

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

*Н. В. Анишуква, А. И. Головашкин**

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

Л. И. Иванова, А. П. Русаков

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

И. Б. Крынецкий

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 декабря 2005 г.

Для монокристаллов ВТСП-системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с разным уровнем легирования получены данные по тепловому расширению при низких температурах. Обнаружено аномальное (отрицательное) тепловое расширение в области температур 5–20 К. Показано, что аномалия исчезает в передопированном образце. Обнаружено аномально сильное влияние магнитных полей 2–4 Тл на область отрицательного теплового расширения. Получены данные о влиянии экранировки поля, замороженного поля, уровня легирования, дефектов и вакансий кислорода на область аномалии теплового расширения. Обсуждается возможная природа обнаруженных в работе аномалий свойств системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$, а также других ВТСП-систем, где ранее наблюдались подобные аномалии.

PACS: 74.25.Bt, 74.25.Na

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования электронных, фоновых и других свойств оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), остается еще много нерешенных проблем, касающихся механизма сверхпроводимости, природы основного состояния в этом классе необычных 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 $\text{Cu}3d\text{--O}2p$ (charge transfer gap), причем E_{ct} меньше U — величины мотт-халбардовского межэлектронного $\text{Cu}3d\text{--Cu}3d$ -отталкивания. Это состояние диэлектрика с переносом заряда сохраняется и в некотором интервале составов при легировании (doped charge transfer insulators). Возникновение энергетической щели E_{ct} может проявляться

в структурных особенностях диэлектрической фазы ВТСП-систем и наличии целого ряда аномалий их свойств.

По-видимому, ВТСП-системы — это неустойчивые кристаллохимические системы. Неустойчивость проявляется, в частности, в их аномальных температурных зависимостях низкоэнергетической фононной моды в направлении [110] [2], 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 (2–4 Тл) магнитных полей на эти аномалии [4, 5, 7].

В данной работе были проведены экспериментальные исследования теплового расширения монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ в широком интервале составов при низких температурах, изучено влияние магнитных полей до 4 Тл на температурные зависи-

*E-mail: golov@sci.lebedev.ru

мости коэффициента теплового расширения, а также роль различных условий, в которых осуществляется эксперимент. Обсуждается возможная природа обнаруженных в работе аномалий свойств монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$: аномального (отрицательного) теплового расширения при низких температурах, аномально сильного влияния магнитного поля на тепловое расширение, а также сильного влияния легирования на эти свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ: МЕТОДИКИ, ОБРАЗЦЫ

1. 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 по целому ряду соображений. Во-первых, это относительно простая ВТСП-система, ее кристаллическая решетка содержит в элементарной ячейке всего одну плоскость 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 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$.

2. Изменение длины образца $\Delta L/L$ измерялось дилатометрическим методом с помощью тензодатчиков с чувствительностью около $5 \cdot 10^{-7}$ [8]. 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 $T_c = 27\text{--}32$ К (зависящей от δ и концентрации дефектов) в $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ достигается при

$x = 0.4$ [9, 10]. При увеличении концентрации лантана ($x > 0.4$) величина T_c уменьшается и при $x \geq 0.8$ возникает диэлектрическая фаза.

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

методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [11];

методом выращивания в газовой камере внутри раствора-расплава [12];

методом выращивания из стехиометрического расплава [13, 14].

5. Рентгеновские исследования показали высокое качество приготовленных образцов. Параметры их приведены ниже. Отметим, что кристаллы, не содержащие лантана ($x = 0$), были двух типов: с $\delta = 0.18\text{--}0.19$ (образцы типа Vi-A) и с $\delta = 0.10$ (образцы типа Vi-B). 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 $0.1\text{--}0.2^\circ$.

Для образцов, легированных лантаном, параметр решетки вдоль оси c определялся по рефлексу (0 0 16). Поскольку изменение величины параметра решетки c практически линейно зависит от концентрации лантана [15], 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 $x = 0.38$ [13, 14] ($T_c = 27$ К, оптимальное легирование). Данные рентгеновских измерений хорошо соотносятся с данными, полученными нами методами EPMA и EDX.

Во всех образцах наблюдалась сверхрешеточная модуляция, коррелирующая с величиной критической температуры. В кристаллах с $x = 0.65$ ($T_c = 10$ К) обнаружен один тип модулированной сверхрешетки. В кристаллах с $x = 0.72$ ($T_c = 8$ К) 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

Параметры исследованных монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$

Концентрация лантана x	Параметр решетки c , нм	T_c , К	Тип образца
0	2.455	< 4	Bi-A
0	2.460	7.2	Bi-B
0.38	2.443	27	
0.65	2.420	10	
0.72	2.415	8	

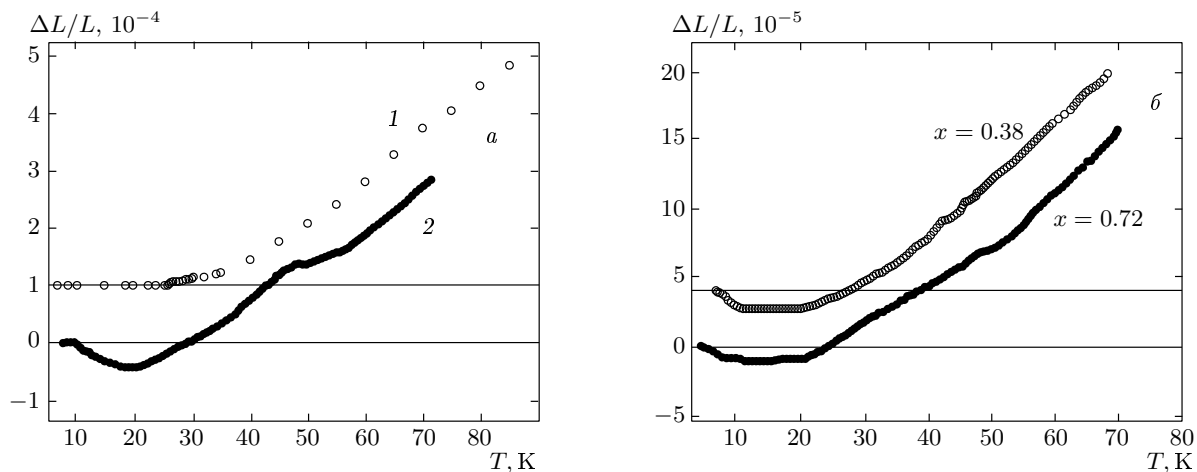


Рис. 1. Температурная зависимость $\Delta L/L$: a — для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ с разным δ (кривая 1 — $\delta = 0.18-0.19$, кривая 2 — $\delta = 0.10$); b — для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с разным уровнем легирования x . Для ясности кривые смещены по оси ординат

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 в таблице. Параметры решетки c исследованных монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ приведены в той же таблице. Зависимости параметра решетки c наших образцов и T_c от концентрации лантана x совпадают с известными литературными данными. В частности, хорошо известна параболическая зависимость T_c от x с максимумом при $x = 0.35-0.4$.

7. Тепловое расширение исследовалось в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси c на монокристаллических образцах с $x = 0$ (с разным значением δ , $T_c = 4-7$ К), $x = 0.38$ ($T_c = 27$ К), $x = 0.72$ ($T_c = 8$ К).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Тепловое расширение в нулевом магнитном поле

На рис. 1 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. 1а) различаются величиной δ , т.е. уровнем легирования (концентрацией дырок). В образце с $\delta = 0.18-0.19$ (тип Bi-A) концентрация дырок выше, величина T_c ниже, чем в образце с $\delta = 0.10$ (тип Bi-B). На рисунках видно, что в области температур $T < 20$ К тепловое расширение аномально, т.е. коэффициент теплового расширения $\alpha = (dL/dT)/L < 0$. На рисунках также видно, как меняется область аномалии α при изменении уровня легирования. Аномалия теплового расширения в образце с максимальным уровнем

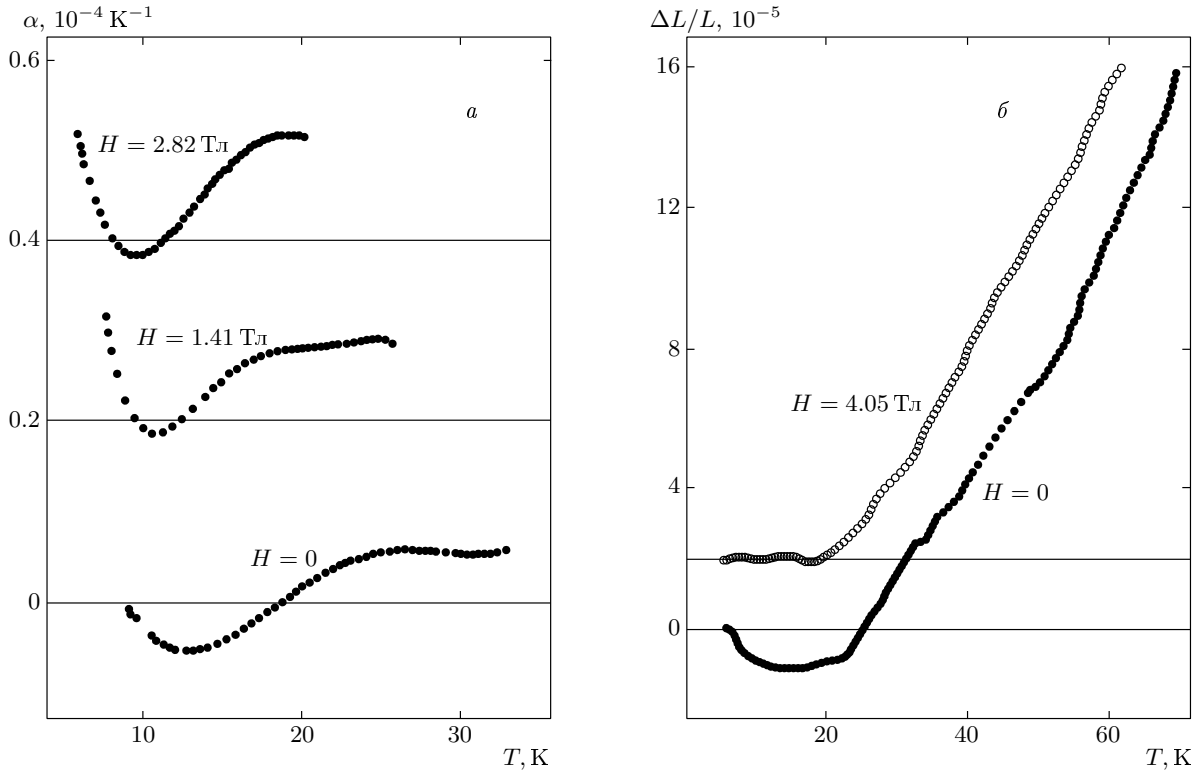


Рис. 2. Влияние магнитного поля на коэффициент линейного теплового расширения $\alpha = (1/L)dL/dT$ монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (а) и величину $\Delta L/L$ монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$, образец Ви-В) (б) при низких температурах в области аномалии $\alpha < 0$. Кривые для $H \neq 0$ для ясности сдвинуты по оси ординат

легирования (образец типа Ви-А) практически исчезла, осталась лишь область с нулевым коэффициентом теплового расширения.

3.2. Влияние магнитного поля

Влияние магнитного поля $H = 1\text{--}4 \text{ Тл}$ 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 рис. 2. На рис. 2а приведены кривые для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Ви-В), не содержащего лантана. Видно, что область аномалии сдвигается в сторону низких температур и уменьшается. Таким образом, магнитное поле подавляет аномалию теплового расширения в этом соединении. На рис. 2б показано влияние магнитного поля $H = 4.05 \text{ Тл}$ 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.

3.3. Влияние экранировки поля

На рис. 3а показано, как влияет магнитное поле $H = 2.1 \text{ Тл}$ 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 $T_c = 8 \text{ К}$. В этом эксперименте образец был охлажден в нулевом поле до гелиевой температуры, затем было включено поле $H = 2.1 \text{ Тл}$ и начато измерение теплового расширения при повышении температуры. При самых низких температурах $T \geq 4.6 \text{ К}$ поле $H = 2.1 \text{ Тл}$ недостаточно для полного подавления сверхпроводимости образца [9], т. е. внешнее поле сильно экранируется и не проникает заметно в образец. Поэтому при $T \approx 4.6\text{--}6 \text{ К}$ еще наблюдается аномалия теплового расширения. Таким образом, мы видим конец аномалии при $T \approx 6 \text{ К}$. При $T \geq 6 \text{ К}$ поле уже проникает в образец и поэтому подавляет 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

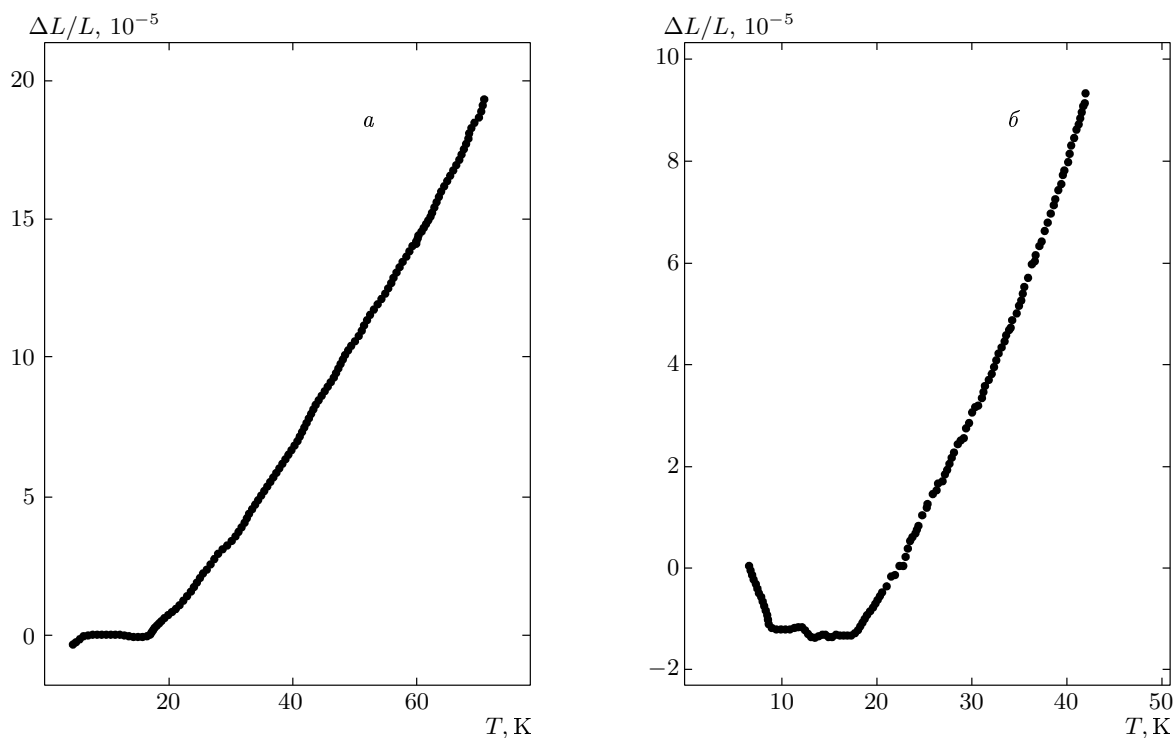


Рис. 3. Тепловое расширение образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с $x = 0.72$ ($T_c = 8$ К) в магнитном поле $H = 2.1$ Тл (*a*) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с $x = 0.38$ ($T_c = 27$ К) в магнитном поле $H = 4.03$ Т (*б*). Образцы были охлаждены в нулевом поле до гелиевой температуры, затем было включено магнитное поле и начато измерение теплового расширения при повышении температуры

нами для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с $x = 0.38$ ($T_c = 27$ К). Однако для этого образца верхнее критическое поле $H_{c2} \approx 40$ Тл [9] при $T = 6$ К, 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 α сохраняется практически до температур, близких к T_c . На рис. 3*б* показана температурная зависимость теплового расширения образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с $x = 0.38$ ($T_c = 27$ К), измеренная в поле $H = 4.03$ Тл, включенном при гелиевых температурах. Кривая почти аналогична кривой, полученной для этого образца в нулевом магнитном поле (рис. 1*б*). Однако подавление аномалии α все же происходит в области $T \approx 18$ – 22 К, когда критическое поле образца заметно уменьшается. Действительно, в нулевом поле (рис. 1*б*) величина α становится положительной при $T \approx 21.5$ К, в то время как в поле $H = 4.03$ Тл величина $\alpha > 0$, начиная с $T \approx 18$ К (рис. 3*б*).

3.4. Влияние замороженного поля

Однако, если удастся «заморозить» поле в образце, оно должно подавлять аномалию теплового расширения точно так же, как и внешнее поле. На рис. 4*а* 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 $H = 3.55$ Тл от высоких температур до $T = 4.8$ К (критическая температура этого образца 8 К), 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 К. При дальнейшем нагревании образца в районе $T \approx 7$ К сверхпроводимость разрушается и «замороженное» поле исчезает. Внешнее поле при этом равно нулю, и аномалия теплового расширения вновь проявляется. Эта аномалия наблюдается до $T \approx 17$ К, после чего, как и в других случаях, температурная зависимость α

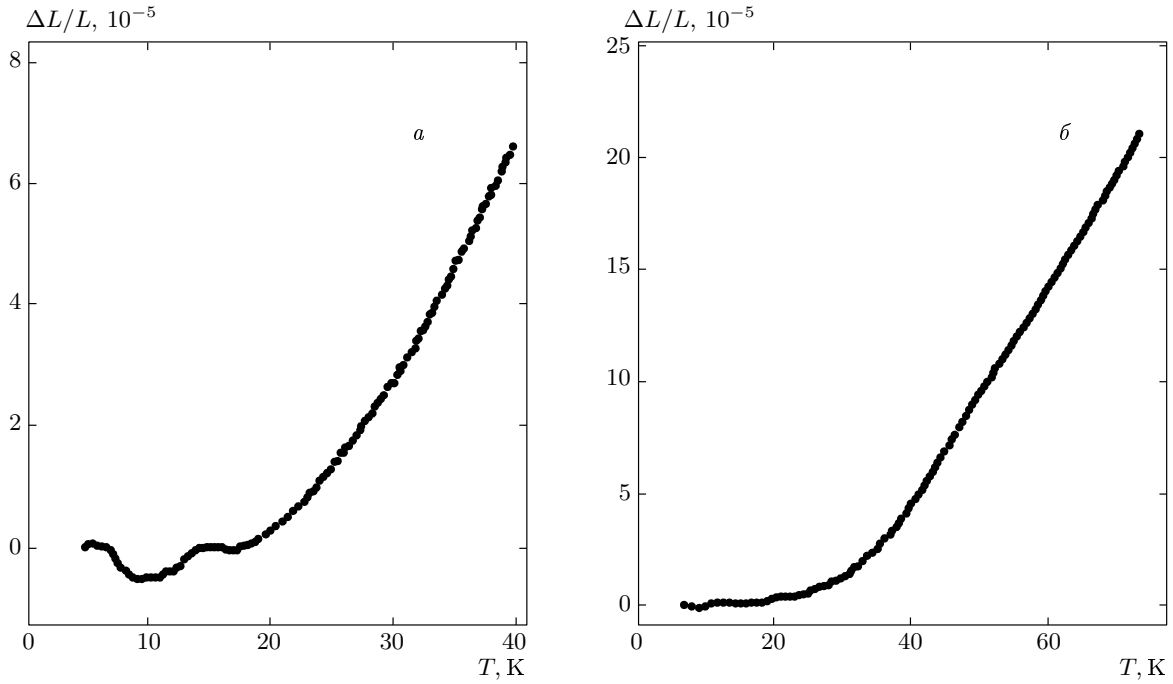


Рис. 4. Влияние замороженного поля на аномалию теплового расширения образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ с $x = 0.72$ ($T_c = 8$ К) (а) и $x = 0.38$ ($T_c = 27$ К) (б). Образцы охлаждались в магнитных полях $H = 3.55, 3.95$ Тл от высоких температур соответственно до $T = 4.8$ К и $T = 6.8$ К. После этого внешнее поле отключалось, и образцы отогревались в нулевом поле

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 $H = 3.95$ Тл до $T = 6.8$ К (критическая температура этого образца 27 К). Затем внешнее поле отключалось и образец отогревался в нулевом поле. В этом случае «замороженное» поле должно быть значительно сильнее, чем в случае образца с $T_c = 8$ К. Поэтому мы наблюдаем практически полное подавление аномалии теплового расширения (рис. 4б).

3.5. Влияние дефектов и вакансий кислорода при термоциклированиях

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

Чтобы уменьшить влияние таких дефектов, мы обычно проводили измерения на свежеприготовлен-

ных 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. 5 приведено 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.

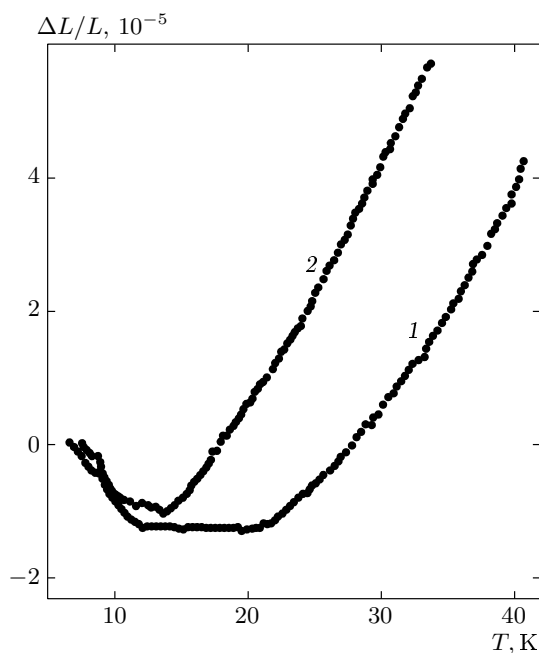


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей теплового расширения образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.38$), полученных после первого измерения (1) и после ряда охлаждений и нагреваний в парах гелия (2)

3.6. «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 $T \approx 40\text{--}50$ К. Эта особенность четко видна на рис. 1а (кривая 2) для кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ с $\delta = 0.10$ (образец Ви-В). Для наиболее сильно легированного образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ с $\delta = 0.18\text{--}0.19$ (образец Ви-А) эта особенность, по-видимому, сместилась в область $T \approx 30$ К. 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. 6 показаны для сравнения температурные зависимости $\Delta L/L$ для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (образец Ви-А) 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 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$). Чтобы более четко выделить положение особенности

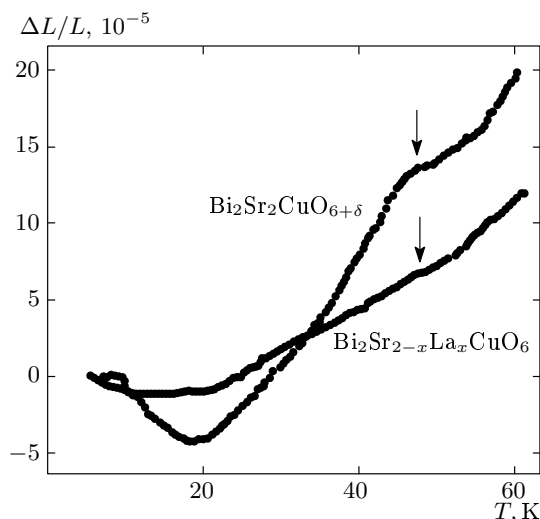


Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей теплового расширения образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$), полученных в нулевом магнитном поле $H = 0$. Стрелками показаны высокотемпературные особенности

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. 7. На рис. 8 приведены зависимости положения такой «высокотемпературной» особенности T^* от величины магнитного поля для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Ви-В) (кривая 1) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$) (кривая 2).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Сильная зависимость теплового расширения от магнитного поля указывает на электронную природу аномалии $\alpha(T, H)$. Полученные результаты качественно можно понять, основываясь на представлениях об электронном упорядочении в ВТСП-системах, обсуждаемых, например, в работах [1, 2, 6, 16].

1. Выполненные в последнее время нейтронографические исследования на высококачественных монокристаллах системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ подтвердили, что в образцах без легирования (т. е. при $x = 0$) магнитный момент ионов меди равен половине магнетона Бора: $\mu_{\text{Cu}} = 0.5\mu_B$ [17], где μ_B — магнетон Бора. Эта величина заметно меньше, чем те-

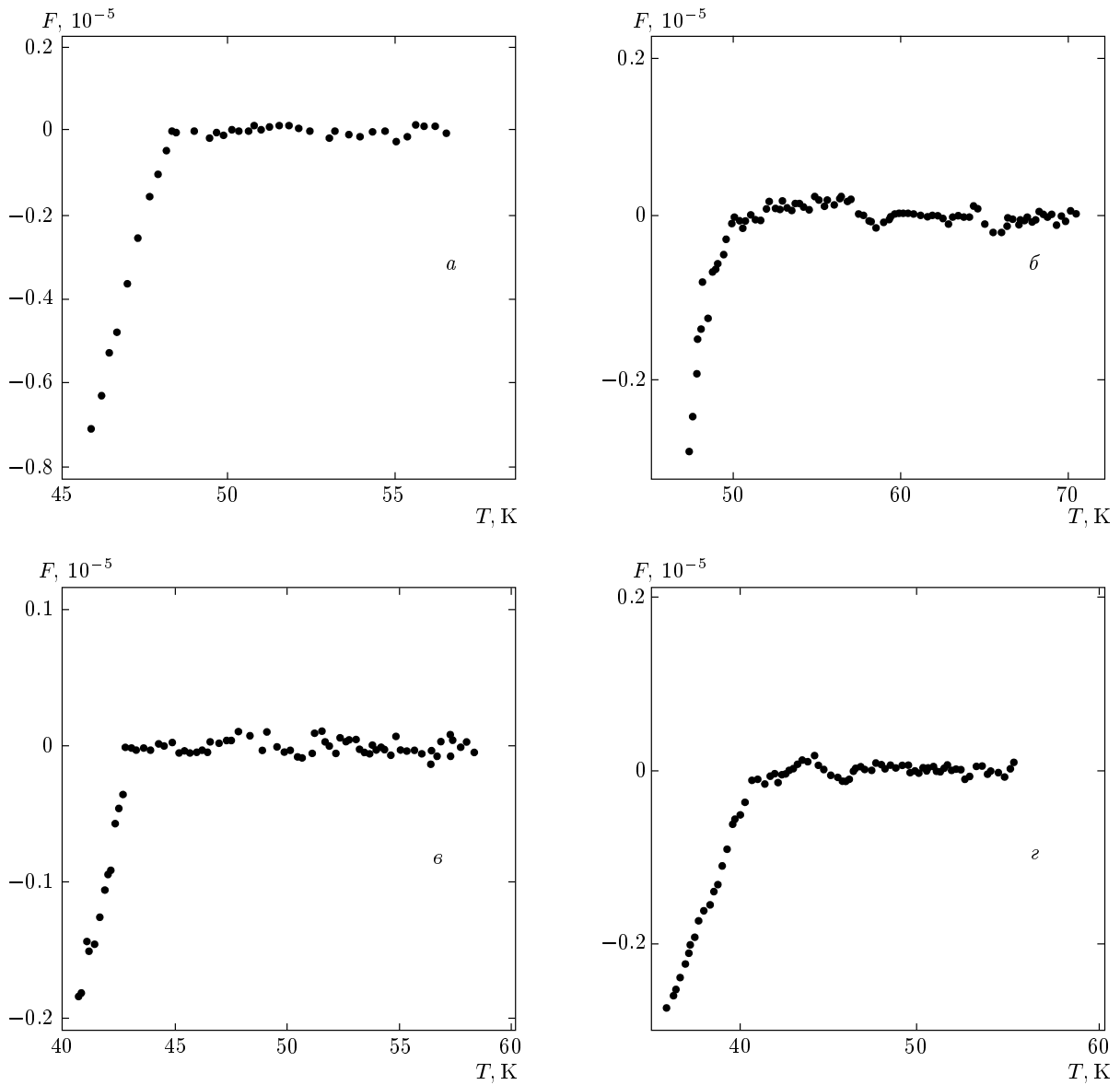


Рис. 7. Выделенные из экспериментальных кривых высокотемпературные особенности для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$) а) $H = 0$ (образец охлажден в нулевом поле); б) $H = 0$ (образец охлажден в поле $H = 3.55$ Тл); в) $H = 2.1$ Тл; г) $H = 4.05$ Тл

оретическое значение $0.67\mu_B$ [18]. Результаты теории и эксперимента согласуются, если учитывать, что в диэлектрической фазе из-за гибридизации с $2p$ -состояниями ионов кислорода связь Cu-O является частично ковалентной. На ковалентность связи Cu-O в плоскости CuO_2 указывают также экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу [19].

Теоретический анализ электронной структуры ВТСП-систем методом квантового Монте-Карло в приближении динамического кластера [20] показал,

что в плоскости CuO_2 связь ионов меди и кислорода Cu-O в значительной доле является ковалентной. Это проявляется в обратном переносе части заряда с ближайших ионов кислорода O^{-2} на ион меди Cu^{+2} .

Таким образом, как детальные нейтронографические эксперименты на качественных монокристаллах [17], так и расчеты методом [20], являющимся дальнейшим развитием современной динамической теории среднего поля [21], приводят к одному и тому же выводу о существовании заметной доли ковалентности в связи Cu-O в плоскости CuO_2 ВТСП-сис-

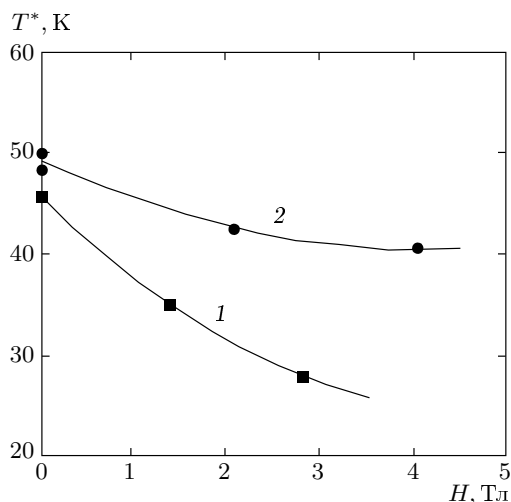


Рис. 8. Зависимость положения высокотемпературной особенности T^* от величины магнитного поля для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Ві-В) (кривая 1) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ ($x = 0.72$) (кривая 2)

тем. Это происходит за счет обратного перетекания части заряда к иону меди от ближайших ионов кислорода в плоскости 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): 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. Теоретические исследования показали (см., например, обзор [22]), что в двумерной квадратной решетке CuO_2 с учетом хаббардовского отталкивания U и магнитного взаимодействия спинов электронов $3d_{x^2-y^2}$ -состояний ионов Cu^{2+} происходит образование синглетных валентных связей $\text{Cu}-\text{Cu}$. Такие синглетные валентные связи в диэлектрике называют спин-пайерлсовскими или зарядами на связях [22, 23]. Такие связи упорядочиваются при понижении температуры. Пример упорядочения валентных связей $\text{Cu}-\text{Cu}$ («спин-пайерлсовского упорядочения») показан на рис. 9, где дополнительно показаны ионы кислорода в плоскости CuO_2 . Валентные связи на рис. 9 обозначены штриховыми линиями.

3. Образование спин-пайерлсовских синглетных валентных связей $\text{Cu}-\text{Cu}$ в плоскости CuO_2 приводит к тому, что из четырех ионов кислорода, окру-

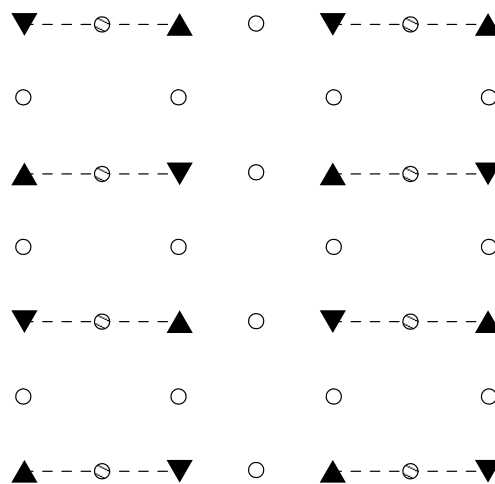


Рис. 9. Спин-пайерлсовское упорядочение, т. е. упорядочение валентных связей $\text{Cu}-\text{Cu}$ (обозначены штриховыми линиями) в плоскости CuO_2 диэлектрической фазы ВТСП-систем [22, 23]. Треугольниками обозначены ионы меди (эти ионы имеют разное направление спинов). Незаштрихованные кружки — ионы кислорода O^{-2} , заштрихованные кружки — ионы кислорода $\text{O}^{-\alpha}$, где $\alpha < 2$. Ковалентные связи $\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}$ также обозначены штриховыми линиями, т. е. упорядочение валентных связей $\text{Cu}-\text{Cu}$ приводит к упорядочению ковалентных связей $\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}$

жающих каждый ион меди, только один ион кислорода находится на валентной связи $\text{Cu}-\text{Cu}$ и поэтому является выделенным (на рис. 9 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 данную валентную связь. То есть связь $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ на валентной связи $\text{Cu}-\text{Cu}$ становится ковалентной, а величина отрицательного заряда этого выделенного иона кислорода на рис. 9 уменьшается до $\text{O}^{-\alpha}$, где $\alpha < 2$. Каждый ион Cu участвует в образовании только одной связи $\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}$. На два иона Cu приходится один ион $\text{O}^{-\alpha}$. В результате образуются цепочки типа $\text{O}^{-2}-\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}-\text{O}^{-2}$ с удвоенным периодом решетки в плоскости CuO_2 . Таким образом, образование спин-пайерлсовских связей $\text{Cu}-\text{Cu}$ [22] приводит к образованию спин-пайерлсовских ковалентных связей $\text{Cu}-\text{O}^{-\alpha}-\text{Cu}$ в плоскости CuO_2 с результирующей

щим удвоением периодов решетки. В подрешетке кислорода в плоскости CuO_2 диэлектрика возникает спин-пайерлсовская волна зарядовой плотности 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 спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности можно говорить о спин-пайерлсовских зарядах на связях.

4. Из теоретических расчетов [20] и из экспериментов [13, 24, 25] следует, что у потолка валентной зоны в диапазоне примерно 0.4–0.5 эВ находятся в основном $2p$ -состояния ионов кислорода плоскости CuO_2 . Ионы $\text{O}^{-\alpha}$ слабее связаны с решеткой по сравнению с ионами O^{-2} , поэтому именно $2p$ -состояния ионов $\text{O}^{-\alpha}$ находятся у потолка валентной зоны в диапазоне 0.4–0.5 эВ.

5. Для нелегированной ВТСП-системы ($x = 0$) наличие спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности в плоскости 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 [26]. Эти соединения имеют довольно «рыхлую» структуру с координационным числом 4. Такие рыхлые структуры нестабильны в приближении равномерного распределения электронной плотности [26–28]. Нестабильность проявляется в том, что для этих соединений частота поперечных акустических колебаний ω_{TA} (наиболее низкочастотная мода) на границе зоны Бриллюэна $\omega_{TA} = \omega_{TA}^*$ 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 ω_{TA}^* становится положительной, а решетка стабильной. В этом случае в величине ω_{TA}^* имеются два вклада: ионный ω_{TA}^i и электронный ω_{TA}^e (т. е. вклад от зарядов на связях). Схематично ω_{TA}^* можно записать как сумму этих двух вкладов, т. е. $\omega_{TA}^* = \omega_{TA}^i + \omega_{TA}^e$. При низких температурах $kT \sim \hbar\omega_{TA}^*$ величина ω_{TA}^* на границе зоны Бриллюэна обусловлена в основном вкладом ω_{TA}^e .

Похожая картина наблюдается и в ВТСП-системах, где роль зарядов на связях играют спин-пайерлсовские волны зарядовой плотности. Устойчивость структур типа K_2NiF_4 (структура, в которой кристаллизуется ВТСП-система La_2CuO_4) обусловлена именно взаимодействием спин-пайерлсовских

волн зарядовой плотности с ионной решеткой [16].

6. Ситуация, рассмотренная в предыдущем разделе, должна сопровождаться целым рядом аномальных свойств соединений, в которых она осуществляется. В частности, должно 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, состояния у потолка валентной зоны с диэлектрической щелью E_{ct} сформированы в основном из $2p$ -состояний ионов $\text{O}^{-\alpha}$. Эти же состояния участвуют в образовании спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности, т. е. спин-пайерлсовских зарядов на связях. Щель E_{ct} образуется частично из-за нестинга [16]. Известно [27, 28], 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 $\chi(\mathbf{Q})$, определяемая формулой

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

расходится. Здесь f — функция распределения, Ω — объем элементарной ячейки.

Расходимость электронной восприимчивости приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости электронной подсистемы $\varepsilon(\mathbf{Q})$ [27, 28] для соответствующих волновых векторов:

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

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, должно наблюдаться сжатие решетки.

В тетраэдрических полупроводниках заряды на связях, т. е. волны зарядовой плотности, 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 ω_{TA}^* на границе зоны Бриллюэна, отрицательна. Это и приводит к сжатию их решеток и аномальному (отрицательному) тепловому

расширению в соответствующей области температур [29]. Аналогичная картина должна наблюдаться и в ВТСП-системах, для диэлектрической фазы которых $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2 = (\pi/a)$ [100] [16].

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 [29]. Роль волн зарядовой плотности в этой области температур в тепловом расширении становится пренебрежимо малой.

7. Сказанное выше можно проиллюстрировать следующей упрощенной схемой. Рассмотрим ионную решетку, в которой между ионами расположены электронные заряды на связях, имитирующие возможные сложные волны зарядовой плотности. 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, $\varepsilon < 0$).

Ситуация напоминает куперовское притяжение двух электронов в сверхпроводниках из-за поляризации решетки (возникновение области избыточного положительного заряда), создаваемой этими электронами. Кстати, эта ситуация тоже соответствует 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 CuO₂ в дополнение к антиферромагнитному и спин-пайерлсовскому упорядочению в подрешетке ионов меди имеется спин-пайерлсовская волна зарядовой плотности в подрешетке ионов кислорода, стабилизирующая решетку. Наличие такой волны должно проявляться в аномальном (отрицательном) тепловом расширении при низких температурах.

8. Важным является вопрос о роли магнитно-

го поля. Как известно [27], диэлектрическая щель в случае волны зарядовой плотности 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 волны зарядовой плотности A_{CDW} . В эксперименте это должно проявляться в аномально сильном влиянии магнитного поля на тепловое расширение в области низких температур $kT \sim \hbar\omega_{TA}^*$. Величина ω_{TA}^* в нашем случае пропорциональна амплитуде спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности (A_{SPCDW}), которая в свою очередь пропорциональна плотности электрон-дырочных пар, т. е. $\omega_{TA}^* \propto A_{SPCDW} \propto n$. Поэтому с ростом магнитного поля величина ω_{TA}^* должна уменьшаться, что должно приводить к уменьшению температуры, при которой наблюдается аномалия теплового расширения.

9. Легирование, т. е. увеличение концентрации свободных носителей, также должно приводить к уменьшению амплитуды спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности A_{SPCDW} из-за увеличения кулоновского экранирования. Даже при наличии страйповой структуры легирование приводит к увеличению диэлектрической проницаемости ε и уменьшению вклада спин-пайерлсовских волн зарядовой плотности. 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.

10. Объяснение, предложенное в работе [16] и развитое в настоящей работе с учетом спин-пайерлсовских ковалентных связей, т. е. спин-пайерлсовской волны зарядовой плотности в кислородной подрешетке, связывает наличие аномалий теплового расширения в ВТСП-системах с их электронной и структурной неустойчивостью. Полученные экспериментальные результаты по тепловому расширению монокристаллов системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ согласуются с этой точкой зрения. Таким образом, объясняются и наблюдавшиеся ранее в ряде других ВТСП-систем аномалии теплового расширения [3, 7, 8, 30–37].

11. 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 аналогичным эффектам в ряде других ВТСП-систем, усиливает мнение, что эти аномалии являются фундамен-

тальным свойством всех этих систем. Это свойство связано с нестабильностью, присущей этим системам. Возникновение электронного упорядочения (спин-пайерлсовской волны зарядовой плотности) позволяет стабилизировать решетку и делает ее устойчивой.

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 передопированном образце (образец Bi-A) практически исчезла. 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 в том числе особенностями в кислородной (анионной) подрешетке, а не только в подрешетке ионов металла Cu или Bi. Механизмы влияния ионов металла Cu и Bi на кислородную подрешетку могут быть разными [3], но в результате в кислородной подрешетке образуется волна зарядовой плотности, стабилизирующая решетку. Это указывает на некоторую фундаментальную общность особенностей в анионной подрешетке ВТСП-систем.

12. 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.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование теплового расширения в области низких температур в ВТСП-системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$, изучено 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. Впервые получены данные о влиянии экранировки поля,

замороженного поля, дефектов и вакансий кислорода на область аномалии теплового расширения. Поскольку подобные же аномалии ранее наблюдались в ряде других ВТСП-систем, мы считаем, что наличие этих аномалий является фундаментальным свойством ВТСП-систем. Из сравнения зависимостей теплового расширения от температуры, магнитного поля и уровня легирования для других ВТСП-систем следует, что аномалии $\alpha(T, H)$ определяются особенностями не только подрешетки ионов меди, но и кислородной подрешетки. Из анализа новейших экспериментальных данных по спектроскопии ВТСП (нейтронография, ARPES), а также теоретических данных о распределении электронной плотности следует, что обнаруженные аномалии $\alpha(T, H)$ отражают существование спин-пайерлсовской волны зарядовой плотности в кислородной подрешетке ВТСП-систем, которая возникает вследствие образования и упорядочения спин-пайерлсовских связей в подрешетке ионов меди и антиферромагнетизма купратных ВТСП. При легировании, т. е. с ростом концентрации свободных носителей, а также при увеличении магнитного поля аномалии $\alpha(T, H)$ смещаются в область более низких температур, что указывает на уменьшение амплитуды такой волны и потерю структурной устойчивости ВТСП-систем.

Данное объяснение является лишь качественным, и оно конечно должно быть дополнено в будущем детальными теоретическими расчетами. Однако это будет довольно сложной задачей для ВТСП, потому что даже для относительно простого случая ковалентных полупроводников в задачах о влиянии неоднородного распределения электронной плотности на устойчивость решетки приходится вводить некоторое количество скрытых подгоночных параметров [2].

Обнаружение в данной работе аномалии теплового расширения при низких температурах, сильного влияния на нее умеренных магнитных полей и легирования в системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ в дополнение к ранее наблюдаемым аналогичным эффектам в ряде других ВТСП-систем усиливает мнение, что эти аномалии являются одним из фундаментальных свойств этих систем.

Авторы благодарят Г. А. Калюжную (ФИАН), Д. А. Шулятева (МИСиС), А. Крапф (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 финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-02-16455), Российской академии наук и Министерства образования и науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
2. S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
3. А. И. Головашкин, А. П. Русаков, *УФН* **170**, № 2, 192 (2000).
4. T. Hanaguri, T. Fukase, T. Suzuki et al., *Physica B* **194-196**, 1579 (1994).
5. M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeno et al., *Phys. Rev. B* **52**, 570 (1995).
6. S. A. Kivelson, I. P. Bindlos, E. Fradkin et al., *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
7. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова и др., *Письма в ЖЭТФ* **71**, 550 (2000).
8. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, Y. V. Bugoslavskii et al., *J. Supercond.* **7**, 427 (1994).
9. Y. Wang, S. Ono, Y. Onose et al., *Science* **299**, 86 (2003); S. Ono, Y. Ando, F. F. Balakirev et al., E-print archives, cond-mat/0408603.
10. M. Schneider, R.-S. Unger, R. Mitdank et al., E-print archives cond-mat/0504590.
11. A. M. Aprelev, V. A. Grazhulis, and G. A. Shulyatev, *Phys. Low-Dim. Struct.* **10**, 31 (1994).
12. Y. I. Gorina, G. A. Kaljushnaia, N. N. Senturina, and V. A. Stepanov, *Sol. St. Comm.* **126**, 557 (2003).
13. R. Müller, M. Schneider, R. Mitdank et al., *Physica B* **312-313**, 94 (2002).
14. R. Manzke, R. Müller, C. Janowitz et al., *Phys. Rev. B* **63**, 100504(R) (2001).
15. W. L. Yang, H. H. Wen, Y. M. Ni et al., *Physica C* **308**, 294 (1998).
16. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, *ЖЭТФ* **123**, 1188 (2003).
17. M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada et al., *Phys. Rev. B* **65**, 134515 (2002).
18. G. Xiao, M. Z. Cieplak, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **42**, 240 (1990).
19. M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner et al., *Physica C* **162-164**, 853 (1989).
20. A. Macridin, M. Jarrell, Th. Maier, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **71**, 134527 (2005).
21. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rosenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
22. S. Sachdev, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 913 (2003).
23. M. Vojta, *Phys. Rev. B* **66**, 104505 (2002).
24. G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, L. H. Tjeng et al., *Physica B* **312-313**, 34 (2002).
25. O. Tjernberg, L. H. Tjeng, P. G. Steeneken et al., *Phys. Rev. B* **67**, 100501(R) (2003).
26. H. Wendel and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **19**, 5251 (1979).
27. Л. Н. Булаевский, В. Л. Гинзбург, Г. Ф. Жарков и др., *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости*, под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница, Наука, Москва (1977).
28. В. Л. Гинзбург, Е. Г. Максимов, *СФХТ* **5**, 1543 (1992).
29. G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, and N. L. Allan, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R217 (2005).
30. Н. В. Аншукова, Г. П. Воробьев, А. И. Головашкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **46**, 373 (1987).
31. M. Lang, A. Höhr, H. Spille et al., *Z. Phys. B: Cond. Matt.* **74**, 3 (1989).
32. H. You, U. Welp, and Y. Fang, *Phys. Rev. B* **43**, 3660 (1991).
33. H. Ogasawara, M. Matsukawa, K. Noto, and H. Kimura, *Proc. Int. Cryogenic Mater. Conf., Hawaii, 1994*, p. 315.
34. Z. J. Yang, M. Yewondwossen, D. W. Lawther et al., *J. Supercond.* **8**, 233 (1995).
35. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова и др., *ФТТ* **46**, № 8, 1356 (2004); Кр. сообщения по физике, Москва, ФИАН № 8, 32 (2003).
36. Н. В. Аншукова, Б. М. Бульчев, А. И. Головашкин и др., *ЖЭТФ* **124**, 80 (2003).
37. R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst et al., *J. Low Temp. Phys.* **131**, 1101 (2003).
38. X. H. Hou, W. J. Zhu, J. Q. Li et al., *Phys. Rev. B* **50**, 496 (1994).
39. M. Kugler, Ø. Fischer, C. Renner et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4911 (2001).