

Московский Физико-Технический Институт
Институт Физических Проблем РАН

Дипломная работа
студента VI курса
Факультета Общей и Прикладной Физики МФТИ
Глазкова В.Н.

Исследование магнитного резонанса в допированном
спин-пайерлсовском магнетике $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$

Научный руководитель : доктор физико-
математических наук
А.И.Смирнов

Москва
1998год

Содержание

1 Введение	6
1.1 Свойства антиферромагнитных цепочек.	6
1.2 Спин-пайерлсовский переход.	7
1.3 Кристаллографическая и магнитная структура $CuGeO_3$	9
1.4 Свойства чистого $CuGeO_3$	11
1.5 Влияние допирования на свойства $CuGeO_3$	13
2 Цель работы, методика эксперимента и образцы	17
3 Результаты эксперимента	20
3.1 ЭПР в чистых образцах.	20
3.2 Эволюция линии ЭПР в допированных образцах. Зависимость g -фактора от температуры.	22
3.3 Антиферромагнитный резонанс в допированном никелем $CuGeO_3$	29
3.4 Интегральная интенсивность сигнала ЭПР. Переход в спин-пайерлсовское состояние.	31
4 Обсуждение результатов	34
4.1 Переход в спин-пайерлсовское состояние.	34
4.2 Антиферромагнитный резонанс.	35
4.3 Спиновые кластеры и магнитный резонанс.	38
5 Заключение.	44
6 Благодарности.	45

Список рисунков

1	Недимеризованная (а) и димеризованная (б) цепочки.	8
2	Кристаллическая структура $CuGeO_3$ при комнатной температуре.[18]	9
3	Схема структуры $CuGeO_3$ в спин-пайерлсовском состоянии. Стрелки и знаки показывают направления смещения атомов.[21]	10
4	Температурные зависимости g -факторов для чистого $CuGeO_3$.[24] .	11
5	Фазовая $H - T$ диаграмма для чистого $CuGeO_3$.[23]	11
6	Температурная эволюция линии ЭПР в чистом $CuGeO_3$. $f=26$ ГГц, $H \parallel a$. Вертикальный отрезок имеет одинаковое абсолютное значение на обоих рисунках.[26]	12
7	(а) Возникновение магнитного пика в $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$; (б) Сосуществование неелевского (незакрашенные кружки) и спин-пайерлсовского (черные кружки) рефлексов в образце, содержащем 1.7% никеля.[13]	14
8	$x - T$ фазовая диаграмма для $Cu_{1-x}(Ni/Zn)_xGeO_3$. Данные для Zn отмечены закрашенными кружками, для Ni – незакрашенными. Косые кресты – данные М.Хазе для допирования цинком [12].	14
9	3.3% Ni . (а) Температурная зависимость статической восприимчивости; (б) Зависимость намагниченности от магнитного поля при 2К.[27]	15
10	1.7% Ni . Зависимость намагниченности от магнитного поля при различных температурах. $H \parallel a$.[28]	15
11	Образование вокруг примесного атома (выделен черным цветом) области с антиферромагнитной корреляцией спинов.	16
12	Схема экспериментальной установки. Используемые экспериментальные ячейки изображены на рисунках б и в. Цифрами обозначены: 1-вакуумная рубашка, 2-нагреватель, 3-термометр, 4-вращающаяся площадка, 5-образец.	18
13	Эволюция линии ЭПР для образца с содержанием никеля 0.2%. $H \parallel c$, $f = 36.2$ ГГц.	21
14	Эволюция линии ЭПР для образца содержащего 0.5% никеля. $H \parallel c$, $f=36.7$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$	21
15	Эволюция линии ЭПР для образца содержащего 1.7% никеля. $H \parallel b$, $f=36.0$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$. Узкая линия с $g=2$ – метка ДФПГ.	21
16	Эволюция линии магнитного резонанса для образца с содержанием никеля 3.2%. $H \parallel a$ (направление легкой оси), $f \approx 36$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$	22
17	Зависимости поля резонансного поглощения в образце, содержащем 3.2% никеля, от температуры. Горизонтальные стрелки соответствуют значениям полей ЭПР для свободных спинов с $g=2$. $f \approx 36$ ГГц.	22
18	$x=1.7\%$ Ni . Зависимости $f(H)$ при различных температурах и ориентациях магнитного поля.	23

19	$x=0.5\%Ni$. Зависимости $f(H)$ при различных температурах и ориентациях магнитного поля. Вычтена линейная зависимость f_{lin} , соответствующая минимальному значению g -фактора.	24
20	Совмещение температурных зависимостей поля резонансного поглощения после нормировки на частоту СВЧ. $x=0.017$, $H \parallel b$	25
21	Температурная зависимость g -факторов. $H \parallel a$	26
22	Температурная зависимость g -факторов. $H \parallel b$	27
23	Температурная зависимость g -факторов. $H \parallel c$	28
24	Спектр АФМР в образце с $x=3.3\%$, $T=1.8$ К. Штрих-пунктирные линии—теоретический расчет.	30
25	Зависимость ширины линии магнитного резонанса от температуры для образца с содержанием никеля 1.7% . $f=36\text{GHz}$	31
26	Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образцов первой серии ($x \geq 1.7\%$). На вставке—нормированная амплитуда сигнала ЭПР для тех же образцов. $f=36\text{ГГц}$	32
27	Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образцов второй серии ($x \leq 0.5\%$). На вставке—нормированная амплитуда сигнала ЭПР для тех же образцов. Для образца содержащего 0.5% никеля ниже 5K интенсивности основной линии и линии с $g=2$ показаны отдельно. Для образца с $x=0.2\%$ показана суммарная интенсивность. Пунктирные линии—закон Кюри для парамагнетика с $g=2.3$ и $S=1$ с концентрацией спинов $x=0.002$ и 0.005 соответственно. $f=36\text{ГГц}$, $H \parallel c$	33
28	$x - T$ фазовая диаграмма для $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$. Кружками отмечены данные полученные из ЭПР, квадратами—данные из работы [12].	35
29	Расщепление нижнего энергетического уровня тригонального кластера. (a) $\vec{H} \parallel \vec{D}$, (b) $\vec{H} \perp \vec{D}$, $\delta/\Delta = 0.5$	39
30	(a)—димеризованная спин-пайерлсовская матрица с точечным дефектом на мете примесного атома (выделен черым цветом); (b)—модельный пятиспиновый кластер; (c)—модельный шестиспиновый кластер, стрелками показаны средние значения проекции спина в основном состоянии.	41

Список таблиц

1	Некоторые данные для различных примесей замещения.	13
2	Используемые генераторы СВЧ.	19
3	Известные данные для используемых образцов.[13]	20
4	Значения g -фактора при различных температурах	29
5	Температура спин-пайерлсовского перехода в допированных образцах	34
6	Среднее значение проекции спина ионов для шестиспинового кластера.	44

1 Введение

1.1 Свойства антиферромагнитных цепочек.

Задача об основном состоянии магнитного диэлектрика (т.е. системы спинов, локализованных в узлах пространственной кристаллической решетки) и его элементарных возбуждениях всегда была одной из ключевых проблем в магнетизме. Точное квантово-механическое решение этой задачи доступно только в немногих случаях. В ряде случаев возможно достаточно точное описание в рамках квазиклассического приближения – теории спиновых волн. Квазиклассический подход справедлив при $S \gg 1$. При конечных спинах результаты представляются в виде рядов теории возмущений по параметру $1/S$. Пространственная размерность n спиновой системы оказывает существенное влияние на вид основного состояния. При $n=3$ в случае классического антиферромагнетика (здесь и далее ограничимся только случаем антиферромагнитного обмена) в кристалле при температуре ниже температуры Нееля T_N устанавливается дальний магнитный порядок. Значение температуры перехода в упорядоченное состояние порядка величины обменного взаимодействия. Основным состоянием в трехмерном случае является Неелевский порядок ($\dots\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$). Величины средних значений проекций спинов на узлах решетки при этом отличаются от номинальных из-за наличия спин-волновых поправок. В случае меньшей размерности спиновой системы $n=2$ (плоский слой) и $n=1$ (цепочка спинов) уже в гармоническом приближении учет поправок к основному состоянию ("нулевых колебаний") приводит к расходимостям, предполагающим ошибочность положения о наличии классического Неелевского порядка. Более того, строго доказанно [1], что при любой конечной температуре магнитный порядок в одно- и двумерном изотропном гейзенберговском магнетике отсутствует. В одномерном случае дальний порядок отсутствует и при $T = 0$.

Результаты для одномерного магнетика существенным образом зависят от кратности спина. В 1983 году Холдейн показал, что основное состояние однородной цепочки целых спинов синглетно и отделено от возбужденных состояний щелью. Случай однородной цепочки полуцелых спинов $S = \frac{1}{2}$ исследован Булаевским [2] в приближении Хартри-Фока. Спектр элементарных возбуждений такого магнетика оказался бесщелевым. В цепочке устанавливается только ближний порядок, корреляционная функция в отсутствие внешнего магнитного поля спадает степенным образом:

$$K(l) = \langle S_z(0)S_z(l) \rangle = -\frac{\sin^2(\pi l/2)}{\pi^2 l^2}. \quad (1)$$

Щель в спектре элементарных возбуждений однородной цепочки полуцелых спинов может возникать при наличии достаточно сильного взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими. Читра [3], исследуя систему с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{ex} = J \sum_l (\vec{S}_l \vec{S}_{l+1} + \alpha \vec{S}_l \vec{S}_{l+2}) \quad (2)$$

установил, что при значениях параметра α , больших критического $\alpha_c=0.241$,

открывается щель в спектре элементарных возбуждений магнетика. При меньших значениях α спектр остается бесщелевым.

На практике одномерную систему спинов конечно же реализовать невозможно. Существует однако целый класс так называемых квазиодномерных магнетиков, в которых взаимодействие спинов вдоль одного кристаллографического направления гораздо (в десятки, сотни и более раз) больше взаимодействия в других направлениях. Такая система может быть описана следующим гейзенберговским гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{l,m,n} (J_{\parallel} \vec{S}_{l,m,n} \vec{S}_{l+1,m,n} + J_{\perp}^{(1)} \vec{S}_{l,m,n} \vec{S}_{l,m+1,n} + J_{\perp}^{(2)} \vec{S}_{l,m,n} \vec{S}_{l,m,n+1}) \quad (3)$$

Если $J_{\parallel} \gg J_{\perp}^{(1)} \geq J_{\perp}^{(2)}$ то, как показал М.Хеннеси в работе [4], дальний магнитный порядок устанавливается в такой системе при температуре

$$T_N = \frac{4S(S+1)\sqrt{J_{\parallel}J_{\perp}^{(1)}}}{1.92(1 + 0.253 \ln(J_{\perp}^{(1)}/J_{\perp}^{(2)}))} \quad (4)$$

1.2 Спин-пайерлсовский переход.

В 1974 году Е.Питт [5] теоретически показал возможность существования фазового перехода в системе одномерных антиферромагнитных гейзенберговских цепочек со спином $S = \frac{1}{2}$, находящихся в трехмерном фононном поле.

Питт рассматривал задачу с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_l J(l, l+1) (\vec{S}_l \vec{S}_{l+1} - \frac{1}{4}) + \mathcal{H}_{ph}, \quad (5)$$

где \mathcal{H}_{ph} гамильтониан описывающий невзаимодействующие трехмерные фононы. Обменный интеграл J предполагался зависящим от положения магнитных ионов и раскладывался по их малым смещениям $\vec{u}(l)$

$$J(l, l+1) = J + [\vec{u}(l) - \vec{u}(l+1)] \vec{\nabla}_l J(l, l+1). \quad (6)$$

Смещения ионов $\vec{u}(l)$ стандартным образом раскладывались по фононным модам. После перехода от спиновых операторов \vec{S}_l к фермионным операторам

$$\psi_l = (-2)^{l-1} S_1^z S_2^z \cdots S_{l-1}^z S_l^- \quad (7)$$

$$\psi_l^+ = (-2)^{l-1} S_1^z S_2^z \cdots S_{l-1}^z S_l^+ \quad (8)$$

и применения приближения Хартри-Фока, гамильтониан (5) принимает в точности тот же вид, что и гамильтониан используемый для описания пайерлсовского перехода металл-диэлектрик в газе электронов в пределе сильной связи. Тогда рассматриваемая система должна совершать фазовый переход аналогичный пайерлсовскому, то есть обладать неустойчивостью по отношению к димеризации цепочек (рисунок 1). Этот фазовый переход получил название спин-пайерлсовского.

В димеризованной фазе период цепочки удваивается, а обменный интеграл при $T = 0$ принимает значения $J_{1,2} = J(1 \pm \delta)$.

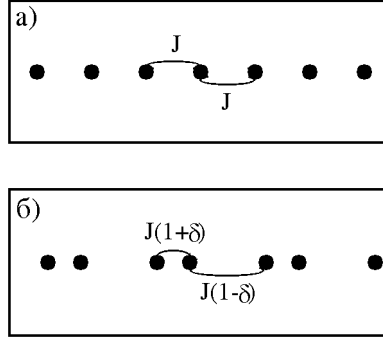


Рисунок 1: Недимеризованная (а) и димеризованная (б) цепочки.

Магнитные свойства цепочки с альтернированным обменом существенно отличаются от свойств однородной цепочки. Булаевский [6] рассмотрел в приближении Хартри-Фока гейзенберговский магнетик с альтернированным обменом

$$\mathcal{H} = J \sum_l (1 + (-1)^l \delta) \vec{S}_l \vec{S}_{l+1}. \quad (9)$$

Энергия основного состояния такой системы (в пересчете на один магнитный ион)

$$E_0/J = -\frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \mathcal{E} - \frac{2}{\pi^2(1-\delta^2)} (\mathcal{E}^2 + \delta^2 \mathcal{K}^2 - 2\delta^2 \mathcal{K} \mathcal{E}). \quad (10)$$

Основное состояние оказывается синглетным и отделено от возбужденных состояний щелью

$$\Delta/J = \delta + \frac{2}{\pi} \delta \mathcal{K}. \quad (11)$$

Здесь \mathcal{E} и \mathcal{K} – полные нормальные эллиптические интегралы Лежандра от аргумента $\sqrt{1-\delta^2}$. При малых δ интеграл \mathcal{K} логарифмически расходится $\mathcal{K} = \ln(\frac{4}{\delta}) + O(\delta^2 \ln \delta)$.

Температура перехода и величина щели оказываются [5] линейно зависимыми

$$2\Delta = 3.53 T_{SP}. \quad (12)$$

Случаю однородной цепочки отвечает $\delta = 0$. При димеризации цепочки возникает выигрыш в обменной энергии, пропорциональный $(\delta \ln \delta)^2$. Проигрыш в упругой энергии зависит от параметра альтернирования как δ^2 . Очевидно полная энергия системы будет иметь минимум при $\delta \neq 0$. Таким образом, энергия димеризованной цепочки спинов оказывается ниже энергии однородной цепочки.

Смещение атомов в цепочке может быть записано в виде

$$\vec{u}_l = \vec{u}_0 \cos(\pi l + \phi), \quad (13)$$

здесь \vec{u}_0 – вектор, направленный вдоль цепочки, равный по абсолютной величине величине смещения ионов, а ϕ – фаза димеризации. Очевидно, состояния

с $\phi = 0$ и $\phi = \pi$ имеют одинаковую энергию, т.е. основное состояние димеризованной цепочки двукратно вырождено по фазе димеризации.

В точке перехода существенным образом меняются магнитные свойства системы. При $T > T_c$ мы имеем систему невзаимодействующих однородных цепочек спинов $\frac{1}{2}$ с антиферромагнитным обменом. Восприимчивость такой системы согласно Бонер и Фишеру [7] имеет пологий максимум при $T \sim J$, а при $T \rightarrow 0$ принимает конечное, отличное от нуля значение. Ниже температуры перехода цепочки димеризуются и в спектре элементарных возбуждений открывается щель, отделяющая синглетное основное состояние от возбужденных. Поэтому при понижении температуры восприимчивость стремится к нулю как $\frac{1}{T} \exp(-\frac{\Delta}{T})$ [8].

Переход такого типа был обнаружен Брэм в 1975 году [9] в органическом комплексе $TTF Cu S_4 C_4 (CF_3)_4$. Температура перехода в димеризованную фазу была равна 12К.

В 1993 году М.Хазе с соавторами [10] обнаружили падение восприимчивости, характерное для спин-пайерлсовского перехода, в неорганическом веществе $CuGeO_3$, что вызвало большой интерес к этому веществу. Были проведены исследования по неупругому рассеянию нейтронов [11], непосредственно показавшие наличие удвоения периода и открытие энергетической щели ниже температуры перехода $T_c \approx 14K$.

1.3 Кристаллографическая и магнитная структура $CuGeO_3$

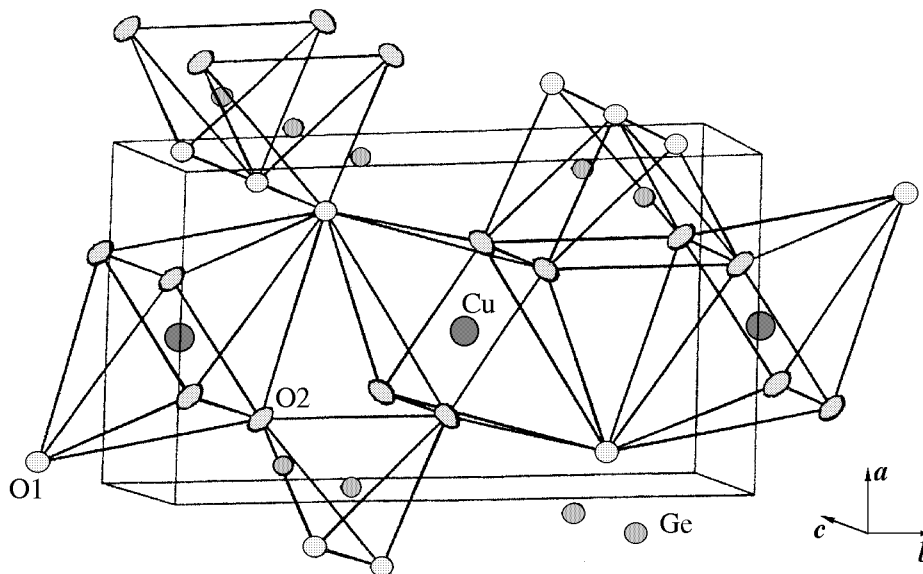


Рисунок 2: Кристаллическая структура $CuGeO_3$ при комнатной температуре.[18]

Кристаллы $CuGeO_3$ имеют характерный для соединений двухвалентной меди голубой цвет. Кристалл имеет плоскости скола, перпендикулярные оси a . Подробный структурный анализ $CuGeO_3$ был предпринят в работе [18].

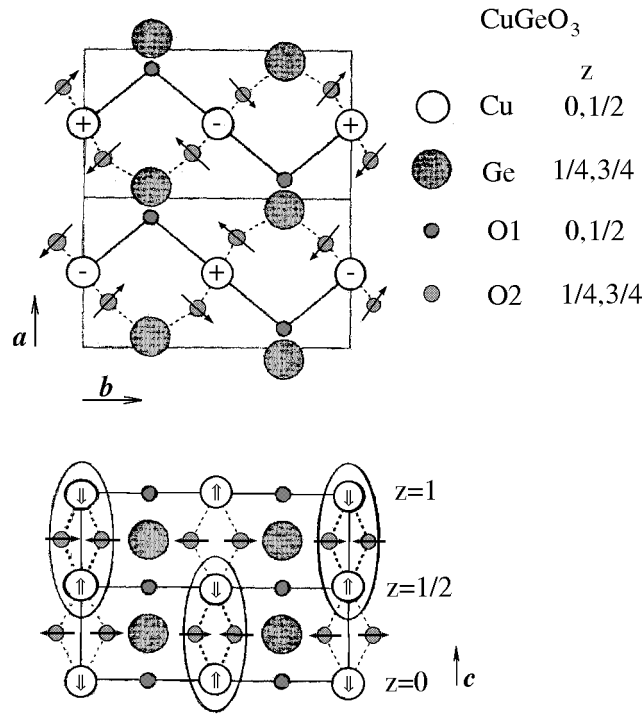


Рисунок 3: Схема структуры $CuGeO_3$ в спин-пайерлсовском состоянии. Стрелки и знаки показывают направления смещения атомов.[21]

При комнатной температуре параметры решетки $a = 4.80 \text{ \AA}$, $b = 8.47 \text{ \AA}$, $c = 2.94 \text{ \AA}$. На одну элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Элементарная ячейка изображена на рис.2. Видно, что структура состоит из практически правильных кислородных октаэдров, окружающих атомы меди, и кислородных тетраэдров, окружающих атомы германия. Симметрия при комнатной температуре описывается группой D_{2h}^5 -Pbmm. Магнитными ионами в этом соединении являются ионы меди Cu^{2+} . Они формируют цепочки, направленные вдоль оси c . Значения обменных интегралов равны, согласно [19], $J_c \approx 10.4 meV$, $J_b \approx 0.1 J_c$, $J_a \approx -0.01 J_c$. Кроме того, согласно работе [20], взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, имеет величину, сравнимую с J_c . Обменный интеграл J' равен $0.36 J_c$.

Обменное взаимодействие между магнитными ионами носит косвенный характер и поэтому очень чувствительно к взаимному расположению атомов в элементарной ячейке. Согласно вычислениям проделанным Д.Хомским [31], определяющую роль играет обмен происходящий по схеме $Cu - O2 - Ge - O2 - Cu$. Угол связи $Cu - O2 - Cu$ близок к 90° , поэтому обмен, происходящий по схеме $Cu - O2 - Cu$, оказывается ферромагнитным.

При понижении температуры ниже $T_c \approx 14 K$ происходит димеризация цепочек вдоль оси c , сопровождающаяся небольшой деформацией кислородных октаэдров [21] (рис.3). Вершины октаэдров $O1$ практически не смещаются, а атомы $O2$ смещаются в плоскости ab . В результате этого димеризация в соседних цепочках оказывается скоррелирована в противофазе, и период удваивается как вдоль цепочек в направлении оси c , так и в перпендикуляр-

ном цепочкам направлении оси a . В направлении оси b удвоения периода не происходит, так как в этом направлении на элементарную ячейку приходится два атома меди. Смещение атомов очень мало и является величиной порядка 0.01\AA . Параметр альтернирования обменного интеграла $\delta \sim 0.04$.

Необходимо отметить, что больший из межцепочечных обменов всего в десять раз меньше внутривцепочечного. Оценки для температуры Нееля в квазиодномерном гейзенберговском антиферромагнетике дают согласно (4)

$$T_N = \frac{4S(S+1)(J_c J_b)^{1/2}}{1.92[1+0.253\ln(J_b/J_a)]} \approx 1.6\text{meV} = 19\text{K},$$

что очень близко к T_c . Кроме этого, в CuGeO_3 имеется сильное взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, то есть модель, учитывающая только взаимодействие ближайших соседей, заведомо неточно описывает реальную систему. Значение параметра $\alpha = J'/J_c$ в CuGeO_3 равно 0.36 и находится вблизи критического значения $\alpha_c = 0.241$. Как уже говорилось выше, для $\alpha > \alpha_c$ даже в случае однородной цепочки спинов возбужденные состояния отделены от основного щелью. Тем не менее спин-пайерлсовское состояние оказывается энергетически более выгодным в CuGeO_3 .

1.4 Свойства чистого CuGeO_3

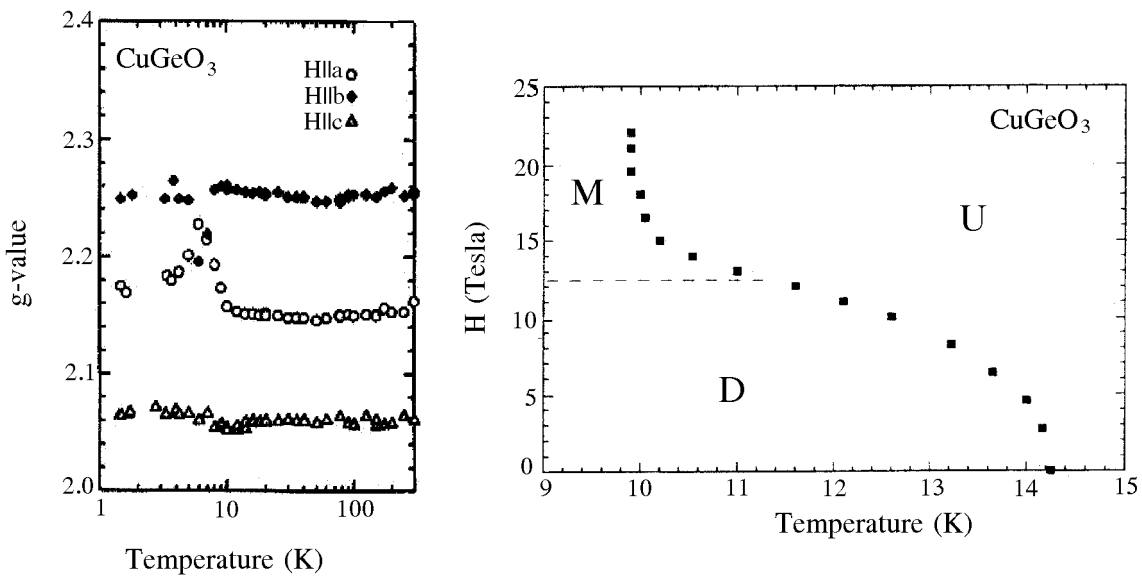


Рисунок 4: Температурные зависимости g -факторов для чистого CuGeO_3 . [24]

Рисунок 5: Фазовая $H - T$ диаграмма для чистого CuGeO_3 . [23]

Удвоение периода кристаллической решетки в направлениях c и a при $T < T_c$, сопровождающееся открытием щели в спектре элементарных возбуждений, наблюдалось в нейтронографических исследованиях [11, 19]. Это является прямым подтверждением существования спин-пайерлсовского перехода в CuGeO_3 . Полученные в этих работах спектры возбуждений $E(q)$ позволили определить энергетическую щель $\Delta \approx 2\text{meV}$, значения обменных интегралов J_a, J_b, J_c и величину параметра альтернирования δ .

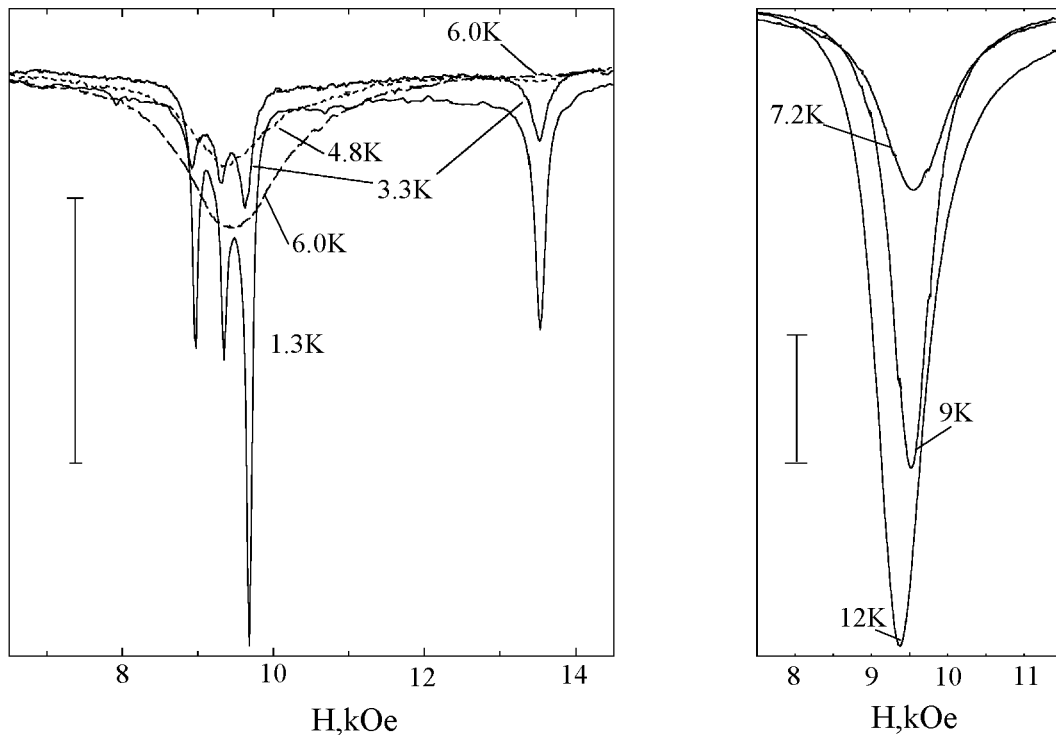


Рисунок 6: Температурная эволюция линии ЭПР в чистом $CuGeO_3$. $f=26ГГц$, $H \parallel a$. Вертикальный отрезок имеет одинаковое абсолютное значение на обоих рисунках.[26]

Под действием внешнего магнитного поля температура перехода уменьшается [10, 23], а в больших магнитных полях $H > H_c \approx 12.5T$ спин-пайерлсовский порядок разрушается и происходит переход из димеризованного состояния в новую магнитную фазу. Фазовая диаграмма приведена на рис.5. При приложении одноосного давления [22] температура перехода наоборот увеличивается. Температурная зависимость теплоемкости, измеренная в работе [23], имеет особенность типа λ -точки в T_c .

Падение восприимчивости при $T < 14K$ [10] связано с наличием щели между основным синглетным состоянием и возбужденными триплетными. Вклад в восприимчивость вносят только возбужденные состояния, а заселенность триплетных уровней вымораживается при понижении температуры. Исследование поведения магнитной восприимчивости при низких температурах позволяет определить величину щели Δ . Полученные значения находятся в хорошем соответствии с результатами исследований рассеяния нейтронов.

Экспериментально наблюдаемые значения восприимчивости в области высоких температур в полтора-два раза меньше значений, предсказываемых теорией для одномерной однородной цепочки спинов с взаимодействием только ближайших магнитных ионов [7]. Это расхождение можно устранить, если предположить наличие сильного обмена между соседями, следующими за ближайшими: $J' \approx 0.36J_c$ [20].

Исследования ЭПР в $CuGeO_3$, предпринятые М.Хонда [24], обнаружили падение интенсивности сигнала магнитного резонанса ниже температуры перехода T_c и наличие минимума ширины линии в T_c . Значения g -фактора слабо зависит от температуры : g_c сохраняет значение 2.06 ± 0.01 при изменении температуры от 1.5 до 120К, $g_b = 2.25 \pm 0.01$ и $g_a = 2.15 \pm 0.02$ при всех температурах, за исключением узкой окрестности 7К (рис.4). Интегральная интенсивность падает [25, 26] до температуры около 5К, после чего начинает расти. При этом форма линии существенно изменяется: вблизи поля соответствующего $g=2$ образуется триплет, а в области больших полей образуется линия с g -фактором, существенно меньшим 2 (1.4 при $H \parallel c$ и около 1.8 в других ориентациях). Изменение формы линии ЭПР с температурой представлено на рис.6 [26]. Такое поведение предположительно связано с образованием доменных границ между областями с различной фазой димеризации [26].

1.5 Влияние допирования на свойства $CuGeO_3$

Таблица 1: Некоторые данные для различных примесей замещения.

Вид и концентрация примеси	$T_{SP}(K)$	$T_N(K)$	Направление легкой оси в АФМ состоянии	$\mu_{eff}(\mu_B)$	Ссылки на работы
—	14.2	—	—	—	[11]
1.7%Ni	11.5	2.3	<i>a</i>	0.06	[13, 12]
2.9%Ni	9.17	2.6	<i>a</i>	—	[12]
3.2%Ni	—	4.2	<i>a</i>	0.16	[13, 12]
3.3%Ni	—	≈ 4	<i>a</i>	—	[27]
1.2%Zn	12.2	2.3	<i>c</i>	—	[12]
2.0%Zn	11.6	4.0	<i>c</i>	—	[12]
2.4%Zn	11.6	4.4	<i>c</i>	0.24	[12]
0.7%Si	9.5	4.3	<i>c</i>	—	[17]
1%Si	11	2.8	<i>c</i>	—	[29]
1%Si	≈ 11.5	≈ 3.2	<i>c</i>	0.21	[22]
1.8%Si	≈ 10	5	<i>c</i>	0.29	[22]
2%Si	—	4.8	<i>c</i>	—	[29]
2.1%Si	≈ 9.8	6	<i>c</i>	0.4	[22]
5%Si	—	3.8	<i>c</i>	0.22	[22]
$\approx 2\%Co$	12.5	1.7	—	—	[14]

Возможность исследования влияния различных примесей замещения на свойства спин-пайерлсовского магнетика стимулировала рост внимания к свойствам допированного $CuGeO_3$. В качестве примесей использовались различные металлы, замещающие ионы меди: Zn [12, 25, 27], Ni [12, 13, 27] и Co [14]. Во многих работах исследовалось допирование малым количеством кремния, замещающего германий [16, 17, 22, 29].

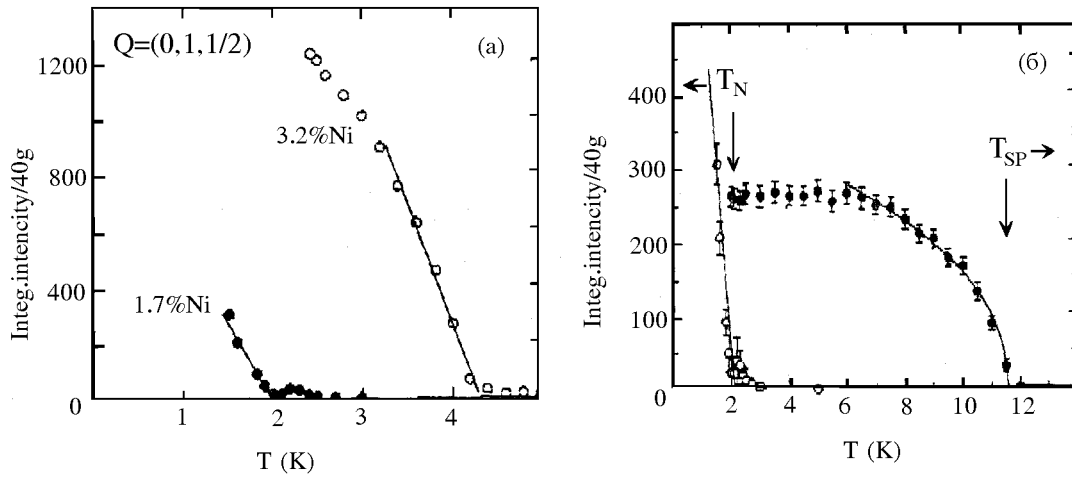


Рисунок 7: (а) Возникновение магнитного пика в $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$; (б) Существование неелевского (незакрашенные кружки) и спин-пайерлсовского (черные кружки) рефлексов в образце, содержащем 1.7% никеля.[13]

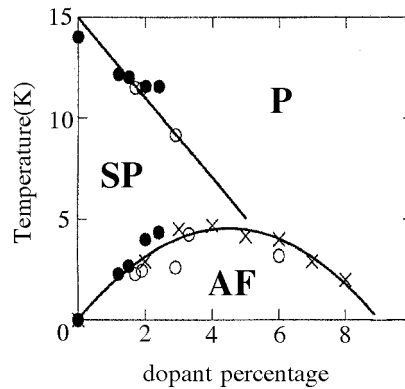


Рисунок 8: $x-T$ фазовая диаграмма для $Cu_{1-x}(Ni/Zn)_xGeO_3$. Данные для Zn отмечены закрашенными кружками, для Ni-незакрашенными. Косые кресты-данные М.Хазе для допирования цинком [12].

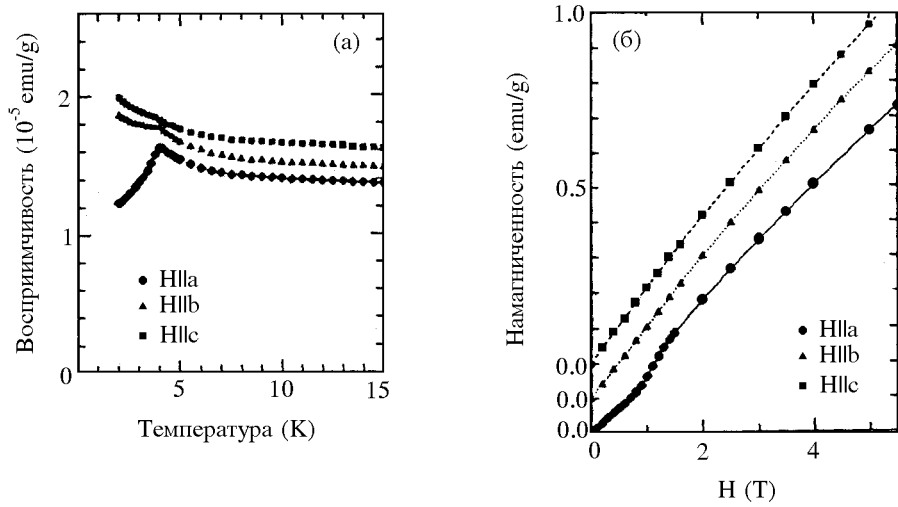


Рисунок 9: 3.3%Ni. (а) Температурная зависимость статической восприимчивости; (б) Зависимость намагниченности от магнитного поля при 2К.[27]

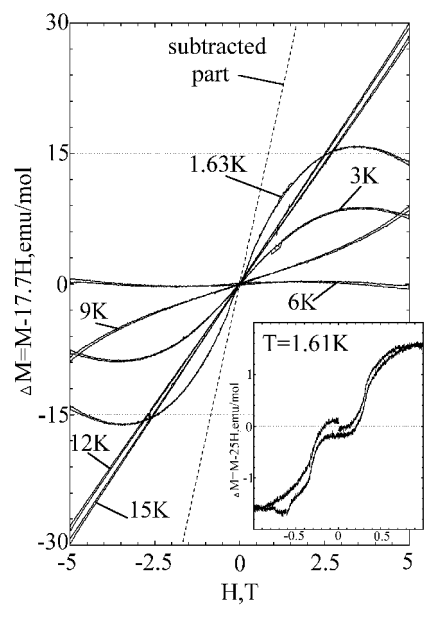


Рисунок 10: 1.7%Ni. Зависимость намагниченности от магнитного поля при различных температурах. $H \parallel a$. [28]

Введение примеси приводит к понижению температуры перехода и возникновению дальнего антиферромагнитного порядка. Установление дальнего порядка при введении беспорядка (случайно распределенной примеси) является одним из самых интересных свойств спин-пайерлсовского магнетика. При некоторых концентрациях примеси (например 1.7% Ni [13]) антиферромагнитный порядок сосуществует с димеризацией. В чистом веществе борьба антиферромагнитного и спин-пайерлсовского порядков заканчивается победой последнего, а отнюдь не их сосуществованием.

Следующая модель [30, 31] позволяет качественно понять причину возникновения индуцированного примесью антиферромагнитного порядка. Рассмотрим атом примеси, находящийся в спин-пайерлсовской матрице. Вдали от него димеризация сохраняется. Потребуем также сохранения фазы димеризации в рассматриваемой цепочке. Введение примеси приведет к тому, что один димер разрушится и в цепочке образуется пара спинов, антиферромагнитным образом взаимодействующих между собой и со своими соседями по цепочке. Тогда и в соседних неразрушенных димерах появится ненулевое среднее значение проекции спина. Значение средней проекции спина будет спадать по мере удаления от дефекта. Таким образом, вокруг примесного атома образуется кластер (солитон по терминологии Д.Хомского) с антиферромагнитно скоррелированными спинами (рисунок 11). Согласно оценкам Д.Хомского [31] размер такого солитона порядка восьми межатомных расстояний, численное моделирование проведенное Х.Фукуяма [30] показывает, что среднее значение проекции спина спадает на расстоянии 10-20 межатомных расстояний от дефекта.

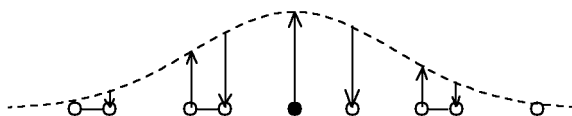


Рисунок 11: Образование вокруг примесного атома (выделен черным цветом) области с антиферромагнитной корреляцией спинов.

При перекрытии крыльев солитонов, закрепившихся на разных атомах примеси, антиферромагнитный порядок распространяется по всему кристаллу. Очевидно, что при таком упорядочении средний магнитный момент μ_{eff} на атом меди будет гораздо меньше номинального значения μ_B .

Вдали от дефекта димеризация цепочки сохраняется, что подтверждается опытами по рассеянию нейтронов [13], в которых при одной и той же температуре наблюдались как неелевский, так и спин-пайерлсовский рефлекс (рисунок 7).

При малых концентрациях примеси температура перехода T_{SP} линейно уменьшается с концентрацией x [31], причем в пределе малых концентраций все параметры этого линейного закона определяются параметрами чистого вещества и не зависят от сорта допанта. $x - T$ фазовая диаграмма для допирования никелем и цинком приведена на рис.8. Видно, что для обоих

видов примеси данные хорошо ложатся на одну и ту же кривую.

Измерения статической намагниченности, проведенные Н.Койде для образца с содержанием никеля 3.3% [27] (рисунок 9), показали наличие перехода в антиферромагнитное состояние при температуре около 4К и наличие спин-флоп перехода в поле $\mathbf{H} \parallel a$ равном 11 кЭ.

Аналогичные измерения, проведенные на образце с содержанием никеля 1.7% [28], представлены на рисунке 10. Видна сильная нелинейность зависимостей $M(H)$. В поле около 3 кЭ наблюдается характерная для спин-флоп перехода ступенька.

Данные по различным примесям сведены в таблицу 1.

Из таблицы видно, что значения характерных температур (T_N и T_{SP}) для близких концентраций Ni и Zn близки. В то же время, концентрации кремния, необходимые для получения сравнимых значений температур, в два-три раза меньше. Это связано с тем, что основной вклад в обменное взаимодействие вдоль цепочки дает косвенный обмен, происходящий по схеме $Cu - O_2 - Ge - O_2 - Cu$. Каждый атом германия при этом участвует в обмене, происходящем в двух соседних цепочках (это хорошо видно на рисунке 3). Таким образом, замещение атома германия кремнием оказывает влияние не на одну, а сразу на несколько цепочек.

Направление легкой оси анизотропии в антиферромагнитном состоянии также зависит от сорта примеси. Если для цинка и кремния легкая ось антиферромагнитного упорядочения направлена вдоль оси c , то для никеля направление легкой оси иное – она направлена вдоль оси a . Возможно это различие связано с наличием у никеля собственного спина $S = 1$.

2 Цель работы, методика эксперимента и образцы

Целью работы было исследование ЭПР в $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$ при $0 \leq x \leq 0.032$ в широком диапазоне частот при температурах от 1.8К до 20К для изучения влияния малого количества примеси на свойства спин-пайерлсовского состояния. Интерес представляло также исследование индуцированного примесью антиферромагнитного состояния методом магнитного резонанса.

Измерения проводились на ЭПР-спектрометре проходного типа (рис.12а). Регистрировалась СВЧ-мощность, прошедшая через резонатор с образцом в зависимости от приложенного магнитного поля.

Если поглощение в образце слабо изменяет добротность резонатора, то изменение мощности, прошедшей через резонатор, $\Delta P = P_0 - P(H)$ пропорционально $\chi''\eta Q$ [32], здесь χ'' мнимая часть восприимчивости, η коэффициент заполнения $\eta = \frac{\int_{обр} H_{СВЧ}^2 dH}{\int_{рез} H_{СВЧ}^2 dH}$ и Q ненагруженная добротность резонатора. Для парамагнетика интегральная интенсивность сигнала ЭПР $I = \int \frac{P_0 - P(H)}{P_0} dH$ пропорциональна восприимчивости χ . Очевидно тогда, что ниже температуры перехода T_{SP} интегральная интенсивность должна резко уменьшаться. Таким образом, исследование температурной зависимости интегральной интенсивности позволяет определить температуру перехода в спин-пайерлсовское состояние.

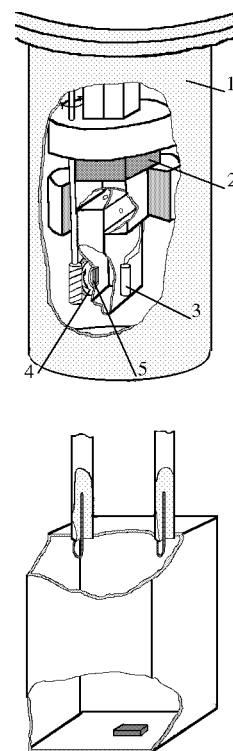
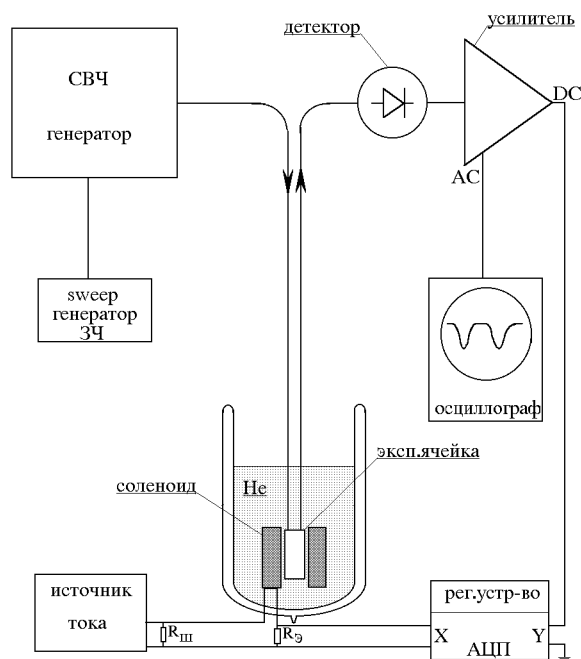


Рисунок 12: Схема экспериментальной установки. Используемые экспериментальные ячейки изображены на рисунках б и в. Цифрами обозначены: 1-вакуумная рубашка, 2-нагреватель, 3-термометр, 4-вращающаяся площадка, 5-образец.

Ниже температуры перехода концентрация магнитных возбуждений уменьшается и механизм обменного сужения линии ЭПР постепенно выключается. В результате этого ширина линии магнитного резонанса начинает расти. В случае наличия только одной линии поглощения интегральная интенсивность $I \sim \Delta H \times A$, где A – амплитуда изменения сигнала ЭПР. Очевидно тогда, что амплитуда должна быстро (быстрее чем интенсивность) уменьшаться при $T < T_{SP}$. Это позволяет использовать температурные зависимости амплитуды изменения сигнала ЭПР для более точного определения температуры перехода.

Диапазон частот от 8 до 80 ГГц перекрывался тремя различными прямоугольными резонаторами (поддиапазоны 8-12ГГц, 18-40ГГц и 30-80ГГц). При работе в трехсантиметровом диапазоне (8-12ГГц) образец приклеивался на дно резонатора (рис.12в), который находился непосредственно в гелиевой ванне. Температура образца при этом равна температуре окружающего гелия и определяется по давлению насыщенных паров. Производительность имеющегося насоса позволяла откачивать пары гелия до температуры 1.75-1.8К. В случае более высоких частот (18-40ГГц и 30-80ГГц), образец приклеивался к площадке на боковой стенке резонатора (рис.12б). Площадку можно было вращать, что позволяло изменять ориентацию кристалла относительно внешнего магнитного поля. Точность определения угла при вращении около 3^0 . Площадка расположена так, что в основной моде резонатора образец находится в максимуме магнитной составляющей СВЧ поля. Частоты основных

мод используемых резонаторов были 18 и 36 ГГц. Резонатор находился в герметичной вакуумной рубашке наполняемой для теплообмена гелием. Наличие нагревателя и полупроводникового термометра сопротивления позволяло легко изменять и контролировать температуру в пределах от 1.8 К до 20 К. Точность определения температуры менялась от 0.02 К при минимальной температуре до 0.5 К при 20 К

Для получения магнитного поля до 50 кЭ использовался сверхпроводящий соленоид. Положение соленоида регулировалось так, чтобы образец попадал в его центр, где магнитное поле максимально и однородно. Измерялся проходящий через соленоид ток (как падение напряжения на эталонном сопротивлении R_0) пропорциональный магнитному полю. Градуировка была осуществлена при помощи определения поля ЭПР в ДФПГ (эталонный парамагнетик с узкой линией с $g=2$). Точность градуировки оценивается в 1%. При точных измерениях g фактора в резонатор одновременно с образцом помещалось небольшое количество ДФПГ.

В качестве источника СВЧ использовался набор генераторов:

Таблица 2: Используемые генераторы СВЧ.

модель генератора	диапазон СВЧ	генерирующий элемент
Г4-109	8-12 ГГц	клистрон
Г4-155	17-27 ГГц	диод Ганна
Г4-156	26-37 ГГц	диод Ганна
Г4-141	36-50 ГГц	ЛОВ
Г4-142	50-78 ГГц	ЛОВ

Синусоидальным сигналом низкой частоты (100 Гц–1 кГц) осуществлялась (кроме случаев использования Г4-109) дополнительная частотная модуляция генератора СВЧ. Резонансная кривая резонатора, наблюдаемая при такой модуляции, позволяет более точно настроить частоту генератора СВЧ на резонансную частоту. Кроме того, наличие частотной модуляции ослабляет влияние смещения резонансной частоты резонатора при наличии в нем поглощения и влияние случайных "уходов" частоты генератора. Использовалась также внутренняя амплитудная модуляция меандром с частотой 1кГц.

Сигнал СВЧ преобразовывался детектором к сигналу НЧ, который усиливался усилителем UNIPAN. В случае необходимости использовался режим селективного усиления. Усилитель позволял получать одновременно и усиленное переменное напряжение, которое направлялось на осциллограф, и выпрямленный сигнал, подаваемый на вход Y регистрирующего устройства. На вход X регистрирующего устройства подавалось напряжение с эталонного сопротивления R_0 . Роль регистрирующего устройства выполнял самописец или плата АЦП, сопряженная с компьютером.

Используемые образцы имели форму вытянутых вдоль оси c пластинок прозрачно-голубого цвета размером $3 \times 2 \times 1$ мм. Плоскости скола, перпендикулярные оси a , были хорошо видны. При обработке образцы часто

расслаивались, так что для получения достаточно большого образца приходилось склеивать несколько (2-3) более тонких пластинок. Вносимая при этом разориентация кристаллографических осей оценивается лежащей в пределах 5° в плоскости bc и пренебрежимо мала в направлении оси a .

В работе использовалось две серии образцов. В первую серию входили образцы с $x=0, 0.017$ и 0.032 . Образцы из этой серии исследовались группой Д.Мак Пола в Университете Варвика с помощью рассеяния нейтронов и измерения статической намагниченности [12, 13]. Монокристаллы были выращены методом плавающей зоны в атмосфере кислорода. Содержание никеля в этих образцах и равномерность его распределения по объему контролировались методом плазменной масс спектроскопии. Данные для этих образцов сведены в таблицу 3.

Таблица 3: Известные данные для используемых образцов.[13]

концентрация Ni	T_{SP} (K)	T_N (K)	$\chi_c(15K)$ (emu/mol)
0	14.04	0	0.0027
0.017	11.53	2.3	0.0031
0.032	–	4.26	0.0018

Для образца с содержанием примеси 3.2% был получен спектр элементарных возбуждений при 1.5К (в антиферромагнитном состоянии). Из спектра были определены значения обменных интегралов $J_b = 0.7 \pm 0.1$ мэВ, $J_c = 1.8 \pm 0.3$ мэВ и щели $\Delta \approx 0.15$ мэВ.

Вторая серия образцов с $x = 0, 0.002, 0.005$ была выращена в МГУ А.Г.Веткиным путем рекристаллизации керамических образцов методом горизонтальной плавающей зоны. Керамика приготавливалась путем отжига в воздухе нестехиометрической смеси CuO, GeO_2, Ni_2O_3 при $950^\circ C$ в течении 24 часов. Контроля количества и равномерности распределения примеси в образцах этой серии не производилось.

3 Результаты эксперимента

3.1 ЭПР в чистых образцах.

Образцы чистого $CuGeO_3$ из обеих серий демонстрировали переход в спин-пайерлсовкое состояние при температуре $T_{SP} = 14.0 \pm 0.5K$. Интегральная интенсивность ниже температуры перехода падала в шесть раз, достигая своего минимального значения при 5К. Значение интегральной интенсивности в минимуме соответствует 3×10^{-3} от восприимчивости парамагнетика с одним спином $S=1/2$ на ион меди. При низких температурах наблюдалось превращение линии ЭПР в триплет и появление линии с g -фактором существенно меньше 2. (Подробно ЭПР в чистом $CuGeO_3$ анализируется в [26].)

Эти результаты позволяют заключить, что использованные техники роста позволяют выращивать кристаллы с малым количеством дефектов.

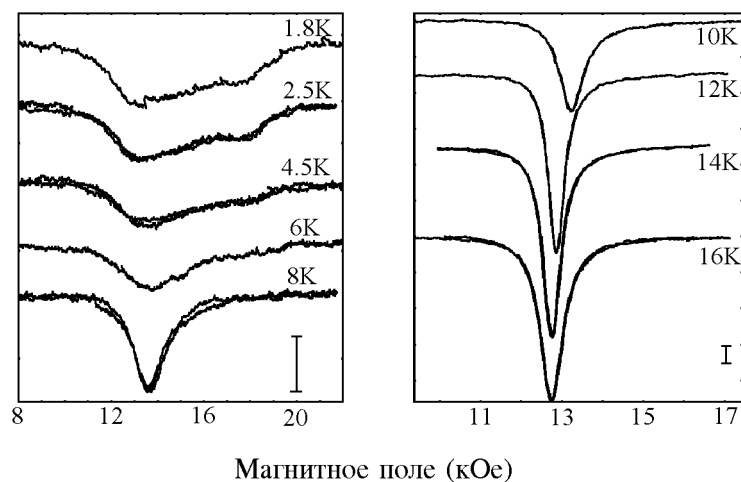


Рисунок 13: Эволюция линии ЭПР для образца с содержанием никеля 0.2%. $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36.2$ ГГц.

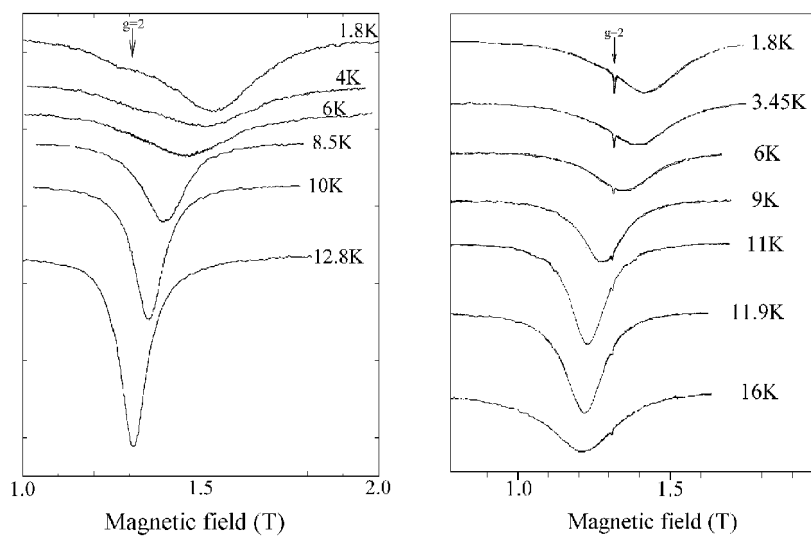


Рисунок 14: Эволюция линии ЭПР для образца содержащего 0.5% никеля. $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36.7$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$

Рисунок 15: Эволюция линии ЭПР для образца содержащего 1.7% никеля. $\mathbf{H} \parallel b$, $f = 36.0$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$. Узкая линия с $g=2$ – метка ДФПГ.

3.2 Эволюция линии ЭПР в допированных образцах. Зависимость g -фактора от температуры.

Линии ЭПР в допированных образцах, полученные при различных температурах приведены на рисунках 13–16.

Ширина линии резонансного поглощения в допированных образцах в несколько раз больше ширины линии ЭПР в чистом веществе. Расстояние между крайними компонентами триплета в чистом $CuGeO_3$ около 700 Э, в то время как ширина линии в образце содержащем всего 0.5% Ni достигает 2.5 кЭ. Амплитуда сигнала ЭПР уменьшается при понижении температуры, что характерно для спин-пайерлсовского перехода (рисунки 13–15).

Однако наиболее интересной чертой этих линий является наличие сильной зависимости поля резонансного поглощения от температуры. Наиболее ярко это проявляется в образце, содержащем 1.7% никеля (рис.15). При понижении температуры, линия резонансного поглощения смещается в сторону сильных полей, что соответствует уменьшению g -фактора примерно на 20%. Отметим здесь, что g -фактор для иона меди близок к 2 g -фактор для никеля равен 2.3, т.е. даже несколько больше. Известно, что g -фактор системы магнитных ионов с различными собственными значениями g -фактора, связанных симметричным обменом, принимает среднее значение. Тогда естественно ожидать, что значение g -фактора в допированном никелем $CuGeO_3$ будет заключено в пределах от 2 до 2.3. Наблюдаемые же значения g -фактора существенно меньше.

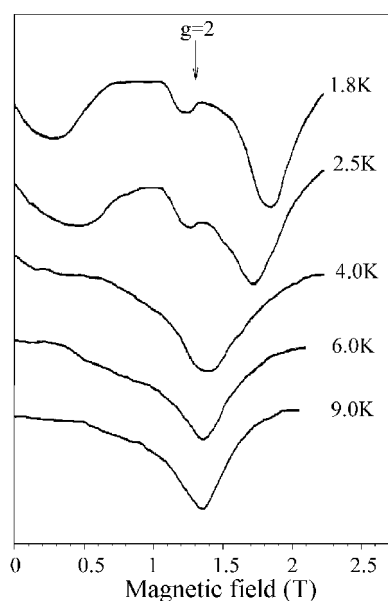


рис.16

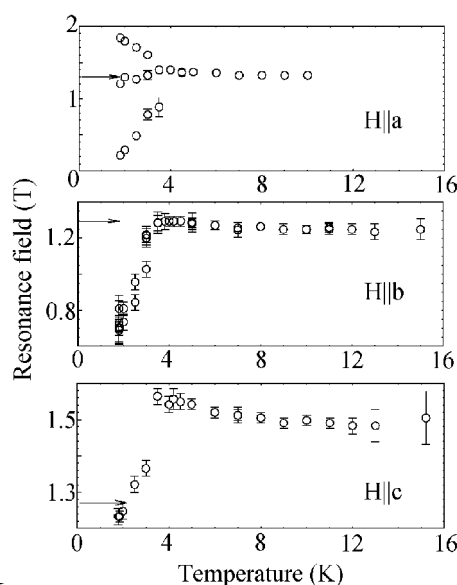


рис.17

Рисунок 16: Эволюция линии магнитного резонанса для образца с содержанием никеля 3.2%. $H \parallel a$ (направление легкой оси), $f \approx 36$ ГГц. Стрелкой отмечено поле ЭПР для свободных спинов с $g=2$.

Рисунок 17: Зависимости поля резонансного поглощения в образце, содержащем 3.2% никеля, от температуры. Горизонтальные стрелки соответствуют значениям полей ЭПР для свободных спинов с $g=2$. $f \approx 36$ ГГц.

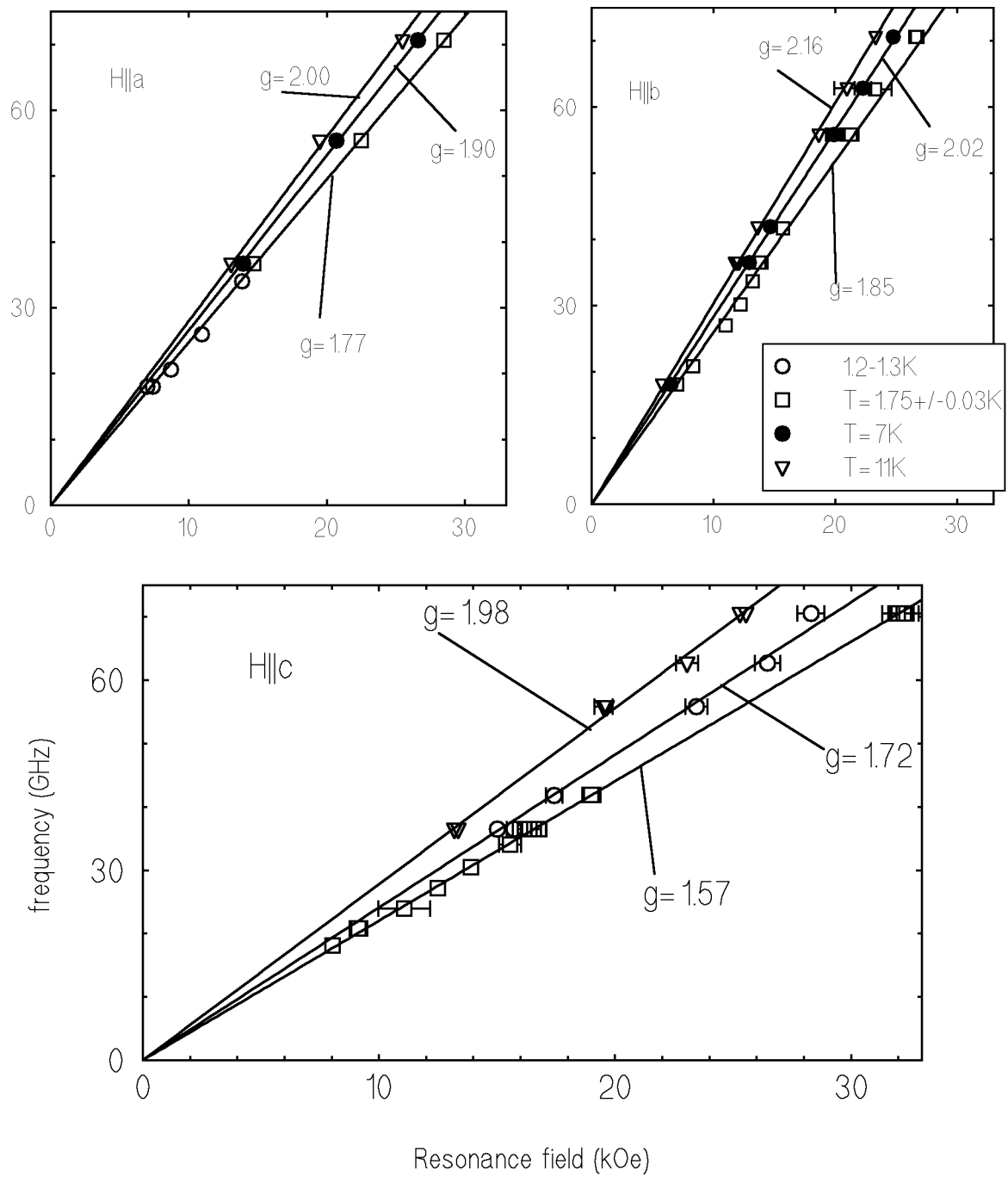


Рисунок 18: $x=1.7\%$ Ni. Зависимости $f(H)$ при различных температурах и ориентациях магнитного поля.

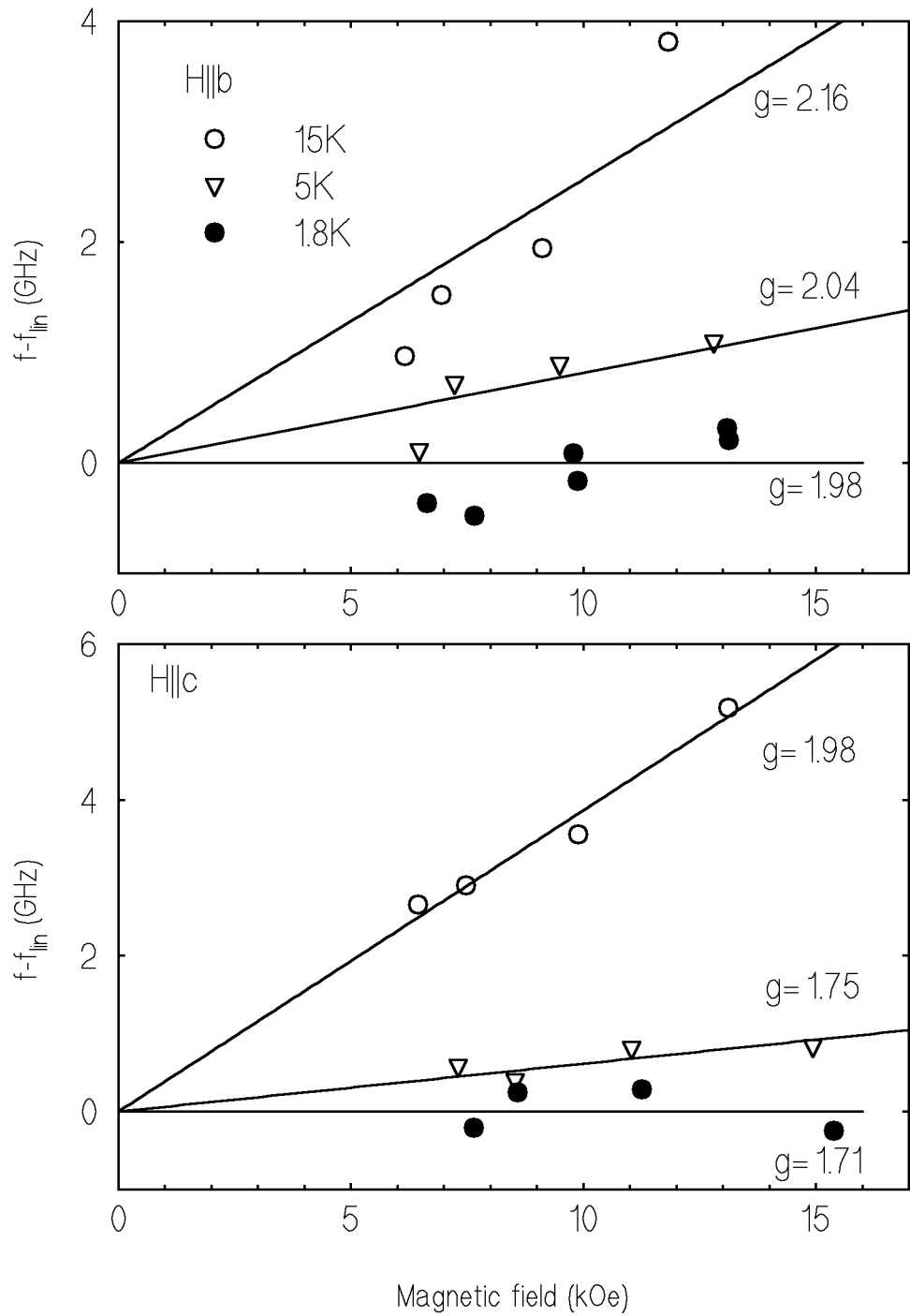


Рисунок 19: $x=0.5\%Ni$. Зависимости $f(H)$ при различных температурах и ориентациях магнитного поля. Вычтена линейная зависимость f_{in} , соответствующая минимальному значению g -фактора.

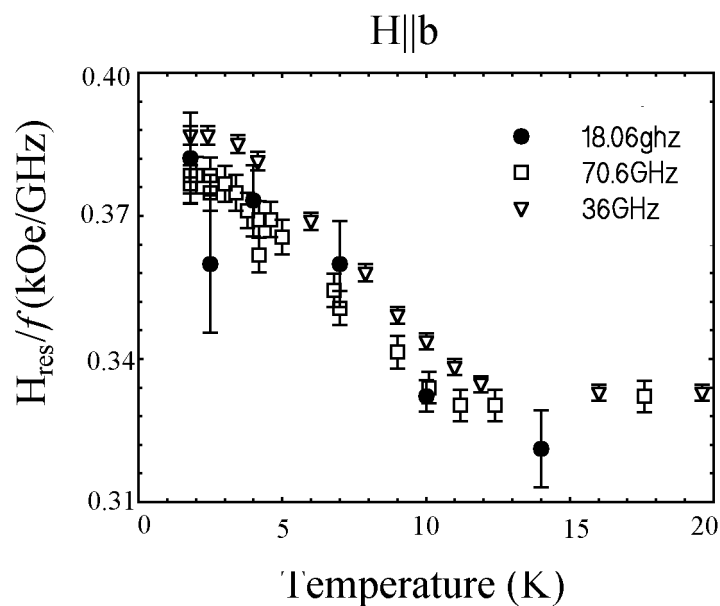


Рисунок 20: Совмещение температурных зависимостей поля резонансного поглощения после нормировки на частоту СВЧ. $x=0.017$, $\mathbf{H} \parallel b$.

Аналогичная температурная эволюция линии ЭПР наблюдается и при меньших концентрациях примеси, хотя величина изменения g -фактора здесь несколько меньше. Случай $x \leq 0.005$, по-видимому, является промежуточным между случаями чистого и сильно допированного вещества. Поэтому форма линии ЭПР в этих образцах сильно искажена. Сильнее всего форма линии резонансного поглощения изменяется при $\mathbf{H} \parallel c$: если для образца содержащего 1.7% примеси имеется одна линия с формой, близкой к лоренцевой, то для образца с содержанием никеля 0.5% при низких температурах возникает слабая линия с g -фактором, близким к 2, а для образца с минимальным содержанием примеси при низкой температуре поглощение в области $g=2$ оказывается доминирующим. В других ориентациях наблюдалась только одна широкая линия поглощения.

При анализе форма линии резонансного поглощения моделировалась суммой нескольких лоренцианов. Линия для образца содержащего 0.5% примеси хорошо аппроксимировалась двумя лоренцианами (соответствующие им значения g -фактора при низкой температуре 1.7 и 2), в то время как для описания линии в образце с $x=0.2\%$ требовалось три лоренциана (значения g -фактора при низкой температуре 1.5, 1.7 и 2).

ЭПР исследовался в широком диапазоне частот СВЧ: для образца содержащего 1.7% никеля в интервале частот от 18 до 75 ГГц и для образца с содержанием никеля 0.5% в интервале частот от 18 до 36 ГГц. Зависимости $f(H)$, полученные при поле \mathbf{H} , направленном вдоль главных осей кристалла оставались линейными и бесщелевыми при температурах от 1.8 до 15 К (рис.18,19). В частности, зависимости поля резонансного поглощения от температуры $H_{res}(T)$, полученные на различных частотах, совмещаются в

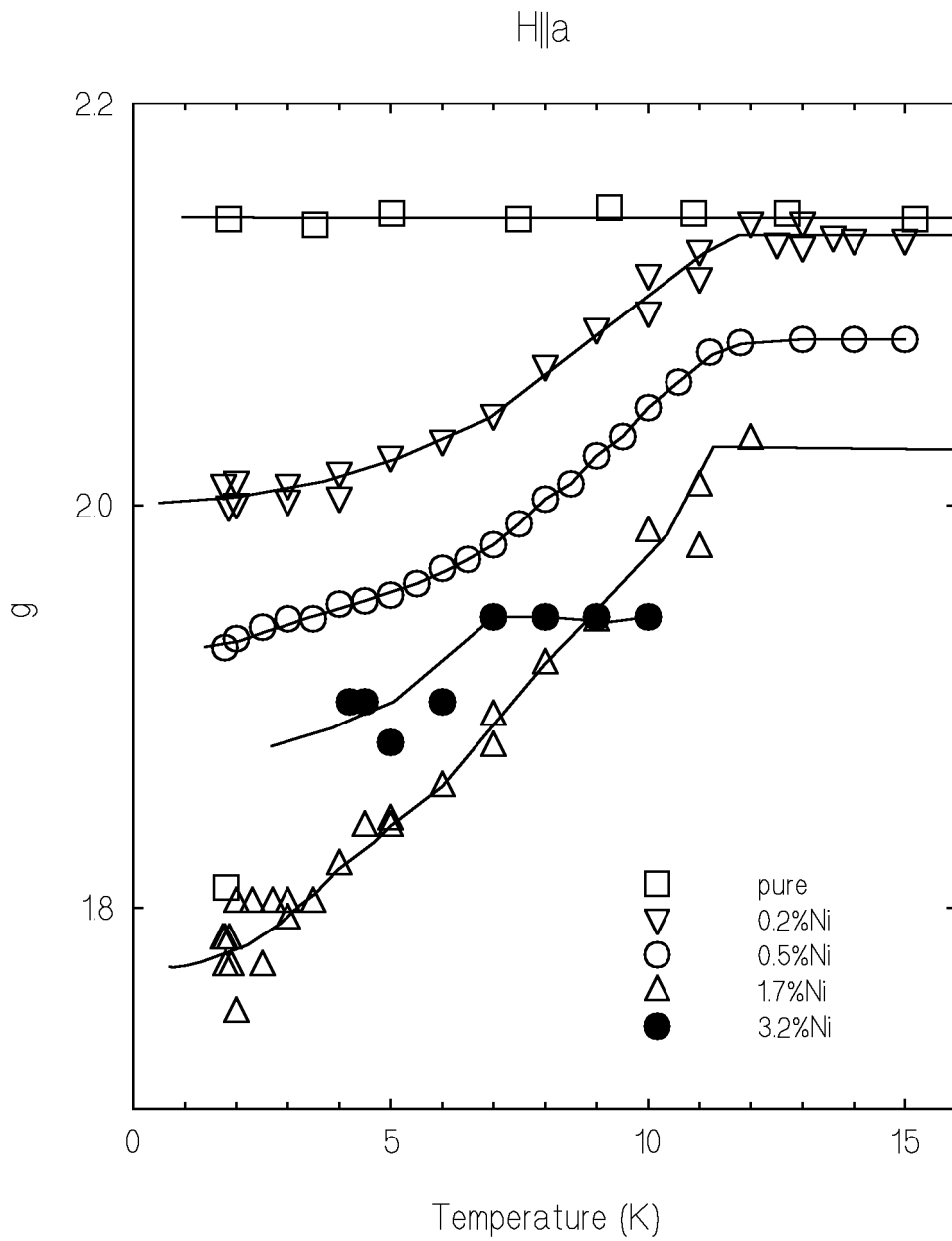


Рисунок 21: Температурная зависимость g -факторов. H||a.

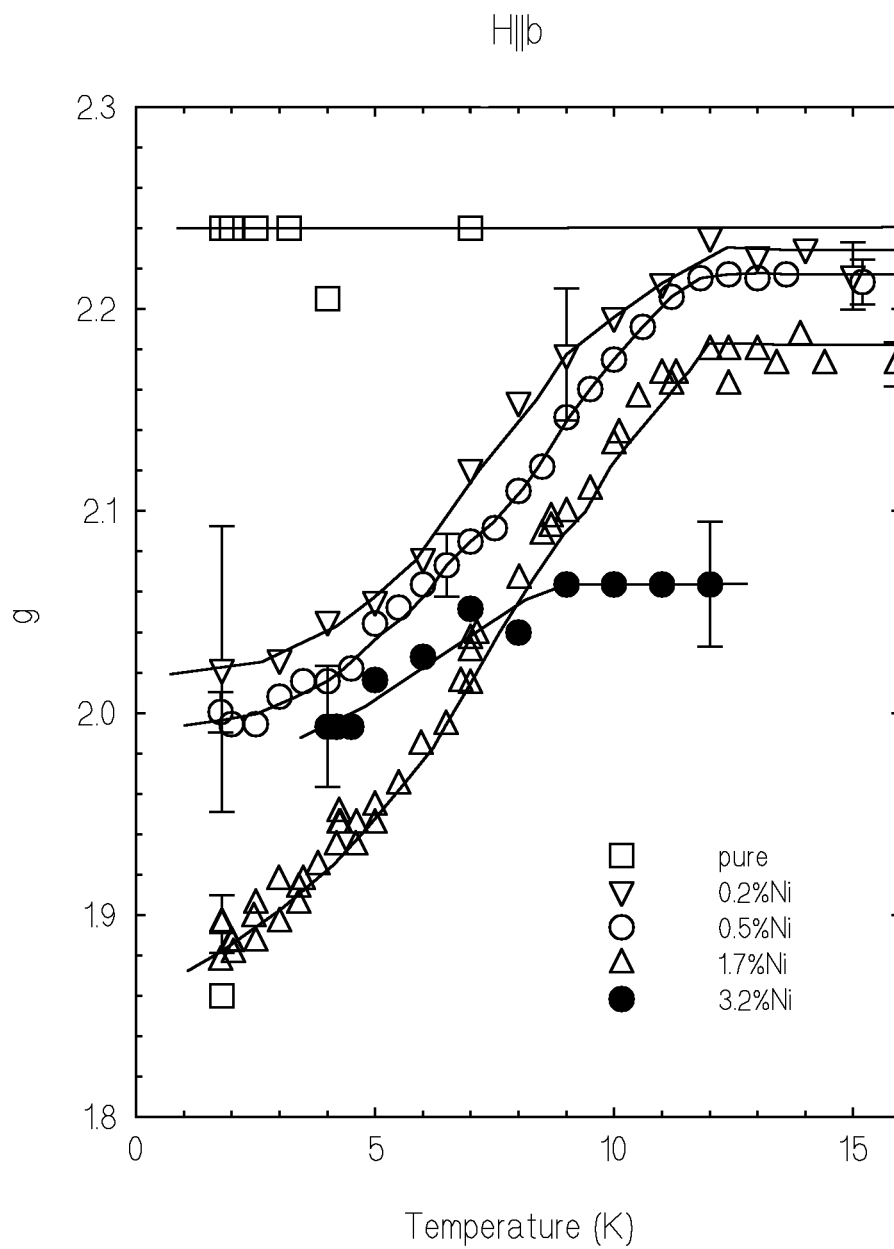


Рисунок 22: Температурная зависимость g -факторов. $H||b$.

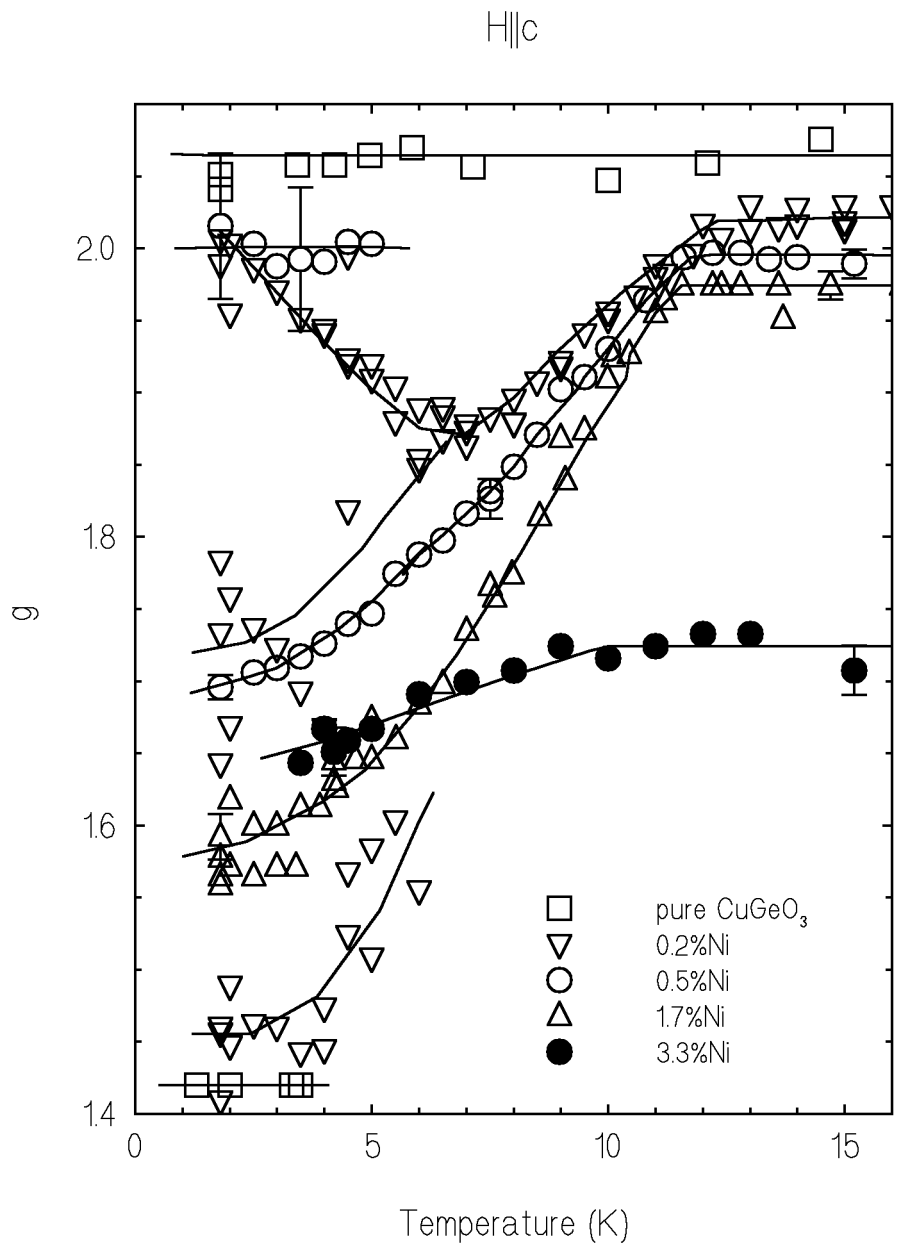


Рисунок 23: Температурная зависимость g -факторов. $H \parallel c$.

пределах точности эксперимента после нормировки на частоту СВЧ (рис.20).

В наиболее сильно допированном образце с концентрацией никеля $x=0.032$ эволюция линии ЭПР не сводится к монотонному изменению величины поля резонансного поглощения. При $\mathbf{H} \parallel a$ при понижении ниже 4К возникает спектр, состоящий из трех линий (рисунок 16). Изменение полей резонансного поглощения с температурой во всех ориентациях показано на рисунке 17. Из этого рисунка видно, что ниже температуры 4К при $\mathbf{H} \parallel a$ возникает три линии резонансного поглощения, а при $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \parallel c$ значения H_{res} резко уменьшаются. Такое поведение характерно для перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Подробнее об этом говорится в следующем разделе. Отметим, что во всех ориентациях поле H_{res} немного увеличивается при уменьшении температуры до 4К. Зависимости $f(H)$ при $T > 4\text{K}$ линейные и бесщелевые.

Зависимости g -фактора от температуры для всех концентраций приведены на рисунках 21–23. Видно, что g -фактор начинает уменьшаться ниже некоторой температуры T_0 , зависящей от концентрации. Несколько забегаая вперед, отметим, что $T_0 \approx T_{SP}$.

При высоких температурах $T > T_0$ g -фактор постоянен. Тем не менее, и в области высоких температур значения g -фактора значительно меньше, чем для чистого вещества. Значения g -факторов при некоторых температурах приведены в таблице 4. В качестве температуры T_{min} для образца с содержанием никеля 3.2% взята температура 5 К, для остальных образцов – 1.8 К.

Таблица 4: Значения g -фактора при различных температурах

x	T_0 (К)	g_a		g_b		g_c	
		$T > T_0$	$T = T_{min}$	$T > T_0$	$T = T_{min}$	$T > T_0$	$T = T_{min}$
0	–	2.16	2.16,1.82	2.26	2.26,1.86	2.06	2.06,1.4
0.002	12 ± 0.5	2.13	2.00	2.23	2.02	2.02	1.45,1.7,2.00
0.005	11 ± 0.5	2.08	1.93	2.19	1.95	2.01	1.58,1.98
0.017	10.5 ± 0.5	2.03	1.79	2.18	1.89	1.97	1.6
0.032	7 ± 1	1.94	1.90	2.06	2.00	1.73	1.65

Точность определения g -фактора около 2%. Погрешность в основном связана с большой шириной линии.

3.3 Антиферромагнитный резонанс в допированном никелем CuGeO_3 .

Согласно результатам нейтронографических исследований [12, 13], образцы с содержанием примеси 1.7% и 3.2% переходят в антиферромагнитно упорядоченное состояние при температурах 2.3 К и 4.2 К соответственно.

Эволюция линии ЭПР в образце, содержащем 3.2% Ni , при температуре ниже 4 К соответствует именно переходу в антиферромагнитное состояние:

при внешнем поле, направленном вдоль легкой оси, возникают дополнительные линии резонансного поглощения, при поле, направленном перпендикулярно легкой оси анизотропии, величина поля резонансного поглощения уменьшается при понижении температуры, что соответствует увеличению значения щели в спектре по мере удаления от точки фазового перехода. Анализ температурных зависимостей полей резонансного поглощения (рис.17) показывает, что такая перестройка сигнала ЭПР начинается при $T_N = 4.1\text{K}$, что практически совпадает с данными работ [13, 12]. При температуре 1.8 К был снят спектр АФМР в диапазоне частот от 8 до 75 ГГц. Спектр представлен на рисунке 24.

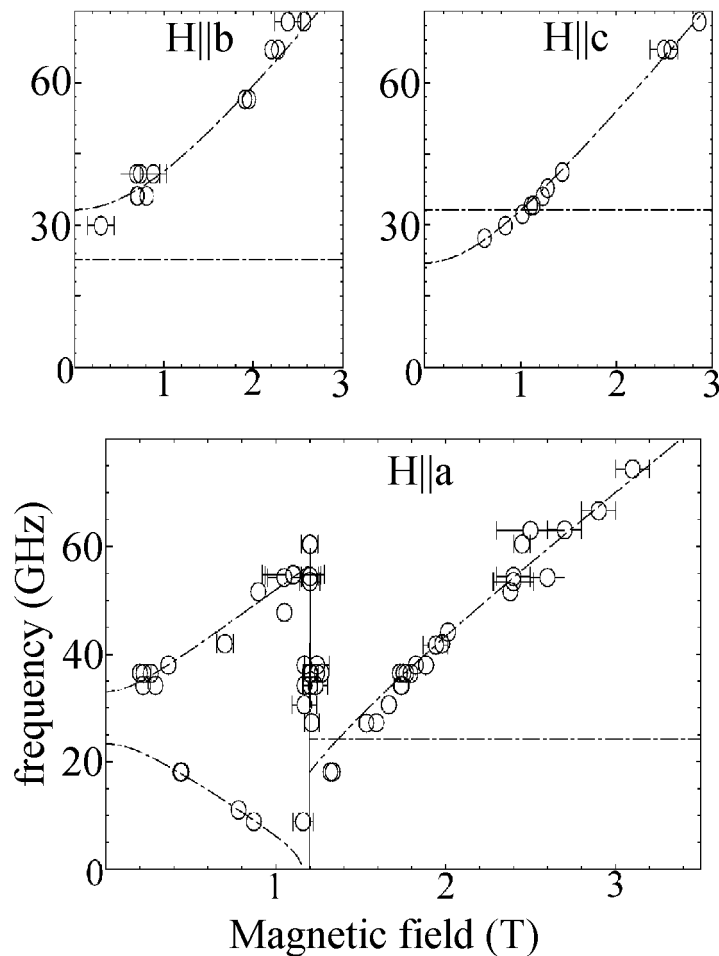


Рисунок 24: Спектр АФМР в образце с $x=3.3\%$, $T=1.8\text{ K}$. Штрих-пунктирные линии—теоретический расчет.

Приведенный спектр АФМР имеет вид, типичный для спектра антиферромагнетика с орторомбической анизотропией. Направления легкой, средней и трудной осей анизотропии — a, c и b соответственно. На спектре при $H \parallel a$ видна особенность в поле 12 кЭ, соответствующая спин-флоп переходу.

Для образца с содержанием никеля 1.7% подобных изменений спектра

магнитного резонанса не происходит. Вплоть до самой низкой температуры 1.8K он остается линейным и бесщелевым (рис.18). Дополнительно были проведены измерения при температуре 1.3K ($T/T_N = 0.6$). Однако и тогда спектр остался линейным и никакого искажения формы линии не произошло. Температура перехода в антиферромагнитное состояние для этого образца отмечена максимумом ширины линии при температуре около 2.5K (рисунок 25).

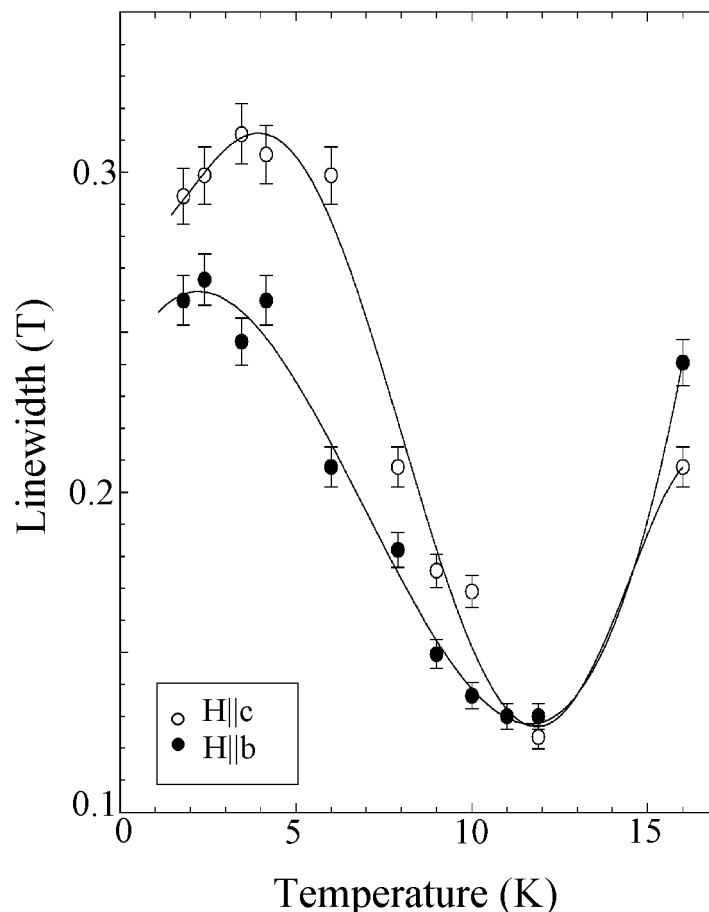


Рисунок 25: Зависимость ширины линии магнитного резонанса от температуры для образца с содержанием никеля 1.7%. $f=36\text{GHz}$.

3.4 Интегральная интенсивность сигнала ЭПР. Переход в спин-пайерлсовское состояние.

Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для исследованных образцов приведена на рисунках 26, 27. На вставках к рисункам показана зависимость от температуры амплитуды сигнала ЭПР.

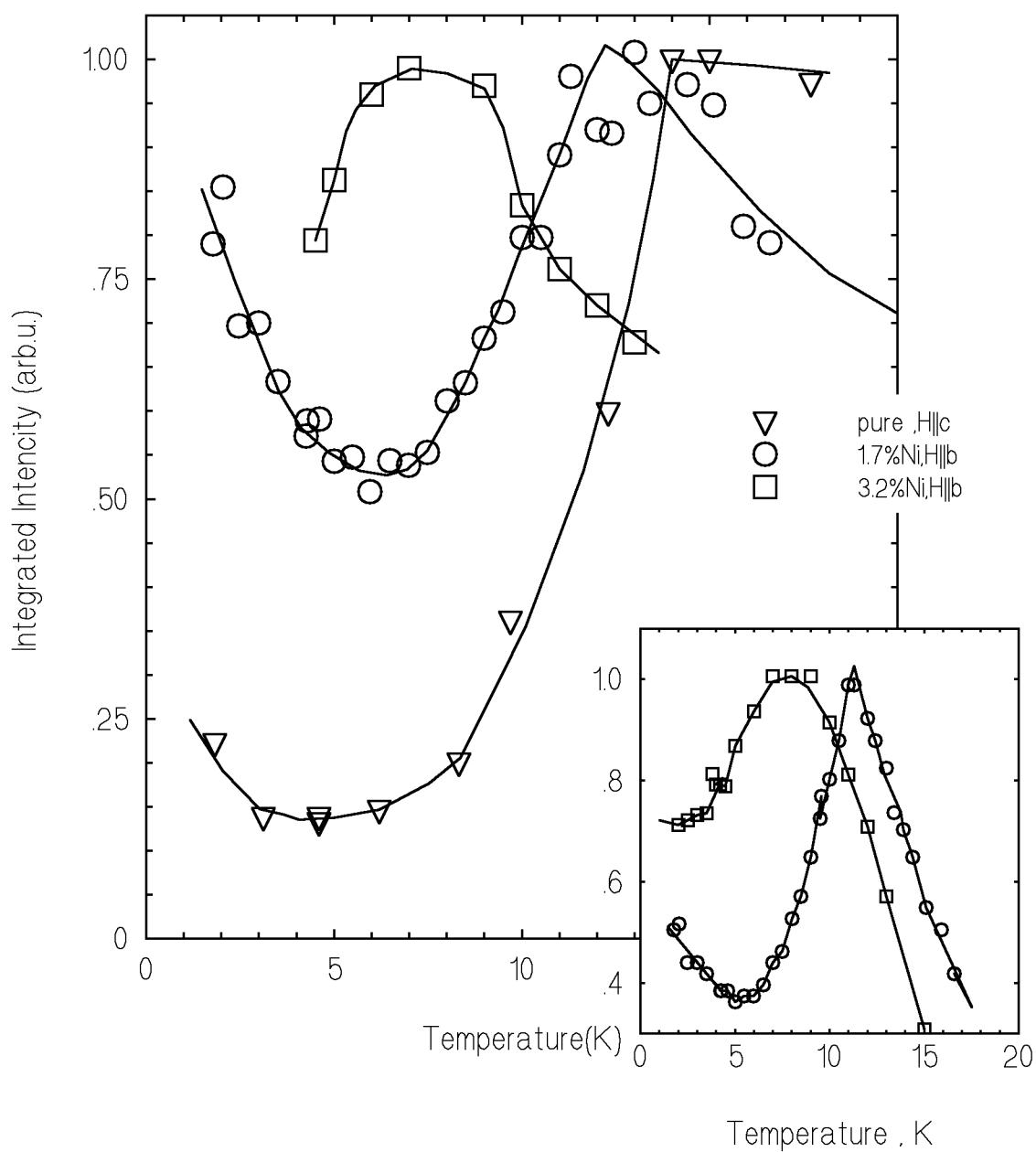


Рисунок 26: Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образцов первой серии ($x \geq 1.7\%$). На вставке—нормированная амплитуда сигнала ЭПР для тех же образцов. $f=36\text{ГГц}$.

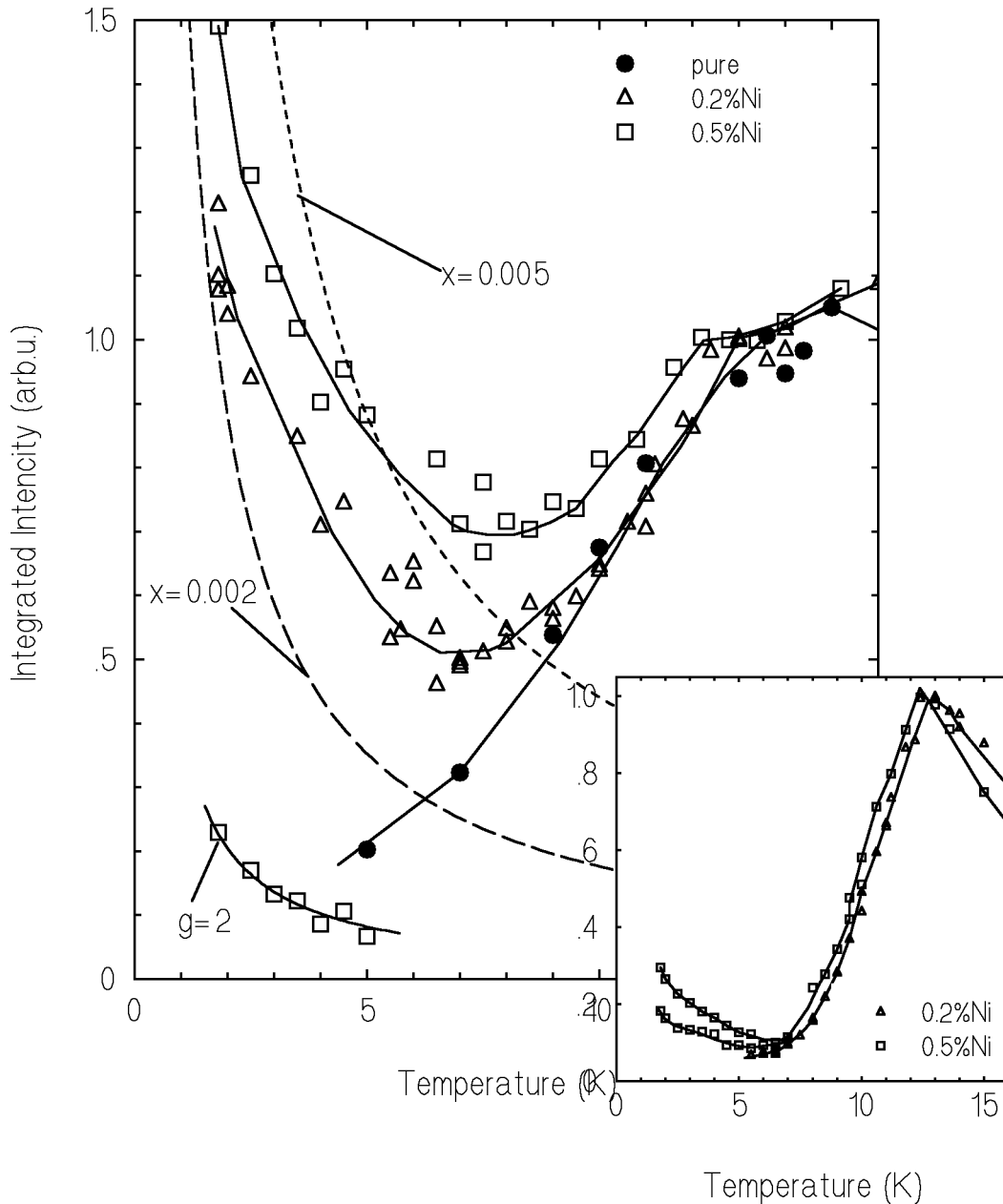


Рисунок 27: Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для образцов второй серии ($x \leq 0.5\%$). На вставке—нормированная амплитуда сигнала ЭПР для тех же образцов. Для образца содержащего 0.5% никеля ниже 5К интенсивности основной линии и линии с $g=2$ показаны отдельно. Для образца с $x=0.2\%$ показана суммарная интенсивность. Пунктирные линии—закон Кюри для парамагнетика с $g=2.3$ и $S=1$ с концентрацией спинов $x=0.002$ и 0.005 соответственно. $f=36\text{ГГц}$, $\mathbf{H} \parallel c$.

Таблица 5: Температура спин-пайерлсовского перехода в допированных образцах

x	0	0.002	0.005	0.017	0.032
T_{SP}, K	14 ± 0.5	13 ± 0.5	12.5 ± 0.5	11.5 ± 0.5	8 ± 1

Нормировка осуществлена на максимальное значение интенсивности и амплитуды соответственно. Характерным для всех рисунков является наличие температуры, ниже которой интенсивность и амплитуда сигнала начинают падать. Эту температуру мы отождествляем с температурой перехода в спин-пайерлсовское состояние.

Температуры спин-пайерлсовского перехода, определенные по этим данным, представлены в таблице 5.

Отметим здесь совпадение в пределах погрешности эксперимента температуры перехода T_{SP} и температуры T_0 начала температурной эволюции g -фактора (таблица 4).

Для образца, содержащего 0.5% никеля (рис.27), интенсивность дополнительной линии с $g=2$ отложена отдельно. Зависимость интегральной интенсивности от температуры для этой линии хорошо аппроксимируется законом Кюри. Считая, что при T_{SP} восприимчивость слабо допированного образца совпадает с восприимчивостью чистого вещества (т.е. $\chi \approx 0.0015 \text{emu/mol}$) получаем, что для получения линии такой интенсивности необходим парамагнетик с $g=2$, $S=\frac{1}{2}$ и концентрацией спинов $x=0.0016$. На этом же рисунке представлены кривые восприимчивости парамагнетика с $g=2.3$, $S=1$ (g -фактор и спин иона никеля) и концентрацией спинов $x=0.002$ и 0.005 . Нормировка осуществлялась таким же образом. Видно, что при низких температурах наблюдаемые значения интенсивности близки к этим кривым, то есть восприимчивость образца при низкой температуре можно объяснить восприимчивостью невзаимодействующих ионов никеля погруженных в немагнитную спин-пайерлсовскую матрицу. Для образцов с $x \leq 1.7\%$ измеренные значения интенсивности заметно меньше, чем восприимчивость соответствующая той же концентрации невзаимодействующих ионов никеля.

4 Обсуждение результатов

4.1 Переход в спин-пайерлсовское состояние.

Значения температуры перехода T_{SP} , определенные по зависимости интегральной интенсивности и амплитуды сигнала ЭПР от температуры, находятся в хорошем соответствии с данными других авторов [12]. Они приведены на рисунке 28. Полученные результаты подтверждают линейную зависимость температуры перехода от концентрации примеси [31].

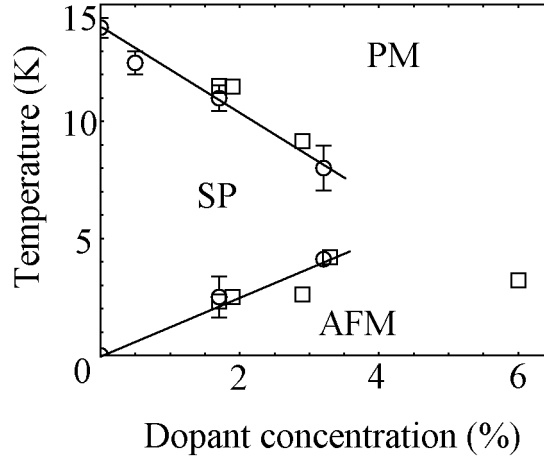


Рисунок 28: $x-T$ фазовая диаграмма для $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$. Кружками отмечены данные полученные из ЭПР, квадратами—данные из работы [12].

4.2 Антиферромагнитный резонанс.

Температура перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние T_N для образцов с содержанием примеси $x \geq 1.7\%$ приведена на рисунке 28. Полученные значения согласуются с результатами нейтронографических исследований [13].

Спектр магнитного резонанса в образце с наибольшей концентрацией примеси приведен на рисунке 24. Как уже говорилось, вид этого спектра соответствует виду спектра антиферромагнитного резонанса в антиферромагнетике с орторомбической анизотропией [33].

Орторомбическая анизотропия может быть описана в приближении молекулярного поля для двухподрешеточного антиферромагнетика следующим членом в гамильтониане:

$$\mathcal{U}_a = K_1 \cos^2 \beta + K_2 \cos^2 \gamma. \quad (14)$$

Здесь $K_2 > K_1 > 0$ —постоянные анизотропии, β и γ углы между антиферромагнитным вектором \vec{l} и осями y и z соответственно. Минимуму энергии анизотропии соответствует направление вектора \vec{l} вдоль оси x , в базисной плоскости yz энергетически выгодным оказывается направление оси y . Соответственно ось x называют легкой осью, ось y —средней, а ось z —трудной осью анизотропии.

Поле анизотропии \vec{H}_a вводится уравнением

$$\delta \mathcal{U}_a = -\vec{H}_a \cdot \delta \vec{l}, \quad (15)$$

где $\delta \vec{l}$ произвольная вариация вектора \vec{l} , сохраняющая его длину. В нашем случае получаем следующие компоненты поля анизотропии:

$$H_{ax} = 0, \quad H_{ay} = -(K_1/M_0) \cos \beta, \quad H_{az} = -(K_2/M_0) \cos \gamma, \quad (16)$$

где M_0 –намагниченность подрешетки. Иногда под полями анизотропии понимают их максимальные значения $H_{a1} = K_1/M_0$ и $H_{a2} = K_2/M_0$.

Обменное поле \vec{H}_e вводится приравнением энергии обменного взаимодействия спина с его окружением к магнитной энергии в эффективном поле \vec{H}_e :

$$\sum_i J_i \vec{S}_i \vec{S} = g \mu_B \vec{S} \vec{H}_e. \quad (17)$$

Суммирование производится по ближайшим соседям, при наличии одного ближайшего соседа с каждой стороны имеем

$$\vec{H}_e = 2(J_x + J_y + J_z)g^{-2}\mu_B^{-2} \langle \vec{\mu} \rangle = A\vec{M}_0, \quad (18)$$

здесь $\langle \vec{\mu} \rangle$ –среднее значение магнитного момента на узле, $A \sim \frac{1}{\chi_{\perp}}$.

Т.Нагомия, К.Йошида и Р.Кубо в работе [33] получили в приближении молекулярного поля спектр антиферромагнитного резонанса в орторомбическом антиферромагнетике.

$$\begin{aligned} H \parallel x, H < H_{SF} : \\ (\nu_{1,2}/\gamma)^2 &= \frac{1}{2}[(1 + \alpha^2)H^2 + C_1 + C_2 \pm \\ &((1 - \alpha^2)^2 H^4 + 2(1 + \alpha)^2(C_1 + C_2)H^2 + (C_1 - C_2)^2)^{\frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} H \parallel x, H > H_{SF} : \\ (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 - C_1 \\ (\nu_2/\gamma)^2 &= C_2 - C_1 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} H \parallel y : \\ (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 + C_1 \\ (\nu_2/\gamma)^2 &= C_2 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} H \parallel z : \\ (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 + C_2 \\ (\nu_2/\gamma)^2 &= C_1 \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь $C_{1,2} = 2H_e H_{a1,a2}$, $\alpha = 1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ и $H_{SF} = (2H_e H_{a1}/\alpha)^{1/2}$ –поле спин-флоп перехода.

Спектр АФМР в $Cu_{0.968}Ni_{0.032}GeO_3$ (рисунок 24) хорошо аппроксимируется этими формулами. Легкой осью является ось a , трудной–ось b . Поле $H_{SF} = 12 \pm 0.5$ кЭ определяется непосредственно по виду спектра при $\mathbf{H} \parallel a$. Это значение близко к величине поля спин-флоп перехода в образце содержащем 3.3% никеля [27]. Аппроксимация дает следующие значения параметров спектра: $\gamma = 2.46$ ГГц/кЭ, $2H_e H_{a1} = 85 \pm 10$ кЭ², $2H_e H_{a2} = 180$ кЭ², $\alpha = 0.75 \pm 0.2$. Полученное значение параметра α и значение, определенное из измерений статической намагниченности в работе [27] (рисунок 9), практически совпадают. Величина щели для средней и трудной осей анизотропии составляет 22 ГГц и 33 ГГц соответственно (0.11 мэВ и 0.17 мэВ). Щель в спектре элементарных возбуждений, измеренная по неупругому рассеянию нейтронов [13], составляет 0.15 мэВ. Полученные результаты само-

согласованы: подстановка в формулу $H_{SF} = (2H_e H_{a1}/\alpha)^{1/2}$ значений параметров, полученных из аппроксимации спектра АФМР формулами (19)–(22), дает $H_{SF} \approx 10.5$ кЭ.

Исследование магнитного резонанса позволяет определить только произведения полей анизотропии и обменного поля. Однако величину обменного поля можно независимо оценить используя результаты работы [13]. В этой работе был получен спектр элементарных возбуждений в антиферромагнитно упорядоченном $Cu_{0.968}Ni_{0.032}GeO_3$ из которого были получены значения обменных интегралов $J_c \approx 1.8$ мэВ и $J_b \approx 0.7$ мэВ, а также значение среднего магнитного момента на ион меди $\mu_{eff} \approx 0.16\mu_B$ и значение восприимчивости $\chi_{\perp} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol.

Значение обменного поля можно оценить двумя способами (18). Используя первое равенство, имеем:

$$H_e = 2(J_c + J_b)g^{-2}\mu_B^{-2} \langle \mu \rangle \approx 216 \text{ кЭ}, \quad (23)$$

здесь $g = 2$ и $\langle \mu \rangle = \mu_B$ (при выводе закона дисперсии элементарных возбуждений, использовавшегося при получении величин обменных интегралов, предполагалось $S = \frac{1}{2}$). Используя второе равенство, имеем:

$$H_e = M_0/\chi_{\perp} = \frac{1}{2}N_A\mu_{eff}/\chi_{\perp} \approx 220 \text{ кЭ}. \quad (24)$$

Таким образом, $H_e \approx 220$ кЭ. Тогда для полей анизотропии получаем оценки $H_{a1} \approx 190$ Э и $H_{a2} \approx 410$ Э.

Поведение образца с меньшей концентрацией примеси $x = 0.017$ существенно отличается от только что разобранных случаев. При понижении температуры до 1.3 К ($T/T_N \approx 0.6$) не происходило перестройки спектра магнитного резонанса, которую можно было бы приписать переходу в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Напротив, спектр оставался линейным и бесщелевым (рисунок 18). Фактически, температура Нееля отмечена только максимумом ширины линии магнитного резонанса (рисунок 25) и прекращением изменения g -фактора с температурой (рисунки 21–23). Результаты проведенных в Варвике измерений статической намагниченности на этом образце [28] (рисунок 10) также не совсем обычны: зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля нелинейна. Спин-флоп переход наблюдался при температуре 1.6 К в поле 3 кЭ.

Можно оценить величину щели ν_0 в спектре магнитного резонанса:

$$(\nu_0/\gamma)^2 = 2H_a H_e = H_{SF}^2(1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}). \quad (25)$$

Оценка сверху (в предположении $\chi_{\parallel} = 0$) дает величину щели около 8 ГГц. Тогда на частоте 18 ГГц отклонение значения поля резонансного поглощения от линейного закона должно составлять около 600 Э. Из-за большой ширины линии точность определения поля резонансного поглощения составляла около 200 Э, то есть такое смещение должно быть хорошо заметно в наших опытах. Реально щель может быть несколько ниже из-за наличия в (25) множителя $(1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp})$, однако оценить его величину трудно. Основной вклад в магнитную восприимчивость в $Cu_{0.983}Ni_{0.017}GeO_3$ не связан с антиферромагнитным

упорядочением. Восприимчивость сильно анизотропна, причем в направлении легкой оси восприимчивость больше, чем в направлении средней оси. Скачок намагниченности при спин-флоп переходе

$$\Delta M = (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_{SF} \quad (26)$$

очень мал и составляет около 10% от величины намагниченности (рисунок 10).

Для сравнения, при $T/T_N \approx 0.6$ для образца содержащего 3.3% никеля $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} \approx 0.5$ (рисунок 9). Если предположить, что в случае меньшей концентрации примеси зависимость восприимчивости от температуры носит такой же характер, то согласно (25) ожидаемое значение щели уменьшится всего в 1.5 раза, что не может объяснить наблюдаемое отсутствие отклонения спектра магнитного резонанса от линейного закона.

Среднее значение проекции магнитного момента на узел решетки составляет в образце с содержанием примеси 1.7% всего $0.06\mu_B$ [13], то есть намагниченность подрешетки в 15 раз меньше своего номинального значения. Поэтому возможно, что классическая теория магнитного резонанса в двух-подрешеточном антиферромагнетике неприменима в этом случае. Одним из условий применения уравнений Ландау-Лифшица является сохранение длины антиферромагнитного вектора \vec{l} при приложении внешнего поля, то есть намагниченность подрешетки M_0 должна быть много больше наводимой магнитным полем намагниченности $m = \chi H$. Намагниченность подрешетки при $T = 0$

$$M_0 = \frac{1}{2} \mu_{eff} N_A \approx 170 \text{ emu/mol}, \quad (27)$$

а при отличных от нуля температурах даже несколько меньше (множитель $(1 - (T/T_N)^2)$ в рамках теории Ландау фазовых переходов второго рода). Наведенная магнитным полем намагниченность в поле 10 кЭ

$$M = \chi H \approx 10 \text{ emu/mol}. \quad (28)$$

Таким образом, условие $M_0 \gg M$ может не выполняться, и вопрос об описании магнитного резонанса в антиферромагнетике с малым магнитным моментом подрешетки требует дополнительного теоретического исследования.

4.3 Спиновые кластеры и магнитный резонанс.

При понижении температуры ниже T_{SP} поле резонансного поглощения начинает увеличиваться, что соответствует уменьшению g -фактора. Спектр магнитного резонанса при этом остается линейным и бесщелевым. Значения g -фактора при самой низкой температуре меньше величин, характерных как для ионов меди, так и для ионов никеля (таблица 4), и сильно анизотропны. Описать такое поведение в рамках наличия только симметричного гейзенберговского обменного взаимодействия между магнитными ионами нельзя.

Наличие линии резонансного поглощения с сильно анизотропным g -фактором, достигающим значений заметно меньших 2, наблюдалось при исследовании органических комплексов, содержащих триады магнитных ионов [35].

Аномальное поведение линии ЭПР в тригональных кластерах с полужелыми спинами было объяснено в работах Белинского [34] и Яблокова [36] учетом антисимметричного обменного взаимодействия между ионами.

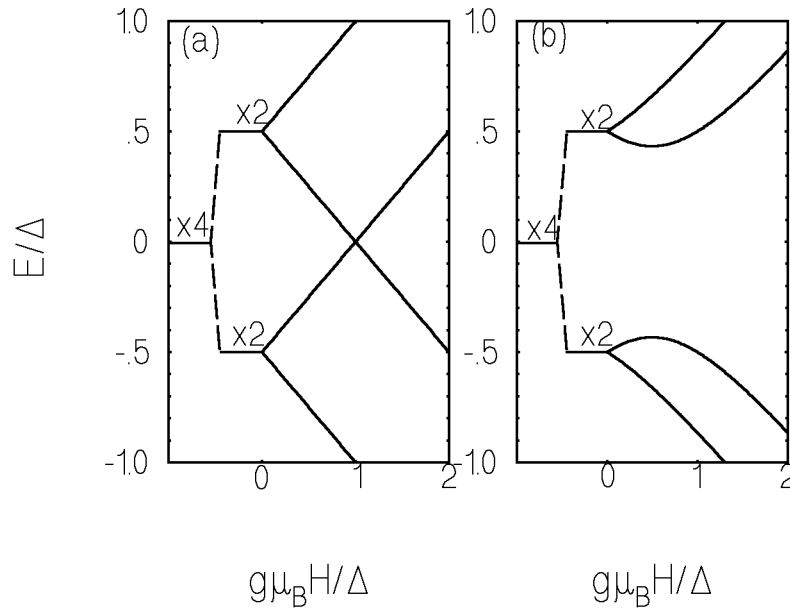


Рисунок 29: тригонального кластера. (a) $\vec{H} \parallel \vec{D}$, (b) $\vec{H} \perp \vec{D}$, $\delta/\Delta = 0.5$.

Гамильтониан антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{asim} = \sum_{i \neq j} \vec{D}_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]. \quad (29)$$

Антисимметричный обмен возникает при наличии спин-орбитального взаимодействия. Для наличия ненулевого вектора \vec{D}_{ij} необходимо отсутствие центра симметрии между i и j ионами.

Яблоков рассматривал задачу с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2} \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \vec{S}_j + \delta' \vec{S}_2 \vec{S}_3 + \delta'' \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{G} (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \times \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \times \vec{S}_1) + \sum_i g \mu_B \vec{H} \vec{S}_i \quad (30)$$

при этом спины считались равными $1/2$, а симметричный обмен J сильным. В качестве нулевого приближения рассматривалась система с однородным обменом (первое слагаемое в (30)). Низлежащий уровень имеет спин $1/2$ и четырехкратно вырожден. Поправка к энергиям основного состояния в первом порядке теории возмущений

$$E = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (g \mu_B H)^2 \pm 2 \sqrt{\delta^2 (g \mu_B H)^2 + (g \mu_B \vec{H} \vec{D})^2}} \quad (31)$$

здесь $\vec{D} = \sqrt{3} \vec{G}$, $\Delta^2 = \delta^2 + \vec{D}^2$, $\delta^2 = (\delta')^2 + (\delta'')^2 - \delta' \delta''$.

Из формулы (31) видно, что четырехкратно вырожденный уровень расщепляется взаимодействием Дзялошинского-Мория \vec{D} и неоднородным обменом δ на два двукратно вырожденных уровня, вырождение которых снимается магнитным полем. Энергетическая структура уровней при $\vec{H} \parallel \vec{D}$ и $\vec{H} \perp \vec{D}$ представлена на рисунке 29.

В малых полях расщепление дублетов магнитным полем можно считать линейным, тогда для переходов между компонентами дублета g -фактор равен

$$\vec{H} \parallel \vec{D} : \quad g_{\parallel} = g \quad (32)$$

$$\vec{H} \perp \vec{D} : \quad g_{\perp} = \frac{g}{\sqrt{1 + (\frac{D}{\delta})^2}} \quad (33)$$

Таким образом, при наличии неоднородного и антисимметричного обменных взаимодействий эффективный g -фактор тригонального кластера анизотропен и при $\vec{H} \perp \vec{D}$ принимает значения, меньшие чем g -фактор свободного иона.

Заметим, что линейный кластер $M_1 - M_2 - M_3$ с обменом J между ближайшими соседями при наличии ненулевого обменного взаимодействия J_{13} между ионами 1 и 3 полностью эквивалентен тригональному кластеру с неоднородным обменом (параметр δ'' равен $J_{13} - J$). Тогда при наличии взаимодействия Дзялошинского-Мория в таком кластере должно быть аналогичное поведение g -фактора.

Рассмотрим теперь формирование области с антиферромагнитно скоррелированными спинами вокруг примесного атома в спин-пайерлсовском магнетике (рисунок 11). Температуру будем считать равной нулю, взаимодействие между цепочками учитывать не будем. Вдали от примесного атома спин-пайерлсовская матрица полностью димеризована и немагнитна. Тогда можно считать, что магнитные свойства при низкой температуре определяются только окрестностью примеси, которую можно рассматривать как кластер, состоящий из конечного числа ионов. Значения обменных интегралов между ионами меди будем считать такими же, что и в чистом $CuGeO_3$. Обмен между примесным ионом никеля и ионом меди оценим согласно [37] как $J_{NiCu} = \frac{1}{2} J_{CuCu}$. В окрестности примеси симметрия понижена, в частности, заведомо нет центра симметрии между ионом никеля и ближайшими к нему ионами меди. Поэтому в таком кластере возможно наличие антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория. Наличие взаимодействия между следующими за ближайшими соседями и антисимметричного обмена делает кластер, формирующийся в $CuGeO_3$ вокруг примеси замещения, похожим на вышерассмотренный тригональный кластер.

Необходимо сразу заметить, что кластер в $CuGeO_3$ устроен гораздо сложнее чем тригональный кластер. Во-первых, необходимо рассматривать большее количество ионов. Во-вторых, спин иона никеля $S_{Ni} = 1$, то есть в кластере имеются ионы с различными значениями спинов. Из-за этого полный спин кластера в основном состоянии S_{tot} зависит от его размера. Так как обменное взаимодействие в $CuGeO_3$ антиферромагнитное, то:

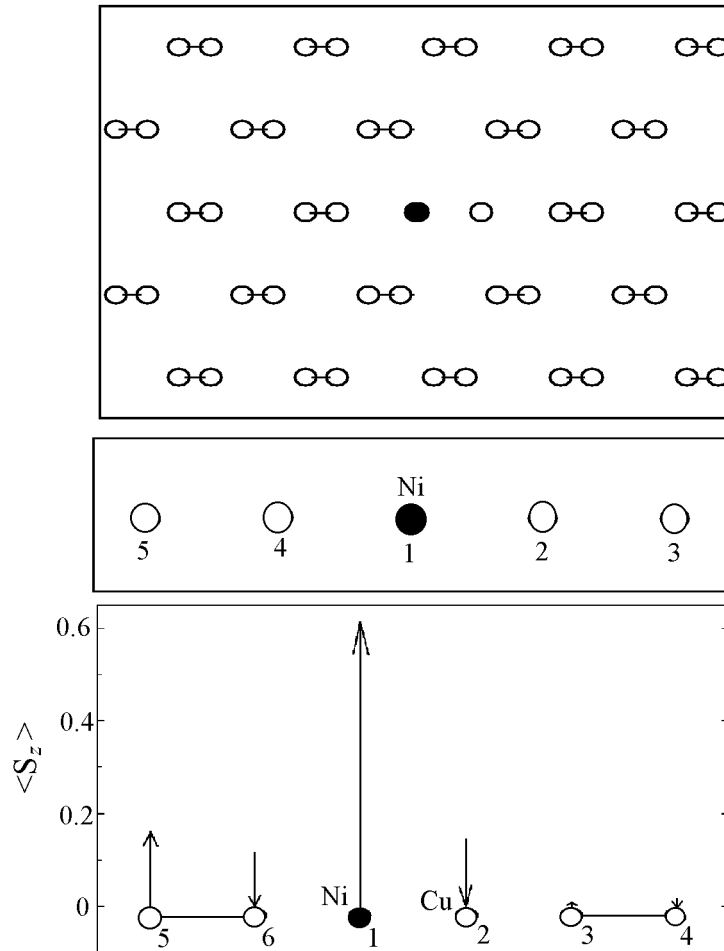


Рисунок 30: (а)–димеризованная спин-пайерлсовская матрица с точечным дефектом на мете примесного атома (выделен черым цветом); (b)–модельный пятиспиновый кластер; (c)–модельный шестиспиновый кластер, стрелками показаны средние значения проекции спина в основном состоянии.

- (1) для кластеров вида $\dots - (Cu = Cu) - Cu - Ni - Cu - (Cu = Cu) - \dots$
 $S_{tot} = 0$;
- (2) для кластеров вида $\dots - (Cu = Cu) - Ni - (Cu = Cu) - \dots$
 $S_{tot} = 1$;
- (3) для кластеров вида $\dots - (Cu = Cu) - Ni - Cu - (Cu = Cu) - \dots$
 $S_{tot} = \frac{1}{2}$.

Здесь димеры ионов меди обозначены как $(Cu = Cu)$. Каждый из кластеров (1)-(3) порождает семейство кластеров с тем же полным спином. Кластеры одного семейства получают прибавлением к основе произвольного количества димеров.

Кластеры семейства (1) имеют в основном состоянии полный спин 0 и следовательно немагнитны. В кластерах семейства (2) примесной атом не

является точечным дефектом – на нем происходит сбой фазы димеризации на π , и следовательно должна возникать доменная граница. Наконец, в кластерах семейства (3), состоящих из четного числа ионов, спин в основном состоянии равен $\frac{1}{2}$ и атом примеси является точечным кристаллографическим дефектом. Таким образом, кластеры семейства (3) представляются наиболее реалистичными. Так как, очевидно, кластер должен быть в какой-то мере симметричен относительно примеси, то минимальной длиной кластера является $n = 6$.

Димеризованная спин-пайерлсовская матрица и два модельных кластера: пятиспиновый (из семейства (2)) и шестиспиновый (из семейства (3)) изображены на рисунке 30. Расчет спектра магнитного резонанса в таких кластерах был проведен М.В.Ереминым и Р.Ереминой [28]. Рассматривалась задача с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \vec{D}_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] + \sum_i g \mu_B \vec{H} \vec{S}_i. \quad (34)$$

Учитывался симметричный обмен между ближайшими и следующими за ближайшими соседями. Взаимодействие Дзялошинского-Мория учитывалось только между ближайшими соседями. Вектора \vec{D}_{ij} в различных парах считались параллельными друг другу и перпендикулярными оси c кристалла. Матрица \vec{D}_{ij} очевидно антисимметрична, то есть $\vec{D}_{ij} = -\vec{D}_{ji}$. Матрицы $\mathbf{J} = (J_{ij})$ кластеров приведены ниже (нумерация ионов согласно рисунку 30, все значения приводятся в мЭВ):

$$n = 5 : \mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 5 & 2 & 5 & 2 \\ 5 & 0 & 10.6 & 3.6 & 0 \\ 2 & 10.6 & 0 & 0 & \\ 5 & 3.6 & 0 & 0 & 10.6 \\ 2 & 0 & 0 & 10.6 & 0 \end{pmatrix}$$

$$n = 6 : \mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 5 & 2 & 0 & 2 & 5 \\ 5 & 0 & 9.8 & 3.6 & 0 & 3.6 \\ 2 & 9.8 & 0 & 10.6 & 0 & 0 \\ 0 & 3.6 & 10.6 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10.6 \\ 5 & 3.6 & 0 & 0 & 10.6 & 0 \end{pmatrix}$$

В шестиспиновом кластере учитывалось альтернирование обменного интеграла, в пятиспиновом обменное взаимодействие между ионами меди считалось неизменным. Гейзенберговский симметричный обмен считался доминирующим.

В случае пятиспинового кластера, в приближении только гейзенберговского обмена основным состоянием является триплет с $S = 1$. Его энергия

$$E_1 = \frac{J_{24}}{8} - J_{23} - \frac{J_{12}}{4} - \frac{J_{13}}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{J_{12}}{2} + \frac{J_{13}}{2} - J_{23} - J_{24}\right)^2 + 4(J_{12} - J_{13})^2}, \quad (35)$$

энергия ближайшего уровня

$$E_2 = -\frac{1}{2}(J_{12} + J_{13} + J_{23}) - \frac{J_{24}}{4}. \quad (36)$$

Подстановка численных значений дает $E_1 \approx -16.1$ мэВ, $E_2 \approx -9.4$ мэВ. Антисимметричный обмен расщепляет триплет на синглет, соответствующий $S_z = 0$, с энергией E_1 и низлежащий дублет, соответствующий $S_z = \pm 1$. Величина расщепления:

$$\Delta = C \frac{(\vec{D}_{12} + \vec{D}_{23} - \vec{D}_{14} - \vec{D}_{45})^2}{16(E_2 - E_1)}, \quad (37)$$

здесь C —коэффициент порядка единицы (точное значение 0.94). Переходы с изменением проекции спина на 1 имеют таким образом щель равную Δ .

В случае шестиспинового кластера ионы 5, 6 и 3, 4 (нумерация по рисунку 30) предполагались димеризованными. В качестве нулевого приближения рассматривался гамильтониан

$$\mathcal{H}_0 = J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2 + J_{34}\vec{S}_3\vec{S}_4 + J_{56}\vec{S}_5\vec{S}_6. \quad (38)$$

Удобно характеризовать состояния гамильтониана (38) следующим набором квантовых чисел $|S_{12}, S_{34}, S_{56}, M\rangle$. Здесь S_{ij} —полный спин соответствующей пары ионов, M —значение проекции полного спина кластера. Основным состоянием является дублет $|\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}\rangle$. Учет взаимодействия между парами, антисимметричного обменного взаимодействия и, наконец, магнитного поля дает оценки для g -фактора:

$$\vec{H} \parallel \vec{D} : \quad g_{\parallel} \approx \frac{4g_{Ni} - g_{Cu}}{3} \quad (39)$$

$$\vec{H} \perp \vec{D} : \quad g_{\perp} \approx g_{\parallel} - \frac{4g_{Ni} + 5g_{Cu}}{9} \cdot \frac{(4\vec{D}_{16} + 3\vec{D}_{65})^2}{54E_{21}^2}. \quad (40)$$

Здесь E_{21} —расстояние между двумя нижайшими уровнями кластера

$$E_{21} \approx J_{56} - \frac{2}{3}J_{61} + \frac{1}{6}J_{62} - \frac{5}{9}J_{15} \approx 6 \text{ мэВ} \quad (41)$$

Видно, что $g_{\perp} < g_{\parallel}$. Таким образом, при наличии антисимметричного обмена линия ЭПР в кластере может иметь значение эффективного g -фактора меньше 2. Для объяснения наблюдаемого отличия g -фактора на 15%, необходимо предположить наличие антисимметричного обмена с характерной величиной $|\vec{D}| \approx 3$ мэВ. Подстановка этого значения в выражение для расщепления нижнего уровня в пятиспиновом кластере (37) дает величину щели $\Delta \approx 1$ мэВ. Это соответствует частоте около 200 ГГц. Таким образом, пятиспиновые кластеры и, предположительно, все кластеры семейства (2) не дают вклада в наблюдаемую картину магнитного резонанса.

В модели шестиспинового кластера были вычислены средние значения проекций спина ионов в основном состоянии. Результаты представлены в таблице 6 и, для случая $D = 0$, изображены на рисунке 30. Видно, что модуль среднего значения проекции спина уменьшается по мере удаления от примеси.

Таблица 6: Среднее значение проекции спина ионов для шестиспинового кластера.

$ \vec{D}_{ij} $	S_5	S_6	S_1	S_2	S_3	S_4
0	0.16	-0.118	0.614	-0.145	0.007	-0.0017
≈ 3 мэВ	0.117	-0.125	0.591	-0.152	0.013	-0.02

Изменение g -фактора при понижении температуры может быть объяснено следующим образом. При высокой температуре ($T \sim T_{SP}$) спин-пайерлсовский магнетик не димеризован и магнитные свойства определяются в основном ионами меди. Кластерная мода колебаний тоже присутствует, но из-за большого количества возбуждений с $g=2$ происходит обменное сужение и наблюдается одна линия с g -фактором близким к g -чистого вещества. По мере понижения температуры, происходит димеризация, магнитные возбуждения спин-пайерлсовской матрицы вымораживаются, механизм обменного сужения постепенно выключается и линия ЭПР смещается к значениям g -фактора, соответствующим кластерной моде.

Необходимо отметить, что в предложенной модели существует направление (вектор \vec{D}), вдоль которого g -фактор должен оставаться "большим". Согласно (40) $g_{\parallel} \approx \frac{4g_{Ni} - g_{Cu}}{3} \approx 2.3$. В действительности же уменьшение g -фактора при понижении температуры наблюдается во всех главных ориентациях кристалла. Возможно это связано с тем, что направление вектора \vec{D} не совпадает ни с одной из главных осей, либо с неколлинеарностью векторов \vec{D}_{ij} в различных парах. Данная задача требует дополнительного теоретического исследования, в частности представляется необходимым проведение анализа для кластеров большей длины $n = 8, 10, \dots$

5 Заключение.

Основными результатами работы являются:

- В широком интервале частот и температур был исследован спектр магнитного резонанса в допированном никелем спин-пайерлсовском магнетике $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$. Содержание примеси составляло $x \leq 0.032$.
- Во всех исследованных образцах обнаружен переход в спин-пайерлсовское состояние. Определенные по данным ЭПР температуры перехода находятся в хорошем соответствии с результатами других авторов.

- В образце с содержанием никеля $x = 0.032$ обнаружено изменение спектра магнитного резонанса, характерное для антиферромагнитного упорядочения. При низкой температуре спектр хорошо аппроксимируется теоретическими зависимостями для двухподрешеточного антиферромагнетика с орторомбической анизотропией. Определены параметры спектра АФМР. Используя результаты нейтронографических исследований [13], удалось оценить величину обменного поля и полей анизотропии. Значение температуры Нееля определенное по данным ЭПР находится в хорошем соответствии с результатами других авторов.
- В образце с содержанием примеси $x = 0.017$ температура Нееля отмечена только максимумом ширины линии магнитного резонанса. Спектр остается линейным и бесщелевым вплоть до самых низких температур. Возможно, это связано с тем, что намагниченность подрешетки сильно подавлена наличием спин-пайерлсовской димеризации.
- В образцах с содержанием примеси $x \leq 0.017$ при $T < T_{SP}$ обнаружена аномальная зависимость g -фактора от температуры. При понижении температуры g -фактор монотонно уменьшался на 10-15%. Это поведение связывается с формированием вокруг примесных ионов никеля кластеров, в которых присутствует ненулевое антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского-Мория. Величина антисимметричного обмена согласно теоретическим оценкам около 3 мЭВ.

6 Благодарности.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить А.И.Смирнова за повседневное руководство, Л.А.Прозорову за внимание и интерес к работе, Л.Свистова и С.Сосина за множество полезных советов. Работа не могла бы быть выполнена без кристаллов чистого и допированного $CuGeO_3$, любезно предоставленных Д.Мак Полом (Университет Варвика, Великобритания), и кристаллов с малым содержанием примеси, выращенных А.Г.Веткиным в МГУ. Нельзя не отметить большой вклад О.Петренко (Университет Варвика), активно участвовавшего в обсуждении результатов и проведшего измерения статической намагниченности. Теоретический анализ магнитного резонанса в обменно-связанных кластерах провели М.В.Еремин и Р.Еремина (Физико-Технический Институт им. Е.К.Завойского, Казань), без их помощи многое осталось бы непонятым.

Литература

- [1] N.D.Mermin, H.Wagner, Phys.Rev.Lett. 17(1966)1133
- [2] L.N.Bulaevskii, Zh.Eksp.Teor.Fiz. 43 , 968 (1962)
- [3] R.Chitra, Swapan Pati, H.R.Krishnamurty, Diptiman Sen, S.Ramasesha Phys.Rev.B 52(1995) 6581-6587

- [4] Michael J.Hennessy, Carl D.McElwee and Peter M.Richards Phys.Rev.B 7(1973) 930-947
- [5] E.Pytte, Phys.Rev.B 10 (1974) 4637-4642
- [6] Л.Н.Булаевский ЖЭТФ, 44(1008)1963
- [7] Jill C.Bonner and Michael E.Fisher Phys.Rev 135(1964) A640
- [8] Л.Н.Булаевский Физика Твёрдого Тела 11(1969) 1132
- [9] J.W.Bray, H.R.Hart, Jr., L.V.Interrante, I.S.Jacobs, J.S.Kasper, G.D.Watkins, S.H.Wee and J.C.Bonner Phys.Rev.Lett. 35(1975) 744-747
- [10] Masashi Hase, Ichiro Terasaki and Kunimitsu Uchinokura Phys.Rev.Lett. 70(1993) 3651-3654
- [11] L.P.Regnault, M.Ain and B.Hennion, G.Dhalenne and A.Revkolevski Phys.Rev.B 53(1996) 5579-5597
- [12] S.Coad, J-L.Lussier, D.F.McMorrow and D.McK. Paul J.Phys.:Condens.Matter 8(1996) 6251-6566
- [13] S.Coad, O.Petrenko, D.McK.Paul, B.Fak, J-G.Lussier, D.F.McMorrow PhysicaB 239(1997) 350-357
- [14] P.E.Anderson, J.Z.Lui and R.N.Shelton Phys.Rev.B 56(1997) 11014-11021
- [15] S.Katano, O.Fujita and J.Akimitsu, M.Nishi, K.Kakurau and Y.Fujii Phys.Rev B 57(1998) 10280-10282
- [16] M.Weiden, W.Richter, C.Geibel, F.Steglich, P.Lemmens, B.Eisenger, M.Brinkmann, G.Guntherodr PhysicaB 225(1996) 177-190
- [17] J.-P.Renard, K.Le Dang, P.Veillet, G.Dhalenne, A.Revcolevski and L.-P.Regnault Europhys.Lett. 30(8),p.475-480 (1995)
- [18] M.Braden, G.Wilkendorf, J.Lorenzana and M.Ain, G.J.McIntyre, M Behruzi and G.Heger, G.Dhalenne and A.Revcolevski Phys.Rev.B 54(1996) 1105-1116
- [19] M.Nishi, O.Fujita, J.Akimitsu, K.Kakurai, Y.Fujii PhysicaB 213&214(1995) 275-277
- [20] J.Riera and A.Dobry, Phys.Rev.B 51(1995) 16098
- [21] K.Hirota, D.E.Cox, J.E.Lorenzo, G.Shirane and J.M.Tranquada, M.Hase and K.Uchinokura, H.Kojima, Y.Shibuya and I.Tanaka Phys.Rev.Lett 73(1994) 736-739
- [22] Susumu Katano, Osamu Fujita and Jun Akimutsu, Masakazu Nishi Phys.Rev.B 52(1995) 15364-15367
- [23] S.Sahling, G.Remenyi, J.C.Lasjaunias, N.Hegman, G.Dhalenne, A.Revcolevchi PhysicaB 219&220(1996) 110-111

- [24] Makoto Honda, Tadashi Shibata, Koichi Kindo, Shunji Sugai, Tetsunoya Takeychi and Hidenobu Hori J.Phys.Soc.Jap **65(1996)** 691-694
- [25] А.И.Смирнов, В.Н.Глазков, А.Н.Васильев, Л.И.Леонюк, С.Кoad, Д.Мак Пол, Г.Дален, А.Ревколевчи Письма в ЖЭТФ **64(1996)** 277-282
- [26] А.И.Смирнов, В.Н.Глазков, Л.И.Леонюк, А.Г.Веткин, Р.М.Еремина ЖЭТФ, в печати
- [27] Naoki Koide, Yoshitaka Sasago, Takatsugu Masuda and Kunimutsu Uchinokura Proceedings of the LT-21, Czech J.Phys **46(1996)** 1981-1982
- [28] V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, A.G.Vetkin, O.A.Petrenko and D.МсК Paul, R.M.Eremina submitted to J.Phys.:Cond.Matter
- [29] H.Nojiri, T.Hamamoto, Z.J.Wang, S.Mitsudo, M.Motokawa, S.Kimura, H.Ohta, A.Ogiwara, O.Fujita and J.Akimitsu J.Phys.:Cond.Matter **9(1997)** 1331-1338
- [30] Hidetoshi Fukuyama, Tetsuhiro Tanimoto and Masako Saito J.Phys.Soc.Jap **65(1996)** 1182-1185
- [31] D.Khomskii, W.Geertsma and M.Mostovoy Proceedings of the 21-st International Conference on low Temperature Physics
- [32] Ч.Пул Техника ЭПР спектроскопии.
- [33] T.Nagamiya, K.Yosida and R.Kubo Advances in Physics **13(1955)**
- [34] М.И.Белинский, Б.С.Цукерблат, А.В.Аблов Физика Твердого Тела **16(1974)** 989-999
- [35] Ю.В.Яблоков, Б.Я.Куявская, А.В.Аблов, Л.В.Мосина, М.Д.Мазус ДАН **256(1981)** 1182-1186
- [36] Ю.В.Яблоков, В.К.Воронкова, Л.В.Мосина Парамагнитный резонанс обменных кластеров. Москва, Наука, 1988
- [37] М.В.Еремин private communications