

## АНОМАЛИИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОКСИДЕ МЕДИ

Ю.П.Сухоруков, А.С.Москвин\*, Н.Н.Лошкарева, А.С.Овчинников\*,  
А.А.Самохвалов, С.В.Наумов

Институт физики металлов Уральского отделения РАН  
620219 Екатеринбург, Россия

\*Уральский университет  
620083 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 января 1996 г.

Коэффициент поглощения света в области широкой полосы с переносом заряда в оксиде меди  $\text{CuO}$  ( $\hbar\omega = 3.19\text{эВ}$ ) обнаруживает резкие и аномально большие (до 8% (!)) изменения вблизи двух температур магнитных фазовых переходов ( $T_{N_1} \approx 213\text{К}$  и  $T_{N_2} \approx 230\text{К}$ ). Показана возможность использования широких полос фундаментального поглощения для оптического детектирования магнитных фазовых переходов, параметров дальнего и ближнего магнитного порядка, эффектов магнитопримесного состояния.

PACS 74.72.Jt

Интерес к исследованию монооксида меди  $\text{CuO}$  в последние годы стимулирован как проблемой ВТСП ( $\text{CuO}$  в определенном смысле может служить модельным объектом для изучения диэлектрической фазы медькислородных ВТСП), так и обнаружением в нем интересных магнитных свойств [1-4]. Ниже  $T_{N_1} \approx 213\text{К}$   $\text{CuO}$  – трехмерный коллинеарный (3D-AFM) антиферромагнетик с ориентацией магнитных моментов вдоль  $b$ -оси моноклинной ячейки. При  $T = T_{N_1}$  наблюдается фазовый переход первого рода из низкотемпературной коллинеарной 3D-AFM-фазы в промежуточную неколлинеарную несоизмеримую 3D-AFM-фазу, которая существует в узком температурном интервале  $T_{N_1} \leq T \leq T_{N_2} \approx 230\text{К}$ , а при  $T > T_{N_2}$  переходит в высокотемпературную фазу типа низкоразмерного квантового антиферромагнетика.

Влияние магнитного упорядочения на оптическое поглощение в  $\text{CuO}$  наблюдалось нами ранее в среднем ИК-диапазоне [5]. В недавней работе авторов [6] было обнаружено сильное влияние 3D-AFM-упорядочения на край фундаментального поглощения. Тем не менее до сих пор в  $\text{CuO}$  не удавалось получить четкого оптического "портрета" двух магнитных фазовых переходов.

С целью решения этой задачи мы провели детальное исследование влияния магнитного упорядочения на поглощение света в глубине полосы фундаментального поглощения в широком спектральном диапазоне до  $\hbar\omega = 3.5\text{эВ}$ . Нами измерялась температурная ( $80\text{К} \leq T \leq 295\text{К}$ ) зависимость коэффициента поглощения  $K(T)$  монокристаллического образца  $\text{CuO}$ , вырезанного в плоскости (110), в естественном и поляризованном ( $E \parallel c$ ,  $E \perp c$ ) свете. Образцы, методики эксперимента и обработки результатов описаны ранее [5,6]. Относительная погрешность измерения зависимости  $K(T)$  составляла 2%, спектральная ширина щели при  $\hbar\omega = 3\text{эВ}$  составляла  $0.02\text{эВ}$ , а при  $\hbar\omega = 2\text{эВ}$  уменьшалась до  $0.01\text{эВ}$ . Измерения проводились в нескольких спектральных диапазонах, включая области вблизи центра широких полос с максимумами при  $\hbar\omega_0 = 3.13\text{эВ}$  и  $\hbar\omega_0 = 2.3\text{эВ}$ , а также область вблизи минимума между

этими полосами. В области энергий меньше 2.94 эВ температурное изменение коэффициента поглощения  $\Delta K(T) = K(T) - K(80\text{ К})$  относительно невелико и не превышает 5%.

Наиболее сильным и информативным оказалось изменение поглощения света поляризации  $E \perp c$  при  $\hbar\omega = 3.19\text{ эВ}$  вблизи пика  $\hbar\omega_0 = 3.13\text{ эВ}$  широкой полосы, связанной с разрешенным переходом с переносом заряда  $b_{1g} - b_{2u}$  [5-6] <sup>1)</sup>. Здесь изменение поглощения достигает  $\sim 8\%$ . Положение пика при  $\hbar\omega_0 = 3.13\text{ эВ}$  при изменении температуры во всем исследуемом диапазоне в пределах погрешности эксперимента сохранялось неизменным. Соответствующие зависимости  $\Delta K(T)$  для различных поляризаций представлены на рис.1.

Наиболее ярко влияние магнитного упорядочения проявляется в поляризации  $E \perp c$ .

Обратим внимание на несколько особенностей температурной зависимости коэффициента поглощения света в этой поляризации:

- а) плавное уменьшение  $K(T)$  с приближением к  $T_{N_2}$  со стороны высоких температур;
- б) резкий рост поглощения в узком диапазоне температур  $234.5 \div 230\text{ К}$  вблизи  $T_{N_2}$ ;
- в) практическое отсутствие изменения  $K(T)$  в области  $213 \div 230\text{ К}$ ;
- г) резкое падение поглощения в узком интервале температур  $205 \div 213\text{ К}$ ;
- д) плавное уменьшение  $K(T)$  при дальнейшем понижении температуры.

В целом данные рис.1 позволяют достаточно надежно идентифицировать два магнитных фазовых перехода в  $\text{CuO}$  при  $T = T_{N_1}$  и  $T = T_{N_2}$ .

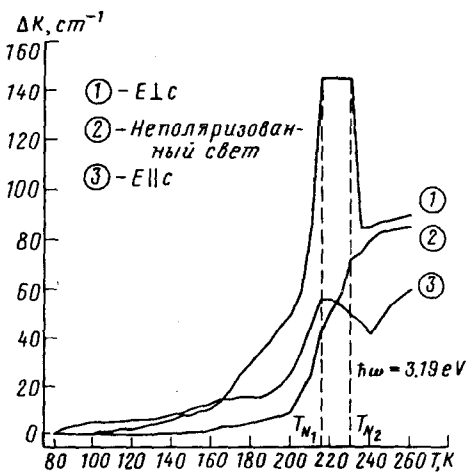


Рис.1. Температурная зависимость изменения коэффициента поглощения  $\Delta K(T) = K(T) - K(T = 80\text{ К})$  — справа от максимума полосы, связанной с переносом заряда  $b_{1g} - b_{2u}$  (3.13 эВ). Величина  $K(T = 80\text{ К}) \approx 1800\text{ см}^{-1}$

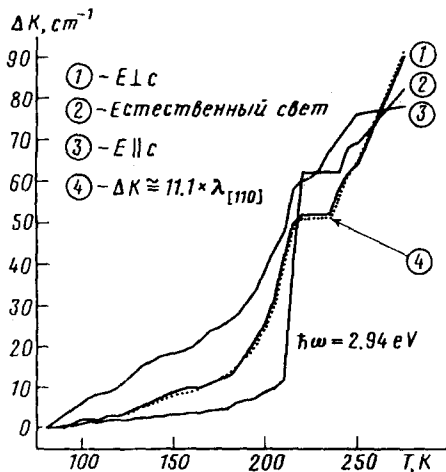


Рис.2. Температурная зависимость изменения коэффициента поглощения  $\Delta K(T)$  слева от максимума полосы, связанной с переносом заряда  $b_{1g} - b_{2u}$  (3.13 эВ). Величина  $K(T = 80\text{ К}) \approx 1650\text{ см}^{-1}$

<sup>1)</sup> В работах [5-6] конечное состояние ошибочно обозначено  $a_{2u}$ .

Влияние магнитного упорядочения на оптическое поглощение в широких полосах с переносом заряда достаточно сложно и практически не исследовано. Кратко остановимся на двух механизмах.

Обменноупругооптический механизм связан с сильной зависимостью энергий и вероятностей переходов с переносом заряда от межатомных расстояний.

Простейшие оценки указывают на необходимость его учета в  $\text{CuO}$  и косвенно подтверждаются экспериментальными данными (рис.2), свидетельствующими о наличии прямой корреляции между коэффициентом поглощения света с поляризацией  $E \perp c$  при  $\hbar\omega = 2.94 \text{ эВ}$  (слева от максимума полосы  $b_{1g} - b_{2u}$ ) и тепловым расширением монокристалла  $\text{CuO}$  в направлении оси  $[110]$  (данные работы [7]). Соответствующая экспериментальная кривая  $\Delta K(T)$  и кривая  $\Delta K(T) \approx 11.1 \cdot \lambda_{[110]}(T)$  в пределах ошибки измерений совпадают (рис.2).

Вместе с тем обратим внимание на относительно слабую связь теплового расширения с трехмерным 3D-AFM-упорядочением [7,8], то есть на малую величину обменной стрикции, а значит и неэффективность обменноупругооптического механизма, по крайней мере при  $\hbar\omega = 3.19 \text{ эВ}$ , то есть в ситуации, представленной на рис.1.

Прямой обменный механизм связи магнитного упорядочения и оптического поглощения проявляется по-разному в случае орбитально разрешенных переходов типа  $b_{1g} - b_{2u}$  и орбитально запрещенных переходов типа  $b_{1g} - a_{1g}$ ,  $b_{1g} - a_{2u}$ , энергия которых близка к энергии разрешенного перехода [5]. Вклад разрешенных переходов удобно анализировать в модели локализованных оптически и магнитно-активных центров типа  $\text{CuO}_4$ , используя приближение молекулярного поля. При этом нужно учесть, что молекулярные поля в основном  $b_{1g}$  и возбужденном  $b_{2u}$ -состояниях могут различаться не только по величине, но и знаку, направлению, температурной зависимости. С переходом  $b_{1g} - b_{2u}$  связана одна полоса поглощения (например,  $b_{1g\uparrow} - b_{2u\uparrow}$  только при условии коллинеарности молекулярных полей в основном и возбужденном состояниях и при  $kT \ll \beta H(b_{1g})$ , когда практически населен только нижний спиновый  $b_{1g\uparrow}$ -подуровень. При неколлинеарности молекулярных полей  $H(b_{1g})$  и  $H(b_{2u})$  мы имеем суперпозицию двух полос.

Рассмотренные выше модельные представления позволяют дать качественную интерпретацию наблюдаемых экспериментальных результатов, начиная с принципиальной асимметрии поведения  $\Delta K(T)$  слева ( $\hbar\omega = 2.94 \text{ эВ}$ ) и справа ( $\hbar\omega = 3.19 \text{ эВ}$ ) от максимума полосы  $b_{1g} - b_{2u}$  (сравни рис.1 и 2).

Аномальное поведение  $\Delta K(T)$  в высокотемпературной области  $T > T_{N_2} = 230 \text{ К}$  - падение с понижением температуры, затем резкий рост, начинающийся при  $T_{N_2}^* \approx 234.5 \text{ К}$  и продолжающийся до  $T = T_{N_2}$ , практически однозначно связывается с эффектами нарушения локального магнитного порядка при оптическом возбуждении ("магнито-примесный" эффект), в частности с более "ранним" ( $T > T_{N_2}$ ) локальным 3D-AFM-упорядочением. Такое "смещение" температуры локального 3D-AFM-упорядочения легко объяснить ростом межцепочечных [5] спиновых корреляций при переходе  $b_{1g} - b_{2u}$ , связанным с большим межцепочечным  $b_{2u} - b_{1g}$ -обменом. По-видимому, с аналогичными эффектами связано и наблюдаемое "растягивание" фазового перехода первого рода при  $T = T_{N_1}$ , на относительно широкий диапазон температур  $T_{N_1}^* < T < T_{N_1}$ , где  $T_{N_1}^* \approx 205 \text{ К}$ . Другими словами, оптическое возбуждение  $b_{1g} - b_{2u}$  приводит к расширению области локальной устойчивости неколлинеарной 3D - AFM-фазы. В целом эффект резкого роста величины  $\Delta K(T)$  в диапазоне  $205 \div 234 \text{ К}$  можно

связать с сильным изменением величины и (или) относительного направления молекулярного поля в возбужденном состоянии.

Иллюстрация особенностей  $\Delta K(T)$  температурной зависимости в области фазовых переходов в  $\text{CuO}$  и их происхождения представлена на рис.3. В верхней части рисунка представлены два модельных варианта формы и положения полос поглощения в различных интервалах температур ( $T > T_{N_2}$ ,  $T_{N_1} \leq T \leq T_{N_2}$ ,  $T < T_{N_1}$ ). Вклад разрешенного перехода (нижний "триплет" рисунков) представлен в модели молекулярного поля с учетом только нижнего спинового подуровня основного  $b_{1g}$ -состояния, эффектов обменного сдвига полосы и неколлинеарности молекулярных полей  $\text{H}(b_{1g})$  и  $\text{H}(b_{2u})$  в области неколлинеарной фазы, приводящей к возгоранию второй спиновой подполосы. Обратим внимание на пренебрежение спиновой зависимостью функции формы спиновых подполос (модель "жестких" полос).

Основная часть рис.3 – качественная зависимость  $\Delta K(T)$ . Пунктиром выделен вариант зависимости  $\Delta K(T)$  в модели молекулярного поля без учета магнитопримесных эффектов. Штрих-пунктирная кривая соответствует предполагаемой зависимости  $\Delta K(T)$  в условиях отсутствия неколлинеарной магнитной фазы. Заштрихованный участок выделяет область возможных вариантов поведения  $\Delta K(T)$  в интервале  $T_{N_1} \div T_{N_2}^*$ . Стрелками в кружках указаны относительные направления молекулярных полей  $\text{H}(b_{1g})$  и  $\text{H}(b_{2u})$  в различных интервалах температур. Обратим внимание на качественный характер графиков и несоблюдение масштабов.

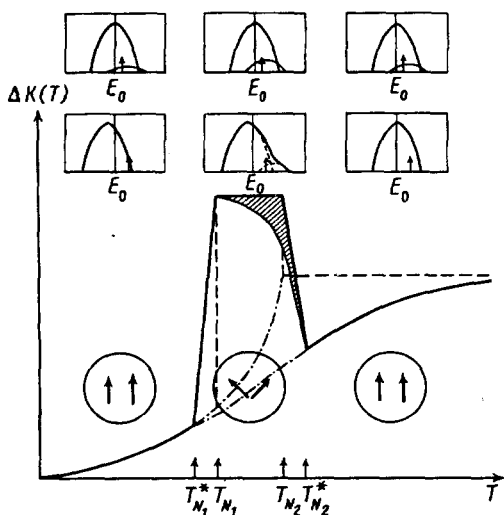


Рис.3. К иллюстрации температурной зависимости коэффициента поглощения света в  $\text{CuO}$

Разумеется, выше представлена чрезвычайно упрощенная модель, которая не может претендовать на описание всех деталей зависимости  $\Delta K(T)$  в области широких полос, соответствующих разрешенным переходам с переносом заряда. Так, например, экспериментально практически не наблюдается температурного сдвига максимума рассматриваемой полосы. В более точной модели необходимо учесть спиновые вклады в форму полосы, а также выйти за рамки приближения молекулярного поля, неспособного дать адекватное описание низкоразмерного квантового антиферромагнетика, каковым является оксид  $\text{CuO}$  [7]. Кроме того при количественном анализе нужно учесть наличие различных

"немагнитных" механизмов зависимости  $\Delta K(T)$ , в частности, упомянутый выше упругооптический вклад, а также и эффект наложения вкладов различных полос.

И наконец, наблюдаемые особенности  $\Delta K(T)$  могут быть связаны с эффектом обменного разрешения запрещенных переходов. Действительно, обменное взаимодействие определенного  $\text{CuO}_4$ -центра с соседним  $\text{CuO}_4$ -центром может снять запрет, связанное с переходом  $b_{1g} - a_{2u}$  за счет обменного смешивания близких по энергии состояний  $a_{2u}$  и  $b_{2u}$  [5]. При этом интенсивность запрещенного перехода  $b_{1g} - a_{2u}$  в простейшем приближении будет определяться суперпозицией спиновых корреляторов

$$\Delta K(b_{1g} - a_{2u}) \propto \sum_{n, n'} I^n(a_{2u} - b_{2u}) I^{n'}(a_{2u} - b_{2u}) \langle (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n'}) \rangle,$$

где  $I^n(a_{2u} - b_{2u})$  - параметр  $a_{2u} - b_{2u}$  смешивания за счет обменного взаимодействия с  $n$ -ым  $\text{CuO}_4$ -центром, а суммирование распространяется на все окружение выделенного  $\text{CuO}_4$ -центра, включая его соседей как внутри, так и вне AFM-цепочек. К сожалению, это соотношение в случае  $\text{CuO}$  пока не допускает количественного анализа, но указывает на вклад запрещенных переходов как, в принципе, на альтернативный механизм объяснения наблюдаемого эксперимента.

Отметим, что вклад запрещенных переходов типа  $b_{1g} - a_{2u}$  также схематически представленный на рис.3 (верхний "триплет"), позволяет качественно объяснить все основные экспериментально наблюдаемые особенности зависимости  $\Delta K(T)$ , в частности отсутствие температурного сдвига максимума полосы  $b_{1g} - b_{2u}$ . Этот факт указывает на, возможно, преобладающую роль запрещенных переходов в рассматриваемом эффекте. Разделение двух прямых обменных вкладов в  $\Delta K(T)$  в принципе возможно, но требует более детального анализа спектральных и температурных зависимостей поглощения. Таким образом, в работе показана принципиальная возможность оптического детектирования магнитной структуры и магнитных фазовых переходов в системах с широкими полосами с переносом заряда. Получен детальный оптический "портрет" двух магнитных фазовых переходов в оксиде  $\text{CuO}$ . Обнаружены эффекты оптически индуцированного магнито-примесного поведения с локальным нарушением магнитного порядка. Наблюдаемые особенности температурной зависимости  $\Delta K(T)$  при  $\hbar\omega = 3.19$  эВ качественно согласуются с моделью обменного взаимодействия локализованных  $\text{CuO}_4$ -центров и  $b_{1g} - b_{2u}$ -характером переходов с переносом заряда, формирующих широкую полосу поглощения  $\text{CuO}$  с максимумом при  $\hbar\omega = 3.13$  эВ.

Работа выполнена частично благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, а также фонда ISSEP.

1. J.B.Forsyth, P.J.Brown, and B.M.Wanklyn, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 2917 (1988).
2. P.J.Brown, T.Chattopadhyay, J.B.Forsyth et al., J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4281 (1991).
3. B.X.Yang, T.R.Thurston, J.M.Tranquada, and G.Shirane, Phys. Rev. **B39**, 4343 (1989).
4. S.B.Ota and E.Gmelin, Journ. Thermal Analysis **38**, 635 (1992).
5. А.С.Москвин, Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков и др., ЖЭТФ **105**, 967 (1994).
6. Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, А.С.Москвин, А.А.Самохвалов, ЖЭТФ **108**, 1821 (1995).
7. Eberhard Gmelin, Ind. Journ. Pure & Applied Physics **30**, 596 (1992).
8. И.Б.Крынецкий, А.С.Москвин, С.В.Наумов, А.А.Самохвалов, Письма в ЖЭТФ **56**, 584 (1992).