

# Об аномальном тепловом расширении высокотемпературных сверхпроводников при низких температурах

© А.И. Головашкин, А.П. Русаков\*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\* Московский государственный институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

E-mail: golov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 25 декабря 2006 г.)

Рассматривается природа аномального (отрицательного) теплового расширения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) при низких температурах и аномально сильного влияния магнитного поля на коэффициент теплового расширения в этой области температур. Предложена физическая модель, основанная на стабилизирующей роли волны зарядовой плотности (ВЗП), возникающей в кислородной подрешетке, в дополнение к антиферромагнитному и спин-пайерлсовскому упорядочению в подрешетке ионов меди в ВТСП-системах. Рассмотрено влияние температуры, магнитного поля и легирования на характер взаимодействия такой ВЗП с ионной решеткой ВТСП-системы. Выводы модели согласуются с результатами эксперимента.

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

PACS: 74.72.-h, 74.25.Bt, 74.25.Jb

## 1. Введение

Со времени открытия высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) выполнено огромное число исследований их свойств. Тем не менее остается еще целый ряд нерешенных фундаментальных проблем, относящихся к механизму сверхпроводимости и природе основного состояния в этом классе соединений. В диэлектрической фазе ВТСП-систем, как известно [1], наблюдается энергетическая щель в электронном спектре  $E_{ct}$ , которая возникает в них из-за переноса заряда  $Cu3d-O2p$ , причем  $E_{ct}$  меньше  $U$  — величины мотт-Хаббардовского межэлектронного  $Cu3d-Cu3d$ -отталкивания. Это состояние диэлектрика с переносом заряда сохраняется и в некотором интервале составов при легировании. Возникновение энергетической щели  $E_{ct}$  может проявляться в структурных особенностях диэлектрической фазы ВТСП-систем и наличии целого ряда аномалий их свойств. Действительно, аномалии в этих системах наблюдаются для температурных зависимостей низкоэнергетической фононной моды в направлении [100] [2], коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  при низких температурах [3], скоростей ультразвука [4], упругих модулей [5], структурных параметров [6] и других характеристик. Все это указывает на то, что ВТСП являются неустойчивыми кристаллохимическими системами. На неустойчивость таких систем указывает также сильное влияние магнитных полей на эти аномалии [4,5,7].

Для выяснения природы аномалий свойств ВТСП-систем, в частности аномалий их теплового расширения при низких температурах, наблюдавшихся как в наших работах, так и в работах других исследователей, необходимо рассмотреть природу основного состояния

этих систем с учетом последних экспериментальных и теоретических результатов. В настоящей работе рассматривается электронная структура ВТСП-систем, приводящая к возникновению в них аномального теплового расширения при низких температурах и к аномально сильному влиянию магнитного поля на тепловое расширение, а также обсуждается влияние легирования на эти свойства. Выводы из представленной в данной работе модели согласуются с результатами проведенных недавно экспериментальных исследований теплового расширения монокристаллов  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_6$  в широком интервале составов [8], а также с результатами предыдущих исследований других ВТСП-систем [7,9–19].

## 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:  $\mu_{Cu} = 0.5\mu_B$  [20]. Эта величина меньше, чем теоретическое значение  $\mu_{Cu,th} = g\langle S_j^Z \rangle \approx 0.67\mu_B$  (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  $j$ -м месте, в двумерной модели антиферромагнетика Гейзенберга при спине  $S = 1/2$ . Из-за учета нулевых колебаний величина  $\langle S_j^Z \rangle$  уменьшается от  $1/2$  до  $0.3034$  [21]. Результаты теории и эксперимента согласуются при условии, что заряд (валентность) ионов меди в диэлектрике не  $Cu^{+2}$ , а  $Cu^{+1.75}$ , т.е. из-за гибридизации с  $2p$ -состояниями ионов кислорода (ковалентность связи  $Cu-O$ ) на ионе меди в  $3d$ -оболочке локализована не одна дырка, как в  $Cu^{+2}$ , а  $0.75$  дырки, как в  $Cu^{1.75}$ .

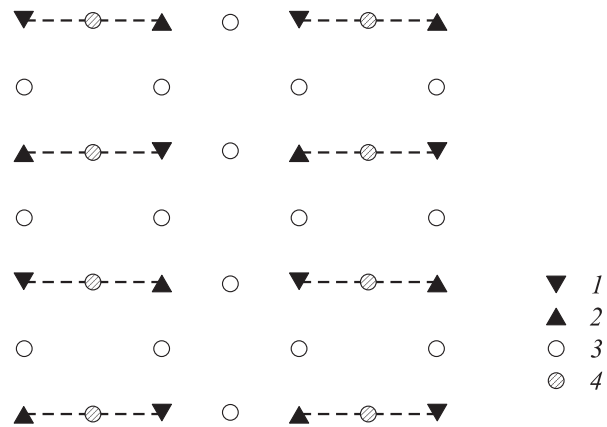
Тогда магнитный момент ионов меди по теории должен быть равен  $\mu_{\text{Cu}} = 0.75\mu_{\text{Cu,th}} \approx 0.5\mu_{\text{B}}$ , что согласуется с экспериментом. На ковалентность связи Cu–O в плоскости  $\text{CuO}_2$  также указывают экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу [22]. 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 с помощью квантового варианта метода Монте-Карло в приближении динамического кластера [23] (когда в кластере размером  $(2a \cdot 2a)$ , где  $a$  — 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 [20], так и расчеты методом [23], являющимся дальнейшим развитием современной динамической теории среднего поля [24], 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 счет 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, следующим из этих результатов, является то, что ионы кислорода в элементарной ячейке ВТСП-систем имеют разную валентность (заряд):  $\text{O}^{-2}$  и  $\text{O}^{-\alpha}$ , где  $\alpha < 2$ . 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) Как отмечалось во Введении, в диэлектрической фазе ВТСП-систем наблюдается энергетическая щель  $E_{\text{ct}}$  из-за переноса заряда ( $\text{Cu}3d-\text{O}2p$ ) [1], которая меньше величины хаббардовского межэлектронного ( $\text{Cu}3d-\text{Cu}3d$ ) отталкивания  $U$ . Теоретические исследования показали (см., например, обзор [25]), что в двумерной квадратной решетке  $\text{CuO}_2$  с учетом хаббардовского отталкивания  $U$  и магнитного взаимодействия спинов электронов  $3d_{x^2-y^2}$ -состояний ионов  $\text{Cu}^{+2}$  происходит образование синглетных валентных связей Cu–Cu, которые упорядочиваются при понижении температуры. Такое упорядочение синглетных валентных связей в



**Рис. 1.** Спин-пайерлсовское упорядочение, т.е. упорядочение валентных связей Cu–Cu (обозначены штриховыми линиями) в плоскости  $\text{CuO}_2$  диэлектрической фазы ВТСП-систем [25,26]. 1, 2 — ионы меди (эти ионы имеют разное направление спинов), 3 — ионы кислорода  $\text{O}^{-2}$ , 4 — ионы кислорода  $\text{O}^{-\alpha}$ , где  $\alpha < 2$ . Ковалентные связи Cu–O $^{-\alpha}$ –Cu также обозначены штриховыми линиями, т.е. упорядочение валентных связей Cu–Cu приводит к упорядочению ковалентных связей Cu–O $^{-\alpha}$ –Cu.

диэлектрике называют спин-пайерлсовским или упорядочением зарядов на связях [25,26]. Пример упорядочения валентных связей Cu–Cu представлен на рисунке, где дополнительно показаны ионы кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Валентные связи на рисунке обозначены штриховыми линиями, и их упорядочение приводит к удвоению периода решетки типа  $(2a \cdot a)$ .

3) Образование спин-пайерлсовских синглетных валентных связей Cu–Cu в плоскости  $\text{CuO}_2$  приводит к тому, что из четырех ионов кислорода, окружающих каждый ион меди, только один ион кислорода находится на валентной связи Cu–Cu и поэтому является выделенным (на рисунке обозначен заштрихованным кружком). В результате этого происходит более сильная гибридизация  $2p$ -состояний данного 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  $\text{O}^{-2}$  на ионы  $\text{Cu}^{+2}$ , образующие валентную связь, т.е. связь Cu–O–Cu на валентной связи Cu–Cu становится ковалентной, а величина отрицательного заряда этого выделенного иона кислорода на рисунке уменьшается до  $\text{O}^{-\alpha}$ , где  $\alpha < 2$ . Каждый ион Cu участвует в образовании только одной связи Cu–O $^{-\alpha}$ –Cu. На два иона Cu приходится один ион  $\text{O}^{-\alpha}$ . В результате этого образуются цепочки типа  $\text{O}^{-2}-\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}-\text{O}^{-2}$  с удвоенным периодом решетки в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Таким образом, образование спин-пайерлсовских связей Cu–Cu [22] приводит к образованию спин-пайерлсовских ковалентных связей

$\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}$  в плоскости  $\text{CuO}_2$  с результирующим удвоением периодов решетки. В подрешетке кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$  диэлектрика возникает спин-пайерлсовская волна зарядовой плотности (СП ВЗП) типа  $\text{O}^{-2}-\text{O}^{-\alpha}-\text{O}^{-2}$ . По аналогии с ковалентными полупроводниками (Si, Ge и т.д.), где эффект ковалентности проявляется в образовании ковалентных зарядов на связях, в диэлектрической фазе ВТСП вместо СП ВЗП необходимо применять термин „спин-пайерлсовские“ заряды на связях. Как отмечалось выше, из эксперимента и теории следует [20,23], что в диэлектрической фазе валентность ионов меди не  $\text{Cu}^{+2}$ , а  $\text{Cu}^{+1.75}$ . Такое уменьшение заряда иона меди до +1.75 происходит за счет переноса 0.25 электрона с ближайшего выделенного иона кислорода на валентной связи. Следовательно, выделенный ион кислорода на рисунке отдает 0.25 электрона иону меди слева от него и 0.25 электрона иону меди справа от него, в результате чего ион кислорода на валентной связи имеет заряд  $\text{O}^{-1.5}$  (на рисунке  $\alpha = -1.5$ ). Сверхструктурное зарядовое упорядочение в направлении [100] является дополнительным к антиферромагнитному упорядочению ионов меди в направлении [110]. Удвоение периодов решетки приводит к появлению нового вектора обратной решетки  $\mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2 = (\pi/a)[100]$ , где  $\mathbf{G} = (2\pi/a)[100]$  — вектор обратной решетки без удвоения периода, т.е. для прямой решетки с периодом  $(a \cdot a)$  [27].

4) В соседних плоскостях  $\text{CuO}_2$  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 [23] и из экспериментов [28–30] известно, что у потолка валентной зоны в диапазоне примерно 0.4–0.5 eV находятся в основном состоянии  $2p$ -ионы 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 0.4–0.5 eV.

В такой ячейке с удвоенным периодом по трем направлениям имеется четыре иона  $\text{O}^{-1.5}$ . Следовательно, на ячейку приходится шесть 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 [27].

Теоретические оценки показывают [1,23], 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 решетки 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 существуют 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 для плоскости  $\text{CuO}_2$ . 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 решетки, 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 решетки, т.е. в области с сильным легированием происходит учетверение периода исходной решетки. 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. Расстояние 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 этого 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, „страйпы“ играют роль границ антиферромагнитных доменов с разной фазой антиферромагнитного упорядочения. Отсюда следует, что периоду зарядовой модуляции  $L$  будет соответствовать период антиферромагнитной сверхструктуры 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, т.е. упорядочение „страйпов“ с периодом  $4a$ . Такая картина соответствует эксперименту [6].

7) Для нелегированной ВТСП-системы ( $x = 0$ ) наличие СП ВЗП в плоскости  $\text{CuO}_2$  или спин-пайерлсовских зарядов на связях означает чередование областей с повышенной и пониженной плотностью зарядов в подрешетке кислорода. Это явление аналогично появлению зарядов на связях в тетраэдрических полупроводниках [31]. Эти соединения имеют довольно „рыхлую“ структуру с координационным числом 4. Такие рыхлые структуры нестабильны в приближении равномерного распределения электронной плотности [31–33]. 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 учет в вычислениях влияния ковалентных зарядов на связях обеспечивает 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.

$$\omega_{\text{TA}}^* = \omega_{\text{TA}}^i + \omega_{\text{TA}}^e. \quad (1)$$

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 СП 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, фоновых свойств. Например, тепловое расширение в области температур  $kT \sim \hbar\omega_{\text{TA}}^*$  должно быть аномальным (отрицательным) при нагревании от низких температур. Действительно, ВЗП в системе возникает из-за нестинга. Известно [32,33], 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  $\chi(\mathbf{Q})$

$$\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\Omega} \cdot \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})} \quad (2)$$

расходится. Здесь  $f$  — функция распределения,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки.

Расходимость электронной восприимчивости приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости электронной подсистемы  $\varepsilon(\mathbf{Q})$  [32,33] для соответствующих волновых векторов

$$\varepsilon(\mathbf{Q}) = 1 + \frac{(4\pi e^2/Q^2) \cdot \chi(\mathbf{Q})}{1 - (4\pi e^2/Q^2) \cdot L(\mathbf{Q}) \cdot \chi(\mathbf{Q})} + \Delta\varepsilon. \quad (3)$$

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  $\mathbf{G} = (2\pi/a)[220]$ ). Поэтому в них диэлектрическая проницаемость для волновых векторов  $\mathbf{Q}$  и низких частот, соответствующих  $\omega_{\text{TA}}^*$  на границе зоны Бриллюэна, отрицательна. Это и приводит к сжатию их решеток и аномальному (отрицательно-му) тепловому расширению в соответствующей области температур [34]. Аналогичная картина должна наблюдаться и в ВТСП-системах, для диэлектрической фазы которых  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2 = (\pi/a)[100]$  [27].

При дальнейшем нагреве, т.е. при  $kT \gg \hbar\omega_{\text{TA}}^*$ , 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 [34]. Роль ВЗП в этой области температур в тепловом расширении становится пренебрежимо малой.

9) Сжатие решетки при нагревании из-за наличия зарядов на связях 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  $\omega \sim \omega_{\text{TA}}^*$  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  $\varepsilon < 0$ ).

Ситуация напоминает куперовское притяжение двух электронов в сверхпроводниках из-за поляризации решетки (возникновения области избыточного положи-

тельного заряда), создаваемой этими электронами. Кстати, эта ситуация тоже отвечает случаю  $\varepsilon < 0$  для соответствующей области частот и волновых векторов.

Итак, в нелегированных или слабо легированных ВТСП-системах с заметной долей ковалентности связей Cu—O в плоскости CuO<sub>2</sub> в дополнение к антиферромагнитному и спин-пайерлсовскому упорядочению в подрешетке ионов меди имеется СП ВЗП в подрешетке ионов кислорода, стабилизирующая решетку. Наличие такой СП ВЗП должно проявляться в аномальном (отрицательном) тепловом расширении при низких температурах.

10) Важным является вопрос о роли магнитного поля. Как известно [32], возникновение диэлектрической щели в случае ВЗП можно описывать в терминах электрон-дырочного спаривания. Магнитное поле рвет эти синглетные пары, т.е. уменьшает их плотность  $n$ . Уменьшение плотности синглетных пар соответствует уменьшению амплитуды ВЗП (CDW)  $A_{CDW}$ . В эксперименте это должно проявляться в аномально сильном влиянии магнитного поля на тепловое расширение в области низких температур  $kT \sim \hbar\omega_{TA}^*$ . В нашем случае при низких температурах, согласно (1), величина  $\omega_{TA}^* \sim \omega_{TA}^e$  пропорциональна амплитуде СП (SC) ВЗП, которая в свою очередь пропорциональна плотности электрон-дырочных пар, т.е.  $\omega_{TA}^* \sim A_{SC} CDW \sim n$ . Поэтому с ростом магнитного поля величина  $\omega_{TA}^*$  будет уменьшаться, что должно приводить к снижению температуры, при которой наблюдается аномалия теплового расширения.

11) Легирование, т.е. увеличение концентрации свободных носителей, также должно приводить к уменьшению амплитуды СП ВЗП  $A_{SC} CDW$  из-за увеличения кулоновского экранирования. Даже при наличии страйповой структуры легирование приводит к увеличению диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и уменьшению вклада СП 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. Обсуждение

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 [27]. Полученные нами экспериментальные результаты по тепловому расширению монокристаллов системы Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6</sub> [8] согласуются с этой моделью. Модель объясняет также наблюдавшиеся ранее в ряде ВТСП-систем аномалии теплового расширения [9–19]. Трудно объяснить эти аномалии обычным ангармонизмом в области температур 5–10 К. Здесь определенно должно быть примени-

мо квазигармоническое приближение, справедливое для  $T < \Theta/10$ , где  $\Theta$  — температура Дебая [2].

Влияние умеренных магнитных полей ( $H = 2-4$  Т) на тепловое расширение в области аномалии модель связывает с их влиянием на волну зарядовой плотности, стабилизирующую ВТСП-систему. Экспериментально наблюдалось аномально сильное влияние магнитных полей при низких температурах также и на другие упругие характеристики ВТСП-систем, такие как скорости звука [4]. Влияние магнитного поля на эти характеристики указывает на электронную природу наблюдаемых явлений, что также свидетельствует в пользу предлагаемой нами модели.

Наблюдение аномалий теплового расширения при низких температурах и влияния на них умеренных магнитных полей в целом ряде ВТСП-систем указывает на то, что эти аномалии являются фундаментальным свойством всех этих систем. Это свойство связано с нестабильностью таких систем. Возникновение сверхструктурного электронного упорядочения (спин-пайерлсовской волны зарядовой плотности) позволяет стабилизировать решетку. Такой фундаментальный вывод требует исследования аномалий теплового расширения при низких температурах и в других ВТСП-системах, в которых это не было сделано. В последние годы аномальное тепловое расширение при низких температурах найдено и в других, исходно неустойчивых системах [17]. Во всех случаях для стабилизации решетки возникает сверхструктурное упорядочение, т.е. либо ВЗП, либо заряды на связях [25,26]. Возникновение ВЗП наиболее благоприятно именно в квазидвумерных системах, какими являются ВТСП. Возникновение сверхструктурного упорядочения понижает энергию системы. Именно сохранение этого выигрыша в энергии является той фундаментальной причиной, которая приводит к аномальному тепловому расширению при низких температурах в таких системах.

Для купратной системы Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6</sub> [8] зависимость аномалии теплового расширения от уровня легирования качественно оказалась такой же, как для висмутатной системы Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> [7]. В обеих системах аномалия теплового расширения в передопированных образцах исчезает. Одинаковый характер в обеих рассматриваемых системах носит и влияние магнитного поля на аномалию теплового расширения. Механизмы влияния ионов металла Cu и Bi на кислородную подрешетку могут быть разными [7], но в результате в кислородной подрешетке образуется ВЗП, стабилизирующая ее. Качественное сходство аномалий  $\alpha(T, H)$  в разных ВТСП-системах, например в системах Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6</sub> [8], La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>6</sub> [3] и Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> [7], указывает на то, что аномалии определяются прежде всего особенностями именно кислородной (анионной) подрешетки, а не подрешетки ионов металла Cu или Bi. Это указывает на общность роли анионных подрешеток ВТСП-систем.

## 4. Заключение

В настоящей работе на основе идеи о сверхструктурном зарядовом упорядочении в кислородной подрешетке оксидных ВТСП-систем предложена физическая модель, предсказывающая возникновение в них аномального теплового расширения при низких температурах и сильное влияние магнитного поля на эту аномалию. В этой модели из анализа новейших экспериментальных данных по спектроскопии ВТСП (нейтронография, ARPES), а также теоретических данных о распределении электронной плотности показано, что в ВТСП-системах должны наблюдаться аномалии  $\alpha(T, H)$ , которые обусловлены существованием ВЗП в кислородной подрешетке, возникающих вследствие спин-пайерлсовского и антиферромагнитного упорядочения в подрешетке ионов меди для купратных ВТСП. При легировании, т.е. с ростом концентрации свободных носителей, а также при увеличении магнитного поля аномалии  $\alpha(T, H)$  должны смещаться в область более низких температур, что связано с уменьшением амплитуды ВЗП и потерей структурной устойчивости ВТСП-систем. Весьма вероятно, что эти структуры существуют только благодаря ВЗП. Таким образом, наличие аномалий  $\alpha(T, H)$ , возможно, является одним из фундаментальных свойств купратных ВТСП-систем.

## Список литературы

- [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. Krynetskiy, 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. Oganesyan, 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**, 550 (2000).
- [8] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *ФТТ* **48**, 1358 (2006).
- [9] 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**, 373 (1987).
- [10] M. Lang, A. Höhr, H. Spille, F. Steglich, H. Rietschel, G. Roth, Y. Hidaka, T. Murakami. *Z. Phys. B: Cond. Matter* **74**, 3 (1989).
- [11] H. You, U. Welp, Y. Fang. *Phys. Rev. B* **43**, 3660 (1991).
- [12] H. Ogasawara, M. Matsukawa, K. Noto, H. Kimura. *Proc. Int. Cryogenic Material Conf. Hawaii* (1994). P. 315.
- [13] Z.J. Yang, M. Yewondwossen, D.W. Lawther, S.P. Ritcey, D.J.W. Geldart, R.A. Dunlap. *J. Supercond.* **8**, 223 (1995).
- [14] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков, Д.А. Шилияев. *ФТТ* **46**, 1356 (2004); *Кратк. сообщ. по физике. ФИАН, М.* (2003). В. 8. С. 32.
- [15] Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **124**, 80 (2003).
- [16] R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, B. Renker, D.D. Lawrie, J.P. Frank. *J. Low Temp. Phys.* **131**, 1101 (2003).
- [17] A. Hosomichi, Y. Xue, S. Naher, F. Hata, H. Kaneko, H. Suzuki. *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 1583 (2005).
- [18] J.J. Neumeier, T. Tomita, M. Debessai, J.S. Schilling, P.W. Barnes, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **72**, 220 505 (R) (2005).
- [19] A.C. McLaughlin, F. Sher, J.P. Attfield. *Nature* **436**, 829 (2005).
- [20] M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada, R.J. Birgeneau, Y. Endoh, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 134 515 (2002).
- [21] G. Xiao, M.Z. Cieplak, C.L. Chien. *Phys. Rev. B* **42**, 240 (1990).
- [22] M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott, J.D. Thompson. *Physica C* **162–164**, 853 (1989).
- [23] A. Macridin, M. Jarrell, Th. Maier, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **71**, 134 527 (2005).
- [24] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rosenberg. *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [25] S. Sachdev. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 913 (2003).
- [26] M. Vojta. *Phys. Rev. B* **66**, 104 505 (2002).
- [27] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **123**, 1188 (2003).
- [28] 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).
- [29] G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, L.H. Tjeng, T. Mizokawa, O. Tjernberg, P.G. Steeneken, A.A. Menovsky. *Physica B* **312–313**, 34 (2002).
- [30] O. Tjernberg, L.H. Tjeng, P.G. Steeneken, G. Ghiringhelli, A.A. Nugroho, A.A. Menovsky, N.B. Brookes. *Phys. Rev. B* **67**, 100 501 (R) (2003).
- [31] H. Wendel, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **19**, 5251 (1979).
- [32] 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. Наука, М.* (1977). 400 с.
- [33] В.Л. Гинзбург, Е.Г. Максимов. *СФХТ* **5**, 1543 (1992).
- [34] G.D. Barrera, J.A.O. Bruno, T.H.K. Barron, N.L. Allan. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, R217 (2005).