

## Спиновые неравновесные состояния и туннельные парамагнитные центры в оксиде меди CuO

© А.С. Москвин, И.Б. Крынецкий, Р. Шимчак, Ю.Д. Панов, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов

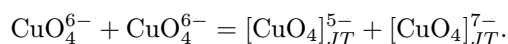
Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 августа 1996 г.)

Показано, что в медных оксидах на основе CuO-кластеров возможно образование туннельных парамагнитных центров (ТР-центров) — триплетных спиновых центров с существенно различным видом адиабатического потенциала в различных спиновых состояниях. Приведены результаты измерений намагниченности и магнитострикции монокристаллов CuO, свидетельствующие о наличии неравновесных спиновых состояний и подтверждающие выводы модели туннельных парамагнитных центров.

Необычные физические свойства медных оксидов и сегодня, спустя 10 лет после открытия Беднорцем и Мюллером ВТСП, вызывают постоянный интерес исследователей. Несмотря на разнообразие предложенных теоретических моделей и отсутствие консенсуса, ряд фактов является практически общепризнанным. К числу таких немногочисленных фактов можно отнести явление разделения фаз (phase separation), которое экспериментально наблюдается в системах  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6+x}$ . Появление центров зарядовой неоднородности в этих системах приводит к возникновению новой фазы, пространственно отделенной от "старой" (или исходной, как правило, антиферромагнитной) фазы. Именно в новой фазе при определенных условиях реализуется сверхпроводящее состояние с высокими  $T_c$ . Процесс образования новой фазы и ее электронная структура пока остаются предметом дискуссий.

В работах [1–3] для объяснения необычного физического поведения различных медных оксидов была предложена модель полярных ян-теллеровских (ЯТ) центров. В рамках этой модели медные оксиды рассматриваются как системы, неустойчивые относительно "разделения фаз" с образованием зародышей фазы полярных ЯТ-центров. Эта фаза (фаза переменной валентности) представляет собой систему ЯТ-центров  $[\text{CuO}_4]_{JT}^{5-}$  и  $[\text{CuO}_4]_{JT}^{7-}$ , которая появляется в результате реакции диспропорционирования



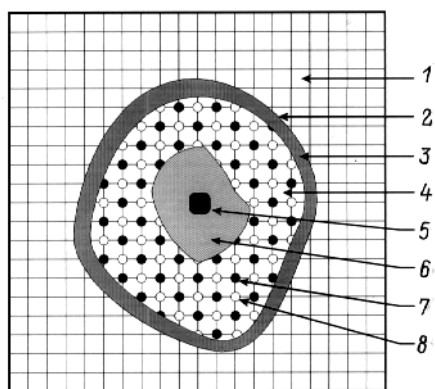
Полярные ЯТ-центры  $[\text{CuO}_4]_{JT}^{5-}$  и  $[\text{CuO}_4]_{JT}^{7-}$  отличаются  $S$ -бозоном — двумя электронами, спаренными в полностью заполненной молекулярной оболочке. Таким образом, фаза полярных центров представляет собой систему локальных  $S$ -бозонов в ЯТ-решетке.

Уникальной особенностью полярных центров является сильнокоррелированный характер основного состояния, в образовании которого принимает участие близкие термы:  $^1A_{1g}$  (синглет Занга-Райса) конфигурации  $b_{1g}^2$ , а также синглетный и триплетный  $^1E_u$  и  $^3E_u$  термы конфигурации  $b_{1g}e_u$ . Специфический ха-

рактер этих термов, отличающихся четностью, спиновой и орбитальной мультиплетностью, делает основное состояние полярных центров необычайно сложным, особенно в ситуации сильного псевдоэффекта Яна-Теллера, когда даже синглетный центр характеризуется четырехъямным адиабатическим потенциалом с незамороженным дипольным и квадрупольным моментами. Мультипольные электрические моменты ЯТ-центра во многом подобны квантованным механическим или магнитным моментам и могут быть описаны в представлении псевдоспина. Однако принципиальными отличиями мультипольного псевдоспина ЯТ-центра от истинного спина являются сильная связь с решеткой, высокая эффективность замораживания момента с аномально большими временами псевдоспин-решеточной релаксации, реализуемой при низких температурах только за счет квантового туннелирования.

Система ЯТ-центров имеет ярко выраженную тенденцию к образованию метастабильных состояний с характерным спектром времен релаксации. Центрами образования зародышей фазы полярных центров являются различные неоднородности потенциала, в частности кислородные вакансии. На рис. 1 схематически представлен зародыш фазы полярных центров в идеализированной  $\text{CuO}_2$ -плоскости, характерной для многих оксидов меди. Электронная структура зародыша существенно неоднородна и в общем случае является "неоднородным" обобщением фаз, типичных для однородного решеточного бозе-газа: бозе-металл (BM — bose-metal), бозе-конденсат (BS — bose-superfluid), диэлектрик (CO — charge ordering), а также смешанная (CO+BS)-фаза [3]. Несмотря на то что модель зародышей фазы полярных центров позволяет с единых позиций объяснить многие свойства медных оксидов, как сверхпроводящих, так и несверхпроводящих, проблема прямого обнаружения зародышей остается пока открытой.

В связи с этим большой интерес представляют исследования различных косвенных проявлений зародышей, которые можно подразделить на два типа: эффекты, в которых "работают" собственно сами



**Рис. 1.** Схематический вид зародыша фазы переменной валентности — системы полярных центров для идеализированной плоскости CuO<sub>2</sub>. 1 — матрица, 2 — граница, 3 — приграничная область, 4 — промежуточная область, 5 — центр зародышеобразования, 6 — ядро зародыша, 7 — электронный ЯТ-центр, 8 — дырочный ЯТ-центр.

зародыши, и эффекты влияния зародышей на матрицу. К эффектам первого типа относится, например, появление MIR-полос (mid-infrared region bands) в спектре ИК-поглощения, связанных с оптическими переходами в системе полярных центров [2]. Ко второму типу можно отнести, например, эффекты, связанные с возникновением упруго неоднородного неравновесного состояния в оксиде с зародышами.

Наибольший интерес (но одновременно и сложность) представляют исследования малых зародышей, т.е. фактически "предперколяционного" состояния системы полярных центров. Именно в этой ситуации наличие зародышей приводит к так называемому псевдопримесному поведению, многочисленные проявления которого характерны для медных оксидов в широком диапазоне концентраций центров неоднородности.

В настоящей работе мы обращаем внимание на уникальное устройство спиновой подсистемы зародыша с появлением новых специфических спиновых состояний, стимулирующих развитие спиновой неравновесности, а также приводим первые результаты целенаправленных магнитных и магнитострикционных исследований спиновой неравновесности на примере оксида меди CuO.

## 1. Синглет-триплетные туннельные парамагнитные центры в медных оксидах

Общепринятое описание обычных парамагнитных спиновых центров в кристаллах неявно предполагает эквивалентность адиабатических потенциалов для различных  $SM_S$ -состояний центров, в частности эквивалентность равновесного локального окружения решетки для различных спиновых состояний. По-

ведение спин-системы вблизи локального минимума адиабатического потенциала учитывается при этом включением в эффективный спин-гамильтониан вида

$$\hat{H}_S = \sum K_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + \sum q_{ij} \hat{S}_i H_j \quad (1)$$

дополнительного слагаемого типа

$$\hat{H}_{s-l} = \sum L_{ijkl} \hat{S}_i \hat{S}_j \varepsilon_{kl} \quad (2)$$

— оператора спин-решеточного взаимодействия ( $\varepsilon$  — тензор деформации решетки).

Ясно, что такой подход ограничен и требует в ряде случаев специального обоснования, а в определенных ситуациях просто неприменим. К последним относится случай многоядерных парамагнитных центров (парамагнитных кластеров) с существенно различающимися спиновыми адиабатическими потенциалами, в частности с неэквивалентностью равновесных локальных позиций ядер для различных  $SM_S$ -состояний центра (эффект возможен только при  $S > 1/2$ ). Для таких туннельных парамагнитных центров (ТР-центров) изменение спинового состояния сопровождается переходом между двумя локальными минимумами адиабатического потенциала, соответствующими различным локальным пространственным конфигурациям центра. Этот переход может иметь как нерезонансный, так и резонансный (туннельный) характер. В обоих случаях важную роль станет играть эффективное магнитное поле, которое либо будет обеспечивать выполнение резонансных условий, либо определять вероятность нерезонансного перехода.

В отличие от обычных парамагнитных центров для ТР-центров характерна сильная вибронная редукция электронных (спиновых) матричных элементов между спиновыми состояниями в различных ямах адиабатического потенциала [4]

$$\langle \Psi_S^{(1)} | \hat{V}_S | \Psi_S^{(2)} \rangle \sim \langle \chi^{(1)}(Q) | \chi^{(2)}(Q) \rangle, \quad (3)$$

где в правой части фигурирует интеграл перекрытия колебательных состояний в различных ямах. Этот эффект будет сопровождаться явлением своеобразного частичного замораживания спинового момента и замедлением процессов спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. ТР-центры могут служить центрами образования областей существования неравновесных спиновых состояний.

Решающую роль в образовании ТР-центра играет спин-орбитальное взаимодействие, однако для выполнения условия  $\langle \chi^{(1)}(Q) | \chi^{(2)}(Q) \rangle \ll 1$ , т.е. для действительно сильного эффекта вибронной редукции, необходимы специфические условия. Далее мы покажем, что такие условия могут быть реализованы в зародышах фазы полярных ЯТ-центров в медных оксидах.

Медные оксиды на основе CuO<sub>4</sub>-кластеров за последние годы стали объектом пристального внимания

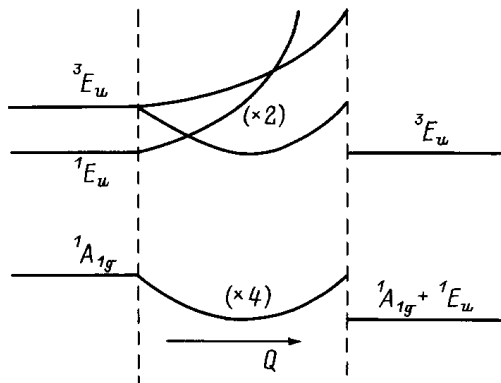


Рис. 2. Структура нижних энергетических уровней полярного ЯТ-центра.

и изучения не только в связи с обнаружением в них ВТСП, но также и в связи с рядом необычных магнитных, оптических, резонансных и других физических свойств.

В основе этого необычного поведения лежит уникальный характер электронных и дырочных полярных ЯТ-центров  $[\text{CuO}_4^{7-}]_{JT}$  и  $[\text{CuO}_4^{5-}]_{JT}$ . Особые свойства полярных ЯТ-центров связаны с наличием электронного вырождения в основном состоянии [3]. Так, для дырочного центра  $[\text{CuO}_4^{7-}]_{JT}$  близкую энергию имеют терм  ${}^1A_{1g}$  конфигурации  $b_{1g}^2$  (синглет Занга–Райса) и термы  ${}^{1,3}E_u$  конфигурации  $b_{1g}e_u$ . В простейшей модели это означает конкуренцию в энергии локализации дополнительной дырки в полузаполненном  $b_{1g}$ -состоянии или в чисто кислородном  $e_u$ -состоянии. Квазивырождение приводит к сильному взаимодействию электронных ( ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^{1,3}E_u$ ) и колебательных ( $Q_{b_{1g}}$ ,  $Q_{b_{2g}}$ ,  $Q_{e_u}$ ) мод с образованием сложного многоядного адиабатического потенциала полярных ЯТ-центров. Нижняя ветвь адиабатического потенциала может соответствовать гибридному ( ${}^1A_{1g} + {}^1E_u$ )-состоянию (синглетные центры) или состоянию типа  ${}^3E_u$  (триплетные центры). Простейшая схема термов основного состояния полярного ЯТ-центра приведена на рис. 2.

Имеющаяся в зародышах фазы переменной валентности неоднородность приводит к существованию в них как синглетных, так и триплетных парамагнитных полярных центров.

Вывод о наличии триплетных парамагнитных электронных центров  $[\text{CuO}_4^{7-}]_{JT}$  в зародышах фазы переменной валентности в медном оксиде  $\text{CuO}$  [2] позволил объяснить парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость, наличие сигналов ЭПР, а также существование необычных "лишних" линий в рамановских спектрах. Именно триплетные полярные центры в зародышах могут при определенных обстоятельствах быть туннельными парамагнитными центрами. Действительно, близость энергии термов  ${}^1E_u$  и  ${}^3E_u$  [2,3,5] обеспечивает сильное спин-орбитальное смешивание  $|SM_S\rangle$ -состояний типа  $|00\rangle$  терма  ${}^1E_u$  и

типа  $|10\rangle$  терма  ${}^3E_u$  (ось  $O_z \parallel C_4$ ), что приводит к появлению различия адиабатических потенциалов для спиновых  $|1M_S\rangle$ -состояний терма  ${}^3E_u$  с  $M_S = 0$  и  $\pm 1$ . Значительно более сильный эффект различия адиабатических потенциалов может быть достигнут для триплетных центров с пересекающимися ветвями  ${}^3E_u$  и ( ${}^3E_u + {}^1A_{1g}$ ) и спин-орбитальным смешиванием  $|10\rangle$ - и  $|00\rangle$ -состояний. При этом возможно несколько вариантов, которые представлены на рис. 3. Все эти варианты в принципе возможны в неоднородных зародышах фазы переменной валентности. Таким образом, в магнитных, резонансных, оптических и других свойствах медных оксидов, неустойчивых относительно образования зародышей фазы переменной валентности, будут проявляться как синглетные,

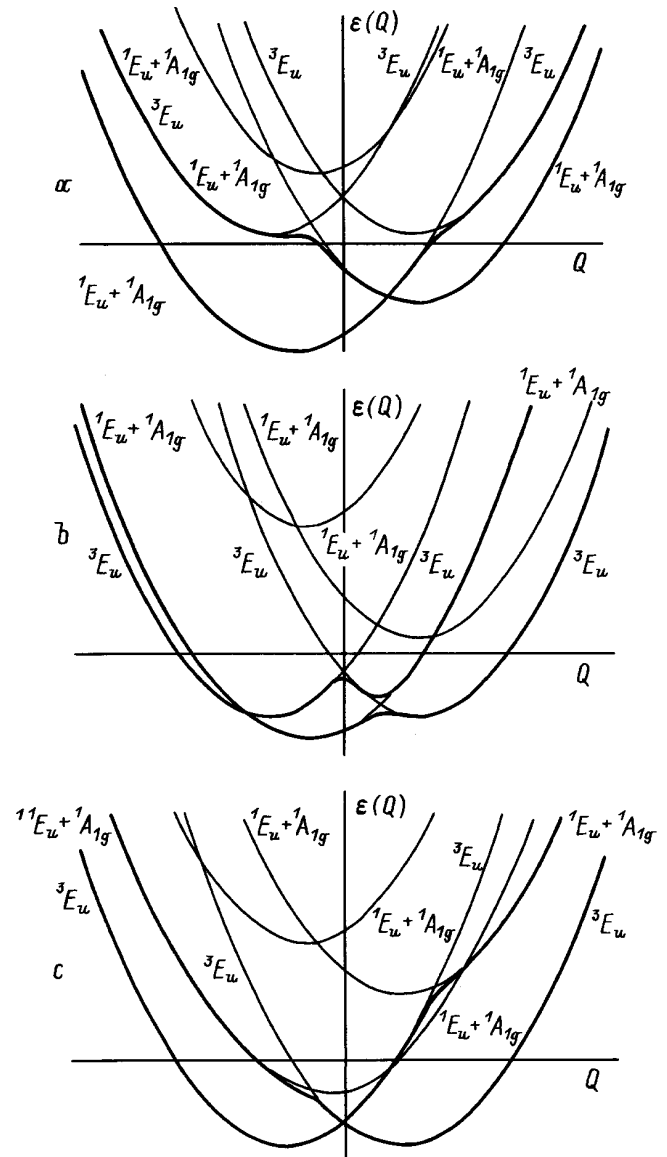


Рис. 3. Схематический вид AP-триплетного полярного центра. а — синглетный полярный центр, б — туннельный парамагнитный центр, с — типичный парамагнитный анизотропный центр со спином  $S = 1$ .

так и различные триплетные центры, от близких к типичным парамагнитным центрам (рис. 3, c) до туннельных парамагнитных центров (рис. 3, b).

## 2. Магнитное поведение системы ТР-центров

Триплетные парамагнитные центры в зародышах фазы переменной валентности в медном оксиде образуют неоднородную систему центров, связанных между собой магнитодипольным взаимодействием и обменом, особенно сильным для взаимодействия граничных полярных центров с  $\text{CuO}_4^{6-}$ -центрами антиферромагнитной матрицы. Туннельный характер триплетных полярных центров приведет к аномальному поведению системы во внешнем магнитном поле. При этом нужно учесть, что 1) на ТР-центр действует суммарное поле (внешнее поле плюс поле поляризованных соседей), ориентация которого может не совпадать с ориентацией внешнего поля; 2) взаимодействие центров в условиях неоднородности является фактором, способствующим замедлению спин-релаксационных процессов в области, "центром" которой является ТР-центр; 3) процесс намагничивания системы с ТР-центрами в условиях больших времен спиновой релаксации является нестационарным процессом.

Далее для иллюстрации ряда особенностей намагничивания системы с ТР-центрами рассмотрим поведение во внешнем поле отдельного ТР-центра типа триплетного  $\text{CuO}_4$ -кластера со схемой спиновых уровней, представленной на рис. 4, c. Будем считать, что взаимодействие спиновых состояний  $|10\rangle$  и  $|1-1\rangle$  и соответствующая спин-релаксация возможны только в узкой области магнитных полей, обеспечивающих резонансные условия  $H_c = |\Delta|$ . При этом вдали от резонанса мы имеем дело фактически с изинговским центром, магнитный момент которого может быть ориентирован только вдоль оси  $O_z \parallel C_4$ , независимо от ориентации внешнего поля. Однако в узкой области резонанса изинговское поведение центра сменяется на поведение, типичное для слабо анизотропных центров с появлением проекции магнитного момента на плоскость, перпендикулярную  $C_4$  (рис. 4, a). Примеры типичных кривых "намагничивания" ТР-центра вдоль изинговской оси  $C_4$  приведены на рис. 4, b, где кривые

$$M_{\parallel}(H) = \frac{2 \operatorname{ch} \frac{\Delta}{T}}{2 \operatorname{ch} \frac{\Delta}{T} + \exp \frac{\Delta}{T}} \operatorname{th} \frac{H}{T},$$

$$M_{\parallel}^*(H) = \frac{2}{2 + \exp \frac{\Delta}{T}} \operatorname{th} \frac{H}{T} \quad (4)$$

описывают термодинамически неравновесные процессы и получены в предположении отсутствия взаимодействия магнитного дублета  $|1 \pm 1\rangle$  с "немагнитным" синглетом  $|10\rangle$  и "правильной" (равновесной)

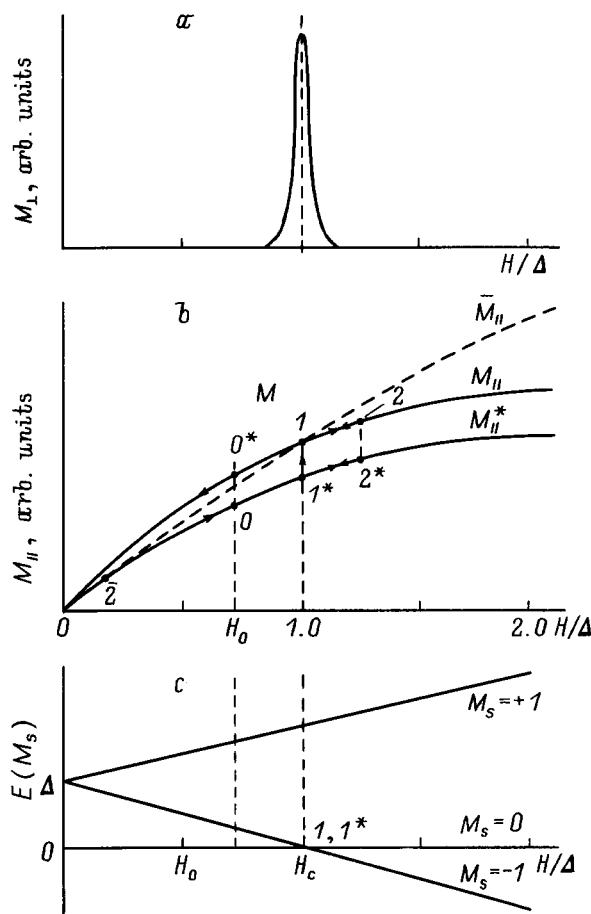


Рис. 4. К иллюстрации процесса намагничивания туннельного парамагнитного центра. a — схематический вид магнитного отклика на поперечную компоненту магнитного поля  $\mathbf{H} \perp C_4$ , для простоты рассмотрен вариант  $T = \Delta$ , b — типичные кривые зависимости  $M(H)$  для различных вариантов неравновесной и равновесной заселенности спиновых подуровней ТР-центра, c — энергетический спектр ТР-центра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_4$ .

заселенностью уровней только в точках  $H = 0$  для  $M_{\parallel}^*(H)$  или  $H = H_c$  для  $M_{\parallel}(H)$ . Там же приведена зависимость

$$\bar{M}_{\parallel}(H) = \frac{2 \operatorname{ch} \frac{H}{T}}{2 \operatorname{ch} \frac{H}{T} + \exp \frac{\Delta}{T}} \operatorname{th} \frac{H}{T}, \quad (5)$$

соответствующая обычной равновесной намагниченности для центра с  $S = 1$ , описываемого спин-гамильтонианом

$$\hat{H}_S = \Delta S_z^2. \quad (6)$$

Рис. 4 позволяет наглядно представить различные сценарии намагничивания системы с ТР-центрами.

Пусть в отсутствие внешнего поля система находилась в термодинамически равновесном состоянии с ТР-центрами двух типов (условно  $\text{TR}^+$ ), на которые действует внутреннее поле  $\pm H_0$ , причем естественно,

что условие туннельного резонанса (переход  $1 \leftrightarrow 1^*$ ) выполняется с ростом поля только для одного типа ТР-центров ( $TR^+$ ). Эта картина вполне адекватно, хотя и упрощенно, отражает реальную ситуацию для ТР-центров в зародышах фазы переменной валентности в антиферромагнитных медных оксидах во внешнем поле. Рис. 4 позволяет одновременно представить изменение состояния  $TR^+$ -центров (точки  $H > H_0$ ) и  $TR^-$ -центров (точки  $H < H_0$ ) с ростом внешнего поля.

Важнейшим обстоятельством, предопределяющим многие особенности магнитного поведения системы, является ее "расслоение" в точке туннельного резонанса  $1, 1^*$  ( $H = H_c$ ). Для части ТР-центров происходит туннельный переход с установлением термодинамического равновесия и скачком намагниченности. Оставшаяся часть  $TR^+$ -центров "проходит" точку  $1, 1^*$  при  $H = H_c$ , сохраняя неравновесное состояние.

На прямом ходе с ростом поля для  $TR^+$ -центров возможны траектории: а)  $0 \rightarrow 1^* \rightarrow 1 \rightarrow 2$  (туннельный переход с установлением равновесия и положительным скачком намагниченности); б)  $0 \rightarrow 1^* \rightarrow 2^*$  (задержка неравновесного состояния). Для  $TR^-$ -центров возможна только тривиальная траектория  $0 \rightarrow 2$ .

На обратном ходе с уменьшением поля для  $TR^+$ -центров возможны уже четыре траектории, две из которых являются обратными для траектории а) и б): в)  $2 \rightarrow 1 \rightarrow 1^* \rightarrow 0$ ; д)  $2^* \rightarrow 1^* \rightarrow 0$ ; а две другие определяют аномалии магнитного поведения: е)  $2 \rightarrow 1 \rightarrow 0^*$  (задержка неравновесного состояния, приводящая в результате к появлению остаточной намагниченности и петли гистерезиса); ф)  $2^* \rightarrow 1^* \rightarrow 1 \rightarrow 0^*$  (туннельный переход  $1^* \rightarrow 1$  с установлением равновесия и положительным скачком намагниченности).

Возрастание намагниченности при уменьшении поля эквивалентно появлению отрицательной (!) восприимчивости. Конечное состояние также соответствует появлению в системе остаточной намагниченности. Для  $TR^-$ -центров в данном случае снова реализуется тривиальная траектория  $\bar{2} \rightarrow 0$ . Особо подчеркнем, что экспериментальное обнаружение участков кривой намагничивания с отрицательной восприимчивостью явилось бы прямым доказательством наличия неравновесных спиновых состояний. Обратим внимание на возможность изменения условий туннельного резонанса на обратном ходе, а также на зависимость процесса намагничивания от магнитной предыстории системы и скорости изменения внешнего поля. Локальная неоднородность резонансных полей (неоднородность условий туннелирования) может непосредственно проявляться в наблюдаемых флуктуациях макроскопических величин (намагниченность, деформации, электрическая поляризация и т.д.) в том числе сопровождаемых нарушениями симметрии системы. Особенно заметны эти флуктуации будут на

"нулевом" фоне, например, в неполярных антиферромагнетиках.

Выше мы рассматривали внешнее магнитное поле как единственный фактор, "управляющий" условиями резонанса в ТР-центрах. Однако для систем с ТР-центрами, находящимися во внутренних магнитных полях, резонансные условия могут достигаться также и за счет изменения температуры, давления, внешнего электрического поля. Это обстоятельство позволяет предсказать для таких систем ряд новых "туннельных флуктуационных" эффектов. Например, флуктуации термодинамических величин при изменении температуры — "термофлуктуационные эффекты", при изменении давления — "механофлуктуационные" эффекты, при изменении электрического поля — "электрофлуктуационные" эффекты, при изменении магнитного поля — "магнитофлуктуационные" эффекты. Во всех случаях флуктуации будут связаны с резонансным туннелированием в ТР-центрах, причем для обеспечения определенного "рабочего диапазона" и создания начальной спиновой неравновесности наиболее эффективно использование управляющего магнитного поля. По-видимому, к первому наблюдению термофлуктуационного эффекта в медных оксидах следует отнести обнаруженную авторами [6] аномальную температурную зависимость намагниченности совершенных монокристаллов  $CuO$  в сильных (до 100 кОе) внешних полях.

Специфической особенностью медных оксидов является возможность наблюдения сильных флуктуаций электрической поляризации. Это связано с наличием электрического дипольного момента в одной из ям адиабатического потенциала ТР-центра, связанной с гибридным ( $^1A_{1g} + ^3E_u$ )-состоянием. В принципе для медных оксидов возможно существование своеобразного магнитоэлектрического эффекта — магнитофлуктуаций электрической поляризации.

Как уже отмечалось выше, для зародышей фазы полярных центров характерны магнитодипольные и обменные взаимодействия ТР-центров, что фактически приводит к сильнокоррелированному спиновому состоянию и коллективному характеру спиновой релаксации. В частности, это может приводить к необычной "лавинообразной" картине релаксации неравновесного состояния с изменением всей спин-системы зародыша. Существование ТР-центров приводит к принципиальной возможности создания таких критических состояний, а также к возможности исследования акта релаксации спин-неравновесного состояния.

В заключении этого раздела отметим заманчивость использования спин-неравновесных состояний в медных оксидах как состояний с отрицательной температурой (инверсией заселенности) для реализации мазер-эффекта.

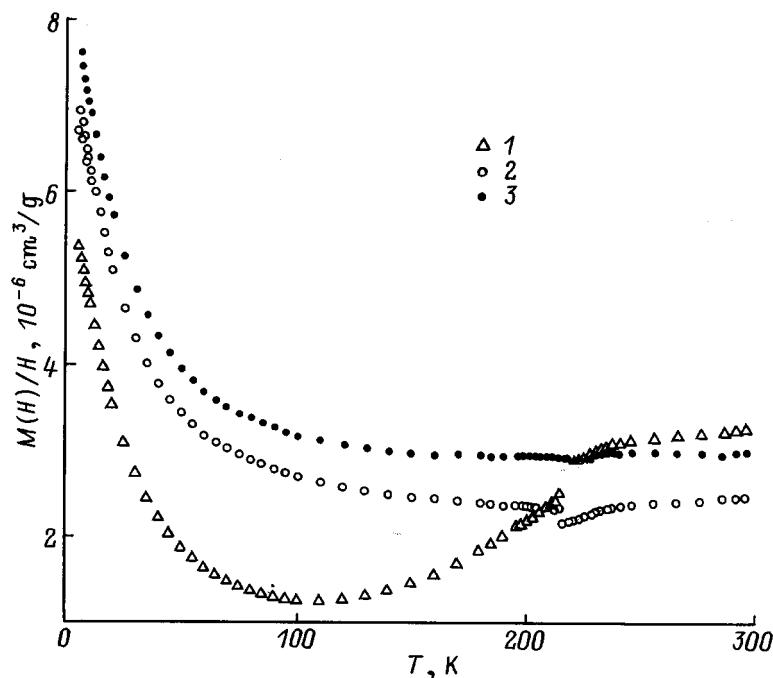


Рис. 5. Типичная температурная зависимость величины  $M(H)/H$  для монокристалла CuO.  $H = 40$  кОе. 1 —  $H \parallel b$ , 2 —  $H \parallel c$ , 3 —  $H \parallel a$ .

### 3. Экспериментальные проявления неравновесных спиновых состояний и туннельных парамагнитных центров в оксиде меди CuO

Оксид меди CuO в последние годы активно изучается экспериментально и теоретически как удобная модельная система для полупроводниковой фазы медь-кислородных ВТСП. Это соединение имеет моноклинную ( $C_{2h}^6$ ) кристаллическую решетку [7]. Ниже  $T_{N_1} \approx 231$  К в нем обнаружено антиферромагнитное упорядочение: неколлинеарное в интервале температур 213–231 К и коллинеарное ниже  $T_{N_2} \approx 213$  К со спинами, параллельными  $b$ -оси [7]. Особенностью магнитной структуры CuO является наличие антиферромагнитных цепочек Cu–O–Cu–O... вдоль направлений  $[\bar{1}01]$  с углом связи  $\theta \approx 146^\circ$ , благоприятным для сильного обмена Cu–O–Cu ( $J \sim 0.08$  К [1]). Антиферромагнитные цепочки связаны между собой относительно слабым ферромагнитным обменом через связи Cu–O–Cu ( $\theta_1 \approx 104^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 109^\circ$ ). Выше  $T = T_{N_1}$  CuO обнаруживает магнитное поведение, типичное для низкоразмерных магнетиков [7].

Как и известные медькислородные ВТСП, оксид меди CuO проявляет многочисленные примеры так называемого псевдопримесного поведения [2]: появление полос поглощения в среднем ИК-диапазоне, решеточная неустойчивость, anomальное низкотемпературное поведение парамагнитной восприимчивости и магнитострикции и т.д. В [8] с помощью изме-

рений теплового расширения монокристаллов CuO, подвергнутых различной термообработке, было экспериментально доказано существование упругонеравновесных состояний.

Для объяснения столь необычного поведения в [1–3] была предложена модель, в которой системы на основе кластеров CuO<sub>4</sub> рассматриваются как неустойчивые относительно образования зародышей новой фазы — системы полярных (электронных [CuO<sub>4</sub><sup>7-</sup>]<sub>JT</sub> и дырочных [CuO<sub>4</sub><sup>5-</sup>]<sub>JT</sub>) JT-центров. Центром зародышеобразования в медных оксидах может служить кислородная вакансия или другая локальная неоднородность потенциала. Зародыши, особенно небольшие, представляют собой сильно неоднородную систему, в которой полярные центры находятся в различных состояниях от типичных синглетных или триплетных парамагнитных центров до специфических туннельных парамагнитных центров [9], связанных магнитодипольными и обменными взаимодействиями как между собой, так и с антиферромагнитной матрицей. Туннельный парамагнитный полярный центр — это фактически триплетный центр, но с существенно различными адиабатическими потенциалами для различных ( $M_S = \pm 1$  и 0) спиновых состояний. С проявлением обычных триплетных парамагнитных полярных центров в CuO можно связать наблюдение ЭПР, anomальное низкотемпературное поведение парамагнитной восприимчивости и магнитострикции, ряд "лишних" линий в спектрах комбинационного рассеяния света. Косвенное указание на проявление ТР-центров можно найти в недавней работе [6], ав-

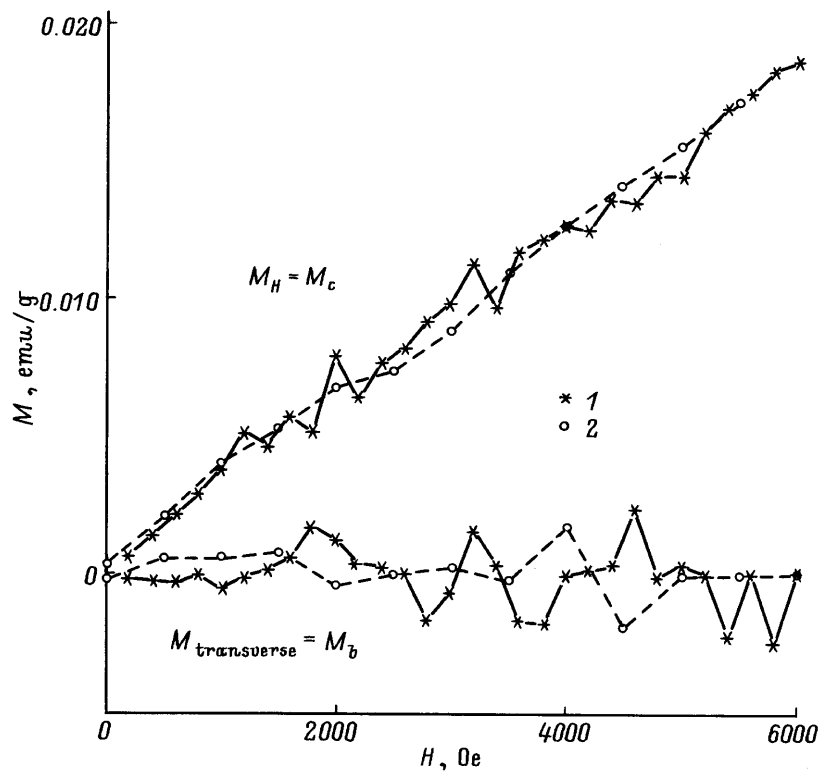


Рис. 6. Типичная кривая намагничивания монокристалла  $\text{CuO}$  ( $T = 120 \text{ K}$ ,  $H \parallel c$ ). 1 — увеличение  $H$ , 2 — уменьшение  $H$ .

торы которой обнаружили убедительные примеры магнитной метастабильности в совершенных монокристаллах  $\text{CuO}$ .

Нами проведены исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности и магнитострикции монокристаллов  $\text{CuO}$ , направленные на обнаружение и изучение поведения, характерного для систем с ТР-центрами, основной особенностью которых является появление неравновесных спиновых состояний. Далее представлены первые результаты таких исследований.

#### 4. Магнитные измерения

Измерение намагниченности монокристаллов  $\text{CuO}$  проводилось на SQUID-магнетометре в широком интервале температур и внешних полей до  $H \approx 40 \text{ kOe}$ .

На рис. 5 приведены типичные кривые температурной зависимости намагниченности монокристалла  $\text{CuO}$  вдоль основных кристаллографических направлений, наглядно иллюстрирующие низкотемпературное проявление парамагнитных центров.

На рис. 6 представлены типичные кривые полевой зависимости продольной  $M_{001}$  и поперечной  $M_{010}$  намагниченности во внешнем поле  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , основные особенности которых (немонотонный, нерегулярный характер зависимости  $M(H)$ , неожиданное появление

характерных скачков поперечной составляющей намагниченности на среднем "нулевом" фоне, различие прямого и обратного хода  $M(H)$ , гистерезисные явления, зависимость от предыстории образца (в частности, от характера магнитной обработки) наличие участков с отрицательной (!) восприимчивостью) неоспоримо свидетельствуют о наличии в монокристаллах  $\text{CuO}$  областей с управляемыми внешним магнитным полем спиновыми неравновесными состояниями, что в свою очередь хорошо согласуется с предсказаниями модели ТР-центров [9].

Важными дополнительными свойствами кривых  $M(H)$  являются симметричность относительно смены знака внешнего поля, что естественно для зародышей с магнитными центрами в антиферромагнитной (или диамагнитной) матрице, и сохранение всех принципиальных особенностей кривых  $M(H)$  как для температур выше  $T_{N1} \approx 231 \text{ K}$ , так и для других ориентаций внешнего магнитного поля, что фактически снимает ответственность за наблюдаемые эффекты с антиферромагнитной матрицы  $\text{CuO}$  и подтверждает определяющую роль зародышей.

#### 5. Магнитострикционные измерения

Магнитострикционные исследования особенностей магнитного поведения спин-неравновесных областей в  $\text{CuO}$  представляют интерес в силу ряда причин:

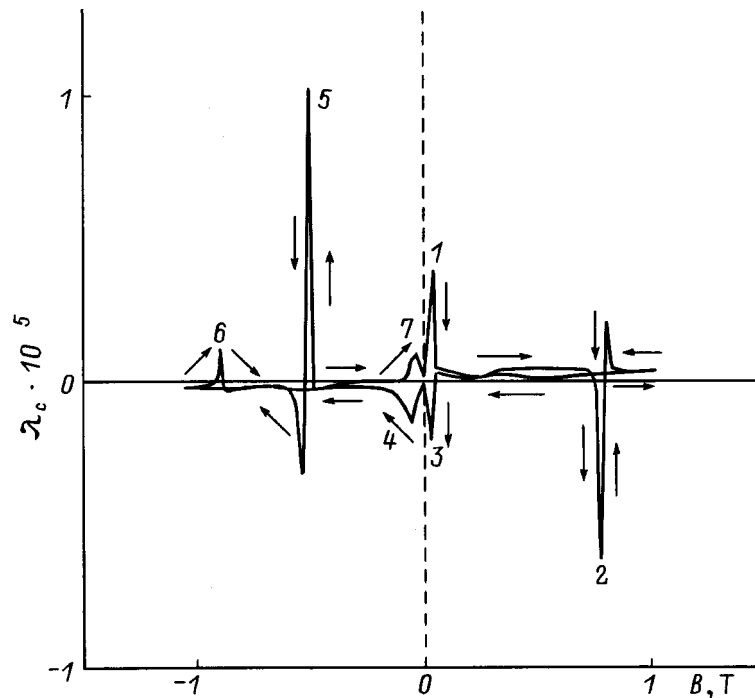


Рис. 7. Типичный магнестрикционный спектр монокристалла CuO ( $T = 5.3$  К,  $H \perp c$ ). Цифры использованы для обозначения последовательности наблюдения магнестрикционных сигналов.

1) возможности прямого измерения деформации решетки, сопровождающей спонтанное нарушение симметрии при туннельном резонансном переходе в ТР-центрах; 2) ожидаемого большого магнестрикционного сигнала, сопровождающего изменение магнитного состояния ТР-центров; 3) малой величины "равновесной" магнестрикции CuO [10], т.е. фактически "нулевого" фона; 4) высокой чувствительности тензодатчика ( $\sim 10^{-7}$ ).

Магнестрикционные сигналы  $\lambda(H)$  снимались с монокристаллов CuO с помощью тензодатчика в геометрии  $\lambda \parallel c$  и во внешнем поле до 20 кОе, ориентированном в  $ab$ -плоскости.

Типичная кривая зависимости  $\lambda(H)$  в полном цикле перемагничивания представлена на рис. 7, а основные особенности магнестрикции включают: 1) резкий резонансный характер магнестрикционных сигналов, наблюдаемых в узком диапазоне вблизи резонансного значения поля, по сути кривая  $\lambda(H)$  представляет собой магнестрикционный спектр, где каждая линия может быть связана с туннельным переходом в спин-системе с ТР-центрами; 2) наблюдение гистерезиса, зависимости от магнитной предыстории, термической или механической обработки; 3) существование двух типов сигналов с различной температурной зависимостью, наблюдаемых либо только на прямом ходе поля, либо как на прямом, так и на обратном (рис. 3); 4) сохранение эффекта и при температурах выше  $T_{N_1} \approx 231$  К; 5) наблюдение зависимости магнестрикционного

спектра от скорости изменения внешнего магнитного поля; 6) наблюдение анизотропии эффекта (зависимость магнестрикционного спектра от ориентации внешнего магнитного поля).

Большая величина наблюдаемых магнестрикционных сигналов, их практическое исчезновение после отжига при  $T \sim 600$  К, существенное изменение магнестрикционного спектра после механического воздействия на образец при прохождении  $\lambda$ -точки жидкого гелия хорошо коррелируют с обнаруженными в [8] аномалиями теплового расширения, свидетельствующими о наличии в CuO упругонапряженных неравновесных областей (зародышей), что позволяет связать их с микроскопическим актом релаксации спин-неравновесного упругонапряженного состояния.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие предварительные выводы. Безусловно, проведенные исследования должны быть дополнены изучением влияния различных термических и механических обработок, петель гистерезиса и т.п.

Тем не менее уже первые результаты вместе с известными ранее отдельными фактами необычного поведения оксида меди однозначно свидетельствуют о возможности индуцирования в нем спиновой неравновесности и дают убедительные аргументы в пользу модели туннельных парамагнитных центров и зародышей фазы переменной валентности.

Оксид меди CuO может служить удобной модельной системой для исследования различных прояв-



ний спиновой неравновесности и туннельных парамагнитных центров. Именно наличие туннельных парамагнитных центров позволяет обнаружить и исследовать микроскопический акт релаксации неравновесного спинового состояния.

Авторы выражают признательность М.А. Сидорову, А.С. Овчинникову за плодотворное обсуждение работы.

Работа частично выполнена благодаря финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Госкомитета РФ по высшей школе.

## Список литературы

- [1] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 5, 342 (1993).
- [2] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **105**, 4, 1967 (1994).
- [3] А.С. Москвин. Природа необычного физического поведения медных оксидов. Препринт. УрГУ, Екатеринбург (1995).
- [4] И.Б. Берсукер, В.Э. Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. Наука, М. (1983).
- [5] A.S. Moskvin, A.S. Ovchinnikov, Y.D. Panov, M.A. Sidorov. Extended abstract of the 27th Congress Ampere. Kazan (August 21–28, 1994). V. 1. P. 310–312.
- [6] F. Marabelli, G.B. Parravicini, P. Wachter. Solid State Commun. **86**, 131 (1993).
- [7] Y.B. Forsyth, P.Y. Brown, B.M. Wanklyn. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 2917 (1988).
- [8] А.С. Москвин, И.Б. Крынецкий, Ю.Д. Панов. ФТТ. **38**, 9, 2698 (1996).
- [9] A.S. Moskvin, A.S. Ovchinnikov, Y.D. Panov, M.A. Sidorov. Int. Conf. on Magn. Programme and Abstracts. Warsaw, Poland (August 22–26, 1994). P. 287.
- [10] И.Б. Крынецкий, А.С. Москвин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. Письма в ЖЭТФ **56**, 11, 584 (1992).