других различных электронных вкладов в теплоемкость. Наибольший интерес обычно представляли именно узловые вклады от низкоэнергетических возбуждений. Было установлено, что конечная крутизна  $V$ -образной щели вблизи узлов приводит к линейной зависимости низкоэнергетической плотности состояний  $N(\varepsilon) \propto |\varepsilon - \varepsilon_F|$ . Как следствие, теплоемкость при температуре  $T \rightarrow 0$  К и в отсутствие магнитного поля оказывается пропорциональной  $\alpha T^2$ . В достаточно сильном магнитном поле квадратичный член  $\alpha T^2$  подавляется и заме-

\* E-mail: mamsurova@chph.ras.ru

\*\* E-mail: litrakh@gmail.com

щается другим линейным по температуре узловым членом  $A_V\sqrt{H}T$  (коэффициенты  $\alpha$  и  $A_V$  характеризуют крутизну нодальной щели в направлении, перпендикулярном линии узлов [1, 3]). Присутствие такого члена было предсказано Воловиком [4]. Им было показано, что в смешанном состоянии сверхток вокруг коров вихрей приводит к доплеровскому сдвигу спектра квазичастичных возбуждений. Этот сдвиг дает заметный эффект именно вблизи  $d$ -волновых узлов, где он сравним с шириной исчезающей сверхпроводящей щели. В результате оказываются доступными дополнительные квазичастичные состояния, также вносящие вклад в теплоемкость.

В целом было показано, что при  $H = 0$  и  $T < 10$  К теплоемкость ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  хорошо описывается выражением [2, 3]

$$C(T) = \gamma(0)T + \alpha T^2 + \beta T^3 + \delta T^5 + A_2/T^2, \quad (1)$$

а в присутствии магнитного поля теплоемкость имеет вид

$$C(T) = [\gamma(0) + A_V\sqrt{H}]T + \beta T^3 + \delta T^5 + C_{Sch}. \quad (2)$$

Как следует из выражений (1) и (2), в них кроме упомянутых выше узловых членов присутствуют два решеточных члена (дебаевский, пропорциональный  $T^3$  и член, учитывающий ангармонизм фононных колебаний, пропорциональный  $T^5$ ), а также фиксируются два дополнительных электронных вклада. Во-первых, это — линейное по температуре слагаемое  $\gamma(0)T$  при  $H = 0$ , которое указывает на существование заметного количества несверхпроводящих квазичастичных состояний при низких температурах. (Природа этого слагаемого до последнего времени надежно не установлена. Обычно оно свойственно металлам и не должно наблюдаться в идеальных сверхпроводниках. Полученные недавно данные [5, 6] свидетельствуют о взаимосвязи величины этого члена и степени структурного разупорядочения.) Во-вторых, это — вклады в теплоемкость, имеющие вид аномалий типа Шоттки,  $C_{Sch}$ . При  $H = 0$  максимум такой аномалии находится в области сверхнизких температур (менее 2 К), поэтому при  $T > 2$  К виден лишь ее «хвост», пропорциональный  $T^{-2}$ .

Как показали исследования [5, 6], именно для ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  шоттковские аномалии являются необычно большими по величине. При этом для других ВТСП, например для образцов серий  $LaSrCuO$  или  $BiSrLaCuO$ , они вообще не наблюдаются. В то же время наличие аномалий Шоттки существенно затрудняет получение однозначной количественной

информации о таких важных слагаемых в выражениях (1) и (2), как узловых члены (поскольку именно они отражают ключевые параметры ВТСП, определяющие крутизну сверхпроводящей щели вблизи  $d$ -волновых узлов и, в частности, температуру сверхпроводящего перехода), а также упомянутый выше «загадочный» линейный член  $\gamma(0)T$ .

Следует отметить, что, несмотря на существование ряда работ [7–9], в которых указанным выше аномалиям Шоттки уделялось особое внимание, причина, по которой для ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  данные аномалии не только существуют, но и достигают большой величины, до сих пор точно не установлена. Так, в работе [7] было показано, что концентрация шоттковских парамагнитных центров возрастает с уменьшением количества кислорода  $y$ , но, вопреки ожиданиям, этот рост не является сравнимым с увеличением концентрации кислородных вакансий, а оказывается на два порядка меньше. В результате осталось неясно, как 100 кислородных вакансий порождают один парамагнитный центр.

В работе [8] отмечается, что природа шоттковских центров до сих пор не вполне понята, но обычно ее описывают парамагнитными центрами, связанными с нескомпенсированными спиновыми ( $s = 1/2$ ) моментами меди. В качестве примера приводятся эксперименты с замещениями атомов меди атомами Zn и Sr [10]. Было показано, что наличие атома Zn фактически удаляет спиновый момент меди, а замещение меди атомом Sr приводит к аномалии Шоттки в низких полях, которая хорошо описывается двухуровневой системой с  $g$ -фактором  $g = 2$ . Эти эксперименты привели авторов к выводу, что аномалии Шоттки обусловлены парамагнитными центрами, возникающими из-за беспорядка, потому что сила эффекта возрастает с увеличением беспорядка [10].

В работе [9], в которой исследовались слабодопированные (несверхпроводящие) образцы  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  с  $x = 0.28, 0.32, 0.34$ , показано, что суммарная теплоемкость в низкотемпературной области определяется, в том числе, и возбуждениями локального типа в медь-кислородных (Cu1–O4) цепочках. В этой работе продемонстрирован сценарий возникновения шоттковского центра от пятиионного комплекса в цепочках и подчеркнуто, что только комплекс с нечетным числом ионов меди (Cu1) способен формировать аномалию Шоттки. Также были проведены расчеты энергетической структуры для двухвалентного иона меди, характеризующегося наличием спинового ( $s = 1/2$ ) и орбитального ( $l = 2$ ) моментов. Эта структура

формируется в результате действия кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и внешнего магнитного поля. В результате авторы работы [9] получили расчетную температурную зависимость теплоемкости, хорошо описывающую экспериментальную, чего для исследуемых образцов не удавалось добиться в рамках простой двухуровневой системы.

Целью настоящей работы является проведение подробного сравнительного исследования образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  с различной микроструктурой для получения информации о шоттковских параметрах в каждом конкретном случае, а также для выявления природы шоттковских центров, реализующихся в этом соединении.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Исследование проводилось на поликристаллических образцах  $YBa_2Cu_3O_y$ , принадлежащих к двум разным группам.

Первую группу составляли крупнокристаллические равновесные образцы (синтезированные обычным твердофазным методом) с различным содержанием кислорода: образец №1 ( $y = 7.00$ ); образец №2 ( $y = 6.63$ ). Вторую группу — оптимально допированные ( $y \approx 6.92 \pm 0.03$ ) мелкокристаллические образцы с разной степенью наномасштабной структурной неоднородности и, соответственно, с разным средним размером  $\langle D \rangle$  кристаллитов в микронном и субмикронном диапазоне: №1' ( $\langle D \rangle \approx 2$  мкм); №2' ( $\langle D \rangle \approx 1$  мкм); №3' ( $\langle D \rangle \approx 0.4$  мкм).

Образцы второй группы приготовлены с использованием приемов механохимии [11,12] в неравновесных условиях, связанных с высокоскоростным формированием структуры при пониженных температурах ( $T_{an}$ ) и временах ( $\tau_{an}$ ) отжига. Конечная микроструктура образцов во многом зависит от степени активации смеси исходных компонентов (CuO, BaO,  $Y_2O_3$ ) и от ее реакционной способности. В механоактивированной смеси при ее помещении в разогретую печь кристаллизация орторомбической структуры происходит за времена, гораздо меньшие 1 ч. Чем ниже  $T_{an}$ , при которой происходит формирование структуры, тем меньшие размеры  $\langle D \rangle$  кристаллитов возможно реализовать и тем меньшую степень катионного упорядочения следует ожидать, поскольку именно  $T_{an}$  является основным параметром твердотельного диффузионного процесса, в ходе которого происходит упорядочение катионов. В результате,

изменяя условия высокотемпературной обработки, мы можем контролировать не только средние размеры  $\langle D \rangle$  кристаллитов, но и степень катионного упорядочения в системе  $YBa_2Cu_3O_y$ , которые, как оказалось, связаны друг с другом [13].

Таким образом, удастся стабилизировать состояния с неполным атомным упорядочением и решить вопрос реализации контролируемого структурного разупорядочения. При этом параметром, адекватно отражающим степень структурного беспорядка в мелкокристаллических образцах, как показано в работе [13], является именно средний размер  $\langle D \rangle$  кристаллитов.

Нейтронно-дифракционные исследования [13] установили главный вид дефектности в механоактивированных образцах: взаимозамещение катионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  и соответствующее перераспределение кислорода. Было установлено, что чем меньше средние размеры кристаллитов, тем большее количество дефектных элементарных ячеек с взаимно замещенными катионами наблюдается в образцах (см. рис. 6 в [13]). Содержание кислорода в цепочечных плоскостях увеличивается: аномально большим становится заселение кислородных позиций O5 (которые, в идеале, должны быть пустыми), тогда как содержание кислорода в цепочечных позициях O4 остается практически постоянным (см. рис. 5 в [13]). Этот же эффект ранее был установлен и по данным мессбауэровской спектроскопии [14,15]. В результате в мелкокристаллических образцах значительно изменяются параметры  $a$  и  $c$  элементарной ячейки по сравнению с имеющими место в образцах, полученных в равновесных условиях. В то же время параметр  $b$ , вдоль которого выстраиваются медь-кислородные цепочки, практически не изменяется (см. рис. 4 в [13]). Следует отметить, что обнаруженные в мелкокристаллических образцах  $YBa_2Cu_3O_y$  дефекты не наблюдаются в крупнокристаллических образцах, но их существование ранее было отмечено в тонких пленках того же соединения [16,17].

В работе [13] также показано, что чем меньший средний размер кристаллитов удастся реализовать, тем меньшим будет размер области структурной однородности. В образце №3' ( $\langle D \rangle \approx 0.4$  мкм) он составляет величину около  $10 \text{ \AA}$ , что соизмеримо с длиной когерентности  $\xi(T = 0) \approx 15 \text{ \AA}$  и существенно меньше лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda(T = 0) \approx 0.15$  мкм. Как результат, при уменьшении  $\langle D \rangle$  изменяются также и магнитные характеристики (намагниченность и магнитная восприимчивость) [13,18].

Все образцы второй группы одинаково насыщали кислородом. В итоге величины  $T_c$  для них реализовались также практически одинаковыми:  $T_c = 91.4 \pm 0.3$  К (см. рис. 3 в работе [5]). Однако из результатов работы [5] следует, что при уменьшении  $\langle D \rangle$  происходит уменьшение величины скачка теплоемкости ( $\Delta C/T$ ), что свидетельствует о подавлении плотности сверхпроводящих квазичастичных состояний при увеличении степени структурного разупорядочения [5].

Информацию о величинах  $\langle D \rangle$  получали по данным сканирующей электронной микроскопии и уточняли при измерениях динамической магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  в переменных магнитных полях [13]. Кислородный индекс  $y$  определяли методом йодометрического титрования (с точностью  $\pm 0.03$ ). Теплоемкость измеряли релаксационным методом на установке PPMS Quantum Design в диапазоне температур  $T = 2-10$  К и в магнитных полях  $H = 0-9$  Тл. Измерения статической магнитной восприимчивости в нормальном состоянии (при  $T \geq T_c$ ) проводили методом весов Фарадея на установке Oxford Instruments.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 на примере образца №2 в координатах  $C/T$  и  $T^2$  представлены экспериментальные результаты по измерению теплоемкости в разных магнитных полях в исследуемом низкотемпературном диапазоне. Видно, что в первом приближении теплоемкость определяется суммой двух главных вкладов — решеточным вкладом и узловым вкладом Волловика. Решеточный вклад в представленных координатах обеспечивает не зависящий от магнитного поля наклон кривых. В то же время зависящий от поля электронный член (пропорциональный  $A_V \sqrt{H} T$ ) в области больших температур сдвигает кривые параллельно друг другу при увеличении поля. Наблюдающиеся низкотемпературные подъемы представляют собой аномалии Шоттки. Видно, что сильные поля увеличивают превышение вклада Волловика над теплоемкостью Шоттки.

Строя последовательно экспериментальные результаты в разных координатах и в разных диапазонах магнитных полей, мы можем получить интересующие нас коэффициенты всех членов уравнений (1) и (2) в виде подгоночных параметров, включая количество  $n_{Sch}$  шоттковских центров и величину щели  $\Delta$  между нижними энергетическими уровнями.

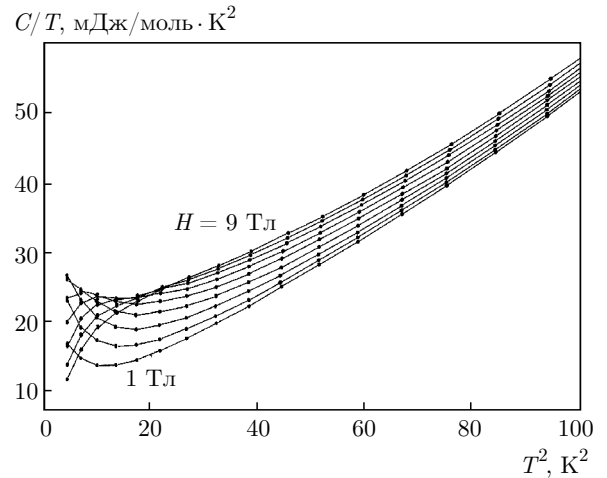


Рис. 1. Зависимости низкотемпературной теплоемкости  $C/T$  от  $T^2$  для ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  (образца №2) в магнитных полях  $H = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$  Тл. Сплошные кривые, соединяющие точки, приведены для удобства восприятия

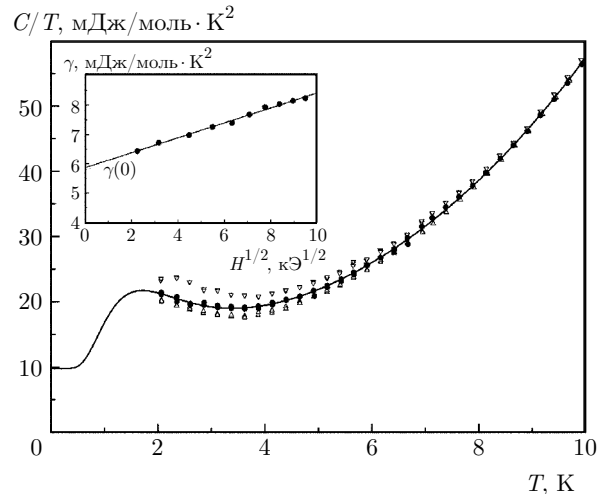
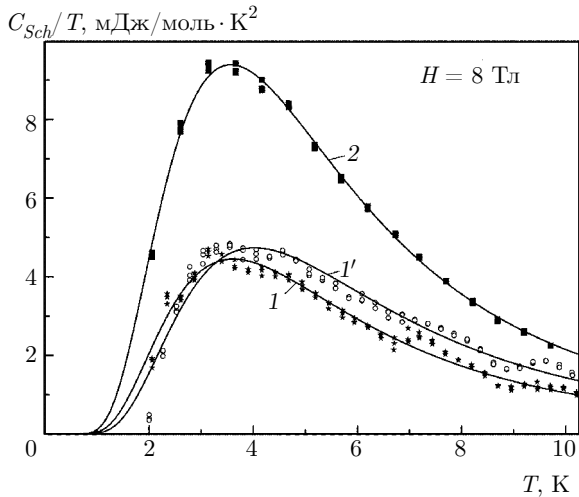
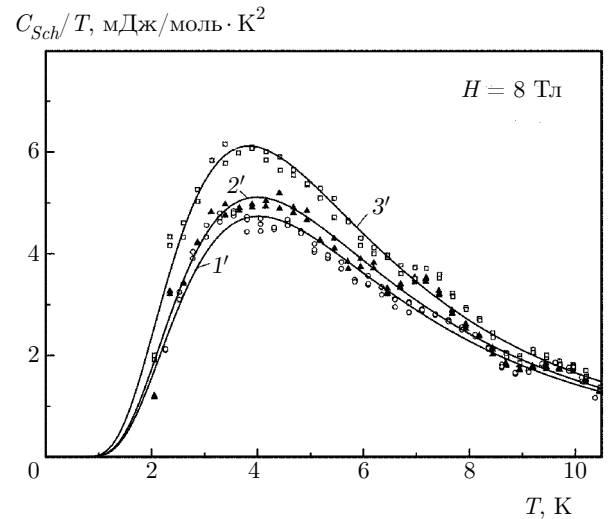


Рис. 2. Зависимости теплоемкости  $C/T$  от температуры  $T$  (образец №3'). Точки — эксперимент. Темные значки —  $H = 1$  Тл, светлые значки —  $H = 0$  (нижняя кривая) и  $H = 2$  Тл (верхняя кривая). Сплошная кривая — подгонка по формуле (2). На вставке — зависимость коэффициента линейного по температуре вклада в теплоемкость  $\gamma(H)$  от  $\sqrt{H}$ . Сплошная кривая — подгоночная по формуле  $\gamma(H) = \gamma(0) + A_V \sqrt{H}$

Так, решеточные параметры  $\beta$  и  $\delta$  наиболее удобно определить из представления результатов в координатах  $C/T$  и  $T$  в достаточно больших магнитных полях  $H \geq 1$  Тл (рис. 2). В этом случае коэффициент  $\alpha$  квадратичного по полю члена  $\alpha T^2$  практически равен нулю [1], а вклад от аномалий Шоттки при  $T > 7$  К минимален. Далее, сохраняя полученные решеточные параметры, мы анализируем результа-



**Рис. 3.** Аномалии Шоттки в магнитном поле  $H = 8$  Тл для образцов с разным содержанием кислорода: кривая 1 — образец №1 ( $y = 7$ ); 1' — №1' ( $y = 6.92$ ); 2 — №2 ( $y = 6.63$ ). Точки — эксперимент. Сплошные кривые — подгоночные по формуле (3)



**Рис. 4.** Аномалии Шоттки в магнитном поле  $H = 8$  Тл для образцов с разными средними размерами  $\langle D \rangle$  кристаллитов: кривая 1' — 2 мкм (№1'); 2' — 1 мкм (№2'); 3' — 0.4 мкм (№3'), и с разной степенью структурного разупорядочения. Точки — эксперимент. Сплошные кривые — подгоночные по формуле (3)

ты для всех значений магнитного поля, определяя при этом параметр  $\gamma(H) = \gamma(0) + A_V \sqrt{H}$  (см. вставку к рис. 2), а также шоттковские параметры  $n_{Sch}$  и  $\Delta$  (см. ниже). Решению этой задачи способствовал тот факт, что в координатах  $C/T$  и  $T$  член  $\gamma(H)$  не зависит от температуры и хорошо описывается корневой зависимостью от магнитного поля, предсказанной Воловиком [4] для  $d$ -волновых сверхпроводников (см. вставку к рис. 2). Оставшаяся температурно-зависимая часть уравнения (2) целиком относится к члену  $C_{Sch}$ .

На рис. 3 и 4 (для образцов, различающихся соответственно кислородным содержанием и степенью структурного разупорядочения) представлены температурные зависимости теплоемкости  $C/T$  в магнитном поле  $H = 8$  Тл после вычитания решеточных вкладов  $\beta T^3$  и  $\delta T^5$ , а также линейного по температуре электронного вклада  $\gamma(H)T$ . Результатом такого вычитания являются кривые, вид которых соответствует аномалиям типа Шоттки. Об этом свидетельствуют подгоночные кривые, которые рассчитывались по формуле Шоттки

$$C_{Sch} = n_{Sch} R \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\Delta/k_B T)}{[1 + \exp(\Delta/k_B T)]^2}, \quad (3)$$

где  $R$  — постоянная Ридберга,  $n_{Sch}$  — количество шоттковских центров,  $\Delta$  — щель между нижними энергетическими уровнями:

$$\Delta = 2gS\mu_B H_{eff}, \quad H_{eff} = \sqrt{H_{appl}^2 + H_{int}^2}$$

$H_{appl}$  и  $H_{int}$  — соответственно внешнее и внутреннее магнитные поля. Подгоночные параметры  $n_{Sch}$  (в расчете на элементарную ячейку) и  $\Delta$  для всех образцов приведены на рис. 5.

Известно [8], что теплоемкость  $C_{Sch}$  экспоненциально растет с температурой при низких температурах, когда  $k_B T \ll 2gS\mu_B H_{eff}$ . В режиме высоких температур,  $k_B T \gg 2gS\mu_B H_{eff}$ , теплоемкость уменьшается как  $T^{-2}$ , в результате образуется пик при промежуточных температурах. Внешнее поле уменьшает амплитуду пика, сдвигая его по температуре и увеличивая по ширине (динамика изменений в поведении аномалий Шоттки на примере образца №2 представлена на рис. 6). В очень больших полях вклад от аномалий Шоттки становится пренебрежимо малым.

На рис. 5a видно, что число шоттковских центров  $n_{Sch}$  растет с ростом поля. Этот факт вполне закономерен — в нулевом внешнем магнитном поле расщепление нижних энергетических уровней происходит под действием лишь внутренних полей  $H_{int}$ . Внешнее магнитное поле  $H_{appl}$  создает дополнительные расщепления, увеличивая при этом и число шоттковских центров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в одной группе образцов (более равновесных) в результате действия внутренних полей расщепление вырожденных состояний происходит лишь у

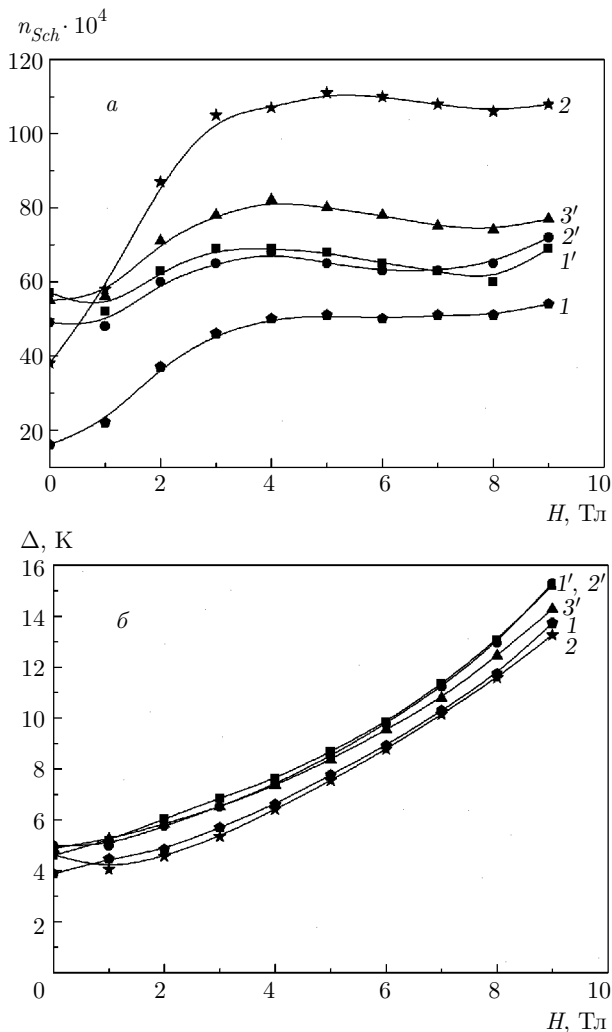


Рис. 5. Параметры Шоттки  $n_{Sch}$  (а) и  $\Delta$  (б) в зависимости от магнитного поля  $H$  для всех исследуемых образцов

1/3 центров. В другой группе образцов (структурно-разупорядоченных) расщепление происходит у 2/3 центров относительно их максимального числа. При этом максимальные значения  $n_{Sch}$  коррелируют как с кислородным содержанием, так и со степенью структурного разупорядочения. Для своего объяснения данный результат нуждается в отдельном теоретическом рассмотрении. Мы лишь можем предполагать, что причиной такого различия могут быть те дополнительные атомы кислорода, которые в структурно-разупорядоченных образцах занимают позиции O5 в базисных плоскостях (см. рис. 6 в работе [13]), которые в идеале должны быть свободными. На рис. 5а видно, что только в больших полях  $H > 3$  Тл число шоттковских центров достигает насыщения.

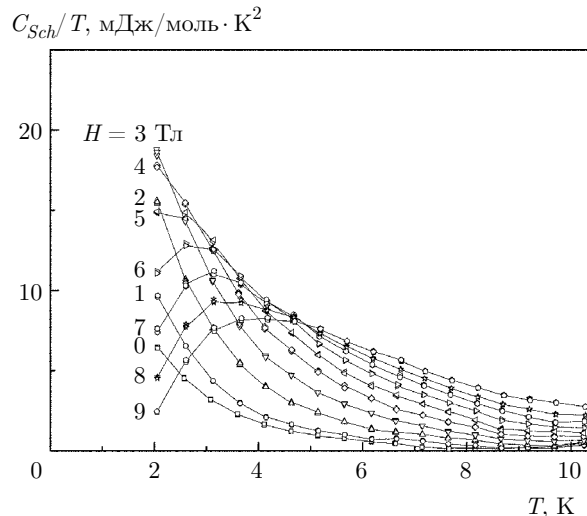


Рис. 6. Аномалии Шоттки как функции температуры при разных значениях магнитного поля для образца № 2. Цифры обозначают величину магнитного поля в теслах

Как видно на рис. 3, высота шоттковской аномалии в максимуме явно коррелирует с содержанием кислорода  $y$  — чем меньше кислорода (т.е. чем больше кислородных вакансий), тем выше максимум аномалии. На рис. 5а также видно, что увеличение числа кислородных вакансий в образцах приводит к большему количеству  $n_{Sch}$  шоттковских центров. При этом, если для образцов № 1 и № 2 первой группы уменьшение содержания кислорода приводит к росту числа  $n_{Sch}(H)$  шоттковских центров более, чем в 2 раза, то величина  $\Delta$  (положение максимума по температуре) при этом остается почти неизменной (см. также рис. 5б). Отсюда вывод: в этих равновесных образцах шоттковские центры имеют сходную природу.

Образец № 1' по содержанию кислорода  $y$  занимает промежуточную позицию. Однако положение максимума кривой для этого образца несколько сдвинуто в область больших температур. Наблюдающийся сдвиг максимума соответствует росту эффективного поля  $H_{eff}$ , расщепляющего данный уровень за счет увеличения  $H_{int}$ .

На рис. 4 и 5, где приводится сравнение аномалий Шоттки для структурно-разупорядоченных образцов второй группы, демонстрируется, что шоттковские параметры  $n$  и  $\Delta$  чувствительны также и к степени структурного разупорядочения: чем больше степень структурного беспорядка, тем большее количество шоттковских центров реализуется в образце. Видно, что максимумы всех трех кривых на рис. 4 находятся приблизительно при одной и той

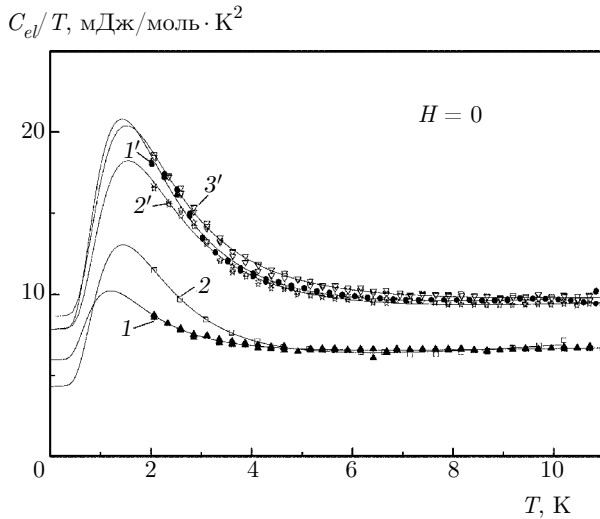


Рис. 7. Электронные вклады в теплоемкость для всех исследуемых образцов при  $H = 0$ . Цифры около кривых соответствуют номерам образцов

же температуре. Это согласуется с тем, что величины расщепления  $\Delta$  уровней примерно одинаковы и для структурно-разупорядоченных образцов (см. рис. 5б), что свидетельствует об общей природе реализующихся дефектов и для трех образцов второй группы.

На рис. 7 приводятся электронные вклады в теплоемкость для всех исследуемых образцов в отсутствие магнитного поля ( $H = 0$ ). В этом случае расщепление нижних энергетических уровней происходит только за счет внутренних полей и взаимодействий, что также приводит к образованию аномалий типа Шоттки. Данные аномалии реализуются при более низких температурах, так что при  $T > 2$  К видны только их «хвосты».

Из представленных на рис. 7 данных следует, что полученные результаты для всех образцов естественным образом распались на две группы. В каждой из них хвосты практически совпадают, но для разных групп они существенно различаются. Этот эффект формально обусловлен различиями в значениях параметра  $\gamma(0)$  для каждой из групп, поскольку не зависящие от температуры коэффициенты линейных членов теплоемкости оказываются «подставками», на которых расположены зависящие от температуры аномалии Шоттки. Однако истинной причиной различий этих двух групп образцов является различие в природе этих аномалий. Исходя из представленных выше результатов, можно полагать, что если для первой группы образцов (№ 1 и № 2) шоттковские центры главным образом связаны с кислородными вакансиями в медь-кислородных

цепочках, присутствующих в базисной плоскости, то для второй группы образцов (№ 1', 2', 3') к этому механизму образования шоттковских центров добавляется и другой, а именно, структурное разупорядочение. Известно, что этот механизм затрагивает и другие слои кристаллической структуры: катионное взаимозамещение приводит, как уже отмечалось выше [13], к перераспределению кислорода между слоями.

Из сказанного выше следует, что во всех исследуемых образцах присутствуют шоттковские центры, нижние энергетические уровни которых даже при  $H = 0$  расщепляются внутренними полями. Внешнее магнитное поле усиливает это расщепление.

Все полученные данные согласуются с тем, что шоттковскими центрами являются некие парамагнитные центры с нескомпенсированными спиновыми моментами.

Обращает на себя внимание тот факт, что при  $H = 0$  количество  $n_{Sch}$  шоттковских центров в исследуемых образцах разное, но не превышает шести центров на 1000 элементарных ячеек!

Определенную ясность в вопрос о природе данных шоттковских центров вносит сравнение полученных результатов с исследованиями магнитной восприимчивости нормального состояния (при  $T > T_c$ ), предпринятыми в работе [19] для равновесных крупнокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  с различными значениями  $y$ , среди которых были и образцы № 1 и № 2, которые рассматриваются в настоящей работе.

На рис. 8 приведены экспериментальные результаты, полученные в этой работе. Кривая 1, соответствующая максимально допированному образцу № 1, при  $T > 120$  К демонстрирует поведение восприимчивости паулиевского типа, т. е. почти температурно-независимое, характерное для системы коллективизированных носителей заряда в отсутствие псевдощели. Для недодопированных образцов в том же диапазоне температур магнитная восприимчивость заметно уменьшается при уменьшении температуры, что свойственно купратным ВТСП, находящимся в псевдощелевом состоянии [20]. Однако видно, что при уменьшении температуры ниже 120 К поведение восприимчивости всех образцов резко изменяется. Если для максимально допированного образца № 1 восприимчивость ожидаемо уменьшается вследствие близости фазового перехода в сверхпроводящее состояние, то для недодопированных образцов, для которых величины  $T_c$  гораздо ниже представленного на рис. 8 температурного диапазона ( $T_c = 63$  К для образца № 2 и

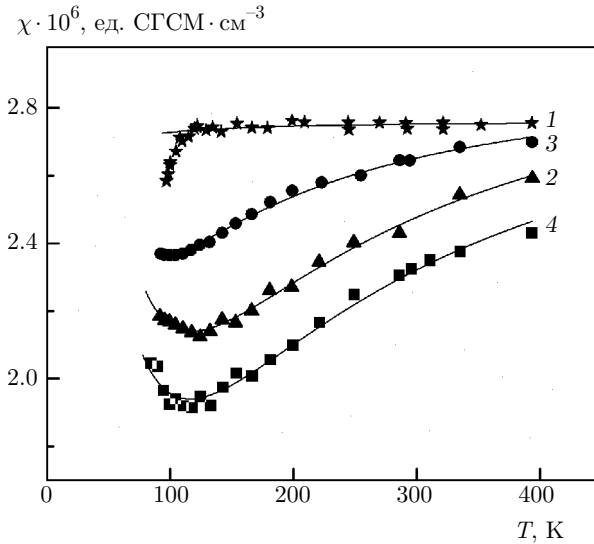


Рис. 8. Зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры для равновесных поликристаллических образцов. Точки — экспериментальные данные (по данным работы [19]), сплошные кривые — подгоночные по формуле (4). Цифры соответствуют номерам образцов

$T_c = 57$  К для образца № 4), проявляется парамагнитное поведение (кюри-типа) в виде загибов вверх кривых магнитной восприимчивости. Следует отметить, что для данных образцов такое поведение не может быть связано с наличием какой-нибудь парамагнитной примеси, поскольку каждый из них был получен из образца № 1 путем изменения (в разной степени и разным способом) содержания кислорода. А образцу № 1, как видно на рис. 8, наличие парамагнитной примеси не свойственно.

На рис. 8 кроме экспериментальных результатов приведены подгоночные кривые, рассчитанные по формуле (4) как сумма вкладов различной природы:

$$\chi = \chi_{spin} + C_{Curie}/T, \quad (4)$$

где

$$\chi_{spin}(T) = \mu_B^2 \langle N(\varepsilon) \rangle_T, \quad (5)$$

$$\langle N(\varepsilon) \rangle_T = N_0 \left\{ 1 - \left( \frac{E_g}{2T} \right)^{-1} \ln \left[ \operatorname{ch} \left( \frac{E_g}{2T} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

$N_0$  — плотность состояний в отсутствие щели. Мы используем выражение для спиновой восприимчивости  $\chi_{spin}$  образцов ВТСП, находящихся в псевдощелевом состоянии, предложенное в работе [20]. Подгоночными параметрами являлись  $E_g$  — ширина псевдощели и  $C_{Curie}$  — константа Кюри. Как видно на рис. 7, формула (4) хорошо описывает поведение магнитной восприимчивости исследуемых об-

разцов, находящихся в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. При этом если для образца № 1  $C_{Curie} = 0$ , то для недодопированного образца № 2  $C_{Curie} = 115 \cdot 10^{-6}$  К · ед. СГСМ · см<sup>-3</sup>.

Нетрудно показать, что природа парамагнитного вклада кюри-типа, наблюдаемая в данных образцах, связана не только со степенью заселенности кислородных цепочечных позиций, но и со способом их упорядочения. Действительно, кривые 2 и 4 на рис. 8 соответствуют образцам с почти одинаковым содержанием кислорода  $y \approx 6.6$ . Однако в одном из них такое значение кислородного индекса достигалось путем удаления части кислорода из орто-фазы Y–Ba-купрата, а в другом — путем насыщения кислородом тетра-фазы того же соединения. В результате величины  $C_{Curie}$  оказались различными.

Можно сделать вывод, что разные способы упорядочения вакансий приводят к различному количеству атомов меди с оборванной связью в медь-кислородных цепочках. В таком состоянии атом меди оказывается в ситуации, когда одна из двух ближайших кислородных позиций является пустой. Именно в этом случае у данного атома меди образуется нескомпенсированный спин, который может служить искомым шоттковским центром, а количество таких центров действительно будет на 2–3 порядка отличаться от количества кислородных вакансий, как это ранее было замечено в работе [7].

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, сравнение результатов измерений низкотемпературной теплоемкости в магнитных полях  $H = 0-9$  Тл и статической магнитной восприимчивости в области температур  $T > T_c$  поликристаллических образцов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, различающихся либо содержанием кислорода, либо степенью структурного разупорядочения, показали, что парамагнитными (шоттковскими) центрами, скорее всего, являются обрывы медь-кислородных цепочек Cu1–O4, создающие в местах обрыва ионы меди с нескомпенсированными спинами  $s = \pm 1/2$ . Такой механизм формирования шоттковских центров приводит к наибольшей их концентрации вблизи значений  $y \approx 6.5$  и к уменьшению концентрации при увеличении кислородного содержания (вследствие уменьшения количества обрывов цепочек). Именно это показывают как приведенные в настоящей работе, так и имеющиеся в литературе (см., например, работы [2, 3]) экспериментальные данные.



Увеличение степени структурного беспорядка в оптимально допированных образцах также естественно связать с увеличением числа ионов меди с оборванной связью в цепочечной плоскости. Мы полагаем, что отсутствие вкладов Шоттки в других купратных ВТСП, например в системе  $\text{LaSrCuO}$ , является следствием, прежде всего, отсутствия в их структуре медь-кислородных цепочек.

Получение информации о природе аномалий Шоттки в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и о способе их выделения из экспериментальных значений теплоемкости имеет существенное значение, поскольку позволяет получить в чистом виде другие электронные вклады, представляющие особый интерес.

**Благодарности.** Авторы благодарят В. М. Пудалова за интерес к работе, В. В. Валькова за полезные обсуждения, А. А. Вишнёва за приготовление образцов, М. И. Иким за помощь в работе.

**Финансирование работы.** Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема 45.22 № 0082-2018-0003 (АААА-А18-118012390045-2), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 18-03-00528, 17-29-10016).

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. E. Hussey, *Adv. Phys.* **51**, 1685 (2002).
2. K. A. Moller, D. L. Sisson, J. S. Urbach et al., *Phys. Rev. B* **55**, 3954 (1997).
3. Y. Wang, B. Revaz, A. Erb et al., *Phys. Rev. B* **63**, 094508 (2001).
4. Г. Е. Воловик, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 457 (1993).
5. Л. Г. Мамсурова, Н. Г. Трусевич, С. Ю. Гаврилкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **105**, 223 (2017).
6. Л. Г. Мамсурова, Н. Г. Трусевич, С. Ю. Гаврилкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **106**, 351 (2017).
7. J. P. Emerson, D. A. Wright, B. F. Woodfield et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1546 (1999).
8. S. C. Riggs, O. Vafek, J. B. Kemper et al., *Nature Phys.* **7**, 332 (2011).
9. К. А. Шайхутдинов, С. И. Попков, А. Н. Лавров и др., *Письма в ЖЭТФ* **92**, 369 (2010).
10. R. A. Fisher, J. Gordon, and N. E. Phillips, in *Handbook of High-Temperature Superconductivity*, ed. by J. R. Schrieffer and J. S. Brooks, Springer, New York (2007), p. 345.
11. А. А. Вишнёв, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский и др., *Хим. физ.* **15**, 102 (1996).
12. А. А. Вишнёв, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский и др., *Хим. физ.* **21**, 86 (2002).
13. А. М. Балагуров, Л. Г. Мамсурова, И. А. Бобриков и др., *ЖЭТФ* **141**, 1144 (2012).
14. E. F. Makarov, L. G. Mamsurova, Yu. V. Permyakov et al., *Physica C* **415**, 29 (2004).
15. А. А. Вишнёв, Е. Ф. Макаров, Л. Г. Мамсурова и др., *ФНТ* **30**, 373 (2004).
16. J. L. MacManus-Driscoll, J. A. Alonso, P. C. Wang et al., *Physica C* **232**, 288 (1994).
17. Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15**, 2723 (2005).
18. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, Н. Г. Трусевич и др., *Письма в ЖЭТФ* **102**, 752 (2015).
19. Л. Г. Мамсурова, Н. Г. Трусевич, К. С. Пигальский и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **80**, 558 (2016).
20. S. H. Naqib, J. R. Cooper, and J. W. Loram, *Phys. Rev. B* **79**, 104519 (2009).