

## ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА КВАДРУПОЛЬНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

*М. А. Иванов\**, *В. Я. Митрофанов\*\**, *А. Я. Фишман\*\**

\* *Институт металлофизики Национальной академии наук Украины  
252142, Киев, Украина*

\*\* *Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 27 апреля 1996 г.

Исследованы особенности энергетического спектра и ряда свойств различных квадрупольных центров (магнитных примесей или магнитных примесных комплексов, расположенных симметрично относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика). Учтено влияние спин-фононного взаимодействия на параметр квадрупольного расщепления и показано, что такое взаимодействие может существенно уменьшить этот параметр и даже привести к смене его знака. Рассмотрена специфика поведения квадрупольных центров с орбитально вырожденным основным состоянием и квадрупольных примесных комплексов, образованных ионами смешанной валентности. Показано, что такие центры могут оказывать сильное влияние на резонансные, магнитные и термодинамические свойства антиферромагнетиков. Проведен анализ имеющихся экспериментальных данных и показана возможность наблюдения ряда новых эффектов в системах с указанными центрами, в частности, магнитного аналога эффекта Яна–Теллера и сильного магнито-электрического эффекта.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Локализованные низкочастотные возбуждения примесного спина, расположенно-го симметрично относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика, исследовались в ряде работ (см., например, [1–6]). В отсутствие внешнего магнитного поля спектр таких примесей описывается эффективным гамильтонианом квадрупольного типа с константой  $A$ , равной по порядку величины отношению квадрата обменного параметра связи  $J$  примеси с матрицей к ширине спин-волновой зоны антиферромагнетика, причем  $A > 0$ . В результате для примесей с полуцелым спином основное состояние оказывается двукратно вырожденным:  $S_z = \mp 1/2$ . При этом магнитные, резонансные и термодинамические свойства антиферромагнетика с такими центрами могут обладать многими специфическими особенностями, характерными для кристаллов с двухуровневыми системами, включая наличие своеобразной стекольной фазы [5].

Рост интереса к квадрупольным центрам в настоящее время связан с появлением новых объектов исследования как в традиционно изучаемых системах [7], так и в таких достаточно специфических квазидвумерных магнетиках, какими являются ВТСП-оксиды [8–12]. Причиной возникновения квадрупольных магнитных центров в ВТСП-оксидах являются либо нестехиометрия состава, либо неизовалентные атомы замещения. Естественно, что при этом поведение примесного центра должно существенно зависеть от характера локализации на нем избыточного заряда. Для этих же систем (см. [8]) указано на возможность возникновения квадрупольных центров с орбитально вырожден-

ным основным состоянием.

Вслед за описанием квадрупольных состояний, относящихся к примесным центрам, аналогичный подход был применен для рассмотрения свойств некоторых типов антиферромагнетиков, у которых среднее значение обменного поля, создаваемого атомами одной подрешетки на другой, равно нулю [13], а также для анализа особенностей электронного спектра носителей в ВТСП-оксидах [14].

Задачей настоящей работы является дальнейшее исследование энергетического спектра различного типа квадрупольных центров. При этом для традиционных квадрупольных центров найден вклад спин-фононного взаимодействия в параметр квадрупольного расщепления  $A$  и сделана попытка устранить противоречие между ранее развитой теорией и новыми экспериментальными данными [7]. Основное же внимание уделено анализу особенностей низкочастотных энергетических спектров и свойств нетрадиционных квадрупольных центров. К ним относятся центры, у которых основное состояние оказывается орбитально вырожденным, и примесные комплексы, которые возникают за счет переноса заряда между ионами переходных элементов, соседних с примесным атомом (квадрупольные центры с ионами смешанной валентности).

## 2. ТРАДИЦИОННЫЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ

### 2.1. Вклад спин-фононного взаимодействия в параметр квадрупольного расщепления

Одним из примеров квадрупольных центров являются орбитально невырожденные магнитные примесные атомы внедрения, расположенные симметрично относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика. Для таких центров гамильтониан обменного взаимодействия со спиновой подсистемой матрицы может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{in} \sum_s J_{in,s} (\mathbf{S}_{in} \mathbf{S}_s), \quad \sum_n J_{1n,s} = \sum_n J_{2n,s}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_s$  — спин примесного атома в междоузлии с номером  $s$ ,  $J_{in,s}$  — константы обменного взаимодействия примеси, расположенной в междоузлии  $s$ , со спинами матрицы  $\mathbf{S}_{in}$  в ячейке  $n$  подрешетки  $i$  ( $i = 1, 2$ ).

В случае слабой обменной связи примеси с матрицей эффективный спиновый гамильтониан  $\mathcal{H}_{eff}$  для не взаимодействующих примесных центров может быть найден по теории возмущений. Роль малого параметра играет отношение обменного взаимодействия примесь-матрица к максимальному обменному взаимодействию в матрице:  $J/\max(J_{ii'})$ , где  $J \equiv \sum_n J_{in,s}$  — эффективное обменное взаимодействие примеси с матрицей, а  $J_{ii'} \equiv \sum_n J_{in,i'n'}$  — соответствующее взаимодействие атомов матрицы из разных подрешеток между собой. Тогда с точностью до членов второго порядка по указанному отношению  $\mathcal{H}_{eff}$  принимает вид [2, 3]

$$\mathcal{H}_{eff} = A (S_z^2 - S(S+1)), \quad (2)$$

где  $S$  — спин примеси, а  $S_z$  — его проекция на ось антиферромагнетизма. Параметр квадрупольного расщепления  $A$  в (2) положителен и имеет следующий порядок величины:

$$A \sim J^2/\max(J_{ii'}).$$

Приведенные утверждения о величине и знаке параметра квадрупольного расщепления могут быть нарушены в случае, когда имеет место достаточно сильное взаимодействие магнитного момента примесного центра с фононами. Колебания решетки модулируют параметры обменного взаимодействия между примесью и матрицей:

$$\mathcal{V} = \sum_{in} \sum_{\alpha s} \mathcal{H}_{in,s}^{\alpha} (S_{in} S_s) (\mathcal{U}_{in}^{\alpha} - \mathcal{U}_s^{\alpha}), \quad \mathcal{H}_{in,s}^{\alpha} \equiv \frac{\partial J_{in,s}}{\partial (R_{in}^{\alpha} - R_s^{\alpha})}, \quad \alpha = x, y, z, \quad (3)$$

где  $R_{in}^{\alpha}$ ,  $R_s^{\alpha}$  и  $\mathcal{U}_{in}^{\alpha}$ ,  $\mathcal{U}_s^{\alpha}$  — координаты равновесных положений и величины смещений атомов матрицы и примеси в решетке. Учет этого эффекта во втором порядке теории возмущений по  $\mathcal{V}$  (относительно фононной подсистемы) добавляет в эффективный гамильтониан примесного центра  $\mathcal{H}_{eff}$  (2) следующее слагаемое:

$$\mathcal{H}^{(s-p)} = A^{(s-p)} S_z^2, \quad A^{(s-p)} \sim -S_0^2 (\mathcal{H}_{is+\delta,s}^{\alpha})^2 a^2 / \omega_D < 0, \quad (4)$$

где  $S_0$  — величина спина атомов матрицы, индекс  $s + \delta$  нумерует ячейки, ближайшие к примесному центру  $s$ ,  $a$  — расстояние между примесью и ближайшим к ней спином матрицы,  $\omega_D$  — дебаевская частота колебаний.

Видно, что вклад спин-фононного взаимодействия  $A^{(s-p)}$  (4) в суммарную константу квадрупольного расщепления  $\mathcal{A}_{eff} = A + A^{(s-p)}$  оказывается отрицательным. В результате величина  $\mathcal{A}_{eff}$  может значительно уменьшиться по сравнению с  $A$  и даже поменять знак. Температурную зависимость параметра  $A^{(s-p)}$  при низких температурах можно примерно описать, если заменить значение спина  $S_0$  в (4) на температурно-зависящую функцию  $S_0(T) = S_0 \sigma(T) / \sigma(0)$ , отражающую изменение намагниченности подрешеток  $\sigma(T)$  с температурой. Таким образом, параметр  $A^{(s-p)}$  пропорционален  $\sigma^2(T)$ . В то же время, как нетрудно показать, для величины  $A$  аналогичная температурная зависимость отсутствует, и в результате эффективный параметр квадрупольного расщепления  $\mathcal{A}_{eff}$  может расти с ростом  $T$  в некоторой области температур.

В настоящее время имеются два примера непосредственного спектрального проявления обычных квадрупольных центров в магнетиках [1, 7]. В обоих случаях своеобразным зондом выступают ионы  $Fe^{3+}$  находящиеся в междоузлиях решетки  $FeCl_2$  [1] или занимающие «незаконные» позиции  $c$  в ортоферрите  $YFeO_3$  [7]. Для примесного центра  $Fe^{3+}(c)$  в  $YFeO_3$  наличие пяти линий в спектре позволило определить константы эффективного примесного гамильтониана и оценить параметры обменного взаимодействия примесь-матрица [7]. При этом экспериментально определенная константа квадрупольного расщепления  $A \cong 0.5 \text{ см}^{-1}$  оказалась на порядок величины меньше значения  $J^2/J_{12} \sim 10 \text{ см}^{-1}$ , которое следует из теоретических оценок [7].

Единственно видимой нам сейчас причиной столь малого экспериментального значения величины  $A$  в [7] является почти полная компенсация обменного и спин-фононного вкладов в параметр  $\mathcal{A}_{eff}$ . В этой связи было бы естественным исследовать аналогичные квадрупольные центры в других близких по структуре веществах и выяснить, является ли столь полная компенсация указанных вкладов явлением уникальным или закономерным.

## 2.2. Сильно связанные квадрупольные центры

Для ВТСП-оксидов является характерным то, что обменное взаимодействие дырок, возникающих в результате легирования, со спинами матрицы оказывается значительно большим по сравнению с обменным взаимодействием в самой матрице, т. е.

$|J| > |J_{ii'}|$ . Описание энергетических спектров таких сильно связанных квадрупольных центров удобно вести в рамках подхода, предложенного в [4]. При этом в качестве нулевого приближения выбирается спектр выделенного комплекса, состоящего из примесного центра и его ближайшего спинового окружения, а затем по теории возмущений учитывается взаимодействие такого комплекса с остальной матрицей. При этом параметром малости служит величина  $1/z_0$ , где  $z_0$  — число ближайших магнитных соседей у спина матрицы. Так, например, спектр комплекса, состоящего из спина примеси и двух ближайших магнитных ионов из различных подрешеток антиферромагнетика, может быть описан в нулевом приближении следующим выражением:

$$E(\bar{S}, S_{12}, M_{\bar{S}}) = J_{10} (\bar{S}(\bar{S} + 1) - S_{12}(S_{12} + 1) - S(S + 1)) / 2 + J_{12} (S_{12}(S_{12} + 1) / 2 - S_0(S_0 + 1)), \quad (5)$$

где  $J_{10}$  и  $J_{12}$  — параметры обменного взаимодействия в комплексе между спинами примеси и матрицы и спинами матрицы, соответственно,  $S_{12}$  — суммарный спин двух атомов матрицы, а  $\bar{S}$  — полный спин комплекса.

Видно, что характер основного состояния примесного комплекса существенно зависит от знаков параметров  $J_{10}$  и  $J_{12}$  в отличие от случая слабо связанного квадрупольного центра, на структуру термов которого знак обменного взаимодействия примеси с матрицей не влияет. При этом для комплекса с доминирующим антиферромагнитным взаимодействием  $J_{10}$  ( $J_{10} > 0$ ) основному состоянию отвечает максимальное значение  $S_{12}$  и минимальное значение  $\bar{S}$ .

В указанном приближении, когда не учитывается взаимодействие выделенного комплекса с матрицей, все уровни энергии (5) оказываются вырожденными по магнитному квантовому числу  $M_{\bar{S}}$ , отвечающему проекции полного спина комплекса. Это вырождение снимается при учете эффективных обменных полей  $\mathcal{H}_{eff}(\alpha)$ , действующих на спины комплекса со стороны остальных магнитных атомов матрицы ( $\alpha = 0, 1, 2$  — номер атома в комплексе). Во втором порядке теории возмущений по указанному выше параметру можно получить следующие поправки  $\Delta E(\bar{S}, S_{12}, M_{\bar{S}})$  к энергиям  $E(\bar{S}, S_{12}, M_{\bar{S}})$ :

$$\Delta E(\bar{S}, S_{12}, M_{\bar{S}}) = A(\bar{S}, S_{12}) \left[ M_{\bar{S}}^2 - \bar{S}(\bar{S} + 1) \right], \quad (6)$$

где знак констант  $A(\bar{S}, S_{12})$ , как и в (2), оказывается положительным, но их величина определяется обменными параметрами только для атомов матрицы [4]. Таким образом, основное состояние комплекса в данном приближении реализуется при минимальной проекции  $M_{\bar{S}}$  полного спина  $\bar{S}$ . Перенормировка же параметра квадрупольного расщепления, обусловленная спин-фононным взаимодействием, в данном случае опять-таки определяется соответствующими параметрами для атомов матрицы.

Отметим, что рассмотренный в работе [9] примесный центр, включающий два иона  $\text{Cu}^{2+}$  и находящуюся между ними дырку со спином  $1/2$  ( $\text{O}^-$ ), полностью отвечает рассмотренной здесь и в [4] модели сильно связанной квадрупольной примеси. При этом в случае (общепринятом в настоящее время) антиферромагнитного взаимодействия дырки с ионами меди основным состоянием в рассматриваемой триаде спинов  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^- - \text{Cu}^{2+}$ , согласно (5), оказывается состояние с промежуточным спином  $S_{12} = 1$  и полным спином  $\bar{S} = 1/2$ , а не  $\bar{S} = 3/2$ , как в [9]. Тем не менее, и в этом случае основное состояние оказывается двукратно вырожденным и должно вносить существенный вклад в магнитные свойства ВТСП-оксидов.

### 3. ОРБИТАЛЬНО ВЫРОЖДЕННЫЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ

Рассмотрим теперь случай, когда в позиции, симметричной относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика, находится примесный ян-теллеровский ион, у которого основное состояние двукратно орбитально вырождено в кубическом кристаллическом поле ( $E$ -терм). Такая ситуация может иметь место, например, при замещении ян-теллеровскими центрами немагнитных тетраэдрических катионов в решетке шпинели с антиферромагнитным упорядочением магнитных ионов в октапозициях.

Обменное взаимодействие ян-теллеровской примеси с ближайшими магнитными ионами можно описать следующим гамильтонианом [15]:

$$\mathcal{H} = \sum_{\delta} \left( L(\mathbf{S}\mathbf{S}_{\delta}) + \tilde{L} \sum_{\mu=\theta,\varepsilon} C_{E\mu,\delta}(\mathbf{S}\mathbf{S}_{\delta})\mathbf{U}_{E\mu} \right), \quad (7)$$

$$\mathbf{U}_{E\theta} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}_{E\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

где  $S_{\delta}$  — операторы спинов из ближайшего окружения примеси,  $L$  и  $\tilde{L}$  — параметры обменного взаимодействия для примеси с орбитальным вырождением,  $\mathbf{U}_{E\mu}$  — орбитальные операторы, заданные в пространстве волновых функций основного  $E$ -терма. Вид унитарных матриц  $C_{E\mu,\delta}$  для некоторых типов примесных кластеров приведен, например, в [15].

Ограничимся здесь рассмотрением случая слабой обменной связи исследуемых центров с ближайшими соседями  $|L|, |\tilde{L}| \ll |H_{\delta}|$ , где  $H_{\delta}$  — молекулярное поле, действующее на спины матрицы. Тогда эффективный гамильтониан изолированного квадрупольного центра с точностью до членов второго порядка включительно по указанным малым параметрам имеет следующий вид:

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathbf{A} (S_z^2 - S(S+1)) + \mathbf{B}S_z, \quad (8)$$

$$\mathbf{A} = A_0\mathbf{I}, \quad A_0 = (L^2 + 2\tilde{L}^2)S_0z|2H_{\delta}|^{-1}, \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{B} = \sum_{\mu} B_{E\mu}\mathbf{U}_{E\mu}, \quad B_{E\mu} = \tilde{L} \sum_{\delta} C_{E\mu,\delta} [\langle S_{\delta}^z \rangle - L(S_0(S_0+1) - \langle (S_{\delta}^z)^2 \rangle) / H_{\delta}],$$

где  $z$  — число ближайших к примеси магнитных ионов.

Если при учете магнитного упорядочения в матрице локальная симметрия примесного центра сохраняется (совпадает с кристаллографической), то в эффективном гамильтониане (8) примесного центра остается лишь первое слагаемое, не зависящее от орбитальных переменных ( $B_{E\mu} = 0$ ). Расщепление магнитных состояний в этом случае описывается тем же эффективным гамильтонианом, что и для орбитально невырожденных квадрупольных центров:

$$E(M) = A_0M^2.$$

В случае же, когда симметрия примесного кластера с учетом спиновых ориентаций ближайших к ян-теллеровскому центру магнитных ионов оказывается ниже кристаллографической, может возникать дополнительное расщепление спектра локализованных состояний:

$$E_{\mp}(M) = A_0 M^2 \mp \sqrt{(B_{E\theta} M + h_{E\theta})^2 + (B_{E\varepsilon} M + h_{E\varepsilon})^2}, \quad (9)$$

где  $h_{E\mu}$  — компоненты низкосимметричного кристаллического поля на ян-теллеровском ионе. Если понижение симметрии на примеси обусловлено лишь обменными взаимодействиями ( $h_{E\mu} = 0$ ), то сохраняется двукратное вырождение энергетических уровней ян-теллеровского центра для всех  $M \neq 0$ :

$$E_{\mp}(M) = E_{\mp}(-M).$$

Как видно из (9), значение  $|M|$  для примесного спина в основном состоянии зависит от величины параметра  $\eta = \sqrt{B_{E\theta}^2 + B_{E\varepsilon}^2}/A_0$  и, в отличие от случая орбитально невырожденного квадрупольного центра, может и не быть минимальным. В частности, для примеси с целым спином характер основного состояния перестраивается с ростом  $\eta$  следующим образом: невырожденное немагнитное состояние с  $M = 0$  последовательно заменяется на двукратно вырожденные состояния с проекциями спина  $\mp M$  ( $M \neq 0$ ) при достижении параметром  $\eta$  соответствующих критических значений  $\eta_{crit}(M) = (2|M| + 1)$ . Подобный характер поведения основного магнитного состояния представляет собой магнитный аналог эффекта Яна-Теллера.

Проанализируем теперь влияние квадрупольных ян-теллеровских центров на энергию магнитной анизотропии и магнитоупругие свойства (ян-теллеровские ионы, как правило, вносят аномально высокий вклад в указанные характеристики магнетика). Соответствующие слагаемые в гамильтониане примеси, описывающие одноионную анизотропию на ян-теллеровском центре и взаимодействие его с однородными магнито-стрикционными деформациями, имеют вид [16]

$$\mathcal{H}_a = U_{E\theta} (D [S_z^2 - S(S+1)/3] + V_{EeE\theta}) + U_{E\varepsilon} (D(S_x^2 - S_y^2)/\sqrt{3} + V_{EeE\varepsilon}), \quad (10)$$

где  $D$  — константа одноионной анизотропии, а  $V_E$  — параметр взаимодействия ян-теллеровского иона с  $E_g$ -деформациями  $e_{E\theta} = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/2$  и  $e_{E\varepsilon} = \sqrt{3}(e_{xx} - e_{yy})/2$  в кубическом магнетике.

Ограничимся для краткости рассмотрением случая, когда  $B_{E\mu} = 0$ , а гамильтониан (10) можно рассматривать как возмущение по отношению к уровням энергии (9). Тогда энергия магнитной анизотропии  $E_a$ , связанная с ян-теллеровской подсистемой, может быть представлена в виде

$$E_a = -x_{JT} |D(M^2 - S(S+1)/3)_0| \sqrt{1 - 3 \sum_{i < j} \beta_i^2 \beta_j^2}, \quad k_B T \ll |D|, \quad (11)$$

где  $x_{JT}$  — концентрация ян-теллеровских центров,  $\langle \dots \rangle_0$  означает квантовое среднее в основном состоянии,  $\beta_i$  — направляющие косинусы намагниченностей подрешеток относительно кристаллографических осей. Видно, что даже при немагнитном ( $M = 0$ ) характере основного состояния квадрупольных центров с целым спином их вклад в магнитную анизотропию кристалла оказывается того же порядка, что и для

ян-теллеровского иона с обычным дипольным характером спектра. Максимальное расщепление дублета и, соответственно, наибольшая абсолютная величина  $E_a$  достигаются при направлении намагниченности вдоль тетрагональных осей кристалла.

Согласно [16], вклад таких ян-теллеровских центров  $\Delta B_1$  в магнитоупругую константу  $B_1$  при низких температурах  $k_B T \ll |D|$  равен

$$\Delta B_1 = x_{JT} |V_E| \text{sign}(V_E D \langle M^2 - S(S+1)/3 \rangle_0). \quad (12)$$

Существенно, что для квадрупольных (с  $M = 0$  или  $\mp 1/2$  в основном состоянии) и дипольных (с  $M = S$  в основном состоянии) центров различаются не только величины, но и знаки соответствующих вкладов в константу  $B_1$ . Аналогичный эффект имеет место и для вклада ян-теллеровской подсистемы в константу магнитоупругости  $\lambda_{[001]}$ .

#### 4. КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ С $3d$ -ИОНАМИ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В настоящем разделе рассматривается еще один тип квадрупольного центра в антиферромагнетике — примесный кластер, содержащий  $3d$ -ионы смешанной валентности. Такие кластеры образуются в соединениях различного типа при допировании их неизовалентными атомами замещения или при наличии в них нестехиометрии в катионной или анионной подрешетках. Для таких центров характерна сильная резонансная связь между  $3d$ -ионами в ближайших к дефекту эквивалентных кристаллографических позициях, которая осуществляется путем переноса лишнего электрона или дырки от одного магнитного  $3d$ -иона комплекса к другому (двойной обмен Зинера). Туннельное расщепление состояний такого кластера максимально, а энергия основного состояния минимальна при параллельной ориентации всех спинов комплекса. В тех случаях, когда центр кластера расположен симметрично относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика, а резонансное обменное взаимодействие ионов кластера оказывается доминирующим, возникает новый тип квадрупольного центра — комплекс смешанной валентности. При этом в приближении среднего поля обменное взаимодействие такого комплекса с ближайшими антиферромагнитно упорядоченными спинами матрицы оказывается полностью скомпенсированным.

Как правило, одно из зарядовых состояний ионов смешанной валентности является орбитально вырожденным. Поэтому для адекватного описания поведения комплекса смешанной валентности требуется соответствующее обобщение теории двойного обмена [17], анализ на этой основе структуры основного состояния комплекса и его обменного взаимодействия с матрицей. Эта задача решается вначале для центра смешанной валентности минимального размера, а затем обсуждаются более сложные квадрупольные центры.

##### 4.1. Двойной обмен в паре $3d$ -ионов с орбитально-вырожденными резонансными состояниями

Рассмотрим кубический или квазидвумерный антиферромагнетик с анионным замещением, например,  $O^{2-}$  на  $F^-$  в плоскости  $Me-O$  с антипараллельно упорядоченными магнитными  $3d$ -ионами  $Me$ . В этом случае образуется наиболее простой центр смешанной валентности: пара  $3d$ -ионов  $Me$ , разделенных ионом  $F^-$  и локализованный на этом комплексе лишний  $e_g$ - или  $t_{2g}$ -электрон (см. рис. 1). Выберем для определенности

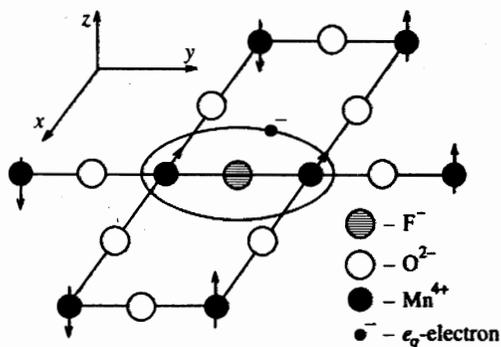


Рис. 1. «Квадрупольный» центр смешанной валентности, связанный с анионным замещением  $O^{2-}$  на  $F^-$  в плоскости  $Mn-O$  антиферромагнетика

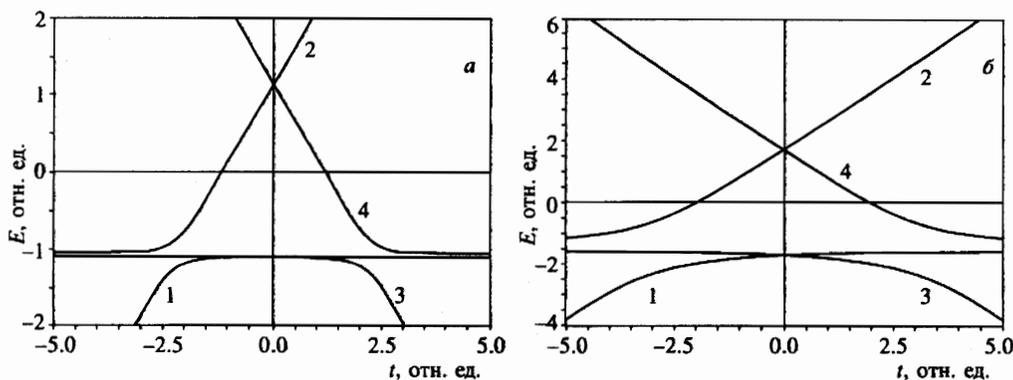


Рис. 2. Зависимость энергетического спектра «квадрупольного» центра смешанной валентности от параметра переноса  $t$  ( $E$  и  $t$  даны в единицах  $\Delta_r$ ).  $\Delta_t/\Delta_r = 0.2$  (а), 1 (б)

ионы  $Mn^{4+}(3d^3)$  в качестве основных магнитных ионов, тогда при замене  $O^{2-}$  на  $F^-$  может возникнуть также состояние  $Mn^{3+}(3d^4)$ , отвечающее добавлению  $e_g$ -электрона в катионную подсистему. Подобная ситуация имеет место, в частности, для соединения  $Ca_2MnO_{4-x}F_x$  ( $x \ll 1$ ) [18].

В качестве базиса нижайших электронных состояний рассматриваемого кластера выберем такой, который отвечает локализации избыточного электрона на одном из двух ( $a, b$ ) магнитных ионов комплекса с образованием электронных конфигураций:  $Mn^{3+}(a)-Mn^{4+}(b)$  и  $Mn^{4+}(a)-Mn^{3+}(b)$ . Основным состоянием иона  $Mn^{4+}$  является орбитальный синглет  ${}^4A_2$ , а основное состояние иона  $Mn^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле представляет собой орбитально вырожденный  ${}^4E$ -терм. Это вырождение снимается низкосимметричными кристаллическими полями: ромбическим  $\Delta_r$ , обусловленным наличием иона  $F^-$  на линии связи  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  и тетрагональным  $\Delta_t$ , присутствующим в кристаллах с квазидвумерной структурой. Тем не менее при анализе спектра комплекса учитываются оба орбитальных состояния иона  $Mn^{3+}$ , так как резонансное взаимодействие может оказаться сравнимым или превосходящим по величине низкосимметричные поля  $\Delta_t, \Delta_r$ . Все указанные взаимодействия предполагаются более слабыми, чем внутриаомный обмен.

Представим волновые функции комплекса смешанной валентности в виде комби-

нации антисимметризованных произведений волновых функций ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ :

$$\Psi_n(\overline{SM}_{\overline{S}}) = (\psi(a, A_2, S_0; b, E\mu, S; \overline{SM}_{\overline{S}}) \mp \psi(a, E\mu, S; b, A_2, S_0; \overline{SM}_{\overline{S}})) / \sqrt{2}, \quad (13)$$

где  $S$  и  $S_0$  — спины ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ;  $\overline{S}$ ,  $M_{\overline{S}}$  — полный спин пары и его проекция на ось квантования, индекс  $\mu$  нумерует ортогональные состояния орбитального дублета на ионе  $Mn^{3+}$ . Соответствующие энергетические уровни  $E_n$  ( $E_n \equiv E_n(\overline{SM}_{\overline{S}})$ ,  $n = 1-4$ ) комплекса смешанной валентности описываются следующим выражением (без учета гейзенберговского обмена):

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{1}{2} \left[ t \mp \sqrt{(t + 2\Delta_r)^2 + 4\Delta_t^2 + 2\Delta_t(t + 2\Delta_r)} \right], \\ E_{3,4} &= \frac{1}{2} \left[ -t \mp \sqrt{(-t + 2\Delta_r)^2 + 4\Delta_t^2 + 2\Delta_t(-t + 2\Delta_r)} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$t \equiv t(\overline{S}) = b(\overline{S} + 1/2) / (2S_0 + 1),$$

$$b \cong 4b_{E\theta, E\theta} \cong (4/3)b_{E\epsilon, E\epsilon} \cong (4/\sqrt{3})b_{E\theta, E\epsilon},$$

где  $b$  — интеграл переноса для  $e_g$ -электрона в рассматриваемой паре [17], а энергии  $E_{1,2}$  и  $E_{3,4}$  отвечают соответствующим волновым функциям со знаками (+) и (-) в выражении (13). Характерные зависимости энергий резонансных состояний  $E_n$  от параметра двойного обмена  $t(\overline{S})$  представлены на рис. 2а, б.

Анализ выражений (14) (см. также рис. 2) показывает, что энергия самого низкого из состояний  $E_n$  уменьшается с ростом  $|t|$  (за исключением случая, когда  $\Delta_r > |b|/2$  и  $\Delta_t = 0$ ). Поскольку параметр  $t$ , описывающий резонансное расщепление, максимален при  $\overline{S}_{max} = S + S_0 = 2S_0 + 1/2$ , основное состояние рассматриваемого комплекса смешанной валентности отвечает параллельной ориентации его спинов. При этом энергия обменного расщепления, соответствующая изменению  $\overline{S}$  от  $1/2$  до  $\overline{S}_{max}$ , равна по порядку величины интегралу переноса  $b$ , если ромбическое кристаллическое поле  $\Delta_r < |b|/2$ . Если же  $\Delta_r > |b|/2$ , то обменная энергия существенно редуцируется при  $|\Delta_t/\Delta_r| \ll 1$  и составляет величину порядка  $(\Delta_t/\Delta_r)^2 b$ .

Особый интерес представляет случай  $\Delta_t = 0$ , отвечающий комплексам смешанной валентности в кубических кристаллах (в отсутствие случайных кристаллических полей тетрагональной симметрии). В этом случае при  $\Delta_r > |b|/2$  в основном состоянии комплекса (с энергией  $E_1 = E_3 = -\Delta_r$ ) перенос заряда отсутствует, так что вырожденные уровни основного состояния соответствуют полной локализации  $e_g$ -электрона на ионах  $a$ -или  $b$ -пары. Отсутствие эффектов переноса  $e_g$ -электрона в этом случае обусловлено характером орбитальной волновой функции иона  $Mn^{3+}$ , которая в рассматриваемых условиях ориентирована перпендикулярно оси  $y$  комплекса. Отметим, что на характер обменного взаимодействия в таких комплексах смешанной валентности существенное влияние могут оказывать случайные кристаллические поля с  $\Delta_t \neq 0$ .

Гейзенберговское обменное взаимодействие  $J_{ab}$  паре  $(a, b)$  вносит дополнительный вклад в энергетические уровни  $E_n$  ( $n = 1-4$ ) комплекса смешанной валентности, стремясь выстроить спины ионов  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$  антипараллельно. Учет этих эффектов принципиален лишь в случае  $\Delta_r > |b|/2$  и  $|\Delta_t/\Delta_r| \ll 1$ , когда резонансное расщепление двух

нижайших состояний мало (сопоставимо или меньше по абсолютной величине гейзенберговского обмена в паре).

В дальнейшем для простоты рассматриваются лишь предельные случаи поведения пары  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ , отвечающие доминированию гейзенберговского либо двойного обмена. Вырождение по  $M_{\bar{S}}$  основного состояния ( $\bar{S} = 1/2$  в первом случае и  $\bar{S} = \bar{S}_{max} = 2S_0 + 1/2$  во втором) таких комплексов снимается при учете обменного взаимодействия полного спина  $\bar{S}$  комплекса с ближайшими спинами матрицы. Рассмотрим вначале качественный характер поведения центров смешанной валентности в антиферромагнетике, опуская возможные эффекты перенормировки параметров обменного взаимодействия между спинами комплекса смешанной валентности и спинами остальной матрицы за счет переноса  $e_g$ -электрона.

#### 4.2. Влияние взаимодействия с магнитными подрешетками на характер поведения центров смешанной валентности

В случае, когда  $(\Delta_t/\Delta_r)^2|b| \ll |J_{ab}|$  и эффектами переноса электронов на комплексе смешанной валентности можно пренебречь, его основное состояние в молекулярном поле матрицы характеризуется проекциями полного спина  $M_{\bar{S}} = 1/2$  или  $M_{\bar{S}} = -1/2$  в зависимости от того, на каком ионе ( $a$  или  $b$ ) локализуется избыточный заряд. В результате имеет место комбинированный характер вырождения основного состояния комплекса смешанной валентности, когда той или иной проекции полного спина  $M_{\bar{S}}$  на ось антиферромагнетизма отвечает также вполне определенная проекция электрического дипольного момента  $p_0$  на ось  $y$  комплекса. Таким образом, возникает своеобразная двухуровневая система, причем прямое туннелирование между ее состояниями с  $\Delta M_{\bar{S}} = \mp 1$  невозможно, так что соответствующая переориентация такого комплекса смешанной валентности может носить только активационный характер. Стабилизация указанных состояний двухуровневой системы может происходить как во внешних полях (электрическом, магнитном и поле напряжений), так и в случайных кристаллических полях.

Отличительной особенностью рассматриваемых здесь двухуровневых систем является обусловленный ими сильный магнитоэлектрический эффект. Взаимодействие таких двухуровневых систем с электрическим  $E_y$  и магнитным  $H \parallel M$  полями имеет вид

$$\mathcal{H} = -(p_0 E_y + \mu_B g H/2) \tau_z, \quad \tau_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad p_0 = |e|r, \quad (15)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $r$  — расстояние между ионами Mn и F,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  —  $g$ -фактор центра смешанной валентности. В результате в отсутствие случайных кристаллических полей свободная энергия  $F$  подсистемы, состоящей из  $N$  рассматриваемых центров смешанной валентности, оказывается равной

$$F = -Nk_B T \ln (2 \operatorname{ch} [(p_0 E_y + \mu_B H)/k_B T]), \quad g \cong 2. \quad (16)$$

Данное выражение описывает магнитоэлектрический эффект нетрадиционного типа. При температурах, превышающих энергию расщепления двухуровневой системы, оно приводит к обычному линейному магнитоэлектрическому эффекту, когда соответствующий вклад  $F_{EH}$  в свободную энергию принимает вид  $F_{EH} \sim -N E_y H/T$ . В случайных кристаллических полях с дисперсией  $\Gamma$  указанный эффект редуцируется пропорционально отношению  $T/\Gamma$  при  $T < \Gamma$ .

Проанализируем теперь поведение примесного центра в антиферромагнитной матрице в случае доминирования в комплексе смешанной валентности двойного обмена. В этом случае во втором порядке теории возмущений получим следующее выражение для энергии квадрупольного расщепления основного термина ( $E_1$  или  $E_3$ ):

$$\Delta E(\bar{S}, M_{\bar{S}}) = A \left( M_{\bar{S}}^2 - \bar{S}(\bar{S} + 1) \right), \quad A = \sum_{\delta} J_{\delta}^2 / (2(z-1)J_0), \quad \bar{S} = S + S_0, \quad (17)$$

где  $J_0$  — величина обменного взаимодействия ( $J_0 > 0$ ) между ионами  $Mn^{4+}$  в матрице,  $J_{\delta}$  — параметр обмена между центром смешанной валентности и ближайшими к нему спинами ионов  $Mn^{4+}$ . Сходимость же ряда теории возмущений в этом случае, как и для сильно связанных обычных квадрупольных центров, обеспечивается за счет параметра  $1/z$ .

Отметим, что, в отличие от ранее рассмотренной ситуации с  $(\Delta_t/\Delta_r)^2|b| \ll |J_{ab}|$ , в данном случае дипольный момент на центре смешанной валентности в основном состоянии отсутствует в силу симметричного характера его волновой функции.

Очевидно, что рассматриваемый тип квадрупольных центров с избыточным электроном или дыркой всегда характеризуется полуцелым полным спином  $\bar{S}$ . В результате, независимо от знака параметра квадрупольного расщепления  $A$ , основное состояние центра оказывается двукратно вырожденным. К настоящему времени установлен ряд основных особенностей поведения кристаллов с подобными двухуровневыми системами, однако они по-прежнему являются предметом активных исследований, в том числе в ВТСП-оксидах.

Специфические свойства квадрупольных центров смешанной валентности обусловлены наличием орбитального вырождения в одной из  $3d$ -электронных конфигураций  $3d^n$  или  $3d^{n-1}$ . Как уже отмечалось в разд. 3, это может проявляться в существенном вкладе таких центров в константы магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции при низких температурах. Энергия магнитной анизотропии  $E_a(M_{\bar{S}})$  рассматриваемого квадрупольного центра (рис. 1) может быть получена при усреднении гамильтониана (10) на функции  $\Psi_0$  основного состояния комплекса

$$E_a(M_{\bar{S}}) = (D_{\parallel}(\beta_z^2 - 1/3) + D_{\perp}(\beta_x^2 - \beta_y^2)) \left( M_{\bar{S}}^2 - \bar{S}(\bar{S} + 1) / 3 \right), \quad (18)$$

$$D_{\parallel} = (3/2)\kappa(\bar{S})D \cos \varphi, \quad D_{\perp} = (\sqrt{3}/2)\kappa(\bar{S})D \sin \varphi,$$

где  $D$  — константа однотонной анизотропии иона  $Mn^{3+}$ ,  $\kappa(\bar{S})$  — некоторый коэффициент редукции ( $\kappa(\bar{S}) < 1$ ), а угол  $\varphi$  связан с видом волновой функции  $\Psi_0$ :

$$\Psi_0 \sim |(3z^2 - r^2)/2 \cos(\varphi/2) + |\sqrt{3}(x^2 - y^2)/2 \sin(\varphi/2)|.$$

Видно, что энергия анизотропии (18) определяется большой константой  $D$ , типичной для ян-теллеровских ионов, и существенно зависит от эффектов переноса заряда на примесном центре. В результате величина и знак соответствующих эффектов для примесного вклада в константы магнитной анизотропии и магнитострикции могут отличаться от тех, что наблюдаются для ян-теллеровских ионов, имеющих фиксированное зарядовое состояние и находящихся в ненулевом обменном поле. При этом важно отметить, что энергия анизотропии (18) является также источником конкурирующей анизотропии в системах с несколькими осями ориентации примесных комплексов смешанной валентности.

### 4.3. Перенормировка параметров обмена. Расширение комплексов смешанной валентности

Рассмотрим теперь перенормировку параметров обмена между примесным центром и спинами матрицы, учитывая возможность переноса  $e_g$ -электрона между ионами комплекса смешанной валентности и магнитными ионами матрицы. При этом будем считать, что разность  $u$  потенциальных энергий локализации избыточного заряда на первых и вторых (третьих) магнитных соседях иона  $F^-$  гораздо больше интеграла переноса  $b_1$  между ними через ион кислорода  $O^{2-}$  (модель глубокой примеси). Тогда соответствующие эффективные обменные взаимодействия могут быть описаны в рамках следующего гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \sum_{\delta=1}^{z'} J_{\delta} (\bar{S}S_{\delta}), \quad J_{\delta} = \gamma J_0 + \beta (J_1 - 2b_{\delta}^2 / [(2S_0 + 1)^2 u_{\delta}]), \quad (19)$$

$$\gamma = S_0 / 2(S + S_0), \quad \beta = S / 2(S + S_0),$$

где  $J_1$  — интеграл сверхобменного взаимодействия ( $J_1 > 0$ ) в конфигурации  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ,  $b_{\delta}$  — параметры переноса  $e_g$ -электрона между ионами комплекса и матрицы через промежуточный кислород  $O^{2-}$ ,  $z'$  — число ближайших магнитных соседей у комплекса смешанной валентности.

Видно, что связанные с переносом  $e_g$ -электрона ферромагнитные взаимодействия ( $\sim b_{\delta}^2/u$ ) могут изменять не только величину, но и знак результирующих параметров обменной связи  $J_{\delta}$ . При этом ферромагнитный вклад в  $J_{\delta}$  различается для связей, ориентированных вдоль осей  $x$  и  $y$  комплекса смешанной валентности (см. рис. 1), благодаря анизотропии интегралов переноса  $b_{\delta}$

$$\begin{aligned} b_{\delta} &= (b'/2) (1 + \cos(\varphi + 2\pi/3)) \quad \text{— вдоль оси } x, \\ b_{\delta} &= (b'/2) (1 + \cos(\varphi - 2\pi/3)) \quad \text{— вдоль оси } y, \end{aligned} \quad (20)$$

где штрих у интеграла переноса ( $b'$ ) означает, что, в отличие от  $b$ , перенос  $e_g$ -электрона осуществляется через кислород, а не через фтор. Так, например, при  $|t| \gg |\Delta_r|, |\Delta_t|$  (и, соответственно,  $\varphi \cong 2\pi/3$ ) интеграл переноса вдоль оси  $y$  приблизительно в четыре раза превосходит значение вдоль оси  $x$ .

Ферромагнитный (резонансный) вклад может доминировать в  $J_{\delta}$ , если выполняется условие

$$|b'| \gg |b_0| \sqrt{u/U}, \quad (21)$$

где  $U$  — энергия межэлектронного отталкивания на одном центре, а  $b_0$  — интеграл переноса  $t_{2g}$ -электрона, отвечающий за сверхобменные взаимодействия ионов  $Mn^{4+}$  в матрице и паре  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  ( $J, J_0 \sim b_0^2/U$ ). Существенно, что условие (21) может выполняться в широкой области значений интеграла переноса  $b'$ , поскольку разность потенциальных энергий  $u$  обычно много меньше энергии отталкивания  $U$ .

Отметим, что при больших отрицательных значениях  $J_{\delta}$  ( $|J_{\delta}| \gg J_0, J$ ) возникает необходимость расширения размеров примесного магнитного кластера при сохраняющемся радиусе электронной локализации  $e_g$ -электрона. При этом в предельном случае  $(\Delta_t/\Delta_r)^2 |b| \ll |J_{ab}|$  должна существенно возрастать эффективная величина полного

спина  $\bar{S}$  центров смешанной валентности и соответственно увеличиваться потенциальный барьер между состояниями двухуровневой системы с проекциями  $M_{\bar{S}} = \mp \bar{S}$ . В результате переориентация двухуровневой системы и связанные с этим свойства могут существенно зависеть от наличия индуцирующих переходы воздействия (фотоиндуцированные эффекты).

В случае центров смешанной валентности квадрупольного типа увеличение размера примесного комплекса ведет к заметному росту вклада таких комплексов в магнитную восприимчивость, теплоемкость и т.д. Подобные же эффекты усиления вклада примесных центров в различные наблюдаемые величины, однако связанные с существенно иными причинами, хорошо известны для ряда систем, например, для магнитных примесей в сильно коррелированных парамагнетиках [19], для ортогональных примесных центров в магнетиках [6] и др.

#### 4.4. Более сложные типы смешанной валентности в антиферромагнетиках

Рассмотрим теперь более сложные центры с переносом заряда в антиферромагнитных кристаллах с кубической или квазиплоскостной структурой. В таких веществах можно ожидать возникновения центров смешанной валентности с четырьмя  $3d$ -ионами, ближайшими к соответствующему дефекту, между которыми и происходит перенос электрона. При этом дефект и указанные катионы могут принадлежать различным кристаллографическим плоскостям, например, когда дефект находится в вершине пирамиды (соединения  $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и др.)

Остановимся подробнее на системе  $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ , где имеет место перенос  $e_g$ -электрона между ионами  $\text{Mn}^{4+}$ , как и в рассмотренном выше случае комплекса с двумя  $3d$ -ионами. При этом в случае малых значений интегралов переноса  $b$  (по сравнению с параметрами антиферромагнитного обмена для ионов  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ ) можно считать, что основное состояние комплекса смешанной валентности оказывается четырехкратно вырожденным в соответствии с числом возможных позиций для локализации  $e_g$ -электрона. Каждое из этих четырех состояний характеризуется своим направлением дипольного момента комплекса и проекцией полного спина комплекса ( $M_{\bar{S}} = 1/2$  или  $-1/2$  в зависимости от принадлежности позиции к той или иной антиферромагнитной подрешетке). В результате для примесной подсистемы может иметь место своеобразный магнитоэлектрический эффект. Он состоит в том, что если стабилизировать  $e_g$ -электрон в одной из четырех позиций, направив электрическое поле вдоль диагонали основания пирамиды, то тем самым задается и магнитный момент комплекса смешанной валентности и всей примесной системы в целом. Соответствующая свободная энергия примесной подсистемы в электрическом  $\mathbf{E}$  и магнитном  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{M}$  полях имеет вид

$$F = -Nk_B T \ln \left\{ 2 \left[ \exp(\mu_B H / k_B T) \operatorname{ch}(p_0(E_x + E_y) / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T) \operatorname{ch}(p_0(E_x - E_y) / k_B T) \right] \right\}. \quad (22)$$

Видно, что в отличие от ситуации, рассмотренной ранее для пары  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ , указанный магнитоэлектрический эффект является четным по электрическому полю.

В случае сильной резонансной связи, когда электрон движется по плакету из четырех ионов  $\text{Mn}^{4+}$  уровни энергии комплекса смешанной валентности в состоянии с полным спином  $\bar{S} = 4S_0 + 1/2$  описываются выражением

$$E(A_1) = -\Delta_t + b/2, \quad E(B_1) = \Delta_t + 3b/2, \quad E(B_2) = -\Delta_t - b/2, \quad (23)$$

$$E(A_2) = \Delta_t - 3b/2, \quad E_{\mp}(E) = \mp \sqrt{\Delta_t^2 + 3b^2/4}.$$

Эти состояния центра смешанной валентности классифицируются по представлениям  $\Gamma$  группы  $C_{4v}$  ( $\Gamma = A_1, A_2, B_1, B_2, 2E$ ) и являются вырожденными по  $M_{\bar{S}}$  в первом порядке теории возмущений по молекулярному полю матрицы. Как и для обычных квадрупольных центров, это вырождение снимается во втором порядке теории возмущений, а соответствующие уровни энергии описываются эффективным гамильтонианом вида (2). При этом все указанные выше состояния не обладают дипольным моментом в плоскости Mn–O.

Как правило, основное состояние центра смешанной валентности орбитально невырождено. Однако в области значений  $b \cong \mp 2\Delta_t$  имеет место сближение термов, один из которых является орбитально вырожденным. При этом ян-теллеровское состояние  $E_-(E)$  может оказаться наиболее низким при учете орбитально зависящей части обменного взаимодействия комплекса смешанной валентности с матрицей. В этом случае квадрупольный центр должен обладать специфическими особенностями, рассмотренными в разд. 3.

Таким образом, характер поведения центров смешанной валентности, расположенных симметрично относительно магнитных подрешеток антиферромагнетика, определяется механизмом стабилизации основного состояния, т. е. относительной ролью эффектов переноса. Тип же комплекса смешанной валентности (число ионов, которые в него входят, и их пространственная конфигурация) проявляются в конкретных значениях полного спина и его проекций, в геометрии магнитоэлектрического эффекта, в величинах параметров эффективного гамильтониана и пр.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования различного типа квадрупольных центров в антиферромагнетиках позволяют сделать следующие выводы.

1. Существует дополнительный механизм квадрупольного расщепления спектра примесных центров, находящихся в нулевом обменном поле магнитных подрешеток антиферромагнетика, который обусловлен спин-фононным взаимодействием. Такой механизм может приводить как к редукции величины параметра квадрупольного расщепления, так и к смене его знака.

2. Показано, что особым типом квадрупольных центров являются такие, у которых основное состояние орбитально вырождено. Специфика свойств этих центров связана с особенностями обменного и спин-орбитального взаимодействий, а также с наличием сильных вибронных эффектов в орбитально вырожденных состояниях. Предсказан магнитный аналог эффекта Яна–Теллера для таких центров. Показано, что вклад указанных ян-теллеровских примесей в константы магнитной анизотропии и магнитострикции оказывается аномально высоким, но величина и знак соответствующих эффектов отличаются от типичных для обычных ян-теллеровских ионов в магнитных кристаллах.

3. Исследован новый и, по-видимому, достаточно широкий класс магнитных примесей: центры смешанной валентности, расположенные симметрично относительно подрешеток антиферромагнетиков различных типов. Показано, что свойства рассматриваемых центров смешанной валентности существенно зависят от характера локализации его избыточного заряда. При малых интегралах переноса двукратное вырождение основного состояния по проекциям  $\mp|M_{\bar{5}}|$  сопровождается дипольным вырождением, кратным числу ионов смешанной валентности в примесном кластере. В результате рассматриваемые центры смешанной валентности могут приводить к сильным магнитоэлектрическим эффектам нетрадиционного вида. Для систем же с доминирующим резонансным взаимодействием центры смешанной валентности описываются эффективным гамильтонианом квадрупольного типа, также с двукратно вырожденным по  $\mp|M_{\bar{5}}|$  основным состоянием. Делокализация же избыточного заряда в этом случае приводит к тому, что дипольный момент центра в основном состоянии пропадает. В обоих указанных случаях такие центры с вырожденным основным состоянием могут оказывать аномально сильное влияние на резонансные, магнитные и термодинамические свойства различных веществ. Характерные для рассмотренных систем особенности поведения магнитной восприимчивости наблюдались, по-видимому, в соединении  $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-x}\text{F}_x$  [18].

Авторы признательны В. М. Локтеву за полезные обсуждения вопросов, связанных с ВТСП-оксидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-03-08035) и Международного фонда «Возрождение» (грант № ISSEP SPUO42026).

## Литература

1. M. Motokawa, M. Date, J. Phys. Soc. Japan **23**, 1216 (1967).
2. М. А. Иванов, ФТТ **14**, 562 (1972).
3. М. А. Иванов, А. Я. Фишман, ФТТ **15**, 2378 (1973).
4. М. А. Иванов, В. Я. Митрофанов, and А. Я. Fishman, Phys. Stat. Sol. (b) **61**, 403 (1974).
5. М. А. Иванов, Е. Ф. Шендер, ЖЭТФ **69**, 350 (1975).
6. М. А. Иванов, В. М. Локтев, and Ю. Г. Погорелов, Phys. Rep. **153**, 209 (1987).
7. А. М. Балбашов, А. Г. Березин, Ю. В. Бобрышев и др., ЖЭТФ **102**, 1397 (1992).
8. А. О. Гоголин, А. С. Иосилевич, Письма в ЖЭТФ **50**, 468 (1989).
9. D. N. Aristov and S. V. Maleyev, Preprint 1587-LNPI (1990).
10. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, ЖЭТФ **101**, 596 (1992).
11. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, Письма в ЖЭТФ **55**, 29 (1992).
12. М. А. Иванов, В. М. Локтев, and Ю. Г. Погорелов, Phys. C **198**, 171 (1992).
13. Е. Ф. Шендер, ЖЭТФ **83**, 326 (1982).
14. В. М. Локтев, ФНТ **19**, 375 (1993).
15. L. D. Falkovskaya, A. Ya. Fishman, M. A. Ivanov et al., J. Magn. Magn. Mat. **36**, 26 (1983).
16. L. D. Falkovskaya, A. Ya. Fishman, M. A. Ivanov et al., J. Magn. Magn. Mat. **71**, 337 (1988).
17. P. W. Anderson, in *Magnetism*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Acad. Press, N. Y. (1963), vol. 1, p. 25.
18. G. Le Flem, R. Colmet, J. Clavier et al., J. Phys. Chem. Solids **41**, 55 (1980).
19. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, УФН **126**, 233 (1978).