

# Тонкие эффекты температурного хода теплопроводности Y-123 в “слабом” псевдощелевом состоянии

В. И. Соколенко<sup>1)</sup>, В. А. Фролов

Национальный Научный Центр “Харьковский Физико-технический институт” НАН Украины, 61108 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 19 января 2019 г.

После переработки 19 февраля 2019 г.

Принята к публикации 5 марта 2019 г.

Впервые обнаружены квазирегулярные аномалии теплопроводности ( $k$ ) дырочного высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в псевдощелевом состоянии, а также “гигантская” аномалия вблизи  $T_C$ . Определены температурные аномалии плотности ( $n^h$ ) носителей заряда  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и установлена их корреляция с  $k$ -аномалиями. Показано, что  $n^h(k)$ -аномалии псевдощелевого состояния обусловлены поэтапным спариванием носителей заряда в положительно заряженные бозоны. Установлена корреляция  $n^h(k)$ -аномалий вблизи  $T_C$  с конверсионным топологическим превращением части поверхности Ферми, с одной стороны, и структурной аномалией – с другой.

DOI: 10.1134/S0370274X19080083

**Введение.** В интервале температур  $\sim 1 \dots 300$  К теплопроводность ( $k$ ) дырочных ( $h$ ) медно-оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) определяется в основном фононами:  $k = k^{\text{ph}} + k^e$ , где  $k^{\text{ph}} \sim 0.9k$  и  $k^e$  – фононная и электронная компоненты [1–4]. Видимо, поэтому, особенности температурного поведения коэффициента  $k$  купратов Y-123 в интервале  $\sim 90 \dots 250$  К [3, 4] связывались ранее либо со структурным фазовым переходом II-рода ( $\sim 160\text{--}170$  К) [5, 6], либо с образованием несоизмеримой кристаллической структуры ( $\sim 100\text{--}110$  К) [7, 6], т.е. в обоих случаях с решеточными изменениями. Результаты ряда экспериментальных работ ставят, однако, под сомнение исключительность этой точки зрения, допуская в качестве возможной причины термических аномалий перестройку электронной структуры плоскостей  $\text{CuO}_2$  в псевдощелевом состоянии (ПЩС) [8–17]. Так, в купратах Y-123, находящихся в ПЩС, наблюдалась [18] неидентифицированная сверхструктура орбитальных магнитных моментов, направленных под углом  $45^\circ \pm 20^\circ$  к плоскостям  $\text{CuO}_2$ , интенсивность которых немонотонно изменялась с температурой. Не исключено, что такое поведение магнитной сверхрешетки могло обуславливать возникновение особенностей в теплопереносе. Прямое доказательство влияния ПЩС на теплопроводность получено в [19], где наблюдаются квазирегулярные аномалии зависимости  $k(T)$  другого дырочного ВТСП-купрата, Bi-2223. Было к тому же показано, что эти аномалии связа-

ны не с изменениями параметров кристаллической решетки (ПКР), а с поэтапным спариванием в реальном пространстве (*real-space pairing*) дырочных носителей заряда плоскостей  $\text{CuO}_2$  в положительно заряженные бозоны (локальные пары) [8, 9].

Считается, что вопрос о природе ПЩС настолько важен, что его решение является ключом для понимания микроскопического механизма сверхпроводящего спаривания. Тем не менее, несмотря на большое число работ, посвященных проблеме ПЩС (см., например, [20]), до сих пор нет консенсуса в том, какое из конкурирующих описаний соответствует действительности: то ли ПЩС обусловлено фазовыми флуктуациями сверхпроводящего параметра порядка, т.е. флуктуационными куперовскими парами (КП), то ли ПЩС – антагонист сверхпроводимости.

Учитывая, что теплопроводность ВТСП в ПЩС содержит информацию о взаимодействии квазичастиц, в настоящей работе стояла задача установления общности явления квазирегулярности аномалий теплопроводности купратных ВТСП в ПЩС. Исследовался поликристаллический  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $\sim 1.5 \times 3.6 \times 21$  мм<sup>3</sup>, плотность  $\sim 6.4$  г/см<sup>3</sup>, температура сверхпроводящего перехода  $T_C \approx 92$  К), изготовленный аналогично образцу, исследованному в [3], с которым сравниваются теплофизические результаты.

**Эксперимент и анализ результатов.** Как и в [19], мы ограничились определением значений температур и знака возможных  $k$ -аномалий. Это позволило отказаться от сравнительно сложного классического метода измерения  $k$  [21], базирующегося

<sup>1)</sup>e-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua

на регистрации разности температур  $\delta T = T_1 - T_2$  между концами идеально теплоизолированного образца, устанавливающейся вследствие подведения к одному из них контролируемого теплового потока  $Q$ :  $\delta T \propto Q/k$ . В более простом в экспериментальном отношении случае, когда термическая изоляция образца отсутствует, для произвольной  $T_j$  справедливо выражение  $\delta T_j \propto (1/k) \times Q_j \times \Xi_j$ , в котором коэффициент  $\Xi_j$  учитывает особенности теплосъема с поверхности образца при  $T = T_j$ . Если, далее, рассматривать  $T_j$  как аргумент, изменяющийся в интервале  $T \dots T_0$ , тогда

$$[\delta T(T_j)/\delta T_0] = [k_0/k(T_j)] \times [Q(T_j)/Q_0] \times [\Xi(T_j)/\Xi_0]. \quad (1)$$

Из (1) следует, что если в интервале  $T \dots T_0$  функции  $\Xi(T_j)$  и  $Q(T_j)$  монотонны, возможные аномалии разности  $\delta T_j$  следует отнести к аномалиям  $k(T)$ .

Изложенная “идеология” обнаружения предполагаемых  $k$ -аномалий экспериментально реализована следующим образом. Горизонтально ориентированный образец, к одному из концов которого подводился тепловой поток  $Q$  от электронагревателя (Н), питаемого постоянным током строго неизменной величины, рис. 1а, помещался в термическое поле столба паров  $N_2$  в сосуде Дьюара с небольшим количеством жидкого хладагента. В каждом из статических  $j$ -положений при пошаговом ( $\Delta T \sim 3 \div 5$  К) приближении к поверхности хладагента образец термализовался  $\approx 5$  мин, после чего проводились измерения  $T_j$  при  $Q = 0$  и  $\delta T_j$  после подведения  $Q$ . Точность измерений  $T_j$  с помощью термопары Cu-Const составляла  $\sim 5 \cdot 10^{-1}$  К. Значение  $\delta T_j$  измерялось с чувствительностью  $\sim 10^{-2}$  К дифференциальной термопарой, спаи которой были разнесены на  $\sim 16$  мм. Нестабильности  $T_j$  и  $\delta T_j$  в термализованных состояниях не превышали  $10^{-2}$  К. В [19] показано, что в условиях подобного эксперимента зависимости  $\Xi(T)$  и  $Q(T)$  монотонны.

Рисунок 1а демонстрирует наличие у зависимости  $[\delta T_0/\delta T(T_j)] \propto [k(T_j)/k_0]$  квазирегулярных аномалий вдали  $T_C$ , начальные температуры которых,  $T_{ан}$ , в режиме охлаждения составляют  $\sim 233.5$ ,  $\sim 205.5$ ,  $\sim 178.5$ ,  $\sim 148$  К (#1–4), а также “гигантскую” аномалию в интервале  $\sim 99 \dots 96$  К (#5). Гладкая кривая, проведенная через локальные максимумы #1–5, выявляет знак эффекта – во всех аномалиях  $k$  уменьшается, что указывает на открытие дополнительных каналов рассеяния носителей тепла. Нормировка данных рис. 1а на полученные классической методикой данные измерений  $k$  на образце, подобном нашему [3], (рис. 1б), позволила оценить ре-

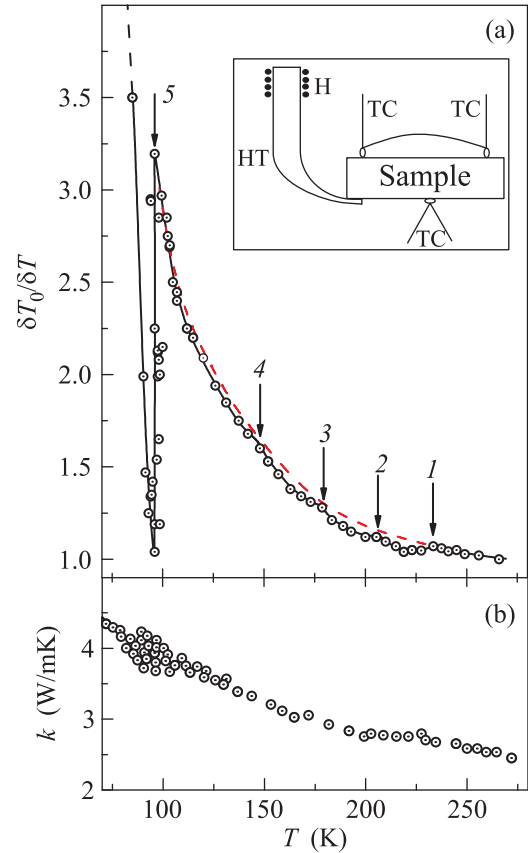


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Сплошная кривая – экспериментальная зависимость  $[\delta T_0/\delta T(T_j)] \propto [k(T_j)/k_0]$  для образца  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , штриховая кривая (красная) – та же зависимость в предположении отсутствия аномалий ( $T_0 = 266$  К); на вставке: Н – электрический нагреватель; HT – теплопровод; TC – термопары. (б) – Зависимость  $k(T)$  из [3]

альную величину эффекта:  $\sim 0.025$  Вт/м·К ( $\sim 1\%$ ) в интервале  $\sim 230 \dots 150$  К и  $\sim 0.6$  Вт/м·К ( $\sim 15\%$ ) в интервале  $\sim 99 \dots 93$  К.

Поскольку 3 из 4-х значений  $T_{ан}$  соответствуют участкам постоянства ПКР  $b$  и  $c$ , рис. 1а и рис. 2б, для выяснения физической природы термофизических аномалий имело смысл установить температурные аномалии такой характеристики электронной подсистемы, как плотность носителей заряда,  $n^h(T)$ . Для этого в настоящей работе, подобно [22–24], проанализирована температурная зависимость сопротивления  $r_{if}$  интерфейса, сформировавшегося в приповерхностном слое изучаемого ВТСП в результате контакта с нормальным металлом Me. Такой интерфейс является полупроводником [25, 26], в силу чего  $r_{if}$  имеет большую температурную чувствительность, чем омическое сопротивление массива,  $R_{bulk}$ . Не менее важно и то, что зависимость  $r_{if}(T)$

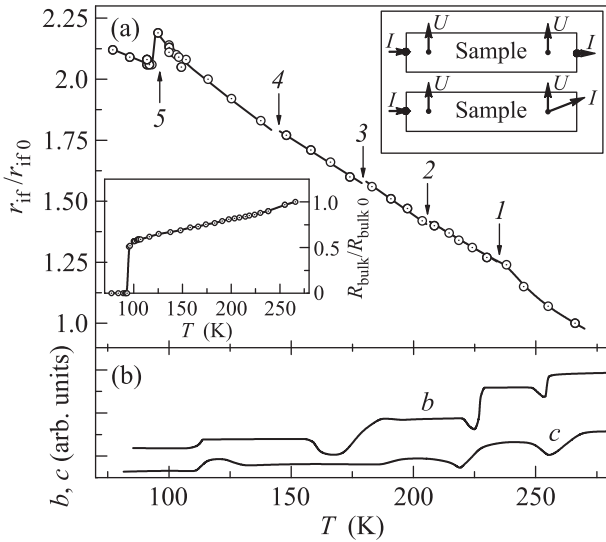


Рис. 2. (а) – Температурная зависимость нормированного сопротивления  $r_{if}(T)/r_{if0}$  интерфейса в контакте  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/In$  (стрелками показаны аномалии); верхняя вставка – расположение токовых и потенциальных подводов при 4-х и 3-х точечных схемах измерений; нижняя вставка – зависимость  $R_{bulk}/R_{bulk0}$ ;  $T_0 = 266$  К,  $R_{bulk0} \approx 35 \cdot 10^{-2}$  Ом,  $r_{if0} \approx 73 \cdot 10^{-2}$  Ом. (б) – Температурное поведение ПКР  $b$  и  $c$  [5]

имеет аномалии, коррелирующие со всеми  $n^h(T)$ -аномалиями, как по температуре, так и по знаку:  $\text{sgn}(\delta r_{if}) = \text{sgn}(\delta n^h)$  (физическая модель явления, экспериментальные подробности в [22–24]).

На рисунке 2а представлены зависимости  $R_{bulk}(T)$ , ( $T_C \approx 92$  К), и  $r_{if}(T)$ , нормированные на соответствующие значения при  $T_0 = 266$  К,  $Me = In$ . Первая зависимость (нижняя вставка) измерена по 4-х точечной схеме (верхняя часть правой вставки в рис. 2а), вторая представляет собой разность между  $R_{bulk}(T)$  и измеренной по 3-х точечной схеме (нижняя часть правой вставки в рис. 2а) суммой  $R_{\Sigma}(T) = R_{bulk}(T) + r_{if}(T)$ . Обращаем внимание на линейность зависимости  $R_{bulk}(T)$  в интервале  $\sim 250 \dots 110$  К, что является необходимым атрибутом маргинальности ферми-жидкости, иначе говоря, “слабости” ПЩС [11].

Можно видеть, рис. 2а, что кривая  $r_{if}(T)/r_{if0}$  имеет четыре аномалии вдали  $T_C$  (#1–4), температуры которых совпадают с  $T_{ан}$  зависимости  $\delta T_0/\delta T$ , рис. 1а. Имеется также аномалия #5, коррелирующая с “гигантской”  $k$ -аномалией. Из графика зависимости  $r_{if}(T)/r_{if0}$  можно, кроме того, видеть, что при всех  $T_{ан}$  выполняется соотношение  $\text{sgn}(\delta r_{if}) = \text{minus}$  (при понижении  $T$ ), что, согласно [24], соответствует  $\text{sgn}(\delta n^h) = \text{minus}$ . Иначе говоря, в процессе понижения  $T$  плотность носителей аномально уменьша-

ется по достижению каждой из  $T_{ан}$ . Наличие электронных аномалий указанного знака, с одной стороны, подтверждает нахождение образца в ПЩС, а с другой – позволяет выстроить логическую цепочку в отношении поведения носителей заряда. В ее начале – то обстоятельство, что во всех резистивных аномалиях ПЩС объем элементарной ячейки,  $V_0 = a \times b \times c$ , во всяком случае, не возрастает, рис. 2б. Определяя плотность носителей заряда соотношением  $n^h \equiv N^h/V_0$ , где  $N^h$  – число дырочных носителей с зарядом “+e” в объеме  $V_0$ , видим, что выполняющиеся в аномалиях (при понижении  $T$ ) условия  $\text{sgn}(\delta n^h) = \text{sgn}(\delta r_{if}) = \text{minus}$  и  $dV_0/dT \leq 0$  совместимы в единственном случае, а именно, при уменьшении  $N^h$ . Рассматривая возможные сценарии поведения носителей, приходим к выводу, что уменьшение  $N^h$  может быть реализовано лишь одним из следующих механизмов: 1 – локализация части носителей в результате перехода в связанные состояния; 2 – конверсия некоторого числа носителей в электроны; 3 – объединение части носителей в положительно заряженные кластеры. При этом ввиду квазидвумерности купратных ВТСП вдали  $T_C$ , речь идет о дырочных носителях плоскостей  $CuO_2$  [19].

Отсутствие на кривой  $R_{bulk}(T)$ , рис. 2а, участков, демонстрирующих тенденцию диэлектризации, и рост коэффициента Холла купратов Y-123 с понижением  $T$  (см., например, [27]), отвергающий предположение о дырочно-электронной конверсии, является основанием для исключения вариантов 1 и 2. Отсюда следует, что механизмом уменьшения  $N^h$  в  $r_{if}$ -аномалиях #1–4 является спаривание (как наиболее вероятный процесс ассоциации) части дырочных носителей плоскостей  $CuO_2$  в бозоны с зарядом “+2e”.

Перебрасывая отсюда “мостик” к теплофизическим аномалиям, рис. 1а, заключаем, что дополнительным каналом рассеяния теплоносителей, по видимому, является их взаимодействие с орбитальными магнитными моментами образовавшихся бозонов, имеющих заряд “+2e”. Любопытно отметить, что знак “–” теплофизических аномалий независимым образом подтверждает знак заряда бозонов, определенный в результате анализа электронных аномалий. В самом деле, хорошо известно, что  $k$  купратных ВТСП резко возрастает ниже  $T_C$  [1–4]. Следовательно, если бы в ПЩС появлялись нескоррелированные флуктуационные КП, то знак  $k$ -аномалий был бы “+”, что противоречит теплофизическим данным, рис. 1а. В этой связи отметим результат теоретической работы [28], где показано, что образование в ПЩС так называемых биполяронов (заряд “+2e”),

должно приводить в значительному снижению электронной компоненты теплопроводности.

Возвращаясь к аномалиям  $r_{if}(T)$  и  $k(T)$  вблизи  $T_C$  (#5) и пользуясь аргументацией [19] в отношении подобных аномалий в Bi-2223, заключаем, что “резистивная” аномалия обусловлена уменьшением диэлектризации интерфейса в контакте  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/In$  вследствие конверсии части дырочных носителей  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в электроны, что является разновидностью топологического перехода Лифшица [29]. В отличие от более высокотемпературных  $r_{if}(T)$ -аномалий, в этом случае имеет место корреляция со структурной аномалией [7]. В ходе последней значения ПКР проходят через минимумы с отклонениями параметров  $a$  и  $c \sim 0.2\%$ ,  $b \sim 0.1\%$  [7]. Это позволяет заключить, что “гигантская”  $k$ -аномалия определенно обусловлена структурной аномалией.

И, наконец, о поэтапности температурной эволюции псевдощели ( $\Delta_{PG}$ )  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , что следует из наших термических и резистивных данных. Подобное поведение  $\Delta_{PG}$  в ВТСП-купратах наблюдалось, кроме [19], и в других работах (например, [18, 30, 31]). Наиболее впечатляющий, с нашей точки зрения, результат получен в [18], где методом дифракции поляризованных нейтронов была впервые обнаружена упорядоченная сверхструктура орбитальных магнитных моментов, возникавшая в  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при  $T_{mag} \sim 2T_C$ , и вплоть до  $T_C$  (где исчезала) демонстрировавшая поэтапность своей температурной эволюции. Существенной деталью, как подчеркивается в [18], являлась слабая интенсивность сверхструктурных магнитных рефлексов, указывающая на то, что в изучавшихся процессах принимала участие небольшая часть электронной подсистемы. В свете наших результатов: “тонкость”  $k(n^h)$  аномалий; знак “-”  $k$ - и  $n^h$ -аномалий; совпадение температуры открытия “слабой” ПЩ в нашем образце ( $T \approx 235$  К) с  $T_{mag}$  одного из образцов [18] – практически нет сомнений в том, что сверхструктура [18] обусловлена спаренными носителями плоскостей  $CuO_2$ . Учитывая ее исчезновение при  $T = T_C$ , что есть прямое указание на конкуренцию со сверхпроводящим упорядочением, приведенные аргументы позволяют сделать выбор между альтернативными точками зрения на природу ПЩ – образованием при  $T \sim (2 \div 3)T_C$  нескоррелированных флуктуационных КП и возникновением сверхструктурной магнитной фазы вследствие спаривания дырочных носителей заряда плоскостей  $CuO_2$  в положительно заряженные бозоны. Проведенный анализ свидетельствует в пользу справедливости второй концепции.

## Выводы.

1. В интервале  $\sim 250 \dots 130$  К впервые обнаружены имеющие отрицательный знак квазирегулярные ( $\sim 1\%$ ) аномалии теплопроводности купрата  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , свидетельствующие о температурной дифференциации канала рассеяния теплоносителей. Наиболее высокотемпературная из этих аномалий коррелирует с открытием “слабой” ПЩ на ПФ в результате спаривания в реальном пространстве части дырочных носителей заряда плоскостей  $CuO_2$  в положительно заряженные бозоны. Тем самым исключается гипотеза об обусловленности ПЩС флуктуационными КП. Остальные  $k$ -аномалии в указанном температурном интервале имеют ту же природу. Можно предположить, что протекающая в несколько этапов температурная эволюция ПЩС купрата  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  связана с трансформацией отдельных участков ПФ без изменения знака соответствующих носителей.

2. Обнаружена “гигантская” ( $\sim 15\%$ )  $k$ -аномалия  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  вблизи  $T_C$  и продемонстрирована ее корреляция с конверсионным топологическим превращением части ПФ, взаимосвязанным со структурной аномалией.

Выражаем благодарность проф. А. Л. Соловьеву за плодотворные дискуссии.

- 
1. G. Sparn, W. Schiebeling, M. Lang, R. Held, U. Gottwik, F. Steglich, and H. Rietschel, *Physica C* **153–155**, 1010 (1988).
  2. A. Bernasconi, E. Felder, F. Hulliger, H. R. Ott, Z. Fisk, F. Greuter, and C. Schueller, *Physica C* **153–155**, 1034 (1988).
  3. В. А. Мерисов, Г. Я. Хаджай, А. Р. Воронov, D. A. Gavrenko, and A. V. Sologubenko, *ФНТ* **16**(5), 647 (1990).
  4. А. В. Бондаренко, О. А. Гавренко, Б. А. Мерисов, М. А. Оболенский, А. В. Сологубенко, Г. Я. Хаджай, *ФНТ* **17**(3), 318 (1991).
  5. Y. Wang, H. Shen, J. Zhu, Z. Xu, M. Gu, Z. Niu, and Z. Zang, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **26**, L665 (1987).
  6. О. В. Александров, О. М. Иваненко, В. Р. Карасик, К. В. Киселева, К. В. Мицен, О. Е. Омеляновский, *ФТТ* **30**(7), 2052 (1988).
  7. А. И. Головашкин, О. М. Иваненко, Г. И. Лейтус, К. В. Мицен, О. Г. Карпинский, В. Ф. Шамрай, *Письма в ЖЭТФ* **46**(8), 325 (1987).
  8. P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
  9. P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790 (1987).
  10. C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997).
  11. C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3538 (1999).

12. T. Timusk and B. Statt, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).
13. М. В. Садовский, УФН **171**, 539 (2001).
14. P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **63**, 2145 (2002).
15. M. E. Simon and C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **89**, 247003 (2002).
16. J. K. Srivastava, arXiv: cond-mat. 0503711 v4 (2005).
17. C. M. Varma, Phys. Rev. B **73**, 155113 (2006).
18. B. Fauqué, Y. Sildis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, Phys. Rev. Lett. **96**, 197001 (2006).
19. В. А. Фролов, В. И. Соколенко, Письма в ЖЭТФ **107**(7), 440 (2018).
20. P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
21. М. М. Попов, *Термометрия и калориметрия*, Изд. Московского ун-та (1954).
22. В. И. Соколенко, В. А. Фролов, Письма в ЖЭТФ **105**(10), 621 (2017).
23. В. И. Соколенко, В. А. Фролов, ФНТ **39**(2), 134 (2013).
24. В. А. Фролов, ВАНТ, сер. “Вакуум, Чистые материалы, Сверхпроводники” **1**, 176 (2016).
25. О. П. Леденев, В. А. Фролов, ВАНТ, сер. “Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)” **7**(7), 15 (1989).
26. Y. C. Hui, P. M. Hui, T. C. Lemberger, and J. C. Garland, J. Appl. Phys. **65**, 3968 (1989).
27. А. Л. Соловьев, ФНТ **24**, 215 (1998).
28. A. S. Alexandrov and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett. **71**, 1075 (1993).
29. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **11**, 1130 (1960).
30. K. K. Gomes, A. N. Pasupathy, A. Pushp, S. Ono, Y. Ando, and A. Yazdani, Nature **447**, 569 (2007).
31. T. Kondo, A. D. Palczewski, Y. Hamaya, T. Takeuchi, J. S. Wen, G. Gu, and A. Kaminski, Phys. Rev. Lett. **111**, 157003 (2013).