

Рис. 3. Сигнал дисперсии на частоте ω_{rf} (внизу) и амплитуда сигнала на дробной ($\omega_{rf}/2$) частоте (вверху). Стрелка указывает направление сканирования поля. $\omega_{rf}/2\pi = 1699$ кГц, добротность холодного контура $Q = 7000$, $T \approx 0,98T_c$.

отличие меняется в зависимости от сдвига частоты. Из-за остаточной неоднородности внешнего магнитного поля ($(2 \div 5) \times 10^{-5}$ в данных экспериментах) эти осцилляции в разных частях экспериментальной ячейки должны быстро расфазироваться после формирования состояний.

Таким образом, в результате описанных выше экспериментов был обнаружен ряд новых мод ЯМР, соответствующих устойчивым состояниям прецессии с величиной намагниченности, существенно отличной от равновесной. Последующие эксперименты [9] показали, что, будучи образованными, эти состояния можно охладить до значительно более низких температур (по крайней мере до $0,7T_c$). В этой связи интересно исследовать НМ-состояния при еще более низких температурах, где они должны проявлять фазовую жесткость, т.е. свободная прецессия в НМ-состоянии должна быть пространственно однородной, даже в неоднородном магнитном поле [7]. Такая фазовая жесткость известна для моды Бринкмана – Смита. Она связана с протеканием сверхтекучих спиновых токов, что приводит к формированию однородно прецессирующего домена [12].

Автор признателен коллегам, участвовавшим в описанных экспериментах, а также Министерству науки и технологий РФ и Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку.

Список литературы

1. Leggett A J *Rev. Mod. Phys.* **47** 331 (1975)
2. Volovik G E *J. Phys.: Cond. Matter* **5** 1759 (1993)

3. Fomin I A *J. Low Temp. Phys.* **31** 509 (1978)
4. Vollhardt D, Wölfle P *The Superfluid Phases of ^3He* (London: Taylor & Francis, 1990)
5. Brinkman W, Smith H *Phys. Lett. A* **53** 43 (1975)
6. Kharadze G, Vachnadze G *Письма в ЖЭТФ* **56** 474 (1992)
7. Dmitriev V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 86 (1997)
8. Сонин Э Б *ЖЭТФ* **94** 100 (1988)
9. Eltsov V B et al. *J. Low Temp. Phys.* **113** 645 (1998)
10. Дмитриев В В, Косарев И В, Понарин Д В *Письма в ЖЭТФ* **69** 200 (1999)
11. Kharadze G A, Suramlishvili N G, Vachnadze G E *ФНТ* **23** 803 (1997)
12. Боровик-Романов А С и др. *ЖЭТФ* **88** 2025 (1985); Фомин И А *ЖЭТФ* **88** 2039 (1985)

PACS numbers: 75.10.Jm, 76.60.-k, 76.90.+d

Магнитный резонанс собственных и примесных дефектов спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3

А.И. Смирнов

1. Введение

Спин-пайерлсовский переход представляет собой яркое явление в физике низкоразмерных магнетиков. Этот переход был обнаружен в кристаллах, содержащих цепочки магнитных ионов со спином $S = 1/2$, связанных обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Межцепочечное взаимодействие должно быть значительно слабее внутрицепочечного. Фазовый переход в спин-пайерлсовское состояние заключается в возникновении димеризации магнитных атомов в цепочках — спины разбиваются на пары, расстояние между магнитными ионами в парах меньше, чем между ионами из соседних пар. При этом обменное взаимодействие становится альтернированным, т.е. обменный интеграл поочередно принимает значения $J(1 + \delta)$, $J(1 - \delta)$. Этот переход сопровождается выигрышем в обменной энергии, превосходящим проигрыш в упругой энергии кристалла [1]. Перестройка решетки оказывается коррелированной во всех трех измерениях, т.е. димеры расположены на упорядоченной подрешетке. Ниже точки описанного перехода вследствие альтернирования обменного взаимодействия появляется так называемая спиновая энергетическая щель, отделяющая основное синглетное состояние от спектра триплетных возбуждений. Таким образом, кристалл становится немагнитным при низких температурах: ниже точки перехода восприимчивость экспоненциальным образом должна обратиться в нуль.

Несмотря на обилие квазиодномерных магнитных структур, спин-пайерлсовский переход обнаружен лишь в нескольких органических соединениях и одном неорганическом. Первым и пока единственным неорганическим веществом, демонстрирующим явление спин-пайерлсовского перехода, является CuGeO_3 [2]. Для этого соединения получены совершенные монокристаллы, позволяющие проводить всесторонние кристаллографические и магнитные исследования, включая упругое и неупругое рассеяние нейтронов. Кроме того, здесь оказалось возможным проводить замещение магнитных ионов Cu^{2+} на немагнитные (Zn^{2+} , Mg^{2+}) или магнитные (Ni^{2+}) ионы.

Основные параметры, определяющие магнитные свойства CuGeO_3 , следующие (см., например, [3]): обменный интеграл внутри цепочки $J_c = 10,2$ мэВ, температура спин-пайерлсовского перехода $T_{SP} = 14,5$ К, димеризация в цепочках ионов меди, расположенных вдоль оси с орторомбического кристалла, приводит к альтернированию обменного взаимодействия с параметром $\delta \approx 0,04$, спиновая энергетическая щель при нуле температуры равна $\Delta \approx 2$ мэВ. Магнитная структура CuGeO_3 не является идеально одномерной; межцепочечные обменные интегралы равны $J_b = 0,1J_c$ и $J_a = -0,01J_c$ [4]. Предполагается также существование обмена со следующими за ближайшими соседями с обменным интегралом, примерно равным $0,36J_c$ [5].

Если бы решетка CuGeO_3 была жесткой, этот кристалл испытывал бы переход в антиферромагнитное состояние при температуре Нееля $T_N \sim (J_c J_b)^{1/2} \sim 10$ К [6]. Однако спин-пайерлсовское состояние оказывается энергетически более выгодным. Допирование как магнитными, так и немагнитными примесями приводит к стимулированию дальнего антиферромагнитного порядка в CuGeO_3 при низких температурах [7]. При этом димеризация и дальний антиферромагнитный порядок оказываются сосуществующими при малых концентрациях примеси. Наведение антиферромагнитного упорядочения примесями было объяснено в работах [8, 5]. Здесь было показано, что в окрестности примеси или дефекта возникают области антиферромагнитно коррелированных спинов ионов меди в виде кластеров или застывших солитонов. Края этих солитонов перекрываются, что приводит к распространению антиферромагнитных корреляций на весь кристалл за счет внутрицепочечного и межцепочечного обменов. Описанные солитоны представляют собой многоспиновые объекты с микроскопическим значением полного спина.

В данном сообщении будут описаны эксперименты по магнитному резонансу спиновых кластеров, обусловленных наличием атомов примеси, и исследованию антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе, стимулированной примесями. Будут описаны также исследования сигналов магнитного резонанса в чистых кристаллах, связанные с дефектами димеризации в виде границ спин-пайерлсовских доменов димеризации.

2. Электронный спиновый резонанс магнитных кластеров,

образующихся вокруг примесных ионов Ni^{2+} в спин-пайерлсовской матрице CuGeO_3

В соответствии с образованием спиновой щели интенсивность сигнала ЭПР чистых стехиометрических образцов CuGeO_3 при температуре ниже точки перехода уменьшается и становится значительно меньше интенсивности при температуре T_{SP} . В образцах CuGeO_3 стехиометрического состава, выращиваемых с минимальной скоростью кристаллизации, минимальная восприимчивость и интенсивность сигнала ЭПР (наблюдаемая при температуре 4 К) составляла не более 5 % от соответствующих величин при температуре 14,5 К. Такая интенсивность соответствует концентрации свободных спинов около 10^{-3} на один ион меди. Этот остаточный сигнал связан с наличием остаточных структурных дефектов и будет обсуждаться ниже.

При частичном замещении ионов меди на ионы Ni^{2+} при низкой температуре возникает добавочная интенсивность ЭПР-сигнала. Эта интенсивность соответствует концентрации свободных спинов, примерно равной концентрации вводимых примесей. Для используемого интервала концентраций никеля 0,2–4 % интенсивность сигнала ЭПР при низких температурах значительно превышает сигнал остаточных дефектов в чистых образцах. На рисунке 1 приведена зависимость g -фактора сигнала ЭПР в образцах с различным содержанием примеси никеля. Видно, что изменение g -фактора при введении примеси весьма существенно и носит явно аномальный характер: при понижении температуры (т.е. при понижении концентрации триплетных возбуждений спин-пайерлсовской фазы) g -фактор существенно уменьшается и при низких температурах выходит далеко за пределы области, ограниченной типичными значениями g -фактора для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , т.е. значениями 2,1 и 2,3. Таким образом, сигнал ЭПР со значением g -фактора 1,42, наблюдаемый нами при температуре ниже 4 К, не может быть поставлен в соответствие изолированным ионам никеля или меди или обменным парам этих ионов. Мы полагаем, что этот сигнал следует связывать с образованием многоспиновых кластеров. g -фактор сигнала кластеров оказался значительно более анизотропным, чем сигнал в парамагнитной фазе.

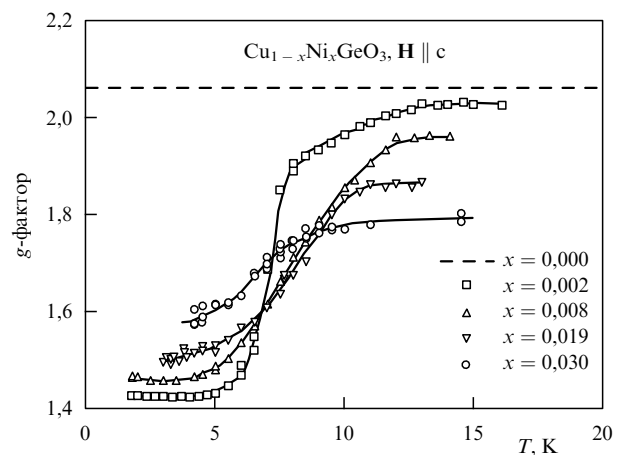


Рис. 1. Зависимость g -фактора (g_c) для образцов, допированных никелем, от температуры.

Сильно анизотропное и аномально малое значение g -фактора можно объяснить на основе рассмотрения многоспинового объекта, в котором спины ионов меди связаны со спином никеля, находящегося в середине кластера, симметричным обменным взаимодействием Гейзенберга и антисимметричным обменом Дзялошинского–Мории. Учет взаимодействия Дзялошинского–Мории и введение в рассмотрение системы из более чем трех спинов позволяет получить значение эффективного g -фактора, сильно отличающегося от 2, для направления магнитного поля перпендикулярно вектору Дзялошинского–Мории. В модели, учитывающей взаимодействие шести спинов [9], наблюдаемое нами значение g -фактора получается при значении обмена Дзялошинского–Мории, составляющем примерно $0,3J_c$. Структура спинового кластера, рассчитанного на основе упомянутой модели, показана на рис. 2. Данная модель, учитываю-

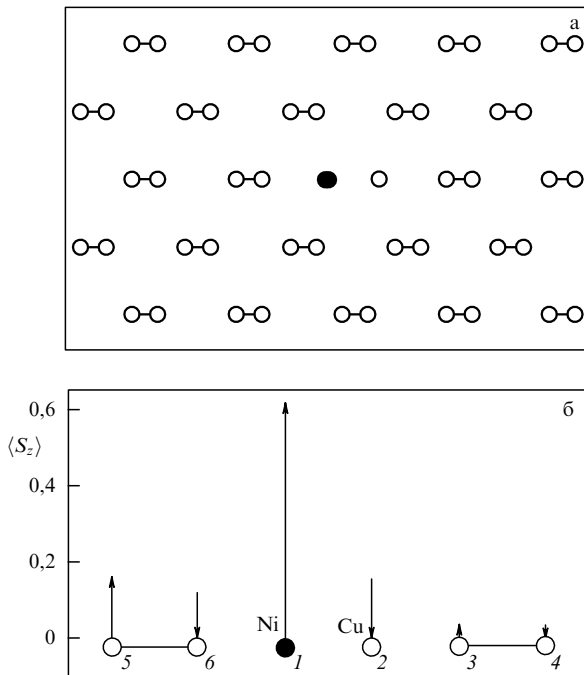


Рис. 2. (а) Структура дефекта, возникающего в спин-пайерлсовской матрице вокруг иона никеля, замещающего ион меди. (б) Средние значения проекции спина на узлах решетки в окрестности примесного спина. Гамильтониан и значения параметров модели приведены в [9].

щая шесть (1–6) спинов и взаимодействие Дзялошинского–Мории, претендует лишь на качественное описание и иллюстрирует многоспиновый характер поведения наблюдаемого ЭПР-сигнала.

3. Антиферромагнитный резонанс в стимулированной примесью антиферромагнитной фазе

На рисунках 3 и 4 показаны спектры магнитного резонанса образцов монокристаллов $\text{Cu}_{0,968}\text{Ni}_{0,032}\text{GeO}_3$ при температуре 1,8 К и $\text{Cu}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{GeO}_3$ при температуре 1,3 К. В первом соединении реализуется разбавление спин-пайерлсовского магнетика инородными магнитными ионами. Во втором соединении проведено диамагнитное разбавление спин-пайерлсовской матрицы. Спектр частот резонансного поглощения в обоих случаях является типичным для антиферромагнетика с двумя осями анизотропии и свидетельствует о наведении магнитного порядка примесями в спин-пайерлсовском кристалле.

Для образцов с концентрацией примеси более 3 % спектр антиферромагнитного резонанса хорошо соответствует рассчитанному стандартным образом зависимостям резонансных частот от магнитного поля для обычных антиферромагнетиков (сплошные и штриховые линии на рис. 3, 4). Приведенные результаты позволяют определить значения щелей в спектре резонансного поглощения и поля спин-флопа (в этом поле частота имеет близкое к нулю значение при ориентации поля вдоль легкой оси антиферромагнетизма). Отметим, что в образцах, допированных атомами никеля и цинка, направления легких осей антиферромагнетизма отличаются: при допировании цинком — это ось с, а при

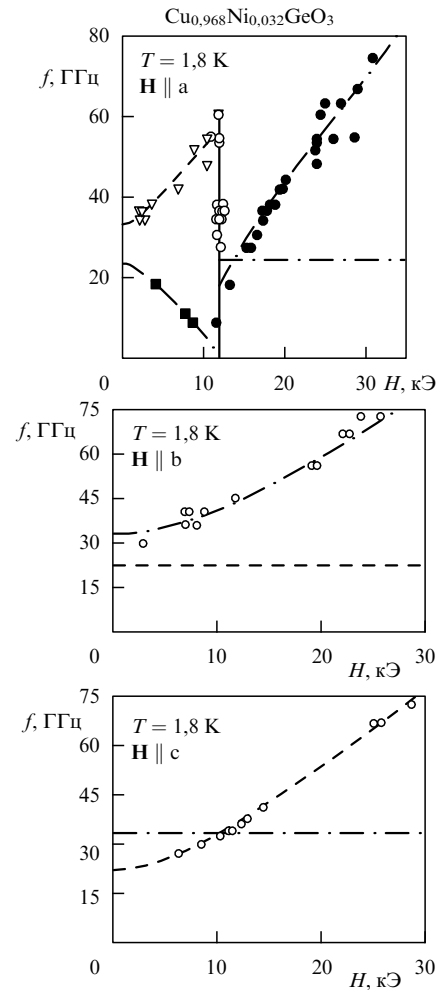


Рис. 3. Спектр антиферромагнитного резонанса $\text{Cu}_{0,968}\text{Ni}_{0,032}\text{GeO}_3$ при температуре 1,8 К.

допировании никелем — это ось а орторомбической структуры.

Для образца с концентрацией примеси цинка 0,02 и концентрации примеси никеля 0,019 соответствие спектра магнитного резонанса стандартной зависимости частоты от поля для антиферромагнитного резонанса нарушается (см. рис. 4). По-видимому, это связано с наличием димеризации, которая исчезает при некотором критическом значении концентрации, как было показано в работе [10].

4. Собственные дефекты спин-пайерлсовского магнетика

Димеризованное состояние спин-пайерлсовского кристалла двукратно вырождено — есть два способа разбиения атомов в цепочках на димеры. На каждой из половин рис. 5 схематически изображены два домена, димеризованные по первому или второму из указанных способов. На левой и правой частях рис. 5 изображены два типа границ этих доменов. Доменные границы содержат недимеризованные спины. Существование этих доменных границ энергетически невыгодно, так же, как существование границ кристаллитов, образующихся при кристаллографических структурных переходах, или как существование границ доменов антиферромагнитной фазы. Однако и кристаллографические, и антиферромаг-

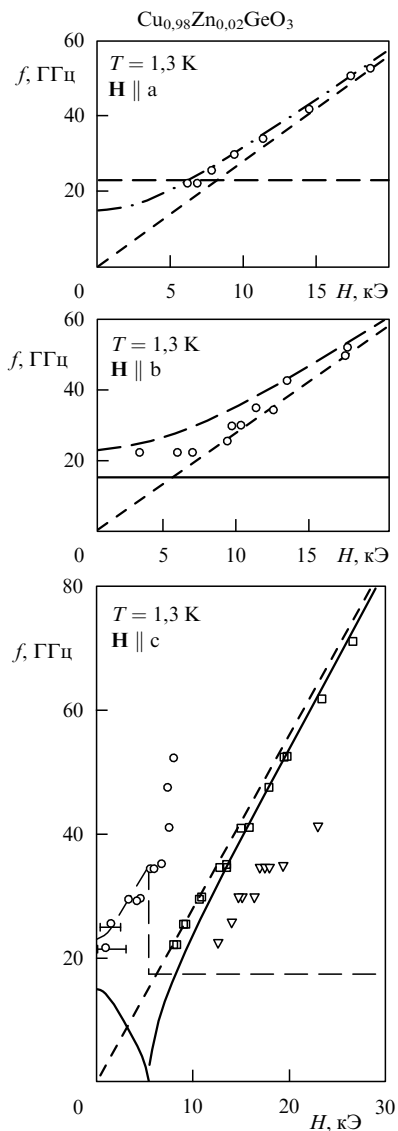


Рис. 4. Спектр антиферромагнитного резонанса $\text{Cu}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{GeO}_3$ при температуре 1,3 К.

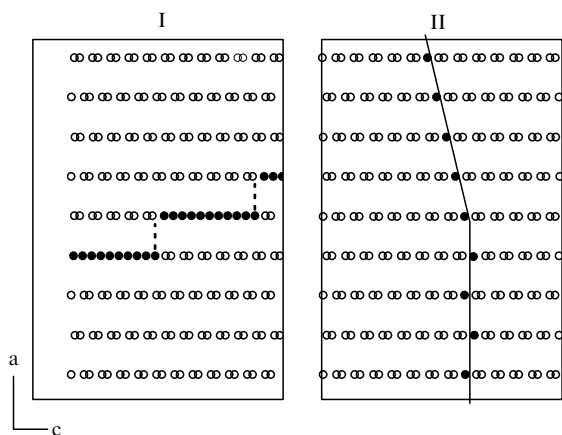


Рис. 5. Домены спин-пайерлсовской фазы и доменная граница.

нитные домены (и доменные границы) существуют благодаря закреплению доменных границ на точечных дефектах. Таким образом, из-за наличия одного точеч-

ного дефекта возникает целая плоскость дефектов. Это объясняет относительно высокую остаточную восприимчивость чистых совершенных спин-пайерлсовских кристаллов.

В случае спин-пайерлсовского магнетика возможно несколько типов границ, содержащих недимеризованные спины, которые должны давать вклад в остаточную магнитную восприимчивость и могут быть идентифицированы по сигналам магнитного резонанса. Доменные границы первого типа (на рис. 5 слева) содержат недимеризованные цепочки спинов, а границы второго типа (на рис. 5 справа) содержат недимеризованные спины из разных цепочек. В соответствии со сказанным во введении и с результатами работ [5, 8] вокруг каждого из недимеризованных спинов в границе второго типа должен образовываться спиновый кластер солитонного типа. Вблизи ступеней на границе первого типа происходят обрывы недимеризованных цепочек и за счет ферромагнитного обмена в направлении оси *a* должны образовываться обменно-связанные пары ионов меди с полным спином $S = 1$.

Исследование ЭПР чистых совершенных кристаллов CuGeO_3 при температурах ниже 4 К обнаружило существование слабого сигнала ЭПР с суммарной интенсивностью, соответствующей концентрации свободных спинов 10^{-3} на один ион меди. Измерения концентрации остаточных примесей Fe, Ni, Mn, Co с помощью метода плазменной спектроскопии показывают, что их содержание не превышает 10^{-4} на один ион меди.

При низких температурах спектр этого сигнала содержит три близких линии (a, b, c) и отстоящую от них по полю линию d (рис. 6). Подробное исследование этих сигналов в широком диапазоне частот выполнено в [11]. Соотношение интенсивностей этих линий в различных образцах приводит к заключению о том, что линия b, дублет линий a, c и линия d относятся к разным типам дефектов. *g*-фактор линии b и отсутствие начального расщепления указывают на происхождение этого сигнала от одиночных ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$, имеющих на концах оборванных цепочек. Эта линия может быть также связана с недимеризованными цепочками ионов Cu^{2+} . Начальное расщепление частот резонансных линий a, c и соответствующий им *g*-фактор свидетельствуют о происхождении этого сигнала от обменно-связанных пар ионов Cu^{2+} с полным спином $S = 1$.

Значения и угловая зависимость компонент тензора *g*-фактора для линии d аналогичны описанному выше

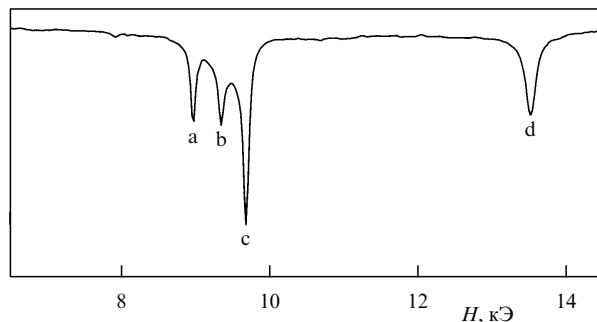


Рис. 6. Запись линии ЭПР на частоте 26,7 ГГц. Магнитное поле параллельно оси *c*, $T = 1,3$ К.

случаю ЭПР спиновых кластеров на основе ионов никеля. Качественное описание резонансной частоты этой линии получено в [11] на основе модели кластера, содержащей 5 спинов (один недимеризованный спин в центре и два димера по сторонам). Для соответствия наблюдаемой величине $g_c = 1,44$ предполагается наличие антисимметричного обмена Дзялошинского–Мории. Константа взаимодействия Дзялошинского–Мории при этом оказывается равной $0,2J_c$.

5. Двумерный магнетик на границе доменов спин-пайерлсовской фазы

Линия ЭПР d обладает нетипичной для парамагнитного резонанса изолированных ионов нелинейной высокочастотной восприимчивостью. На рисунке 7 приведены записи линий резонансного поглощения чистого образца CuGeO_3 при температуре 1,3 К при различных

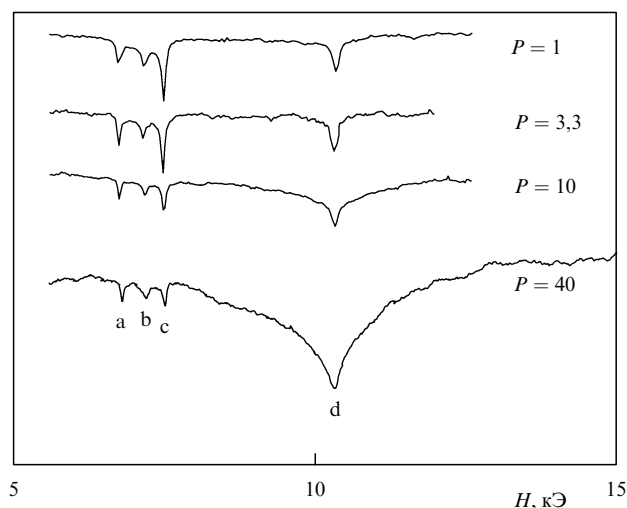


Рис. 7. Линия ЭПР (относительное изменение сигнала, прошедшего через резонатор с образцом) при различных значениях мощности на частоте 20,2 ГГц. Значения мощности P приведены в произвольных единицах. Магнитное поле параллельно оси c , $T = 1,3$ К.

значениях микроволновой мощности. Эти данные показывают, что мнимая часть высокочастотной магнитной восприимчивости увеличивается пороговым по мощности образом. Обычно наблюдаемый в парамагнитном резонансе изолированных ионов эффект насыщения резонансной линии приводит к обратному влиянию мощности — с увеличением мощности мнимая часть восприимчивости уменьшается.

Наблюдаемый пороговый эффект может быть объяснен параметрическим возбуждением (см., например, [12]) спинов в двумерно-коррелированном магнетике, который представляет собой доменную границу второго типа. При этом один квант однородной спиновой прецессии распадается на два спина с противоположными волновыми векторами. Законы сохранения допускают такой процесс распада, поскольку в низкоразмерном антиферромагнетике имеется ветвь спиновых колебаний с нулевой щелью в присутствии магнитного поля [13].

Автор благодарен В.Н. Глазкову, Р.М. Ереминой, S. Coad, D. Mck. Paul, A. Revcolevschi за участие в исследованиях.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98-02-16572).

Список литературы

1. Pytte E *Phys. Rev. B* **10** 4637 (1974)
2. Hase M, Terasaki I, Uchinokura K *Phys. Rev. Lett.* **70** 3651 (1993)
3. Regnault L P et al. *Phys. Rev. B* **53** 5579 (1996)
4. Nishi N, Fujita O, Akimitsu J *Phys. Rev. Lett.* **50** 6508 (1994)
5. Khomskii D, Geertsma W, Mostovoy M *Czech. J. Phys.* **46** Suppl. S6 3239 (1996)
6. Hennessy M J, McElwee C D, Richards P M *Phys. Rev. B* **7** 930 (1973)
7. Regnault L P et al. *A Europhys. Lett.* **32** 579 (1995)
8. Fukuyama H, Tanimoto T, Saito M *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1182 (1996)
9. Glazkov V N et al. *J. Phys.: Cond. Matter* **10** 7879 (1998)
10. Masuda T et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 4566 (1998)
11. Смирнов А И и др. *ЖЭТФ* **87** 1019 (1998)
12. Кведер В В, Котюжанский Б Я, Прозорова Л А *ЖЭТФ* **47** 1165 (1973)
13. Mueller G et al. *Phys. Rev. B* **24** 1429 (1981)