

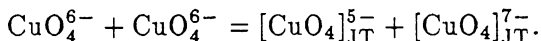
НЕРАВНОВЕСНОЕ УПРУГОНЕОДНОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ И АНОМАЛИИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CuO

© А.С.Москвин, И.Б.Крынецкий, Ю.Д.Панов

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 4 января 1996 г.
В окончательной редакции 15 мая 1996 г.)

Показано, что величина, характер температурной зависимости, даже знак теплового расширения монокристаллов оксидов меди CuO зависят от предыстории образца. Экспериментальные результаты подтверждают выводы модели разделения фаз в медных оксидах и образования зародышей фазы полярных ЯТ-центров.

Электронная структура и необычные физические свойства медных оксидов на основе CuO_4 -кластеров вызывают незатухающий интерес исследователей. В работах [1,2] 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 представляет собой систему ЯТ-центров $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{5-}$ и $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{7-}$, которая появляется в результате реакции диспропорционирования



Полярные ЯТ-центры $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{5-}$ и $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{7-}$ 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 принимают участие близкие термы: 1A_g (синглет Занга-Райса) конфигурации b_{1g}^2 , а также синглетный и триплетный термы 1E_u и 3E_u конфигурации $b_{1g}e_u$. Специфический характер 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

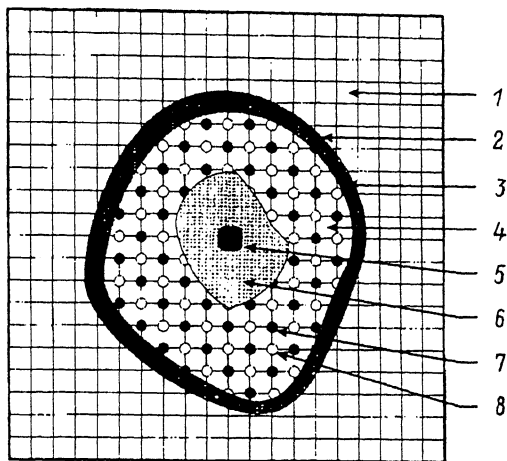


Рис. 1. Схематический вид зародыша фазы полярных центров в идеализированной плоскости CuO_2 медных оксидов. 1 — матрица, 2 — граница, 3 — приграничная область, 4 — промежуточная область, 5 — центр зародышеобразования, 6 — ядро зародыша, 7 — электронный ЯТ-центр, 8 — дырочный ЯТ-центр.

центр характеризуется четырехъямным адиабатическим потенциалом с незамороженными 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 принципиальным отличием мультипольного псевдоспина ЯТ-центра от истинного спина является 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 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 имеют исследования различных косвенных проявлений зародышей, которые можно подразделить на два типа: эффекты, в которых «работают» собственно сами 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 упругонеоднородного неравновесного состояния в оксиде с зародышами.

Первые результаты дилатометрического исследования таких эффектов в монокристаллах оксида меди CuO представлены в данной работе. Преимущество выбора оксида CuO для подобных исследований связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, этот антиферромагнитный полупроводник содержит только квадратные кластеры CuO_4 , являющиеся основным элементом кристаллической и электронной структуры медькислородных ВТСП, что позволяет рассматривать CuO как удобный модельный объект для полупроводниковой фазы ВТСП-систем. Во-вторых, исследование оптических свойств CuO [2] не только подтвердило основные выводы модели зародышей фазы полярных центров, но и дало ряд важных характеристик зародышей в CuO : а) относительно малые размер и объем зародышей (малая интенсивность МИР-полос); б) преимущественно диэлектрическое состояние зародышей (обнаружение «тонкой» структуры МИР-полос).

Именно состояние зарядового упорядочения, характерное для малых сильнонеоднородных зародышей, является «виновником» сильного различия параметров решетки и в целом упругих свойств внутри и вне зародыша. Учитывая еще и тенденцию к образованию метастабильных состояний полярных центров, мы приходим к выводу об образовании в CuO сильнонеоднородных упругонапряженных неравновесных состояний. Эффективная релаксация упругих напряжений, создаваемых зародышами, происходит в области характерных для ЯТ-центров температур, определяемых параметрами адиабатического потенциала. Этот вывод косвенно подтверждается известными данными по затуханию ультразвука в различных медных оксидах на основе CuO_4 -кластеров (см., например, [4]). Как это ни удивительно, ряд температур максимального затухания ультразвука в различных оксидах практически совпадает. Дополнительные каналы релаксации упругих напряжений в медных оксидах с зародышами связаны с фазовыми переходами и определяются смягчением определенных мод (в частности, магнитных при магнитных фазовых переходах) и их взаимодействием с упругой подсистемой.

Нами исследовалось тепловое расширение двух монокристаллов (образцы *A* и *B*), подвергнутых различным термическим и механическим обработкам. Измерения проводились с помощью тензометрического дилатометра (чувствительность не хуже $5 \cdot 10^{-7}$) в диапазоне температур 4.7–267 К. Монокристаллы CuO размером до $3 \times 2 \times 8$ мм были выращены из раствора в расплаве (лаборатория магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН) и имели форму вытянутого параллелепипеда с осью *c* вдоль длинного ребра и большими естественными гранями в плоскости (110). Тепловое расширение измерялось вдоль *c*-оси, запись кривых $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \lambda(T)$ осуществлялась на двухкоординатном самописце, скорость изменения температуры составляла 1 К/мин.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 2 (кривые *A1*, *B2*, *B3*, *B4*, *A5*).

Кривая *A1* соответствует исходному состоянию образца *A* (этот результат получен ранее и приведен в работе [5]). Кривая *A5* получена

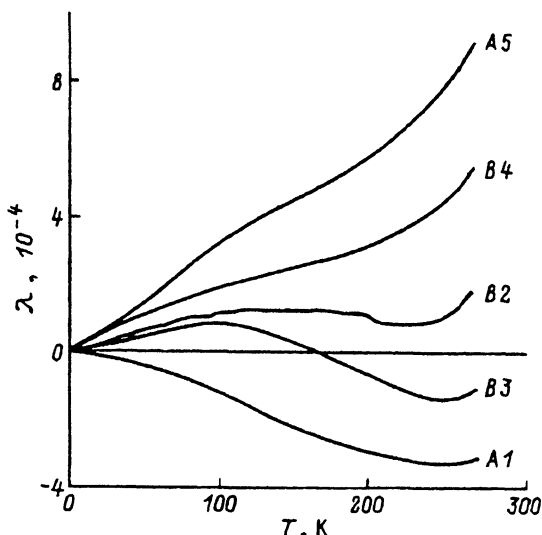


Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения $\lambda(T) = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ различных монокристаллов, подвергнутых различным термическим или термомеханическим обработкам.

A1, A5 — образец A, B2, B3, B4 — образец B. Все кривые, за исключением кривой B3, сглажены.

на образце A после отжига при $T = 600$ K в течение 20 min и медленного охлаждения. Кривые B2, B3, B4 соответствуют различным состояниям образца B. Кривая B3 — исходное состояние, кривая B4 — после термомеханической обработки в λ -точке жидкого гелия. Кривая B2 — после отжига при $T = 600$ K в течение 20 min и быстрого охлаждения. В целом кривые A1, B2, B3, B4, A5 дают впечатляющий пример аномально сильной зависимости теплового расширения от предыстории образца с радикальным изменением величины и знака теплового расширения при переходе от сильнонеравновесных (кривые A1, B2) к слабонеравновесным образцам (кривые B4, A5).

В простейшем приближении тепловое расширение реального монокристалла можно представить как суперпозицию вкладов теплового расширения матрицы и упругих деформаций, создаваемых системой зародышей. В рамках такой модели вклад системы зародышей в «чистом» виде может быть выделен в разностных кривых $\lambda^{(ij)} = \lambda^{(i)} - \lambda^{(j)}$. Такие кривые для образцов A и B представлены на рис. 3. Для образца B, фактически, представлен «коридор», в который попадают разностная кривая $\lambda^{(24)}$ и кривая $1.7\lambda^{(34)}$. Другими словами, вклад системы зародышей в тепловое расширение образцов B2 и B3 отличается в 1.7 раза, что является косвенным свидетельством в пользу модели суперпозиции.

Обратим внимание на разный характер температурной зависимости вклада зародышей в тепловое расширение для образцов A и B. Этот факт указывает на разную структуру зародышей (форма, размеры) в образцах A и B. При активационном механизме релаксации зародышей данные рис. 3 указывают на наличие преимущественно «жестких» зародышей (большие энергии активации ≥ 100 K) в образце B и однородный состав зародышей в образце A с широким распределе-

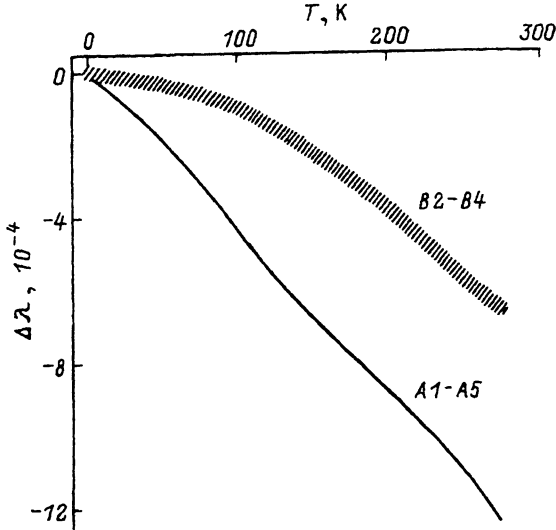


Рис. 3. Разностные кривые теплового расширения $\lambda^{(ij)} = \lambda^{(i)} - \lambda^{(j)}$, отражающие вклад подсистемы зародышей.

нием энергий активации от относительно «мягких» (1–10 К) до относительно «жестких». Сравнительно большая концентрация «мягких» зародышей в образце А хорошо согласуется с наблюдением в нем низкотемпературных аномалий магнитоstriction и восприимчивости [5]. Отрицательный знак вклада зародышей в тепловое расширение монокристаллов CuO указывает на положительный знак напряжений, создаваемых зародышами в матрице (сжатие).

Отметим, что для образцов А и В температуры магнитных фазовых переходов $T_{N_1} \approx 213 \text{ К}$ и $T_{N_2} \approx 230 \text{ К}$ не сопровождаются сколько-нибудь значительными аномалиями температурной зависимости теплового расширения.¹ Это, однако, не исключает возможности значительного обменно-упругого вклада межцепочечных корреляций в тепловое расширение матрицы CuO и (или) в эффекты релаксации неравновесных состояний в зародышах. Этот вопрос тесно связан с вопросом о природе аномалий температурной зависимости затухания ультразвука [4]. К сожалению, пока на эти вопросы нет однозначного ответа. Необходимы дополнительные целенаправленные эксперименты на различных образцах в широком диапазоне температур, включающем область развитого ближнего магнитного порядка ($T \leq 1000 \text{ К}$).

Полученные нами убедительные доказательства существования в монокристаллах CuO неравновесных упругонапряженных состояний указывают на важную роль временных и гистерезисных эффектов. Окончательное доказательство «зародышевого» происхождения неравновесности может быть получено только в комплексных исследованиях различных физических характеристик на одном и том же образце, в одном и том же состоянии.

¹ В единственных известных нам измерениях теплового расширения монокристаллов CuO вдоль направления [110] [6] область $T_{N_1} \leq T \leq T_{N_2}$ проявляется значительно более четко.

В заключение отметим, что монокристаллы CuO могут стать уникальным объектом для исследования зародышей фазы полярных центров в медных оксидах, а также и в целом для исследования неравновесных систем.

Список литературы

- [1] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 342 (1993).
- [2] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **105**, 967 (1994).
- [3] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. Rev. Mod. Phys. **62**, 113 (1990).
- [4] Л.Н. Паль-Валь, П.П. Паль-Валь, В.Д. Надик, В.И. Доценко. ФНТ **18**, 126 (1992).
- [5] И.Б. Крынецкий, А.С. Москвин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. Письма в ЖЭТФ **56**, 584 (1992).
- [6] E. Gmelin. Ind. J. Pure & Appl. Phys. **30**, 596 (1992).