

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**



*имени  
П.Н. Лебедева*

**Ф И А Н**

ПРЕПРИНТ

Н.В. АНШУКОВА, А.И. ГОЛОВАШКИН,  
Л.И. ИВАНОВА, И.Б. КРЫНЕЦКИЙ,  
А.П. РУСАКОВ

**22**

**АНОМАЛИИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ  
ВТСП ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ:  
СИСТЕМА  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$**

МОСКВА 2005

## Аннотация

к работе Н.В.Аншуковой, А.И.Головашкина,  
Л.И.Ивановой, И.Б.Крынецкого, А.П.Русакова

### **«Аномалии теплового расширения ВТСП при низких температурах: система $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ »**

Предложена физическая модель, объясняющая аномальное (отрицательное) тепловое расширение в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) при низких температурах и аномально сильное влияние магнитного поля на коэффициент теплового расширения в этой области температур. Модель основана на стабилизирующей роли волны зарядовой плотности (ВЗП) в кислородной подрешётке в дополнение к антиферромагнитному и спин-пайерлскому упорядочению в подрешётке ионов меди в ВТСП системах. Рассмотрено влияние температуры, магнитного поля и легирования на характер взаимодействия такой ВЗП с ионной решёткой ВТСП системы. Выполнены измерения теплового расширения при низких температурах в монокристаллах системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с разным уровнем легирования. Изучено влияние магнитного поля на тепловое расширение  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ . Результаты эксперимента подтверждают выводы модели.

## 1. Введение.

Несмотря на многочисленные исследования электронных, фононных и других свойств оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), остается еще много нерешенных проблем, касающихся механизма сверхпроводимости, природы основного состояния в этом классе необычных соединений. Сейчас многие исследователи признают, что эти системы в исходном состоянии без легирования являются диэлектриками с переносом заряда [1]. Энергетическая щель в электронном спектре возникает в них из-за энергии переноса заряда (так называемая «charge transfer gap  $E_{ct}$ »). Это состояние сохраняется и в некотором интервале составов при легировании (doped charge transfer insulators).

По-видимому, ВТСП системы – это неустойчивые кристаллохимические системы. Эта неустойчивость проявляется, в частности, в их температурных зависимостях низкоэнергетической фононной моды в направлении [110] [2], аномального коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  при низких температурах [3], скоростей ультразвука [4], упругих модулей [5], структурных параметров [6] и других характеристик. На неустойчивость таких систем указывает также неожиданно сильное влияние умеренных магнитных полей на эти аномалии [4,5,7].

Возникновение энергетической щели  $E_{ct}$  может проявляться в структурных особенностях диэлектрической фазы ВТСП систем и аномальности ряда их свойств. Для выяснения этого вопроса необходимо рассмотреть природу основного состояния ВТСП систем с учетом последних экспериментальных и теоретических результатов.

Ниже мы рассматриваем модель ВТСП систем, приводящую к возникновению в них аномального теплового расширения при низких температурах, к аномально сильному влиянию магнитного поля на тепловое расширение, а также обсуждаем влияние легирования на эти свойства. Для проверки выводов модели проведены экспериментальные исследования теплового расширения монокристаллов  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_6$  в широком интервале составов при низких температурах, изучено влияние магнитных полей до 4Т на температурные зависимости коэффициента теплового расширения, а также роль различных условий, в которых осуществляется эксперимент.

## 2. Модель.

1. Выполненные в последнее время нейтронографические исследования на высококачественных монокристаллах системы  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  подтвердили, что в образцах без легирования (т.е. при  $x=0$ ) магнитный момент ионов меди равен половине магнетона Бора:  $\mu_{Cu}=0.5\mu_B$  [8]. Эта величина меньше, чем теоретическое значение  $\mu_{Cu,теор}=g\langle S_j^Z \rangle \approx 0.67\mu_B$  (при типичном для  $Cu^{+2}$  значении фактора Ланде  $g \approx 2.2$ ). Здесь  $\langle S_j^Z \rangle$ -ожидаемое среднее значение

спина иона меди, находящегося на  $j$ -том месте, в двумерной модели антиферромагнетика Гейзенберга при спине  $S = 1/2$ . Из-за учёта нулевых колебаний величина  $\langle S_j^Z \rangle$  уменьшается от  $1/2$  до 0.3034 [9]. Результаты теории и эксперимента можно согласовать, если считать, что заряд (валентность) ионов меди в диэлектрике не  $\text{Cu}^{+2}$ , а  $\text{Cu}^{+1.75}$ . То есть из-за гибридизации с 2р-состояниями ионов кислорода (ковалентность связи Cu-O) на ионе меди в 3d-оболочке локализована не одна дырка, как в  $\text{Cu}^{+2}$ , а 0.75 дырки, как в  $\text{Cu}^{+1.75}$ . Тогда магнитный момент ионов меди по теории должен быть равен  $\mu_{\text{Cu}} = 0.75 \cdot \mu_{\text{Cu, теор}} \approx 0.75 \cdot 0.67 \mu_B \approx 0.5 \mu_B$ , что согласуется с экспериментом. На ковалентность связи Cu-O в плоскости  $\text{CuO}_2$  также указывают экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу [10]. Таким образом, результаты данных экспериментов приводят нас к заключению, что заряд ионов меди в плоскости  $\text{CuO}_2$  диэлектрической фазы ВТСП системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  равен  $\text{Cu}^{+1.75}$ .

Анализ электронной структуры ВТСП систем методом квантового Монте-Карло в приближении динамического кластера [11], когда в кластере размером  $(2a \cdot 2a)$  ( $a$  - расстояние между ближайшими ионами меди) точно учитывается корреляционное взаимодействие, а взаимодействие периодически расположенных таких кластеров учитывается в приближении среднего поля, показал, что в плоскости  $\text{CuO}_2$  связь ионов меди и кислорода Cu-O в значительной доле является ковалентной. Это проявляется в обратном переносе части заряда, равной 0.27 заряда электрона, с ближайших ионов кислорода  $\text{O}^{-2}$  на ион меди  $\text{Cu}^{+2}$ . В результате в соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  заряд на ионе меди (валентность) вместо  $\text{Cu}^{+2}$  становится  $\text{Cu}^{+1.73}$ .

Таким образом, как детальные нейтронографические эксперименты на качественных монокристаллах [8], так и расчеты методом [11], являющимся дальнейшим развитием современной динамической теории среднего поля [12], приводят к одному и тому же выводу о существовании заметной доли ковалентности в связи Cu-O в плоскости  $\text{CuO}_2$  ВТСП систем. Причем, и в эксперименте и в теории получены близкие величины заряда иона меди, равные +1.75 и +1.73, соответственно. Это происходит за счёт перетекания 0.25 или 0.27 заряда электрона к иону меди от ближайших ионов кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$  диэлектрической фазы ВТСП систем.

Важным выводом из этих результатов является вывод о том, что ионы кислорода в элементарной ячейке ВТСП систем имеют разную валентность (заряд):  $\text{O}^{-2}$  и  $\text{O}^{-\alpha}$ , где  $\alpha < 2$ . В принципе, такая неоднородная электронная система в подрешетке кислорода диэлектрика должна упорядочиваться при достаточно низких температурах (если концентрация дефектов не превышает определенного минимума) из-за уменьшения при этом энергии системы.

2. В диэлектрической фазе ВТСП систем, как известно [1], наблюдается энергетическая щель  $E_{\text{ct}}$  из-за энергии переноса заряда ( $\text{Cu}3d - \text{O}2p$ ), причём

$E_{ct}$  меньше  $U$  - величины хаббардовского межэлектронного ( $Cu3d - Cu3d$ ) отталкивания. Теоретические исследования показали (см., например, обзор [13]), что в двухмерной квадратной решётке  $CuO_2$  с учётом хаббардовского отталкивания  $U$  и магнитного взаимодействия спинов электронов  $3d_{x^2-y^2}$  состояний ионов  $Cu^{+2}$  происходит образование синглетных валентных связей  $Cu-Cu$ , которые упорядочиваются при понижении температуры. Такое упорядочение синглетных валентных связей в диэлектрике называют спин-пайерлсовским или упорядочением зарядов на связях [13, 14]. Пример такого упорядочения валентных связей  $Cu-Cu$  показан на рис.1, где дополнительно показаны ионы кислорода в плоскости  $CuO_2$ . Валентные связи на рис.1 обозначены пунктиром, и их упорядочение приводит к удвоению периода решётки типа  $(2a \cdot a)$ .

3. Упорядочение синглетных валентных связей  $Cu-Cu$  с удвоением периода решётки типа  $(2a \cdot a)$  приводит к тому, что из четырёх ионов кислорода, окружающих каждый ион меди, только один ион кислорода находится на валентной связи  $Cu-Cu$  и поэтому является выделенным (на рис.1 обозначен заштрихованным кружком). В результате, происходит более сильная гибридизация  $2p$  состояний этого выделенного иона кислорода с  $3d_{x^2-y^2}$  состояниями двух ионов меди, образующих данную валентную связь, по сравнению с тремя другими ионами кислорода вокруг иона меди. Сильная гибридизация кислородных состояний на валентной связи приводит к переносу части электронного заряда с выделенного иона  $O^{-2}$  на ионы  $Cu^{+2}$ , образующие валентную связь. То есть связь  $Cu-O-Cu$  на валентной связи  $Cu-Cu$  становится ковалентной. Как отмечалось выше [8, 11], в диэлектрической фазе валентность ионов меди не  $Cu^{+2}$ , а  $Cu^{+1.75}$ . Такое уменьшение заряда иона меди до  $+1.75$  происходит за счёт переноса  $0.25$  электрона с ближайшего выделенного иона кислорода на валентной связи. Следовательно, выделенный ион кислорода на рис.1 отдаёт  $0.25$  электрона иону меди слева от него и  $0.25$  электрона иону меди справа от него. В результате, ион кислорода на валентной связи имеет заряд  $O^{-1.5}$ . Таким образом, упорядочение валентных связей  $Cu^{+1.75}-Cu^{+1.75}$  приводит к упорядочению ковалентных связей  $Cu^{+1.75}-O^{-1.5}-Cu^{+1.75}$ , как показано на рис 1, где  $\alpha = -1.5$ . Ковалентные связи, т.е. ионы кислорода  $O^{-1.5}$ , упорядочиваются и вместе с ионами  $O^{-2}$  образуют волну зарядовой плотности (ВЗП) [15] в подрешетке кислорода. Сверхструктурное зарядовое упорядочение в направлении  $[100]$  является дополнительным к антиферромагнитному упорядочению ионов меди в направлении  $[110]$ . Удвоение периодов решётки приводит к появлению нового вектора обратной решётки  $G_2 = G/2 = (\pi/a)[100]$ , где  $G = (2\pi/a)[100]$  - вектор обратной решётки без удвоения периода, т.е. для прямой решётки с периодом  $(a \cdot a)$ .

4. В соседних плоскостях  $CuO_2$  ковалентные связи упорядочиваются в перпендикулярном направлении. Таким образом, период решетки ВТСП системы удваивается по всем трем направлениям  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

5. Из теоретических расчетов [11] и из экспериментов [16-18] следует, что у потолка валентной зоны в диапазоне примерно 0.4-0.5эВ находятся, в основном, состояния  $2p$ -ионов кислорода плоскости  $\text{CuO}_2$ . Ионы  $\text{O}^{-1.5}$  слабее связаны с решеткой по сравнению с ионами  $\text{O}^{-2}$ , поэтому именно состояния  $2p$  ионов  $\text{O}^{-1.5}$  находятся у потолка валентной зоны в диапазоне 0.4-0.5эВ.

В такой ячейке с удвоенным периодом по трём направлениям имеется 4 иона  $\text{O}^{-1.5}$ . Следовательно, на ячейку приходится  $4 \cdot 1.5 = 6$  кислородных электронов, которые заполняют три зоны Бриллюэна (рассматривается случай отсутствия легирования). Отметим, что границы третьей зоны Бриллюэна для прямой ячейки с удвоенными периодами параллельны направлениям  $[100]$  и  $[010]$  в обратной решетке кристалла [15].

Теоретические оценки показывают [1, 11], что у ВТСП систем потолок валентной зоны находится в окрестности точек  $(\pi/a)(\pm 1/2, \pm 1/2)$  исходной зоны Бриллюэна для исходной прямой решётки без удвоения периодов (т.е. для ячейки размером  $(a \cdot a)$ ) Этот теоретический вывод согласуется с экспериментальными результатами, полученными методом ARPES [1]. При дырочном легировании вначале заполняются состояния в окрестности точек  $(\pi/a)(\pm 1/2, \pm 1/2)$ .

6. При слабом легировании, как показывают результаты ARPES [1], в ВТСП системах возникают и сосуществуют две фазы: фаза с большой запрещенной энергетической щелью и фаза с малой энергетической щелью в окрестности точек  $(\pi/a)(1,0)$  и  $(\pi/a)(0,1)$  исходной зоны Бриллюэна. Одна из этих фаз (с большой щелью) соответствует нелегированной фазе, а вторая (с малой щелью) – это новая фаза, возникающая при легировании. При этом относительная доля новой фазы увеличивается с ростом уровня легирования. Эту ситуацию описывает страйповая модель неоднородного распределения дырок в кристалле. При легировании вместо равномерного распределения дырочных носителей по образцу происходит фазовое расслоение на области без дырочных носителей и области с сильным легированием. Например, для случая  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с  $0.055 < x < 0.125$  для области кристалла с сильным легированием граница Ферми пересекает границы исходной зоны Бриллюэна вблизи точек  $(\pi/a)(\pm 1/4, \pm 1)$  и  $(\pi/a)(\pm 1, \pm 1/4)$ . В результате, для параллельных участков границы Ферми возникает новый вектор обратной решётки, равный  $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}_2/2 = \mathbf{G}/4$ , который является вектором нестинга. Как известно, нестинг приводит к пайерлсовской неустойчивости с образованием диэлектрической щели  $\Delta^*$  и дополнительным удвоением периода решётки, т.е. в области с сильным легированием происходит учетверение периода исходной решётки. Такие области с учетверенным периодом решетки принято называть «страйпами» [6]. Эти области, – пересекающиеся полосы в двух направлениях  $[100]$  и  $[010]$ , – расположены в виде шахматной доски. Расстояния между такими полосами («страйпами») тем меньше, чем выше уровень легирования.

Такая картина в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  соответствует концентрации стронция  $x \geq 0.05$ . При меньших концентрациях стронция становятся существенными некоторые детали [6], такие как соотношение фазовых областей для рассеяния носителей заряда от границ второй и третьей зон Бриллюэна в окрестности точек  $(\pi/a)(\pm 1/2, \pm 1/2)$ . В результате, направления «страйпов» при малых концентрациях стронция ( $x < 0.05$ ) изменяются на [110].

Если обозначить через  $L$  период зарядового упорядочения в плоскости  $\text{CuO}_2$  (т.е. расстояние между центрами «страйпов»), то легко показать, что величина  $L$  связана с уровнем легирования соотношением  $L = a/2x$ , где  $x$  меняется от  $x=0$ , до некоторого  $x=x_0=0.125$ . Поскольку зарядовое упорядочение происходит в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , где спины ионов меди упорядочены антиферромагнитно, то «страйпы» играют роль границ антиферромагнитных доменов с разной фазой антиферромагнитного упорядочения. Отсюда следует, что периоду зарядовой модуляции  $L$  будет соответствовать период антиферромагнитной сверхструктурной модуляции, равный  $2L$ .

При  $x=x_0=0.125$  величина  $L$  становится равной  $L=L_0=4a$ , т.е. четырем периодам исходной решетки. Таким образом, на всей плоскости  $\text{CuO}_2$  при таком уровне легирования должно наблюдаться сверхструктурное зарядовое упорядочение. Такая картина соответствует эксперименту [6].

7. Рассмотрим случай нелегированной ВТСП системы ( $x=0$ ). Наличие ВЗП в плоскости  $\text{CuO}_2$  означает чередование областей с повышенной и пониженной плотностью зарядов в подрешетке кислорода. Это явление аналогично появлению зарядов на связях в тетраэдрических полупроводниках [19]. Эти соединения имеют довольно «рыхлую» структуру с координационным числом 4. Такие рыхлые структуры нестабильны в приближении равномерного распределения электронной плотности [19-21]. Нестабильность проявляется в том, что для этих соединений частота поперечных акустических колебаний  $\omega_{\text{TA}}$  (наиболее низкочастотная мода) на границе зоны Бриллюэна  $\omega_{\text{TA}} = \omega_{\text{TA}}^*$  стремится к нулю. Однако учёт в вычислениях влияния ковалентных зарядов на связях обеспечивают стабильность таких решеток. Эти заряды играют роль как бы дополнительных атомов, увеличивающих координационное число. В результате величина  $\omega_{\text{TA}}^*$  становится положительной, а решетка стабильной. В этом случае в величине  $\omega_{\text{TA}}^*$  имеются два вклада: ионный  $\omega_{\text{TA}}^i$  и электронный  $\omega_{\text{TA}}^e$  (т.е. вклад от зарядов на связях). Схематично  $\omega_{\text{TA}}^*$  можно записать как сумму этих двух вкладов, т.е.  $\omega_{\text{TA}}^* = \omega_{\text{TA}}^i + \omega_{\text{TA}}^e$ . При низких температурах  $kT \sim \hbar \omega_{\text{TA}}^*$  величина  $\omega_{\text{TA}}^*$  на границе зоны Бриллюэна обусловлена в основном вкладом  $\omega_{\text{TA}}^e$ .

Похожая картина наблюдается и в ВТСП системах, где роль зарядов на связях играют ВЗП. Устойчивость структур типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (структура, в которой

кристаллизуется ВТСП система  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) обусловлена именно взаимодействием ВЗП с ионной решеткой.

8. Ситуация, рассмотренная в предыдущем разделе, должна сопровождаться целым рядом аномальных свойств соединений, в которых она осуществляется. В частности, должны наблюдаться аномальное поведение скоростей ультразвука, тепловых характеристик, фононных свойств. Например, тепловое расширение в области температур  $kT \sim \hbar\omega_{TA}^*$  должно быть аномальным (отрицательным) при нагревании с низких температур. Действительно, ВЗП в системе возникает из-за нестинга. Известно [20, 21], что при наличии конгруэнтных участков поверхности Ферми с энергией  $E(\mathbf{k})$  и нестинга для волновых векторов  $\mathbf{Q}$ , когда  $E(\mathbf{k})=E(\mathbf{k}+\mathbf{Q})$  низкочастотная электронная восприимчивость  $\chi(\mathbf{Q})$

$$\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\Omega} \cdot \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})} \quad (1)$$

расходится. Здесь  $f$  - функция распределения,  $\Omega$  - объём элементарной ячейки.

Расходимость электронной восприимчивости приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости электронной подсистемы  $\varepsilon(\mathbf{Q})$  [20, 21] для соответствующих волновых векторов:

$$\varepsilon(\mathbf{Q}) = 1 + \frac{(4\pi e^2/Q^2) \cdot \chi(\mathbf{Q})}{1 - (4\pi e^2/Q^2) \cdot L(\mathbf{Q}) \cdot \chi(\mathbf{Q})} + \Delta\varepsilon. \quad (2)$$

Здесь  $e$  - заряд электрона,  $\Delta\varepsilon$  - неособый вклад в диэлектрическую проницаемость,  $L(\mathbf{Q})$  - поправка на локальное поле в кристалле ( $0 < L(\mathbf{Q}) < 1$ ).

Таким образом, при нагревании в области низких температур, когда начинают возбуждаться низкочастотные фононы с волновым вектором  $\mathbf{Q}$  и высокой плотностью состояний вблизи границы зоны Бриллюэна, будет наблюдаться сжатие решетки.

В тетраэдрических полупроводниках заряды на связях, т.е. ВЗП, соответствуют нестингу между плоскостями типа  $\{110\}$  (вектор нестинга  $\mathbf{G}=(2\pi/a)[220]$ , а также во втором порядке теории возмущений вектор  $(2\pi/a)[111]$ ). Поэтому в них диэлектрическая проницаемость для волновых векторов  $\mathbf{Q}$  и низких частот, соответствующих  $\omega_{TA}^*$  на границе зоны Бриллюэна, отрицательна. Это и приводит к сжатию их решеток и аномальному (отрицательному) тепловому расширению в соответствующей области температур [22]. Аналогичная картина должна наблюдаться и в ВТСП системах.

При дальнейшем нагреве, т.е. при  $kT \gg \hbar\omega_{TA}^*$ , возбуждаются высокочастотные ветви фононного спектра  $\omega(\mathbf{k})$ , определяемые в основном вкладом частот  $\omega^i(\mathbf{k})$ , для которых  $\varepsilon(\omega, \mathbf{Q}) > 0$ . Это приводит к эффективному увеличению расстояний между ионами из-за их тепловых колебаний, и тепловое расширение становится нормальным ( $\alpha > 0$ ), т. е. определяется

обычным ангармонизмом [22]. Роль ВЗП в этой области температур в тепловом расширении становится пренебрежимо малой.

9. Вышесказанное можно проиллюстрировать следующей упрощенной схемой. Рассмотрим ионную решетку, в которой между ионами расположены электронные заряды на связях, имитирующие возможные сложные ВЗП. Решетка при этом электронейтральна и дипольный момент в статике отсутствует. При частотах  $\omega \sim \omega_{TA}^*$  при смещении зарядов на связях из положений равновесия возникают дипольные моменты. Это приводит к смещению положительных ионов к зарядам на связях и, следовательно, друг к другу. Время релаксации для ионов больше чем для электронов, поэтому возникающая поляризация решетки релаксирует медленнее. Соседние электронные заряды на связях начинают притягиваться к возникшей области с избыточным положительным зарядом. А это соответствует общему сжатию решетки, т.е.  $\alpha < 0$  (и отрицательности диэлектрической проницаемости  $\epsilon < 0$ ).

Ситуация напоминает куперовское притяжение двух электронов в сверхпроводниках из-за поляризации решетки (возникновения области избыточного положительного заряда), создаваемой этими электронами. Кстати, эта ситуация тоже соответствует случаю  $\epsilon < 0$  для соответствующей области частот и волновых векторов.

Итак, в нелегированных или слабо легированных ВТСП системах с заметной долей ковалентности связей Cu-O в плоскости  $\text{CuO}_2$  в дополнение к антиферромагнитному и спин-пайерлскому упорядочению в подрешётке ионов меди имеется ВЗП в подрешётке ионов кислорода, стабилизирующая решетку. Наличие такой ВЗП должно проявляться в аномальном (отрицательном) тепловом расширении при низких температурах.

10. Важным является вопрос о роли магнитного поля. Как известно [20], ВЗП возникает из-за электрон-дырочного спаривания. Магнитное поле рвет эти синглетные пары, т.е. уменьшает их плотность  $n$ . Уменьшение плотности синглетных пар соответствует уменьшению амплитуды ВЗП  $A_{\text{ВЗП}}$ . В эксперименте это должно проявляться в аномально сильном влиянии магнитного поля на тепловое расширение в области низких температур  $kT \sim \hbar \omega_{TA}^*$ . Величина  $\omega_{TA}^*$  пропорциональна амплитуде ВЗП, которая в свою очередь пропорциональна плотности электрон-дырочных пар, т.е.  $\omega_{TA}^* \sim A_{\text{ВЗП}} \sim n$ . Поэтому с ростом магнитного поля величина  $\omega_{TA}^*$  должна уменьшаться, что должно приводить к уменьшению температуры, при которой наблюдается аномалия теплового расширения.

11. Легирование, т.е. увеличение концентрации свободных носителей, также должно приводить к уменьшению амплитуды ВЗП  $A_{\text{ВЗП}}$  из-за увеличения кулоновского экранирования. Даже при наличии страйповой структуры легирование приводит к увеличению диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и уменьшению вклада ВЗП. При сильном легировании

страйповая структура постепенно размывается и электронная структура ВТСП соединения приобретает свойства обычной Ферми-жидкости. Это приводит вначале к полному подавлению аномалии теплового расширения и, в конце концов, к потере устойчивости решетки кристалла.

### 3. Эксперимент: методики, образцы.

1. Изложенная модель качественно объясняет наблюдавшиеся ранее аномалии теплового расширения в ряде ВТСП систем [7, 23-30]. В настоящей работе исследовалась ВТСП система  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ . Эта система выбрана нами для изучения теплового расширения при низких температурах, поскольку ранее она практически не исследовалась в этом отношении. Важную роль при выборе системы для исследования играло наличие качественных монокристаллов различного состава.

2. Изменение длины образца  $\Delta L/L$  измерялось дилатометрическим методом с помощью тензодатчиков с чувствительностью  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  [31]. Магнитное поле было параллельно направлению, в котором измерялась деформация образца. Калибровка установки проводилась с помощью измерений теплового расширения монокристаллов меди и редкоземельных оксидов с хорошо изученной зависимостью  $\alpha(T)$ .

3. Исследовались образцы ВТСП системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с разным уровнем легирования. Отметим, что образцы без лантана ( $x=0$ ), которые имели состав с избытком кислорода  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ , соответствуют случаю сильного легирования («передопированные») по отношению к концентрации дырок  $p$ , особенно при  $\delta > 0$ . Замена части стронция лантаном приводит к уменьшению концентрации дырок в образце. При этом растет температура перехода образца в сверхпроводящее состояние  $T_c$ . Оптимальное легирование с максимальной  $T_c = 27-32\text{K}$  (в зависимости от  $\delta$  и концентрации дефектов) в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  достигается при  $x=0.4$  [32,33]. При увеличении концентрации лантана ( $x > 0.4$ ) величина  $T_c$  уменьшается и при  $x \geq 0.8$  возникает диэлектрическая фаза.

4. Образцы ВТСП системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  были приготовлены различными методами:

- методом безтигельной зонной плавки с радиационным нагревом [34];
- методом выращивания в газовой камере внутри раствора-расплава [35];
- методом выращивания из стехиометрического расплава [16, 36].

5. Рентгеновские исследования показали высокое качество приготовленных образцов. Параметры их приведены ниже. Отметим, что кристаллы, не содержащие лантана ( $x=0$ ), были двух типов: с  $\delta=0.18-0.19$  (образцы типа Vi-A) и с  $\delta=0.10$  (образцы типа Vi-B). Т.е. монокристаллы типа Vi-A легированы сильнее и имеют более низкие  $T_c$  по сравнению образцами типа Vi-B. О структурном совершенстве образцов говорит такой факт: в

образцах типа Vi-A полуширина кривой качания рефлекса (0 0 16) основной решетки составляла 0.1-0.2°.

Для образцов, легированных лантаном, параметр решетки вдоль оси «с» определялся по рефлексу (0 0 16). Поскольку изменение величины параметра решетки «с» практически линейно зависит от концентрации лантана [37], то из полученных данных можно было определить среднее содержание лантана в каждой серии образцов. Наиболее совершенными как с точки зрения морфологии, так и с точки зрения структуры являлись кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.38$  [16,36] ( $T_c=27\text{K}$ , оптимальное легирование). Данные рентгеновских измерений хорошо согласуются с данными, полученными методами EPMA и EDX.

Во всех образцах наблюдалась сверхрешеточная модуляция, коррелирующая с величиной критической температуры. В кристаллах с  $x=0.65$  ( $T_c=10\text{K}$ ) обнаружен один тип модулированной сверхрешетки. В кристаллах с  $x=0.72$  ( $T_c=8\text{K}$ ) обнаружено два типа модулированной сверхрешетки. Если для монокристаллов первого типа модулированная сверхрешетка ромбическая, близкая по параметрам к модуляции в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , то для вторых обе сверхрешетки моноклинные. По данным проведенных рентгеновских исследований параметры модулированной сверхрешетки кристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  тесно связаны с концентрацией избыточного висмута в позициях стронция и с температурой сверхпроводящего перехода. По-видимому, эти результаты (наличие двух типов модуляции) свидетельствуют о двух различных механизмах замещения атомами лантана позиций в структуре  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

6. Критические температуры образцов определялись из измерений дифференциальной магнитной восприимчивости. Они приведены ниже.

7. Параметры кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  приведены в следующей таблице:

Концентрация La (x)	Параметр решетки («с»), нм	$T_c$ , К	Тип образца
0	2.455	<4	Vi-A
0	2.460	7.2	Vi-B
0.38	2.443	27	
0.65	2.420	10	
0.72	2.415	8	

На рис.2 показана зависимость параметра решетки наших образцов от концентрации лантана, а на рис. 3 – зависимость  $T_c$  от концентрации лантана. Наши данные совпадают с известными литературными данными.

8. Тепловое расширение исследовалось на образцах с  $x=0$  (с разным значением  $\delta$ ,  $T_c=4-7\text{K}$ ),  $x=0.38$  ( $T_c=27\text{K}$ ),  $x=0.72$  ( $T_c=8\text{K}$ ).

## 4. Результаты.

### 1. Тепловое расширение в нулевом магнитном поле.

На рис. 4а и 4b приведены зависимости  $\Delta L/L$ , полученные в нулевом магнитном поле при низких температурах для четырех образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  разного состава (с разной концентрацией дырок). При этом два образца с  $x=0$  (рис. 4а) отличаются величиной  $\delta$ , т.е. уровнем легирования (концентрацией дырок). В образце с  $\delta=0.18-0.19$  (тип Vi-A) концентрация дырок выше, величина  $T_c$  ниже, чем в образце с  $\delta=0.10$  (тип Vi-B). Из рисунков видно, что в области температур  $T < 20\text{K}$  тепловое расширение аномально, т.е. коэффициент теплового расширения  $\alpha = (dL/dT)/L < 0$ . Из рисунка также видно, как меняется область аномалии  $\alpha$  при изменении уровня легирования. Таким образом, аномалия теплового расширения в образце с максимальным уровнем легирования (образец типа Vi-A) практически исчезла, осталась лишь область с нулевым коэффициентом теплового расширения.

### 2. Влияние магнитного поля.

Влияние магнитного поля  $H=1-4\text{T}$  на тепловое расширение образцов системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  в области аномалии теплового расширения показано на рисунках 5 и 6. На Рис. 5 приведены кривые для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Vi-B), не содержащего лантана. Видно, что область аномалии сдвигается в сторону низких температур и уменьшается. Т.е магнитное поле подавляет аномалию теплового расширения в этом соединении. На Рис. 6 показано влияние магнитного поля  $H=4.05\text{T}$  на тепловое расширение в области аномалии для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.72$ . Магнитное поле также подавило аномалию теплового расширения в этом образце.

### 3. Влияние экранировки поля.

На Рис. 7 показано как влияет магнитное поле  $H=2.1\text{T}$  на аномалию теплового расширения того же образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.72$  и  $T_c=8\text{K}$ . В этом эксперименте образец был охлажден в нулевом поле до гелиевой температуры, затем было включено поле  $H=2.1\text{T}$  и начато измерение теплового расширения при повышении температуры. При самых низких температурах  $T \geq 4.6\text{K}$  поле  $H=2.1\text{T}$  недостаточно для полного подавления сверхпроводимости образца [32], т.е. внешнее поле сильно экранируется и не проникает заметно в образец. Поэтому при  $T \approx 4.6-6\text{K}$  еще наблюдается аномалия теплового расширения. Таким образом, мы видим конец аномалии при  $T \approx 6\text{K}$ . При  $T \geq 6\text{K}$  поле уже проникает в образец и поэтому давит аномалию. Вывод из этого эксперимента совпадает с предыдущим выводом, что поле сдвигает аномалию теплового расширения в область низких температур и подавляет ее.

Совершенно аналогичная картина наблюдалась нами для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.38$  ( $T_c=27\text{K}$ ). Однако, для этого образца верхнее критическое поле  $H_{c2} \approx 40\text{T}$  [32] при  $T=6\text{K}$  и оно значительно больше тех полей,

которые мы использовали в своих экспериментах. Поэтому при охлаждении образца в нулевом поле и при включении поля при гелиевых температурах, оно не проникает в образец, и аномалия  $\alpha$  сохраняется практически до температур, близких к  $T_c$ . На Рис. 8 показана температурная зависимость теплового расширения образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.38$  ( $T_c=27\text{K}$ ), измеренная в поле  $H=4.03\text{T}$ , включенном при гелиевых температурах. Кривая почти аналогична кривой, полученной для этого образца в нулевом магнитном поле (Рис. 4b). Однако подавление аномалии  $\alpha$  все же наблюдается в области  $T\approx 18-22\text{K}$ , когда критическое поле образца заметно уменьшается. Действительно, в нулевом поле (Рис. 4b) величина  $\alpha$  становится положительной при  $T\approx 21.5\text{K}$ , в то время как в поле  $H=4.03\text{T}$  величина  $\alpha>0$ , начиная с  $T\approx 18\text{K}$  (Рис. 8).

#### 4. Влияние замороженного поля.

Однако если удастся «заморозить» поле в образце, то оно должно подавлять аномалию теплового расширения точно так же, как и внешнее поле. На Рис. 9 показано влияние такого поля на аномалию теплового расширения того же образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.72$ . В этом эксперименте образец охлаждался в магнитном поле  $H=3.55\text{T}$  от высоких температур до  $T=4.8\text{K}$  (критическая температура этого образца  $8\text{K}$ ). После чего внешнее поле отключалось, и образец отогревался в нулевом поле. Поскольку магнитное поле частично оказалось «замороженным» в образце при таком методе охлаждения, оно естественно будет подавлять аномалию теплового расширения. Это мы и наблюдаем в области температур  $T\approx 4.8-7\text{K}$ . При дальнейшем нагревании образца в районе  $T\approx 7\text{K}$  сверхпроводимость разрушается, и «замороженное» поле исчезает. Внешнее поле при этом равно нулю, и аномалия теплового расширения вновь проявляется. Эта аномалия наблюдается до  $T\approx 17\text{K}$ , после чего, как и в других случаях, температурная зависимость  $\alpha$  становится обычной.

Аналогичная картина наблюдалась нами на образце  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.38$ ). Образец охлаждался в магнитном поле  $H=3.95\text{T}$  до  $T=6.8\text{K}$  (критическая температура этого образца  $27\text{K}$ ). Затем внешнее поле отключалось, и образец отогревался в нулевом поле. В этом случае «замороженное» поле должно быть значительно сильнее, чем в случае образца с  $T_c=8\text{K}$ . Поэтому мы наблюдаем практически полное подавление аномалии теплового расширения (Рис. 10).

#### 5. Влияние дефектов и вакансий кислорода при термоциклированиях.

Увеличение концентрации дефектов должно приводить к уменьшению амплитуды ВЗП из-за размытия нестинга и влиять на положение области аномалии теплового расширения, хотя, конечно, роль дефектов более сложная. Аномалия  $\alpha$  должна подавляться при росте концентрации дефектов в образце.

Чтобы уменьшить влияние таких дефектов, мы обычно проводили измерения на свежеприготовленных образцах или образцах, покрытых слоем

клея БФ для устранения эффекта ухода кислорода при термоциклированиях в кислородном вакууме и связанного с этим образованием дефектов типа вакансий.

Для проверки сделанного утверждения о влиянии термоциклирования и изменения концентрации дефектов (вакансий кислорода) в образце при охлаждении в кислородном вакууме на аномалию теплового расширения был проведен следующий эксперимент. Образец  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.38$ ), не покрытый клеем, был измерен после получения, а затем после ряда охлаждений до гелиевых температур с последующим нагреванием до комнатной температуры в парах гелия. На Рис. 11 проведено сравнение температурных зависимостей теплового расширения этого образца, полученных после первого измерения и после указанного ряда охлаждений и нагреваний. Видно, что область аномалии теплового расширения заметно уменьшилась по величине и сдвинулась в сторону низких температур. Это согласуется с нашим представлением о происходящих в образце процессах и накладывает ограничения на качество образцов.

#### 6. «Высокотемпературная» особенность.

В образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ) на кривых  $\Delta L/L(T)$  была найдена дополнительная особенность при  $T \approx 40-50\text{K}$ . Эта особенность четко видна на Рис. 4а (кривая 2) для кристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  с  $\delta=0.10$  (образец Vi-B). Для наиболее сильно легированного образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  с  $\delta=0.18-0.19$  (образец Vi-A) эта особенность, по-видимому, сместилась в область  $T \approx 30\text{K}$ . В образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ) эта особенность выражена менее ярко, однако она довольно четко выделяется. В образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.38$ ) в исследованной области температур этой особенности не обнаружено. Возможно, она находится при более высоких температурах. На Рис. 12 показаны для сравнения температурные зависимости  $\Delta L/L$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (образец Vi-A) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ), полученные в нулевом магнитном поле  $H=0$ . Стрелками отмечены указанные особенности на обеих кривых.

Магнитное поле влияло на положение этих особенностей: более сильно в образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  и несколько слабее – в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ). На Рис. 13 приведена зависимость положения такой «высокотемпературной» особенности от величины магнитного поля для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Vi-B). Чтобы более четко выделить положение особенности в образце  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ) в разных магнитных полях, была проделана следующая операция: из экспериментальных данных вычиталась температурная зависимость  $\Delta L/L$ , полученная в области температур выше особенности. Результаты (кривые, обозначенные буквой F) для разных магнитных полей приведены на Рис. 14. На Рис. 15 показана зависимость

положения «высокотемпературной» особенности от величины магнитного поля для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ).

## 5. Обсуждение.

1. Физическая модель, изложенная в настоящей работе и связывающая наличие аномалий теплового расширения в ВТСП системах с их неустойчивостью, является развитием модели сверхструктурной модуляции ВТСП систем, предложенной нами ранее [15]. Полученные экспериментальные результаты по тепловому расширению монокристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  согласуются с этой моделью. Модель объясняет также наблюдавшиеся ранее в ряде ВТСП систем аномалии теплового расширения [23-30].

2. Исследованная нами в данной работе ВТСП система  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  интересна по ряду соображений. Во-первых, это относительно простая ВТСП система, ее кристаллическая решетка содержит в элементарной ячейке всего одну плоскость  $\text{CuO}_2$ . Во-вторых, тепловое расширение этой системы при низких температурах подробно не исследовалось (тем более в магнитном поле). В-третьих, влияние легирования в широком интервале составов на тепловое расширение в купратных ВТСП системах вообще не изучалось. А для системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  хорошие образцы существуют в широкой области составов ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). Именно из-за этих соображений для исследований была выбрана система  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ .

3. Наблюдение аномалии теплового расширения при низких температурах и влияния на нее умеренных магнитных полей в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  в дополнение к ранее обнаруженным в ряде других ВТСП систем, усиливает мнение, что эти аномалии являются фундаментальным свойством всех этих систем. Это свойство связано с нестабильностью, присущей этим системам. Возникновение сверхструктурного упорядочения (волны зарядовой плотности) позволяет стабилизировать решетку и делает ее устойчивой. Возможно, что аномалии теплового расширения являются вообще общим свойством существующих неустойчивых систем. Однако весьма вероятно, что в ВТСП системах эти аномалии тесно связаны с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости. Конечно, не только наличие неустойчивости определяет аномально высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние в этих ВТСП, однако в качестве благоприятствующего фактора это вполне можно рассматривать. Мы считаем, что аномалии теплового расширения при низких температурах нужно исследовать и в других ВТСП системах, в которых это не было сделано.

4. Для купратной системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  зависимость аномалии теплового расширения от уровня легирования качественно оказалась такой же, как для висмутатной системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  [7]. Так же как в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , в

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  аномалия теплового расширения в наиболее перелегированном образце (образец Bi-A) практически исчезла. Причем, по рентгеновским данным, этот монокристалл является наиболее совершенным. Одинаковый характер в обеих рассматриваемых системах носит и влияние магнитного поля на аномалию теплового расширения. Качественное сходство аномалий  $\alpha(T, H)$  в разных ВТСП системах, например, в системах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [3] и  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , указывает на то, что аномалии определяются, прежде всего, особенностями в кислородной (анионной) подрешётке, а не в подрешётке ионов металла Cu или Bi. Это указывает на некоторую фундаментальную общность особенностей в анионной подрешётке ВТСП систем.

5. Температура, при которой в образцах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  наблюдается «высокотемпературная» особенность, совпадает с известной из литературы температурой возникновения псевдощели  $T^*$  в этой системе [38, 39]. Весьма возможно, что наблюдаемая нами в этих образцах особенность есть проявление псевдощели в тепловом расширении.

Для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  нам неизвестны работы, в которых бы наблюдалась псевдощель в сильно легированных лантаном (т.е. «недодопированных») образцах. Известно, что величина  $T^*$  падает с ростом зарядового легирования. Однако, в работах [40, 41] развиваются модели, в которых обосновывается факт падения величины  $T^*$  в области слабого зарядового легирования ВТСП. Если модели авторов [40, 41] верны, то особенность, наблюдаемая в нашем наиболее слабо зарядово-легированном образце, также есть проявление псевдощели в тепловом расширении. При этом в согласии с другими экспериментами, величина  $T^*$  в образце  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.38$ ) с  $T_c=27\text{K}$  должна превышать максимальную температуру, при которой мы проводили измерения теплового расширения, и не могла наблюдаться в данных экспериментах.

## 6. Заключение.

В настоящей работе предложена физическая модель электронной структуры ВТСП систем, предсказывающая наличие аномального (отрицательного) теплового расширения в них при низких температурах и сильное влияние магнитных полей на эту аномалию. Выполнено экспериментальное исследование теплового расширения в области низких температур в ВТСП системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ , исследовано влияние на него магнитных полей. Найдено, что в образцах с разным уровнем легирования имеются области с аномальным (отрицательным) коэффициентом теплового расширения при низких температурах. При этом в наиболее «передопированном» образце аномалия практически исчезает. Обнаружено также аномально сильное влияние магнитного поля на области отрицательного теплового расширения этой системы: магнитные поля напряженностью в

несколько Тесла практически полностью подавляли аномалию. Поскольку такие же аномалии ранее наблюдались в ряде других ВТСП систем, мы считаем, что наличие этих аномалий является фундаментальным свойством ВТСП систем. Наличие этих аномалий отражает существование волны зарядовой плотности в таких системах и ее стабилизирующую роль в неустойчивых решетках этих систем. Весьма вероятно, что эти структуры существуют только благодаря ВЗП. Возможно, что высокие критические температуры, наблюдаемые при некоторых составах этих систем, связаны с этим же явлением.

### **Благодарности.**

Авторы благодарят Г.А.Калюжную (ФИАН), Д.А.Шулятева (МИСИС), А.Krapf (Humboldt-Universität, Institut für Physik, Berlin, Germany) за предоставление образцов, В.П.Мартовицкого за проведение рентгеновского анализа образцов, С.А.Зверькова и С.Г.Черноок за измерения состава образцов. Авторы выражают благодарность Я.Г.Пономареву за содействие в проведении данных исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 04-02-16455) и Минобрнауки.

## Литература

1. A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
2. S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
3. A.I. Golovashkin, N.V. Anshukova, L.I. Ivanova, I.B. Krinetskii, A.P. Rusakov. *Physica C* **341-348**, 1945 (2000).
4. T. Hanaguri, T. Fukase, T. Suzuki, I. Tanaka, H. Kojima. *Physica B* **194-196**, 1579 (1994).
5. M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeno, T. Fujita, I. Tanaka, H. Kojima. *Phys. Rev. B* **52**, 570 (1995).
6. S.A. Kivelson, I.P. Bindlos, E. Fradkin, V. Oganessian, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik, C. Howald. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
7. Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *Письма в ЖЭТФ.* **71**, №9, 550 (2000).
8. M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada, R.J. Birgeneau, Y. Endoh, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 134515 (2002).
9. G. Xiao, M.Z. Cieplak, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **42**, 240 (1990).
10. M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott, J.D. Thompson. *Physica C.* **162-164**, 853 (1989).
11. A. Macridin, M. Jarrell, Th. Maier, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **71**, 134527 (2005).
12. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rosenberg. *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
13. S. Sachdev. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 913 (2003).
14. M. Vojta. *Phys. Rev. B* **66**, 104505 (2002).
15. Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **123**, №6, 1188 (2003).
16. R. Müller, M. Schneider, R. Mitdauk, C. Janowitz, R.-St. Unger, A. Krapf, H. Dwelk, W. Frentrop, R. Manzke. *Physica B.* **312-313**, 94 (2002).
17. G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, L.H. Tjeng, T. Mizokawa, O. Tjernberg, P.G. Steeneken, A.A. Menovsky. *Physica B.* **312-313**, 34 (2002).
18. O. Tjernberg, L.H. Tjeng, P.G. Steeneken, G. Ghiringhelli, A.A. Nugroho, A.A. Menovsky, N.B. Brookes. *Phys. Rev. B* **67**, 100501(R) (2003).
19. H. Wendel, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **19** 5251 (1979).
20. Л.Н. Булаевский, В.Л. Гинзбург, Г.Ф. Жарков, Д.А. Киржниц, Ю.В. Копаев, Е.Г. Максимов, Д.И. Хомский. *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Под ред. В.Л. Гинзбурга, Д.А. Киржница. М., Наука, (1977).*
21. В.Л. Гинзбург, Е.Г. Максимов. *СФХТ* **5**, 1543 (1992).
22. G.D. Barrera, J.A.O. Bruno, T.H.K. Barron, N.L. Allan. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R217 (2005).

23. Н.В. Аншукова, Г.П. Воробьев, А.И. Головашкин, О.М. Иваненко, З.А. Казей, И.Б. Крынецкий, Р.З. Левитин, Б.В. Миль, К.В. Мицен, В.В.Снегирев. Письма в ЖЭТФ **46**, №9, 373 (1987).
24. M. Lang, A. Höhr, H. Spille, F. Steglich, H. Rietschel, G. Roth, Y. Hidaka, T. Murakami. Z. Phys. B – Condensed Matter **74**, 3 (1989).
25. H. You, U. Welp, Y. Fang. Phys. Rev. B **43**, 3660 (1991).
26. H. Ogasawara, M. Matsukawa, K. Noto, H. Kimura. Proc. Intern. Cryogenic Material Conf., Hawaii, Oct., 1994, p. 315.
27. Z.J. Yang, M. Yewondwossen, D.W. Lawther, S.P. Ritcey, D.J.W. Geldart, R.A. Dunlap. J. Supercond. **8**, №2, 233 (1995).
28. Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И.Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков, Д.А. Шулятев. ФТТ **46**, №8, 1356 (2004); Краткие сообщения по физике, Москва, ФИАН №8, 32 (2003).
29. Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. ЖЭТФ **124**, 80 (2003).
30. R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, B. Renker, D.D. Lawrie, J.P. Franck. Journal Low Temp. Phys. **131**, 1101 (2003).
31. N.V.Anshukova, A.I.Golovashkin, Y.V.Bugoslavskii, L.I.Ivanova, A.P.Rusakov, I.B.Krinetskii. J. Supercond. **7**, 427 (1994).
32. Y. Wang, S. Ono, Y. Onose, G. Gu, Y. Ando, Y. Tokura, S. Uchida, N.P. Ong. Science **299**, 86 (2003); S. Ono, Y. Ando, F.F. Balakirev, J.B. Betts, G.S. Boebinger. Cond-mat/0408603 (2004).
33. M. Schneider, R.-S. Unger, R. Mitdank, R. Müller, A. Krapf, S. Rogaschewski, H. Dwelk, C. Janowitz, R. Manzke. Cond-mat/0504590 (2005).
34. A.M. Aprelev, V.A. Grazhulis, G.A. Shulyatev. Phys. Low-Dim. Struct. **10**, 31 (1994).
35. Y.I. Gorina, G.A. Kaljushnaia, N.N. Senturina, V.A. Stepanov. Solid State Comm. **126**, 557 (2003).
36. R. Manzke, R. Müller, C. Janowitz, M. Schneider, A. Krapf, H. Dwelk. Phys. Rev. B **63**, 100504(R) (2001).
37. W.L. Yang, H.H. Wen, Y.M. Ni, J.W. Xiong, H. Chen, C. Dong, F. Wu, Y.L. Qin, Z.X. Zhao. Physica C **308**, 294 (1998).
38. X. H.Hou, W.J. Zhu, J.Q. Li, J.W. Xiong, F. Wu, Y.Z. Huang, Z.X. Zhao. Phys. Rev. B **50**, 496 (1994).
39. M. Kugler, Ø. Fischer, C. Renner, S. Ono, Y. Ando. Phys. Rev. Lett. **86**, 4911 (2001).
40. И.И. Амелин. Письма в ЖЭТФ **70**, в.1, 24 (1999).
41. E.V.L. de Mello, E.S. Caixeiro, J.L. González. Phys. Rev. B **67**, 024502 (2003).

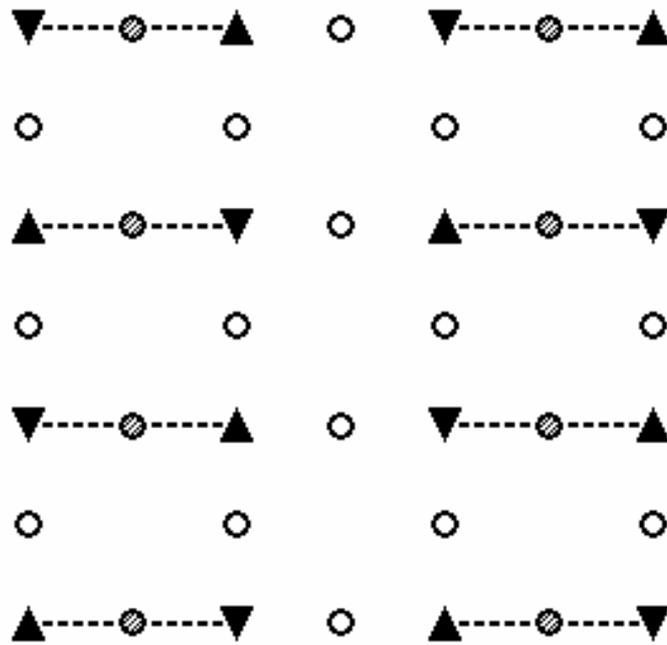


Рис. 1. Спин-пайерлсовское упорядочение, т.е. упорядочение валентных связей Cu-Cu (пунктир) в плоскости CuO<sub>2</sub> диэлектрической фазы VTSP систем [13, 14]. Треугольниками обозначены ионы меди (эти ионы имеют разное направление спинов). Незаштрихованные кружки – ионы кислорода O<sup>-2</sup>, заштрихованные кружки – ионы кислорода O<sup>-α</sup>, где α<2. Ковалентные связи Cu-O<sup>-α</sup>-Cu также обозначены пунктиром, т.е. упорядочение валентных связей Cu-Cu приводит к упорядочению ковалентных связей Cu-O<sup>-α</sup>-Cu.

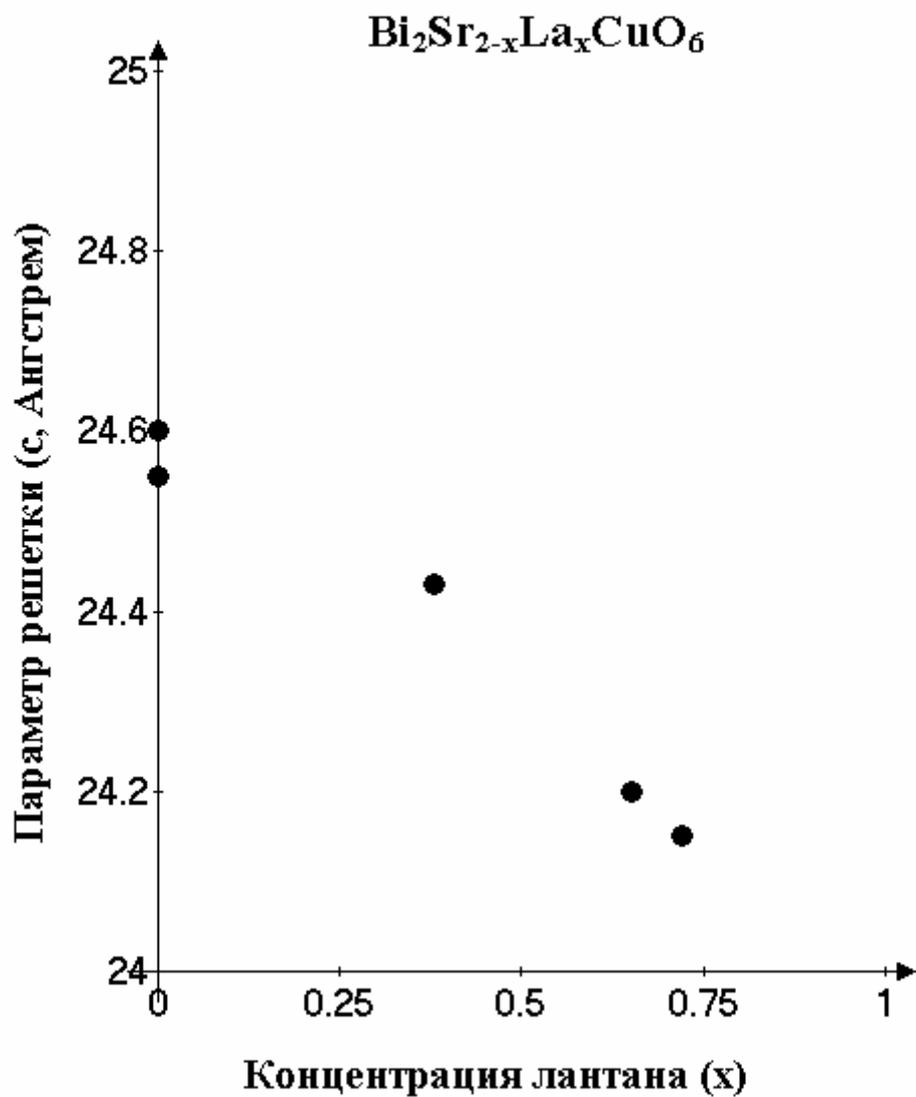


Рис. 2. Зависимость параметра решетки «с» от концентрации лантана (x) для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ .

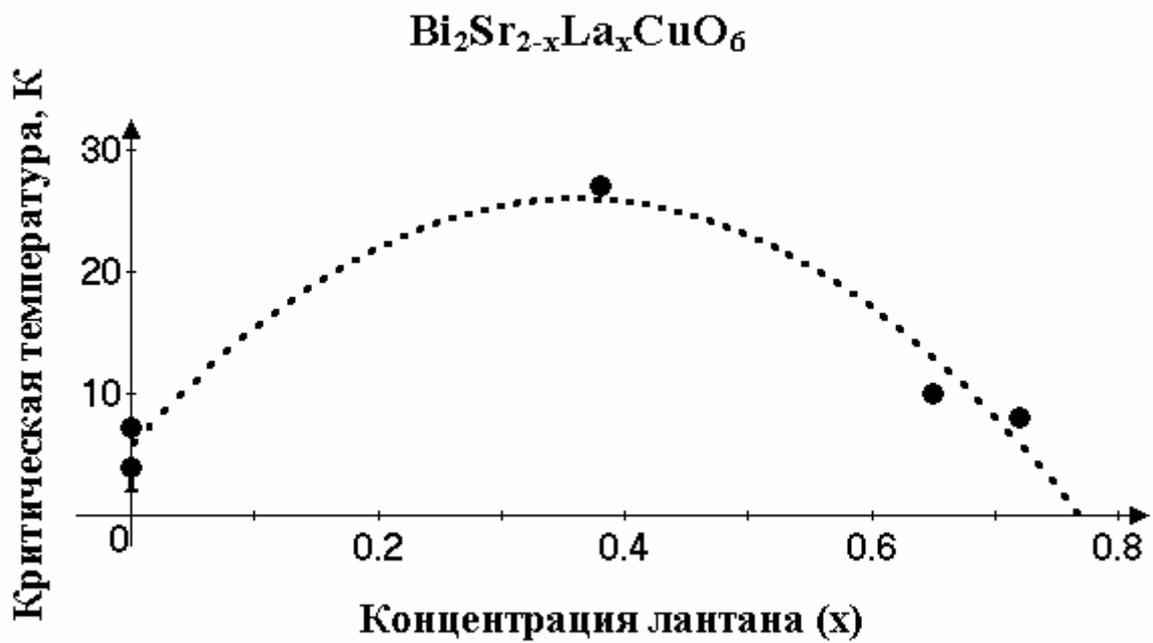


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от концентрации лантана (x) для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ . Пунктирная кривая проведена методом наименьших квадратов.

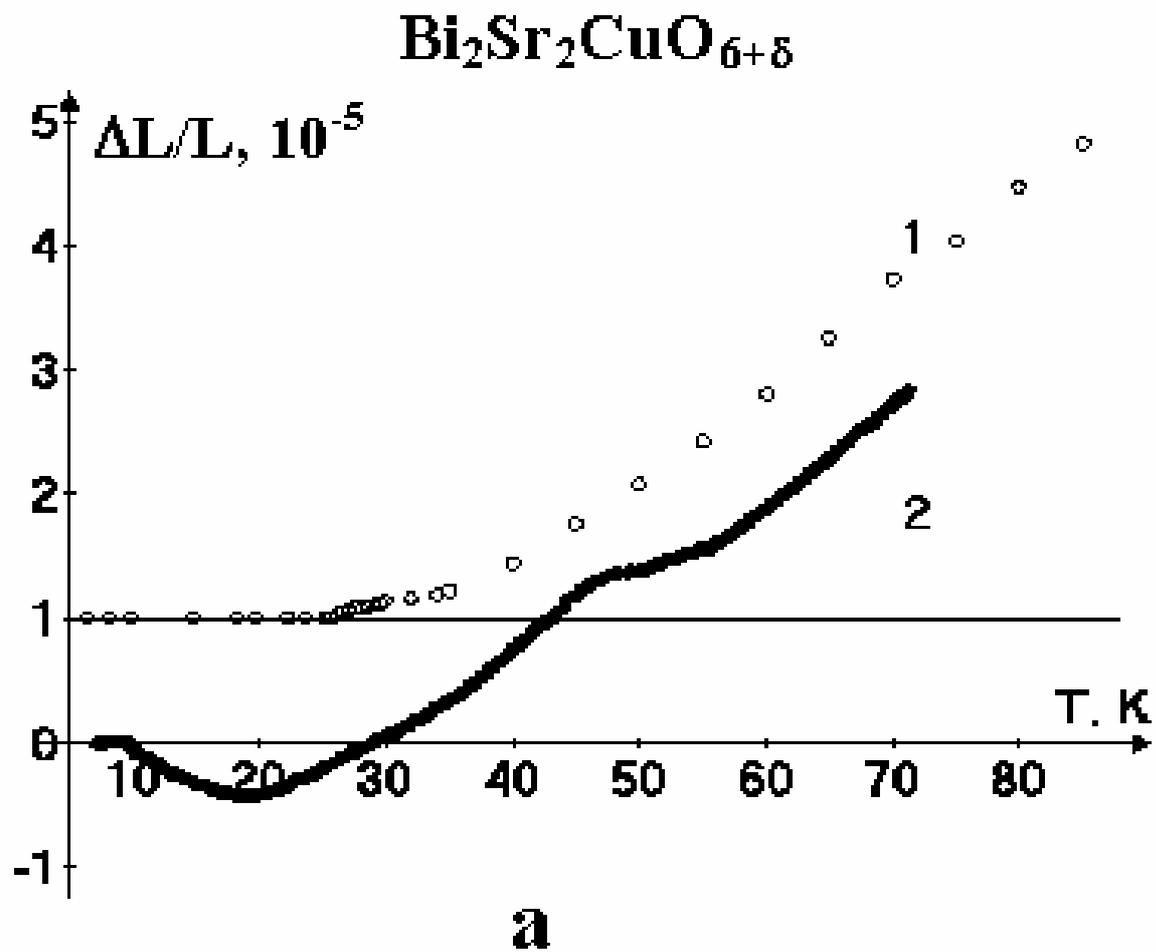


Рис. 4а. Температурная зависимость  $\Delta L/L$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  с разным  $\delta$ : кривая 1 –  $\delta=0.18-0.19$ , кривая 2 –  $\delta=0.10$ . Для ясности кривые смещены по оси ординат.

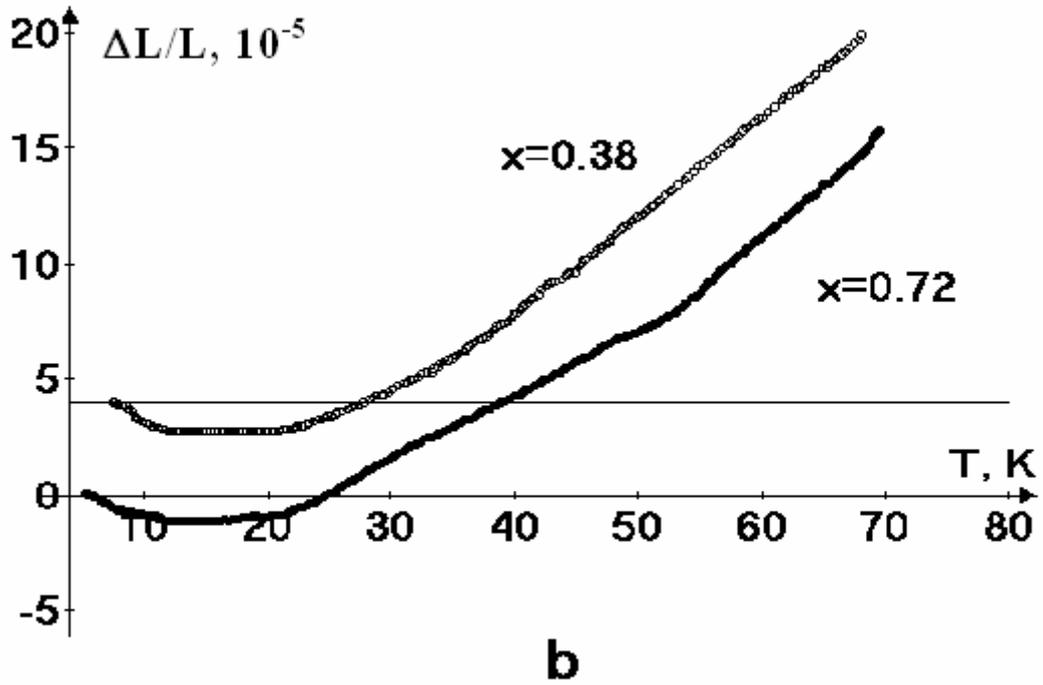
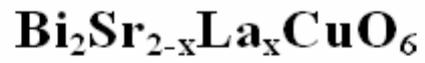


Рис. 4б. Температурная зависимость  $\Delta L/L$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с разным уровнем легирования  $x$ . Для ясности кривые смещены по оси ординат.

# $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

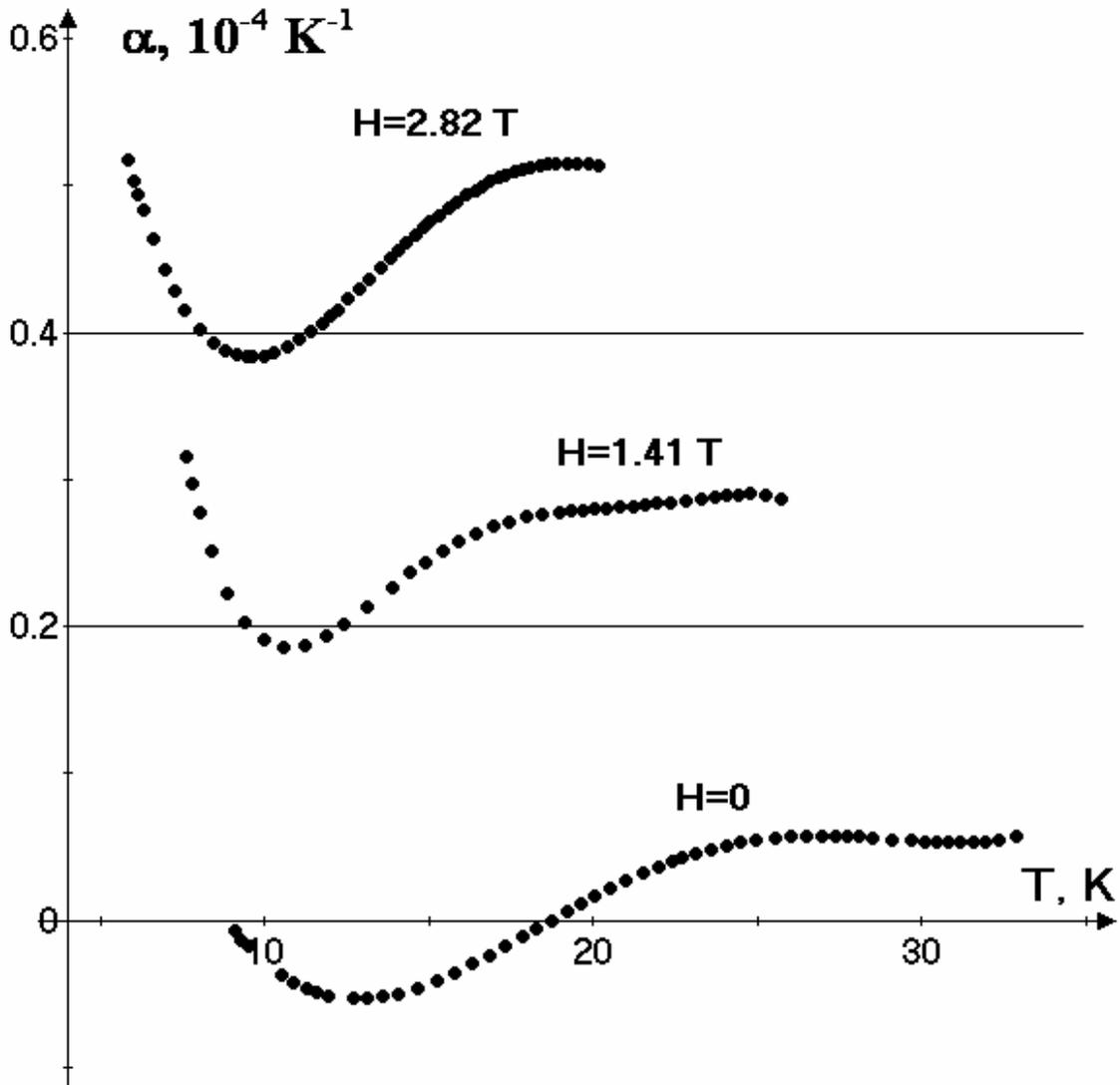


Рис. 5. Влияние магнитного поля на коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha=(1/L)dL/dT$  монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  при низких температурах в области аномалии  $\alpha < 0$  (образец Vi-B). Кривые для  $H \neq 0$  сдвинуты по оси ординат на  $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  и  $0.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

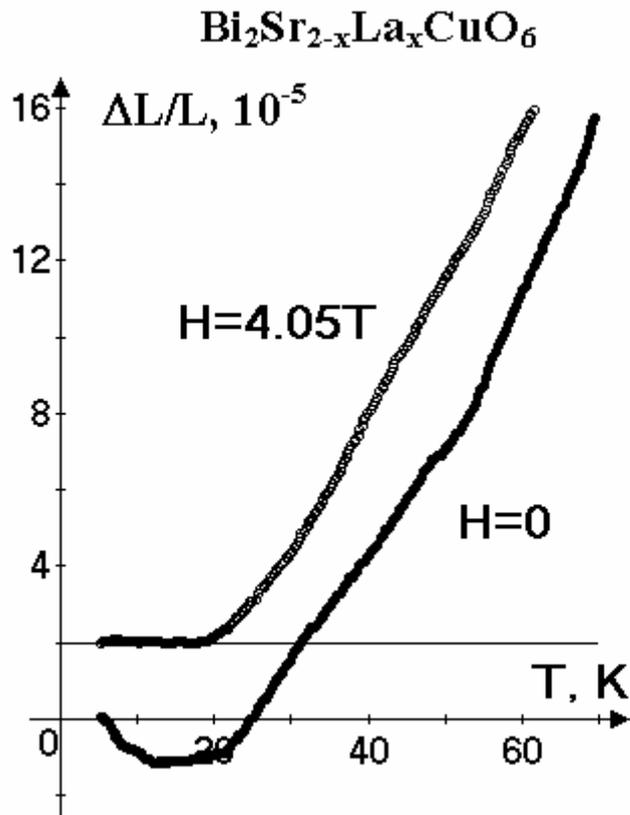


Рис. 6. Влияние магнитного поля на тепловое расширение монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ) при низких температурах в области аномалии  $\alpha < 0$ .  
Кривая для  $H=4.05\text{T}$  сдвинута по оси ординат на величину  $2 \cdot 10^{-5}$ .

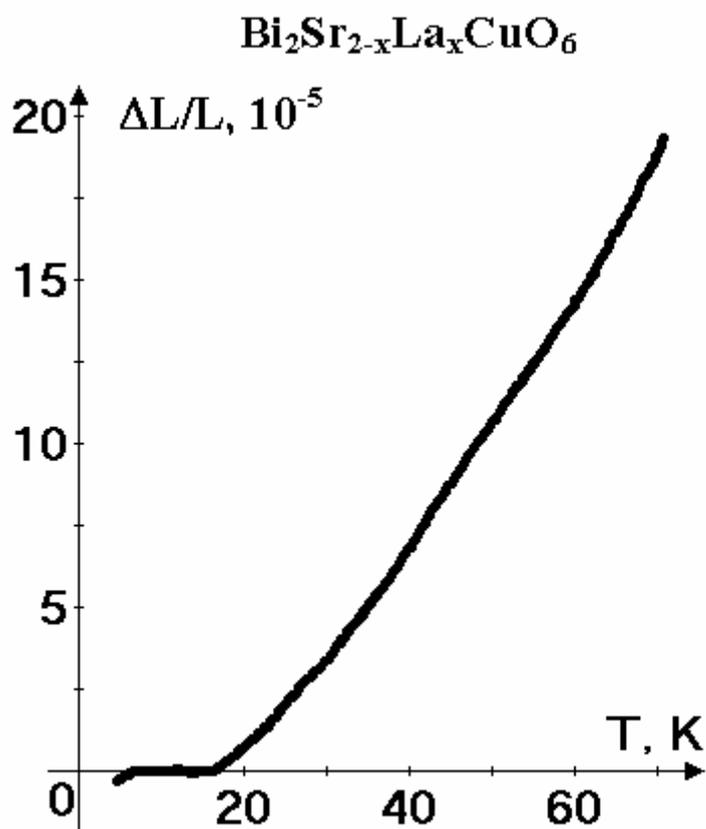


Рис. 7. Тепловое расширение образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.72$  в магнитном поле  $H=2.1\text{T}$ . Образец был охлажден в нулевом поле до гелиевой температуры, затем было включено поле  $H=2.1\text{T}$  и начато измерение теплового расширения при повышении температуры.

# $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ( $x=0.38$ )

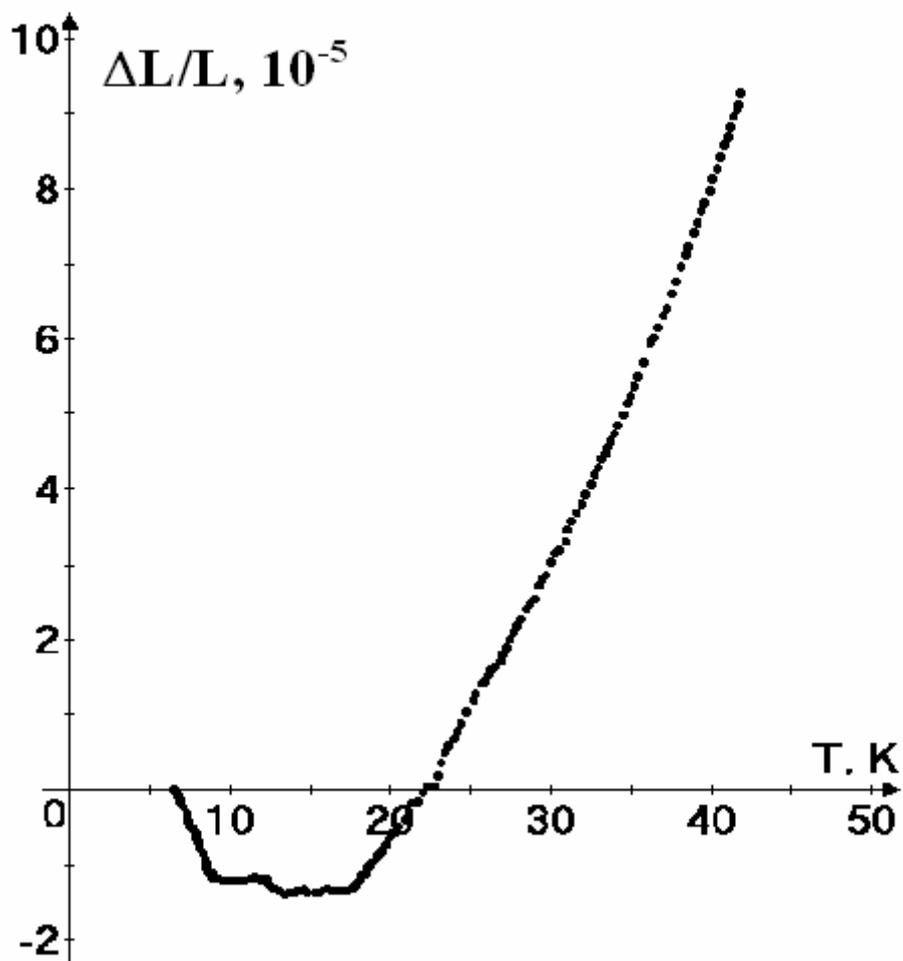


Рис. 8. Температурная зависимость теплового расширения образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.38$  ( $T_c=27\text{K}$ ), измеренная в поле  $H=4.03\text{T}$ , включенном при гелиевых температурах.

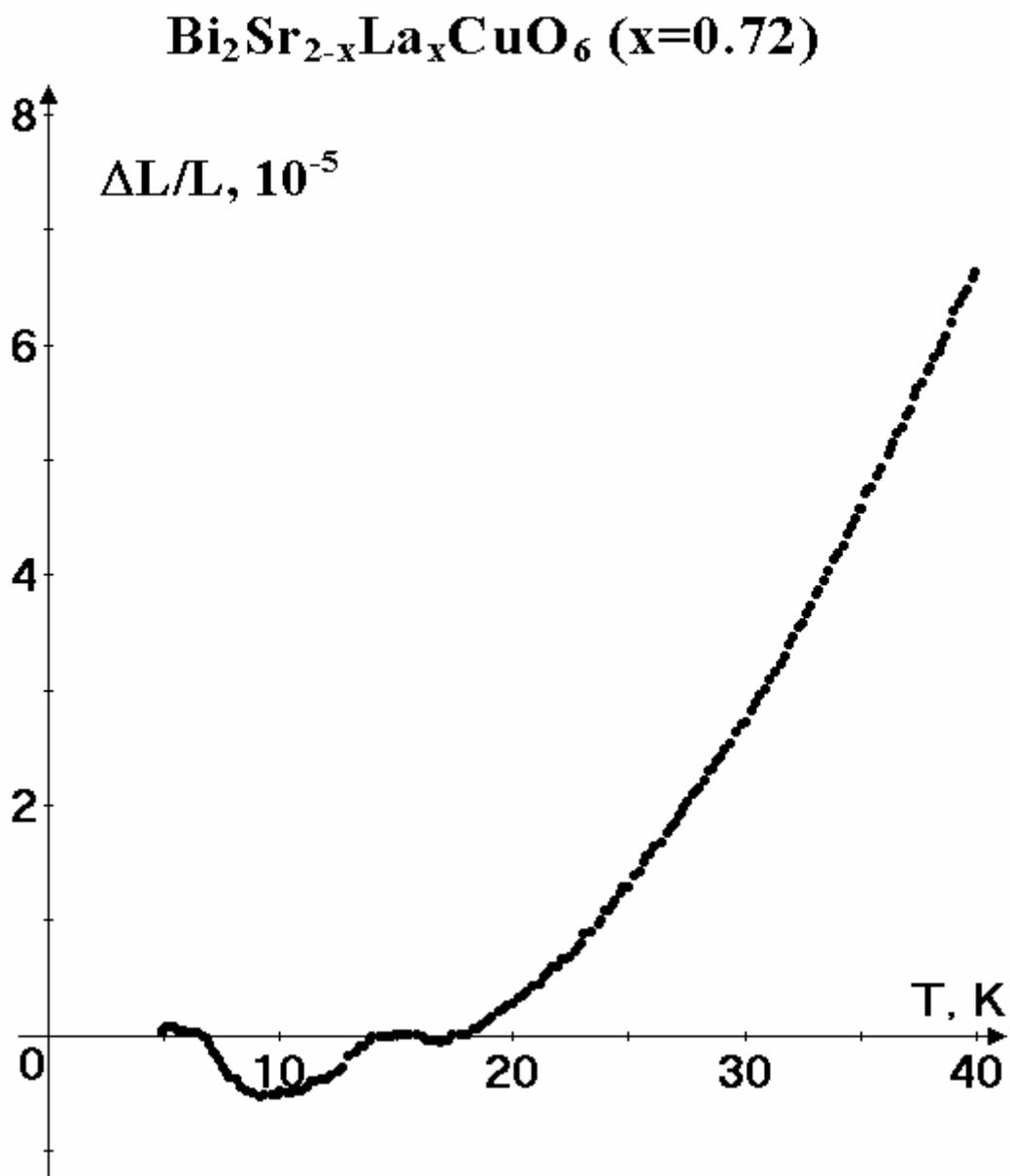


Рис. 9. Влияние замороженного поля на аномалию теплового расширения образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.72$  ( $T_c=8\text{K}$ ). Образец охлаждался в магнитном поле  $H=3.55\text{T}$  от высоких температур до  $T=4.8\text{K}$ . После чего внешнее поле отключалось, и образец отогревался в нулевом поле.

## $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ( $x=0.38$ )

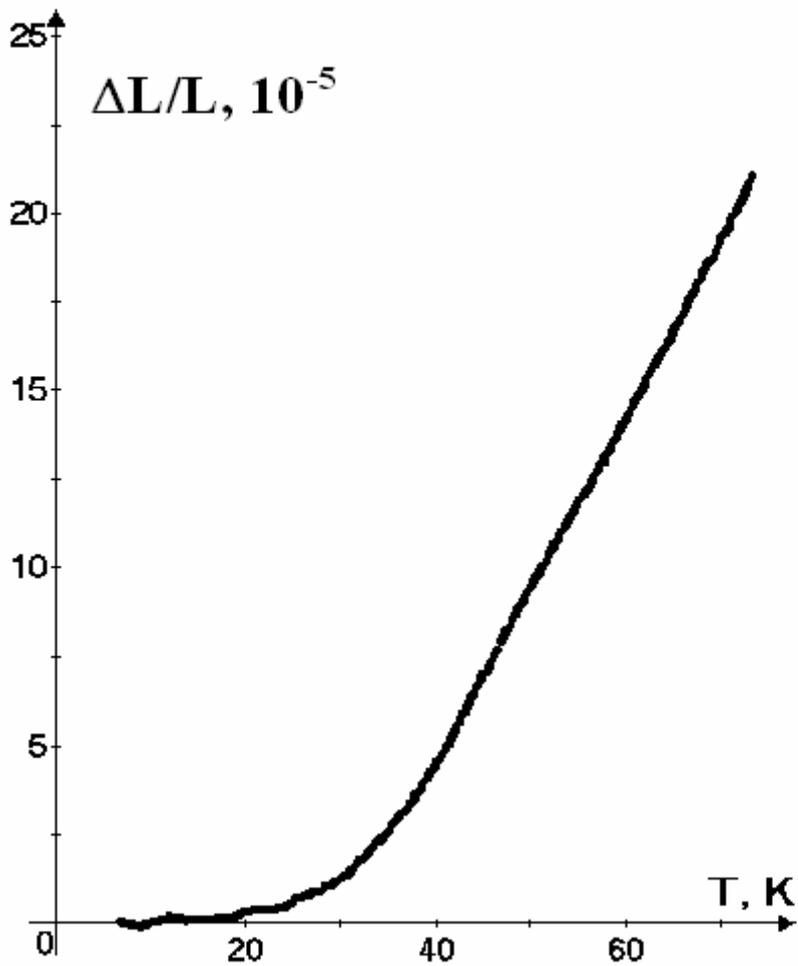


Рис. 10. Влияние замороженного поля на аномалию теплового расширения образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  с  $x=0.38$  ( $T_c=27\text{K}$ ). Образец охлаждался в магнитном поле  $H=3.95\text{T}$  до  $T=6.8\text{K}$ . После отключения поля образец отогревался в нулевом внешнем поле.

# $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ( $x=0.38$ )

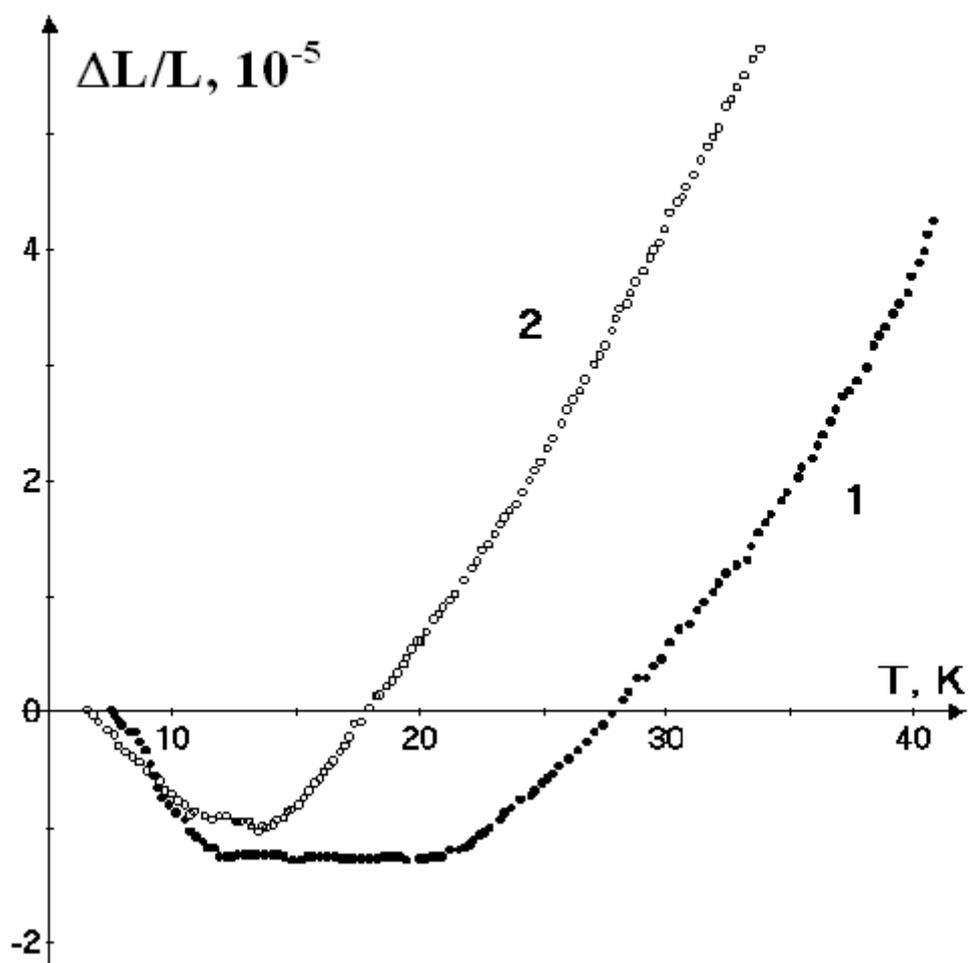


Рис. 11. Сравнение температурных зависимостей теплового расширения образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.38$ ), полученных после первого измерения (1) и после ряда охладений и нагреваний в парах гелия (2).

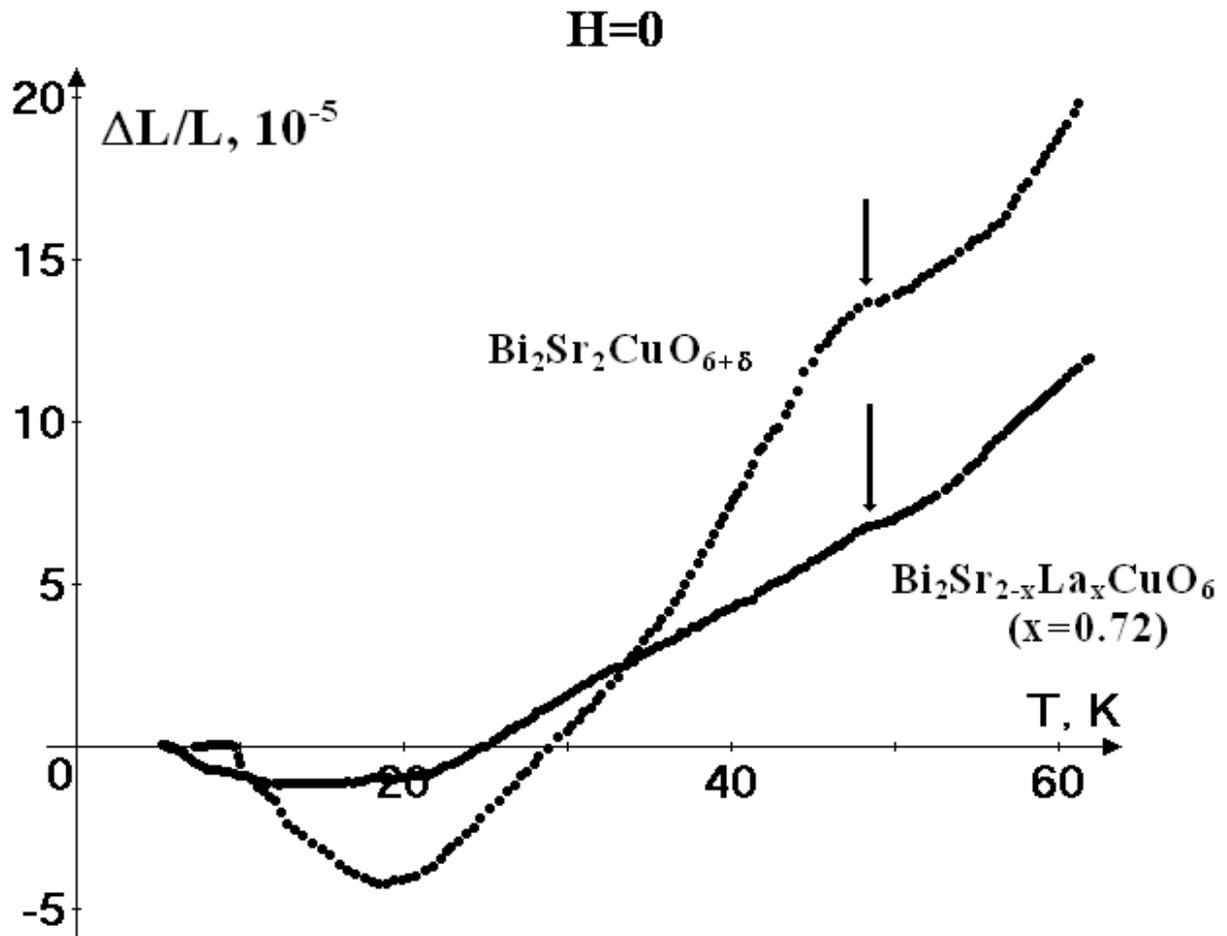


Рис. 12. Сравнение температурных зависимостей теплового расширения образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ), полученных в нулевом магнитном поле  $H=0$ . Стрелками показаны «высокотемпературные» особенности.

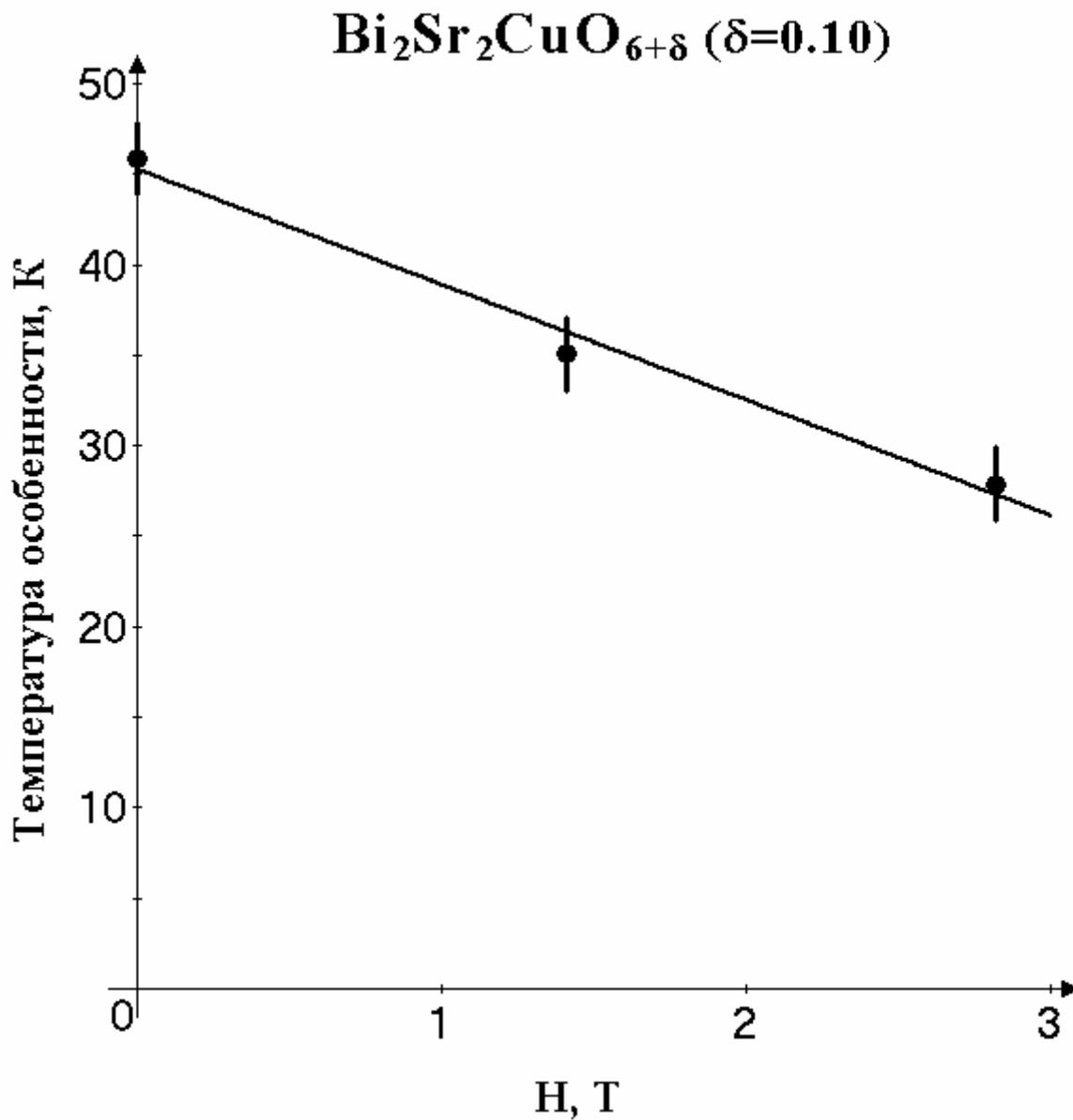
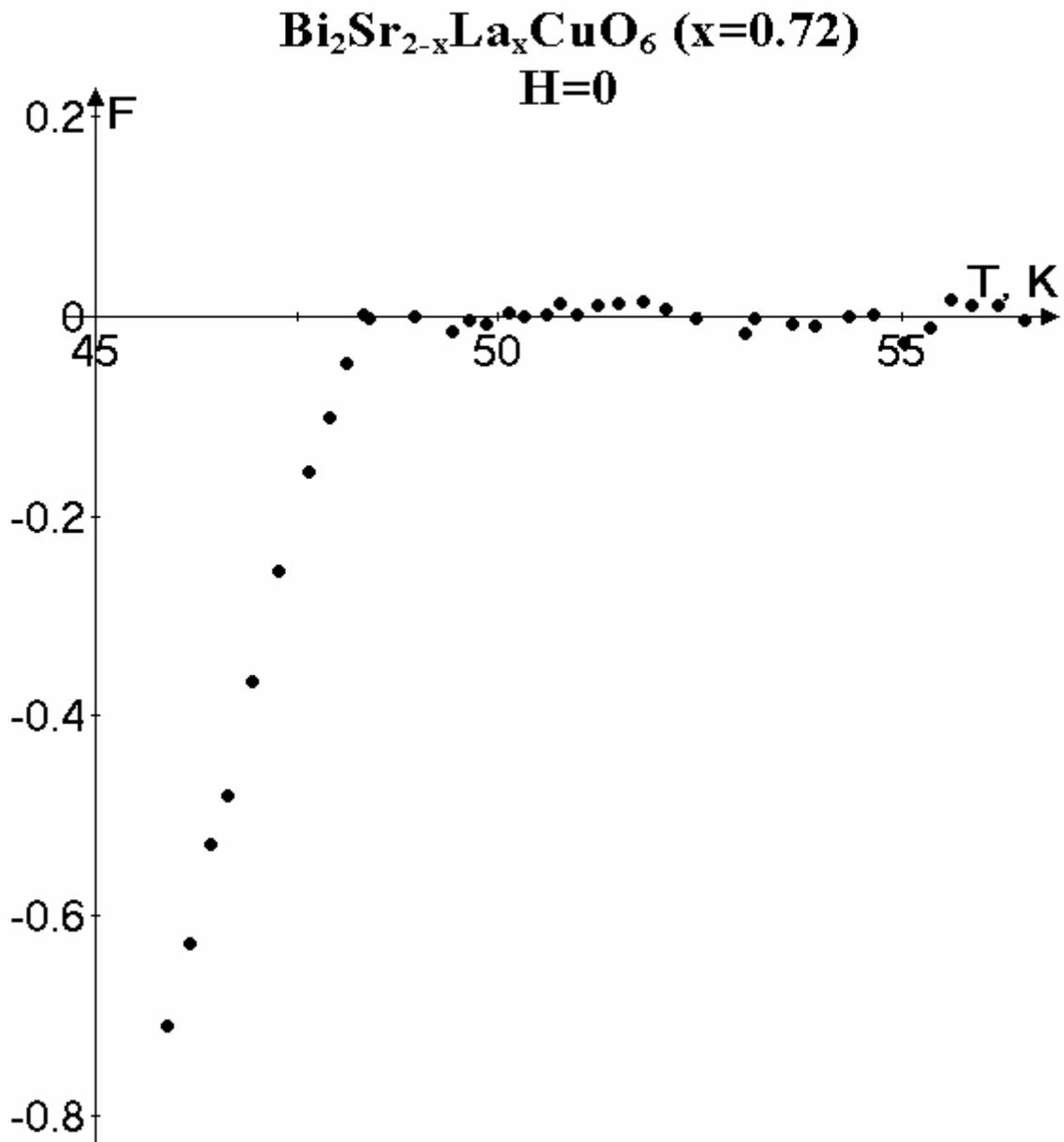


Рис. 13. Зависимость положения «высокотемпературной» особенности от величины магнитного поля для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi-B).



**а**

Рис. 14а. Выделенная из экспериментальной кривой «высокотемпературная» особенность для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ) в поле  $H=0$  (образец охлажден в нулевом поле). Величина  $F$  измеряется в единицах  $10^{-5}$ .

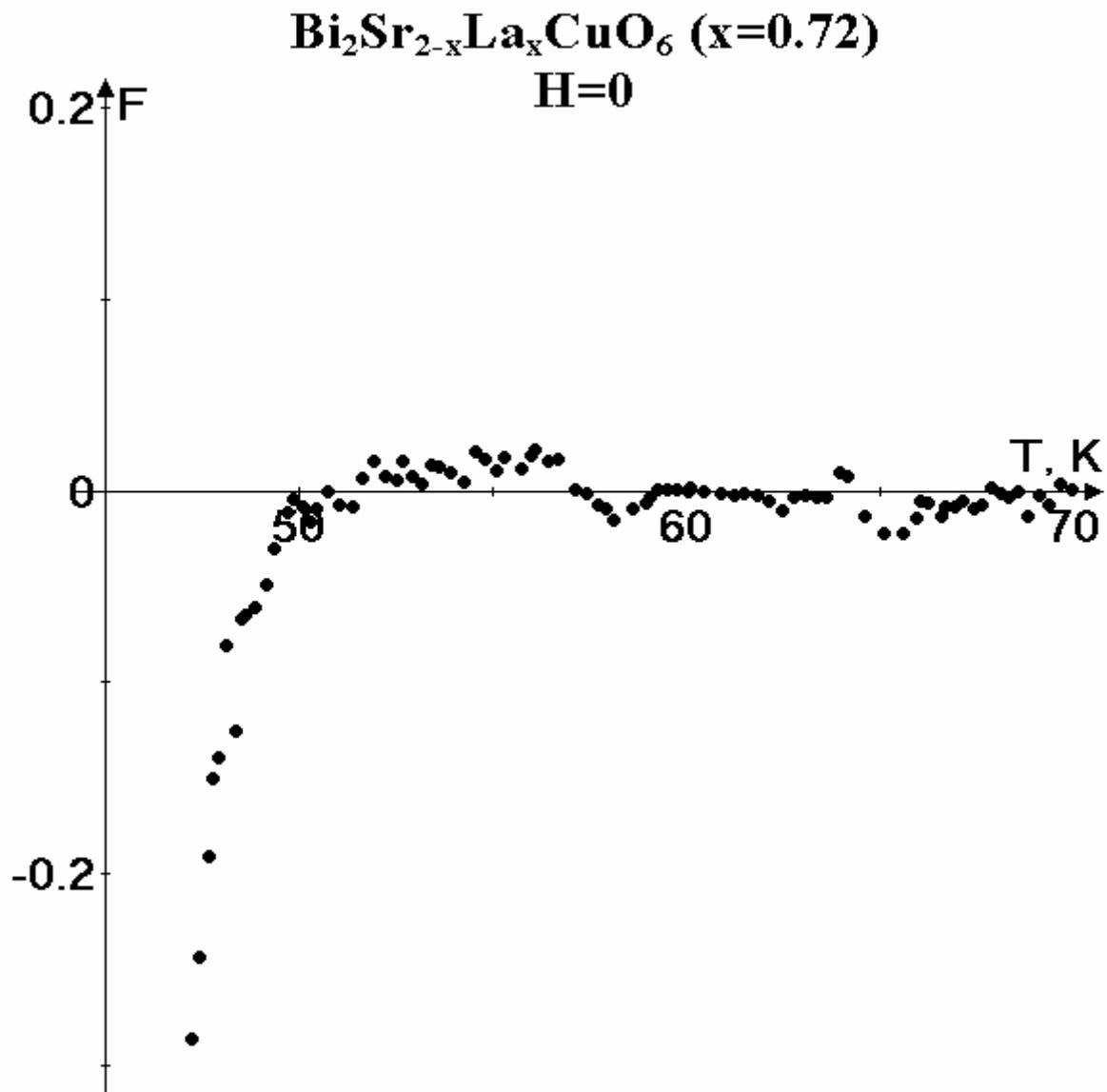
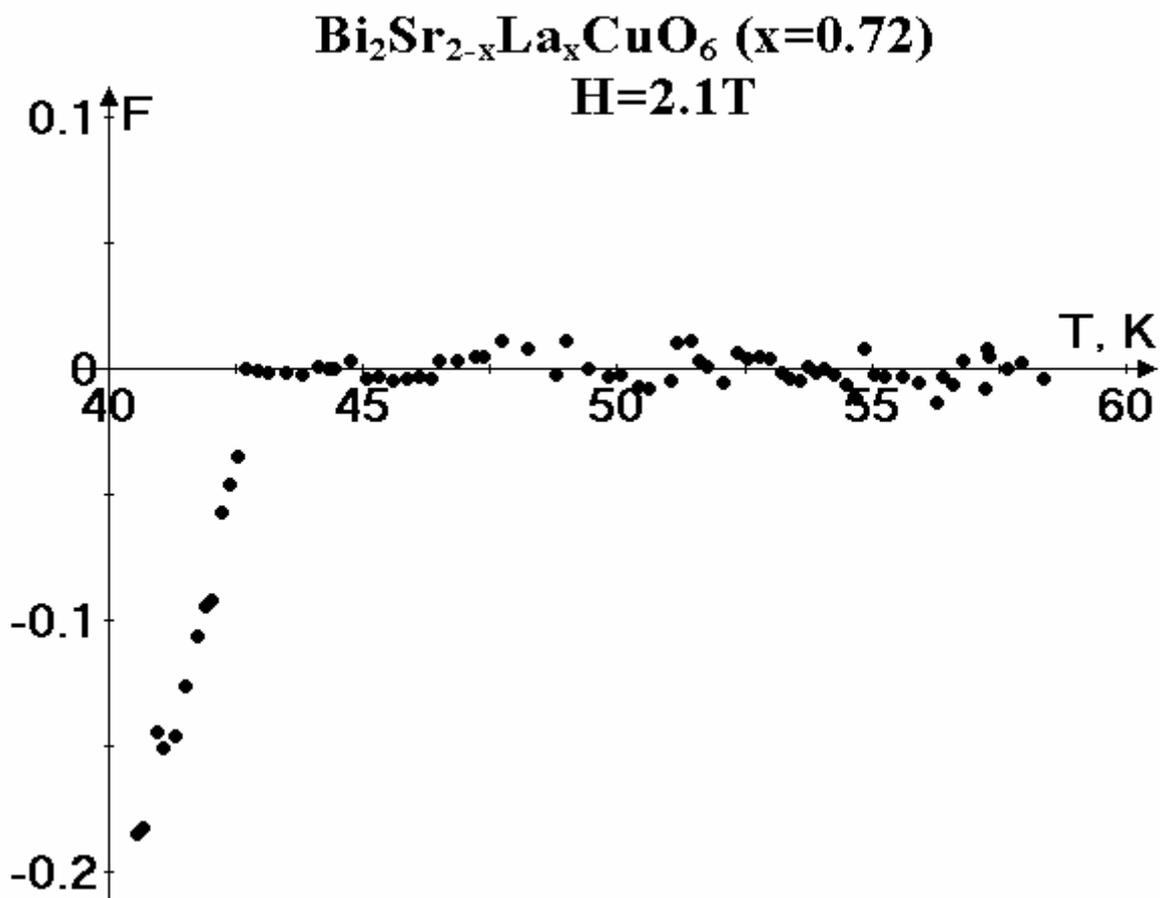
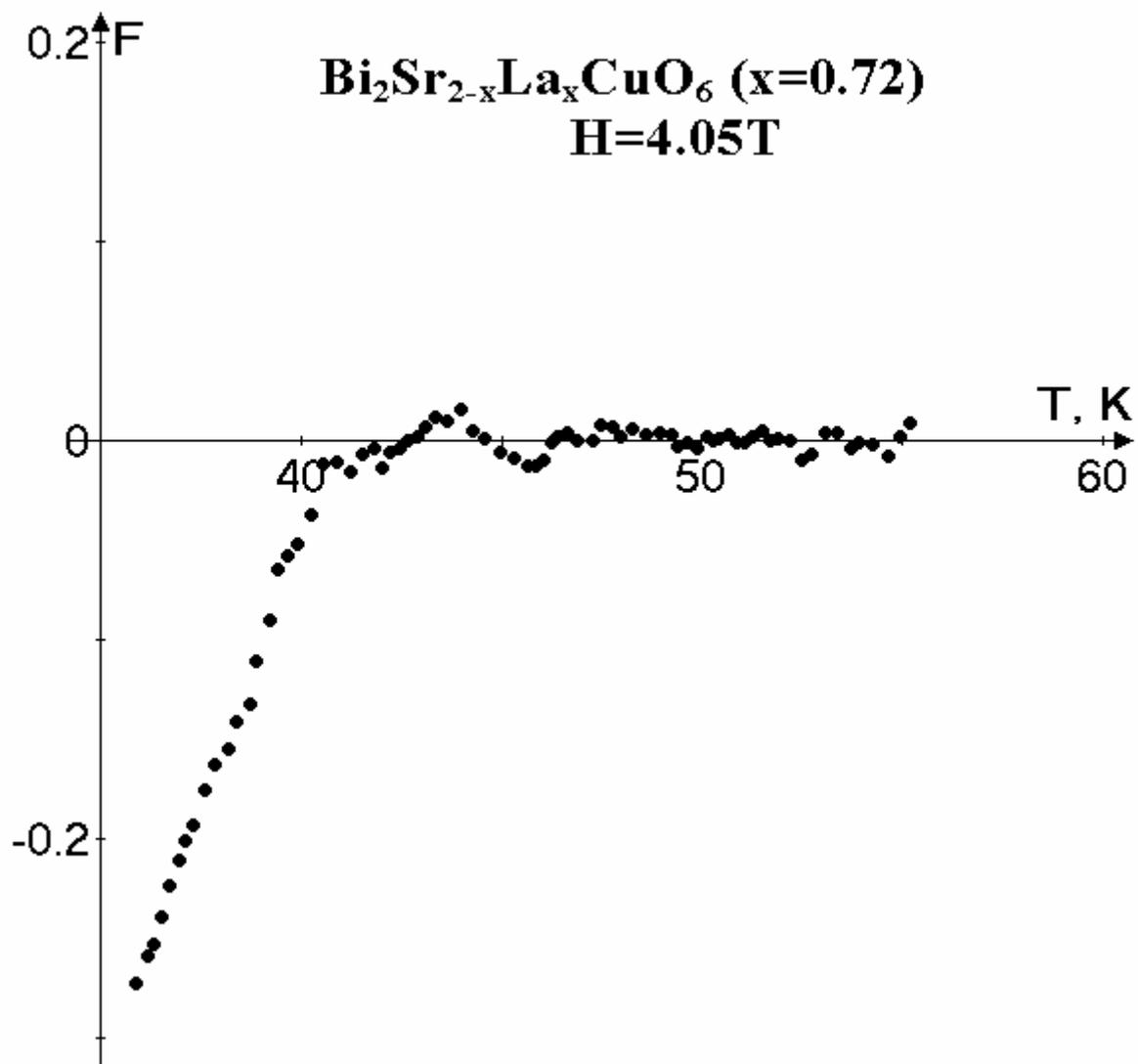


Рис. 14b. Выделенная из экспериментальной кривой «высокотемпературная» особенность для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ), измеренная в поле  $H=0$  (образец охлажден в поле  $H=3.55\text{T}$ ). Величина  $F$  измеряется в единицах  $10^{-5}$ .



**с**

Рис. 14с. Выделенная из экспериментальной кривой «высокотемпературная» особенность для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ), измеренная в поле  $H=2.1\text{T}$ . Величина  $F$  измеряется в единицах  $10^{-5}$ .



**d**

Рис. 14d. Выделенная из экспериментальной кривой «высокотемпературная» особенность для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ), измеренная в поле  $H=4.05\text{T}$ . Величина  $F$  измеряется в единицах  $10^{-5}$ .

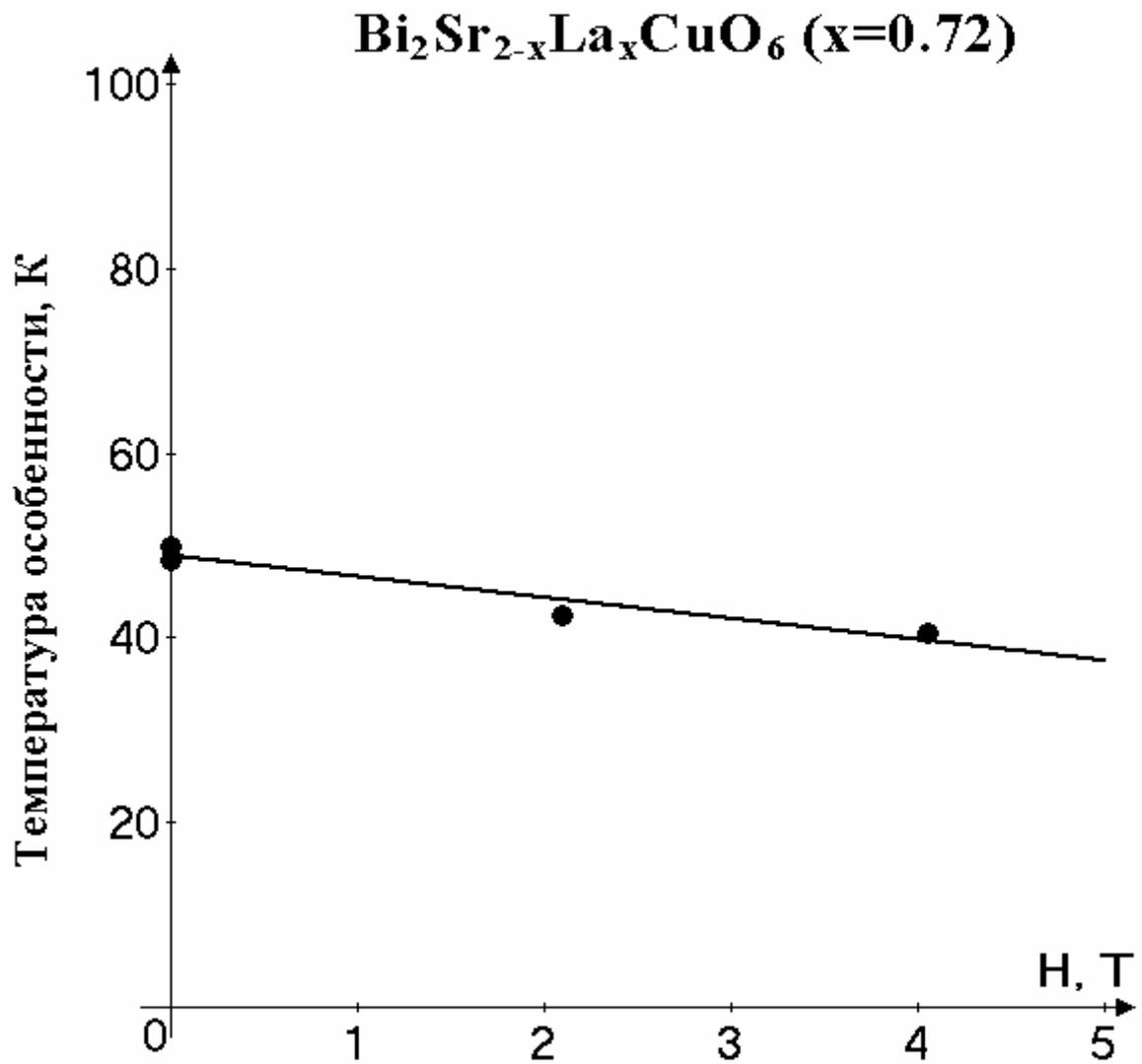


Рис. 15. Зависимость положения «высокотемпературной» особенности от величины магнитного поля для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  ( $x=0.72$ ).