

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СПИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ И ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОМ МАГНЕТИКЕ С ПРИМЕСЯМИ

В. Н. Глазков^{*а}, *Р. М. Еремина*^б, *А. И. Смирнов*^а, *Г. Даленн*^{**с}, *А. Ревколевчи*^{***с}

^а *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
117334, Москва, Россия*

^б *Физико-технический институт им. Е. К. Завойского Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

^с *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud
91405, Orsay Cedex, France*

Поступила в редакцию 11 марта 2001 г.

Изучен спектр магнитного резонанса спиновых кластеров, образующихся в спин-пайерлсовском магнетике в окрестности примесных ионов. Наблюдаемые температурные зависимости эффективного g -фактора и ширины линии ЭПР в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ описываются в модели обменного сужения двухкомпонентного спектра, одна из компонент которого соответствует спиновым кластерам и обладает аномальным значением g -фактора, а другая связана с триплетными возбуждениями. Получена оценка размера области разрушенной димеризации вокруг примесного иона (в нее входит около 30 ионов меди). Зависимость эффективного g -фактора и ширины линии ЭПР от концентрации примеси при низких температурах свидетельствует о взаимодействии кластеров.

PACS: 75.30.Nx, 75.10.Jm, 76.50.+g

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы квазиодномерного магнетика CuGeO_3 проявляют магнитные и кристаллографические свойства, характерные для спин-пайерлсовского магнетика [1–3]. В основе магнитной структуры этого вещества лежат одномерные цепочки ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), вытянутые вдоль оси c орторомбической кристаллической структуры [4]. Величина обменного интеграла вдоль цепочек составляет 10.4 мэВ [3].

Ниже температуры спин-пайерлсовского перехода $T_{SP} = 14.5$ К происходит димеризация цепочек, т. е. попарное сближение магнитных ионов. Димеризация сопровождается альтернированием обменного интеграла, который начинает поочередно принимать два значения $J_{1,2} = J(1 \pm \delta)$. При этом образуется энергетическая щель $E \sim \delta J$ между основным

синглетным состоянием и триплетными возбуждениями. Из-за наличия щели в энергетическом спектре магнитная восприимчивость уменьшается и при низких температурах чистый кристалл без дефектов становится практически немагнитным. Возникающая при димеризации перестройка решетки коррелирована в трех измерениях, и димеры располагаются на упорядоченной подрешетке.

Межцепочечные обменные взаимодействия в CuGeO_3 имеют заметную величину (обменный интеграл в двух перпендикулярных цепочке направлениях всего в 10 и 100 раз меньше, чем обменный интеграл вдоль цепочек [2, 3]). Поэтому в отсутствие спин-пайерлсовского перехода должно было бы наблюдаться антиферромагнитное упорядочение. Однако спин-пайерлсовское основное состояние оказывается более выгодным и сохраняется вплоть до самых низких температур.

Германат меди CuGeO_3 — единственное спин-пайерлсовское соединение, в котором реа-

*E-mail: glazkov@kapitza.ras.ru

**Guy Dhalenne

***Alexandre Revcolevschi

лизовано систематическое замещение магнитных ионов. Введение примесей приводит к локальному нарушению димеризации в окрестности дефекта. В результате температура спин-пайерлсовского перехода понижается, а при достаточно низкой температуре устанавливается дальний антиферромагнитный порядок [5–9].

Наведение антиферромагнитного порядка и подавление димеризационного порядка объясняется в работах [10, 11]. Вокруг иона примеси формируется кластер антиферромагнитно скоррелированных спинов. В цепочке спинов $S = 1/2$ с альтернированным обменным взаимодействием антиферромагнитные корреляции затухают [12], образуя крылья кластера. По мере удаления от дефекта среднее значение проекции спина на ось z экспоненциально уменьшается. Перекрытие крыльев кластеров приводит к распространению области антиферромагнитных корреляций и к установлению дальнего магнитного порядка.

Кристаллы, допированные атомами Ni, замещающими атомы меди, отличаются от образцов с примесями других элементов по двум причинам.

Во-первых, в антиферромагнитно упорядоченной фазе легкая ось анизотропии направлена вдоль оси a , в то время как для других примесей замещения легкой осью является ось c [5, 8]. Во-вторых, в димеризованной фазе наблюдается аномальная температурная зависимость g -фактора. При уменьшении температуры ниже температуры перехода T_{SP} величина эффективного g -фактора начинает уменьшаться, достигая при низких температурах величины 1.4 при $H \parallel c$ [8]. Аномальное значение g -фактора связывается с существованием антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория в окрестности дефекта. В многоспиновой системе, состоящей более чем из 2 спинов, существование наряду с симметричным обменным взаимодействием взаимодействия Дзялошинского–Мория приводит к сильной анизотропии эффективного g -фактора и к уменьшению его значения [13]. Расчеты на основе модели, включающей 6 спинов, показывают, что существование антисимметричного обменного взаимодействия с величиной обменного интеграла, составляющей около 30% от величины внутривещечного обменного взаимодействия, достаточно для описания наблюдаемого отклонения [8].

Данная работа продолжает начатые ранее исследования [8]. Ее целью является изучение высококачественных образцов допированного никелем CuGeO_3 , в том числе и образцов с малым ($x < 1\%$) содержанием примеси. Исследование образцов с малой концен-

трацией примеси, когда среднее расстояние между примесными ионами превышает характерный размер кластера, позволяет наблюдать магнитный резонанс изолированных кластеров. Заметное отличие g -фактора кластеров от g -фактора возбуждений спин-пайерлсовской матрицы позволяет различить их сигналы ЭПР. Это, в свою очередь, открывает возможность исследования взаимодействия кластеров с окружением и друг с другом. В результате анализа экспериментальных данных нам удалось определить некоторые характерные размеры кластера, образующегося вокруг примесного иона: размер области разрушенной димеризации и размер окрестности примеси, в которой существует антисимметричное обменное взаимодействие.

2. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Для проведения исследований были выращены высококачественные образцы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с содержанием примеси $x = 0.2\%$ и 0.8% . Для исследования зависимостей g -факторов от концентрации использовались также образцы с большим содержанием примеси: $x = 1.9\%$ и 3.0% .

Для контроля качества образцов применялся монокристалл чистого вещества, выращенный по той же методике. При температуре 4 К магнитная восприимчивость этого образца, определенная по интегральной интенсивности сигнала ЭПР, составляла 4% от восприимчивости выше температуры перехода. Это соответствует остаточной концентрации магнитных дефектов на один ион меди $x_0 \sim 0.05\%$.

Исследования проводились на ЭПР-спектрометре с резонатором проходного типа на частоте 36 ГГц при температурах 1.8–20 К. Линия магнитного резонанса записывалась как зависимость интенсивности СВЧ-сигнала, прошедшего через резонатор, от приложенного магнитного поля. Изменение прошедшего сигнала при этом пропорционально мнимой части магнитной восприимчивости.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При уменьшении температуры ниже температуры спин-пайерлсовского перехода (равной 13.5 К для $x = 0.2\%$ и 12.0 К для $x = 0.8\%$) поле резонансного поглощения начинает увеличиваться. Температура спин-пайерлсовского перехода определялась по началу уменьшения интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Увеличение поля резонансного поглощения соответствует уменьшению g -фактора.

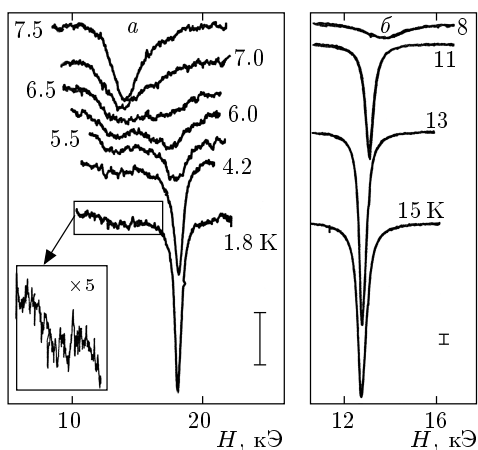


Рис. 1. Температурная эволюция линии ЭПР: $x = 0.2\%$, $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36$ ГГц. Вертикальные отрезки на рисунках *a* и *б* соответствуют одинаковой величине сигнала

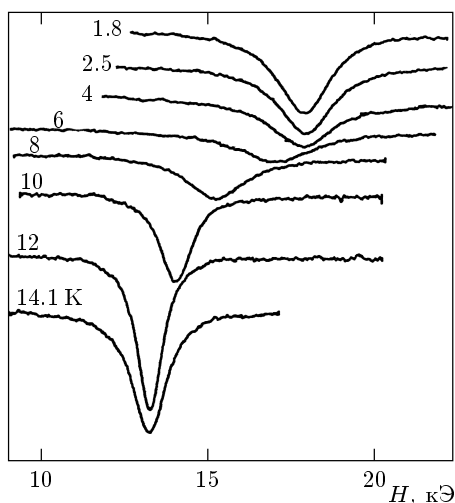


Рис. 2. Температурная эволюция линии ЭПР: $x = 0.8\%$, $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36$ ГГц

Изменение линии ЭПР с температурой показано на рис. 1, 2.

Температурные зависимости g -фактора представлены на рис. 3, 4. При низких температурах ($T < 4$ К) величина g -фактора перестает изменяться, достигая значений (для $x = 0.2\%$) $g_a = 1.75$, $g_b = 1.87$ и $g_c = 1.43$.

Для образца с содержанием примеси $x = 0.2\%$ наблюдается расщепление линии магнитного резонанса на две компоненты при температуре $T' \approx 7$ К (рис. 1). Одна из этих компонент продолжает при понижении температуры смещаться в область боль-

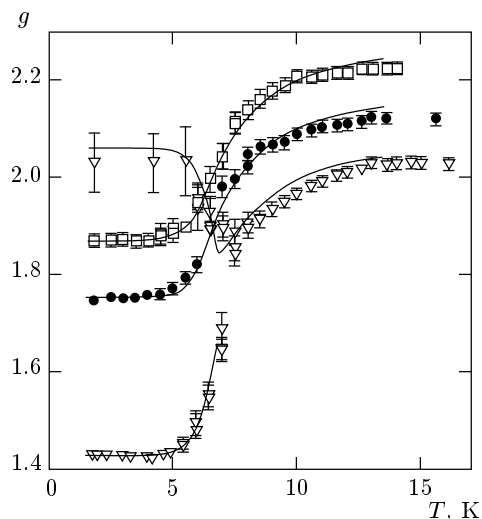


Рис. 3. Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца с содержанием примеси $x = 0.2\%$: \bullet — $\mathbf{H} \parallel a$, \square — $\mathbf{H} \parallel b$, ∇ — $\mathbf{H} \parallel c$; сплошные линии — теоретический расчет

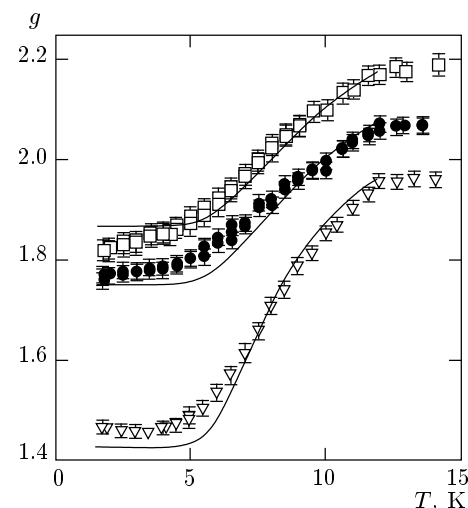


Рис. 4. Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца с содержанием примеси $x = 0.8\%$: \bullet — $\mathbf{H} \parallel a$, \square — $\mathbf{H} \parallel b$, ∇ — $\mathbf{H} \parallel c$; сплошные линии — теоретический расчет

ших полей и ее интенсивность увеличивается. Вторая компонента остается в поле, близком к полю ЭПР выше T_{SP} , но ее интенсивность уменьшается, и она практически исчезает при дальнейшем понижении температуры. При этом ширина линии магнитного резонанса имеет максимум при температуре, близкой к температуре расщепления T' (рис. 5). Аналогичное расщепление наблюдалось и при дру-

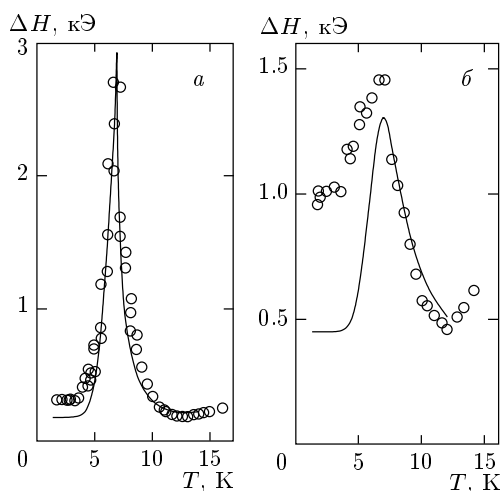


Рис. 5. Зависимости полуширины линии ЭПР от температуры для $x = 0.2\%$ (а) и $x = 0.8\%$ (б): $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36$ ГГц; сплошные линии — теоретический расчет

гих ориентациях образца с $x = 0.2\%$ относительно поля, однако проследить его до самых низких температур удалось только при $\mathbf{H} \parallel c$ (это связано с наибольшим различием g -факторов двух спектральных компонент при этой ориентации, что позволяет выделить слабую линию поглощения на крыле сильной).

Для образца с концентрацией примеси $x = 0.8\%$ линия магнитного резонанса состояла из одной компоненты при всех температурах, но наблюдался максимум ширины линии магнитного резонанса вблизи T' (рис. 5).

В парамагнитной фазе величина g -фактора также отличается от значения, характерного для чистого вещества. Зависимость g -фактора от концентрации примеси при $T > T_{SP}$ показана на рис. 6. При повышении концентрации примеси значение g -фактора уменьшается при всех ориентациях магнитного поля.

Для образцов с концентрацией примеси $x = 1.9\%$ и 3.0% наблюдалось установление дальнего антиферромагнитного порядка, проявлявшееся в переходе от линейного бесщелевого спектра ЭПР к спектру, характерному для антиферромагнетика с орторомбической симметрией. Значения температур Нееля: $T_N \approx 2.5$ К для $x = 1.9\%$, $T_N \approx 3.5$ К для $x = 3.0\%$.

Сравнение линий ЭПР при минимальной температуре (рис. 7) показывает, что поле резонансного поглощения и ширина линии магнитного резонанса различаются для образцов с разной концентрацией

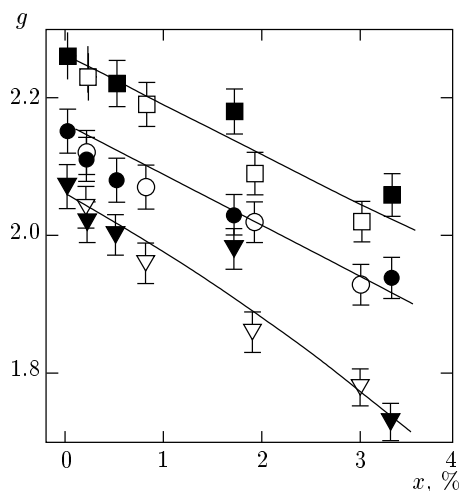


Рис. 6. Зависимость величины эффективного g -фактора от концентрации примеси при $T = 15$ К: $\circ - \mathbf{H} \parallel a$, $\square - \mathbf{H} \parallel b$, $\nabla - \mathbf{H} \parallel c$; сплошные линии — теоретический расчет, темные значки — данные [8]

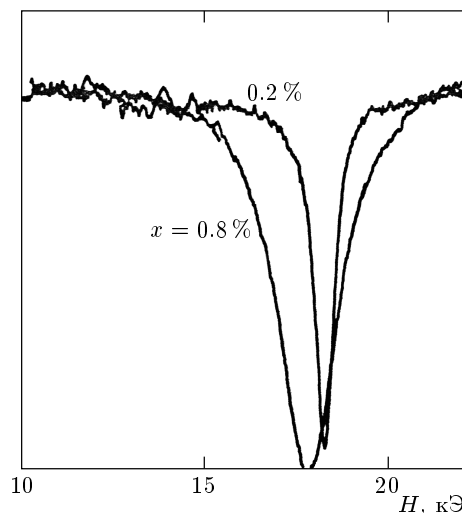


Рис. 7. Сравнение линий ЭПР для $x = 0.2\%$ и 0.8% при температуре $T = 1.8$ К, $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36$ ГГц

примеси. Зависимости ширины линии и g -фактора от концентрации примеси представлены на рис. 8. Для образцов, демонстрирующих антиферромагнитное упорядочение, данные взяты при $T = T_N$. При малых x ширина линии ЭПР линейно зависит от концентрации. Зависимость ширины линии магнитного резонанса и g -фактора от ориентации магнитного поля при $T = 1.8$ К для образца с концентрацией примеси $x = 0.8\%$ представлена на рис. 9.

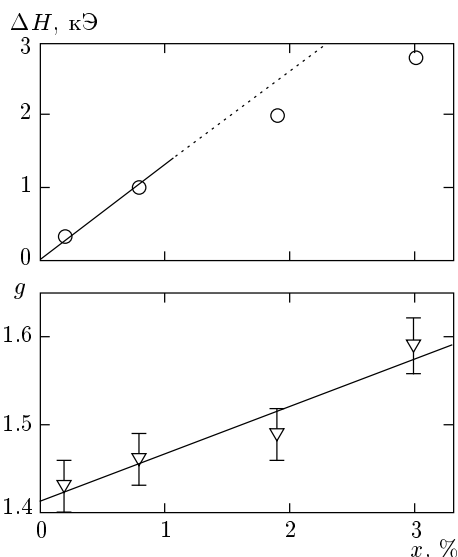


Рис. 8. Зависимость полуширины линии ЭПР и g -фактора от концентрации примеси при $\mathbf{H} \parallel c$: $T = T_N = 2.5$ К для $x = 1.9\%$, $T = T_N = 3.5$ К для $x = 3.0\%$, а для $x = 0.2\%$ и 0.9% имеем $T = 1.8$ К

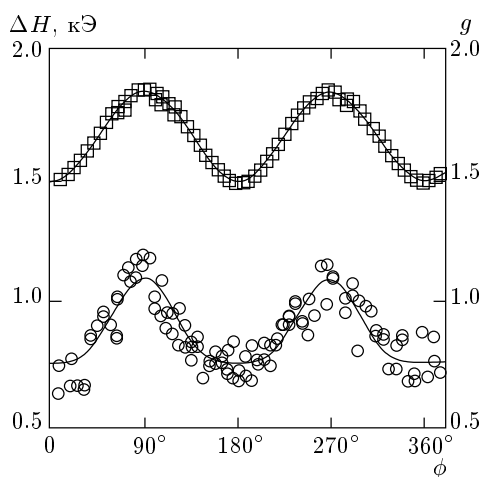


Рис. 9. Угловая зависимость ширины линии магнитного резонанса (○) и эффективного g -фактора (□) для поля, приложенного в плоскости bc . Сплошные линии — формула (25), $x = 0.8\%$, $T = 1.8$ К, $f = 36$ ГГц, $\phi = 0$ соответствует $\mathbf{H} \parallel c$

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступать к количественному анализу экспериментальных данных, дадим их качественное описание.

Согласно представлениям, развитым в работах [10, 11], вокруг иона примеси в спин-пайерлсов-

ской матрице образуется кластер обменно-скоррелированных спинов. Из-за существования в этом кластере антисимметричного обменного взаимодействия ЭПР кластеров характеризуется аномально малым значением g -фактора, g_{cl} [8]. Кластеры окружены димеризованной спин-пайерлсовской матрицей. Триплетные возбуждения димеризованной матрицы характеризуются значением g -фактора ионов меди g_{Cu} , близким к 2. Обменное взаимодействие кластеров с возбуждениями приводит к тому, что наблюдается линия ЭПР с промежуточным значением g -фактора (так называемое обменное сужение). При температурах, близких к температуре спин-пайерлсовского перехода, когда концентрация триплетных возбуждений велика, наблюдается линия ЭПР с g -фактором, близким к значениям, характерным для ионов меди. По мере понижения температуры концентрация триплетных возбуждений уменьшается из-за наличия энергетической щели. При этом линия ЭПР смещается к значениям g -фактора, характерным для изолированного кластера. При дальнейшем понижении температуры эффективность взаимодействия кластеров с возбуждениями уменьшается и линия ЭПР расщепляется на две компоненты. Аналогичное явление наблюдалось для магнитного резонанса температурно-активируемых спинов в радикалах [14]. Наконец, при низких температурах, когда триплетные возбуждения практически отсутствуют, линия ЭПР состоит из двух компонент: сильной, характеризуемой g -фактором кластеров, и слабой, представляющей остаточные триплетные возбуждения и магнитные дефекты. Это описание соответствует наблюдаемой эволюции линии магнитного резонанса для образца, содержащего 0.2% примеси.

Аналогично можно объяснить зависимость g -фактора от концентрации примеси при температуре выше температуры перехода. В этом случае рассмотрим ближайшую окрестность примесного иона, в которой имеется антисимметричное обменное взаимодействие, как кластер, характеризующийся аномальным значением g -фактора, g_{cl} . ЭПР цепочек медных ионов характеризуется g -фактором g_{Cu} . Из-за обменного взаимодействия кластера с окружающей его медной матрицей будет наблюдаться линия ЭПР с промежуточным значением g -фактора. Чем больше количество кластеров, тем сильнее линия магнитного резонанса смещается от g_{Cu} к g_{cl} . Таким образом, с повышением концентрации примеси величина эффективного g -фактора должна уменьшаться.

В этих рассуждениях мы предполагали, что g -фактор одинаков для всех кластеров. Для справедливости этого предположения необходимо пренебречь взаимодействием кластеров друг с другом. В этом случае параметры линии ЭПР определялись бы только взаимодействием кластеров с триплетными возбуждениями. То, что резонансное поглощение для образцов с $x = 0.2\%$ и $x = 0.8\%$ происходит в различных полях (рис. 7), показывает, что даже при этих концентрациях примеси следует учитывать взаимодействие кластеров друг с другом. Взаимодействие кластеров возникает в результате перекрытия их крыльев [11], что позволяет получить грубую оценку размера кластера (считая, что при $x = 0.2\%$ кластеры еще не взаимодействуют, а при $x = 0.8\%$ взаимодействие приводит к уширению и смещению линии):

$$L \sim 1/0.008 \sim 100. \quad (1)$$

Эта оценка завышена, так как большинство кластеров находится друг от друга на расстоянии, меньшем чем среднее. Так как антиферромагнитные корреляции на крыле кластера разрушаются тепловыми флуктуациями, то с повышением температуры влияние взаимодействия кластеров на линию ЭПР должно уменьшаться.

Будем считать, что изолированному кластеру соответствуют значения g -факторов, наблюдаемые для образца с $x = 0.2\%$ при минимальной температуре ($g_{cl}^{(a)} = 1.75$, $g_{cl}^{(b)} = 1.87$ и $g_{cl}^{(c)} = 1.43$). Значения g -фактора для возбуждений соответствуют g -фактору ионов меди в неискаженном кристаллическом окружении, т. е. в чистом CuGeO_3 ($g_{\text{Cu}}^{(a)} = 2.15$, $g_{\text{Cu}}^{(b)} = 2.26$ и $g_{\text{Cu}}^{(c)} = 2.06$ и практически не зависят от температуры [15]).

В нашем анализе будем придерживаться следующей упрощенной модели. В ближайшей окрестности примесного иона размером L_{dim} димеризация разрушена и триплетные возбуждения спин-пайерлсовской матрицы не проникают в эту область. Антиферромагнитные корреляции затухают по мере удаления от дефекта. Это затухание характеризуется магнитной корреляционной длиной димеризованных цепочек $\xi \sim v/\Delta$ (v — скорость спиновых возбуждений, Δ — энергетическая щель) [12]. Кроме того, в некоторой окрестности примесного иона из-за локального понижения симметрии существует антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского–Мория. Размер этой области $L_{DM} < L_{dim}$. Размеры L_{dim} и L_{DM} будем измерять в межатомных расстояниях вдоль цепочек.

Анализ зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры в аналогичной модели был проведен в работах [16, 17]. Преимущество метода ЭПР заключается в том, что заметное различие g -факторов кластеров и возбуждений позволяет нам непосредственно разделить их вклады.

4.1. Рассмотрение взаимодействия кластеров с возбуждениями в приближении молекулярного поля

Рассмотрим случай $T < T_{SP}$, когда существует димеризация цепочек спинов. В окрестности примесного иона образуется кластер обменно-связанных спинов с полным спином $S = 1/2$. На большом удалении от дефекта спин-пайерлсовская матрица остается невозмущенной и ее магнитные свойства описываются триплетными возбуждениями, отделенными от основного состояния щелью.

Распространение антиферромагнитных корреляций от кластера в глубь димеризованной матрицы приводит к появлению взаимодействия между кластером и возбуждениями. Так как это взаимодействие возникает из-за обменного взаимодействия спинов, то средняя энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$E_{int} = \sum_{i=1, \dots, n} J_{eff} (\langle \mathbf{S}_{cl} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{Cu}(i) \rangle). \quad (2)$$

Здесь J_{eff} — эффективный обменный интеграл, $\langle \mathbf{S}_{cl} \rangle$ — средний полный спин кластера, $\langle \mathbf{S}_{Cu} \rangle$ — среднее значение спина на ионе меди, вне кластера, возникающее из-за триплетных возбуждений. Суммирование проводится по n эффективным соседям кластера (так как основную роль играет взаимодействие вдоль спиновых цепочек, положим $n = 2$).

Следуя теории молекулярного поля, для средних намагниченностей одного кластера и одного иона меди в димеризованной матрице получим систему самосогласованных уравнений

$$\begin{aligned} \langle \mu_{cl} \rangle &= \chi_{cl}^{(0)} \left(H + n \frac{J_{eff}}{g_{cl} g_{Cu} \mu_B^2} \langle \mu_{Cu} \rangle \right), \\ \langle \mu_{Cu} \rangle &= \chi_{Cu}^{(0)} \left(H + \frac{J_{eff}}{g_{cl} g_{Cu} \mu_B^2} \langle \mu_{cl} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\chi_{cl, Cu}^{(0)}$ — восприимчивости в расчете на один кластер и на один ион меди без учета взаимодействия.

Из уравнений (3) получаем для восприимчивостей с учетом взаимодействия:

$$\begin{aligned} \chi_{cl} &= \chi_{cl}^{(0)} \frac{1 + n\eta\chi_{Cu}^{(0)}}{1 - n\eta^2\chi_{cl}^{(0)}\chi_{Cu}^{(0)}}, \\ \chi_{Cu} &= \chi_{Cu}^{(0)} \frac{1 + \eta\chi_{cl}^{(0)}}{1 - n\eta^2\chi_{cl}^{(0)}\chi_{Cu}^{(0)}}, \end{aligned} \quad (4)$$

здесь $\eta = J_{eff}/g_{Cu}g_{cl}\mu_B^2$.

Магнитная восприимчивость одного кластера в отсутствие взаимодействия описывается законом Кюри:

$$\chi_{cl}^{(0)} = \frac{g_{cl}^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT}. \quad (5)$$

Для восприимчивости, связанной с триплетными возбуждениями, воспользуемся результатом работ [16, 17], где была экспериментально получена аппроксимация значений магнитной восприимчивости кристаллов чистого CuGeO_3 ниже температуры перехода T_{SP} . Аппроксимационная зависимость молярной восприимчивости при $\mathbf{H} \parallel c$ имеет вид

$$F(t) = (a_0 + a_1 t + a_2 t^2) \exp\left(-\frac{A}{t}\right), \quad t = \frac{T}{T_{SP}}, \quad (6)$$

здесь $a_0 = 26.0 \cdot 10^{-3}$ ед. СГС/моль, $a_1 = -41.6 \times 10^{-3}$ ед. СГС/моль, $a_2 = 28.2 \cdot 10^{-3}$ ед. СГС/моль, $A = 2.39$.

Тогда для магнитной восприимчивости в расчете на спин меди в димеризованной матрице имеем

$$\chi_{Cu}^{(0)} = \left(\frac{g_{Cu}^{(i)}}{g_{Cu}^{(c)}}\right)^2 \frac{F(T/T_{SP})}{N_A}. \quad (7)$$

Здесь $g_{Cu}^{(i)}$ — g -фактор иона меди в соответствующем направлении.

Для концентрации примеси x количество кластеров равно xN_A , количество ионов меди в димеризованной матрице $(1 - xL_{dim})N_A$. Считая кластеры невзаимодействующими, получаем для полных восприимчивостей кластеров и триплетных возбуждений

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{cl} &= xN_A\chi_{cl}, \\ \tilde{\chi}_{Cu} &= (1 - xL_{dim})N_A\chi_{Cu}. \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнения (4)–(8) позволяют найти вклады в восприимчивость от кластеров и триплетных возбуждений при всех температурах ниже температуры спин-пайерлсовского перехода, этот результат понадобится нам позже.

Аналогичное рассмотрение можно провести и при $T > T_{SP}$. Как отмечалось выше, в качестве кластера при этом необходимо выделять окрестность примесного иона, в которой имеется взаимодействие Дзялошинского–Мория, поэтому в качестве характерного размера в уравнении (8) будет фигурировать L_{DM} . Так как выше температуры перехода восприимчивость спиновых цепочек слабо зависит от температуры, в уравнении (7) необходимо положить $T = T_{SP}$.

4.2. Зависимость g -фактора от температуры

Как уже отмечалось, эволюция линии ЭПР для образца с содержанием никеля 0.2% (рис. 1) имеет вид, характерный для обменно-суженного двухкомпонентного спектра магнитного резонанса с зависящей от температуры частотой обменных перескоков.

Следуя [14, 18], будем считать, что влияние обменного взаимодействия на спектр магнитного резонанса системы можно рассматривать как случайные переходы с характерной частотой ω_e между состояниями системы с различными зеемановскими частотами, $\omega_2^{(0)} > \omega_1^{(0)}$.

Положение центра тяжести спектра магнитного резонанса не зависит от ω_e и определяется соотношением

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_1^{(0)}\tilde{\chi}_1 + \omega_2^{(0)}\tilde{\chi}_2}{\tilde{\chi}_1 + \tilde{\chi}_2}, \quad (9)$$

где $\tilde{\chi}_{1,2}$ — восприимчивости соответствующих состояний с учетом взаимодействия между ними.

Рассмотрение с помощью методов теории вероятностей [18] показывает, что частоты спектральных компонент и их ширины определяются выражениями

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} &= \bar{\omega} + \text{Im}(\lambda_{1,2}), \\ \Delta\omega_{1,2} &= \text{Re}(\lambda_{1,2}). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ -[\omega_e - i\delta] \pm \sqrt{\omega_e^2 - \Delta^2 - 2i\omega_e\delta} \right\}, \quad (11)$$

$$\Delta = \omega_2^{(0)} - \omega_1^{(0)}, \quad \delta = \omega_1^{(0)} + \omega_2^{(0)} - 2\bar{\omega}. \quad (12)$$

В предельном случае, $\omega_e \gg \Delta$, получим

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \bar{\omega} - \delta \frac{\delta^2 + \Delta^2}{4\omega_e^2}, & \Delta\omega_1 &= \frac{\delta^2 - \Delta^2}{4\omega_e}, \\ \omega_2 &= \bar{\omega} + \delta, & \Delta\omega_2 &= -\omega_e. \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, спектр ЭПР состоит из одной узкой линии, близкой к $\bar{\omega}$, и широкой фоновой линии.

В отсутствие взаимодействия ($\omega_e = 0$)

$$\omega_{1,2} = \omega_{1,2}^{(0)}, \quad \Delta\omega_{1,2} = 0, \quad (14)$$

что соответствует двум узким спектральным компонентам на частотах $\omega_1^{(0)}$ и $\omega_2^{(0)}$.

Качественно это соответствует наблюдаемому переходу от линии ЭПР, состоящей из одной компоненты, к двухкомпонентной линии. В этой модели мы пренебрегаем собственными ширинами линий в обоих состояниях системы.

Магнитные свойства допированной спин-пайерлсовской системы при $T > T_N$ соответствуют свободным спинам кластеров и триплетным возбуждениям димеризованной матрицы. Различие g -факторов кластеров и возбуждений приводит к различию зеемановских частот.

Наличие энергетической щели приводит к зависимости концентрации триплетных возбуждений от температуры. При этом частота обменных перескоков ω_e зависит от температуры:

$$\omega_e(t) = \Omega_e \exp \left\{ -\frac{E(t)/T_{SP}}{t} \right\}, \quad t = \frac{T}{T_{SP}}. \quad (15)$$

Зависимость энергетической щели от температуры может быть аппроксимирована следующим образом [7, 19]:

$$E(t) = E(0)(1-t)^a, \quad a \approx 0.1, \quad t = T/T_{SP}. \quad (16)$$

Величина энергетической щели при $T = 0$ К связана с температурой перехода соотношением [20]

$$E(0) = 1.76kT_{SP}. \quad (17)$$

Уравнения (9)–(12) и (15)–(17) позволяют получить температурные зависимости частот резонансного поглощения (g -факторов) и ширин спектральных компонент. Учет взаимодействия кластеров с триплетными возбуждениями проведем в приближении молекулярного поля согласно уравнениям (4)–(8).

Температурные зависимости g -фактора и ширины линии магнитного резонанса описываются при помощи трех подгоночных параметров: размера области нарушенной димеризации L_{dim} , величины эффективного обменного интеграла J_{eff} и предэкспоненциального множителя обменной частоты Ω_e .

Используемая модель предполагает кластеры невзаимодействующими. Как отмечалось выше, влияние взаимодействия кластеров уменьшается

при повышении температуры. Поэтому при подгонке использовалась температурная зависимость g -фактора при $T > T' = 7$ К для всех основных ориентаций обоих образцов и температурная зависимость g -фактора ниже T' для образца с содержанием примеси 0.2% при $\mathbf{H} \parallel c$.

Таким образом получены следующие значения подгоночных параметров:

$$\begin{aligned} L_{dim} &= 32 \pm 2, & J_{eff} &= -(13 \pm 1) \text{ К}, \\ \Omega_e &= (2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Отметим, что $\hbar\Omega_e/k \sim 16$ К, что близко к J_{eff} . Этого следовало ожидать, так как и Ω_e , и J_{eff} должны определяться величиной внутрицепочечного обменного интеграла.

Сравнение теории с экспериментом приведено на рис. 3, 4. Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные для образца с содержанием примеси 0.2%, для образца с $x = 0.8\%$ имеется расхождение в области низких температур, связываемое нами со взаимодействием кластеров.

Полученный результат для размера области нарушенной димеризации совпадает с результатом работы [17], полученным путем анализа статических восприимчивостей.

Также можно грубо оценить концентрацию примеси, при которой должен полностью разрушиться дальний спин-пайерлсовский порядок: $x_c = 1/L_{dim} \sim 0.03$, что находится в хорошем согласии с результатом [21].

4.3. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса

На основе описанной выше модели можно получить зависимость ширины линии ЭПР от температуры. Сравнение с экспериментом приведено на рис. 5. Для удобства сравнения к теоретическим зависимостям добавлена ширина линии в точке спин-пайерлсовского перехода. Никаких дополнительных подгоночных параметров не использовалось.

Для образца с содержанием примеси 0.2% согласие теории с экспериментом очень хорошее — теория дает правильное положение максимума ширины линии и правильные значения для ее величины в максимуме. Лучше всего теория и эксперимент согласуются при $\mathbf{H} \parallel c$. Этого следовало ожидать, так как в этом случае наиболее хорошо выполнено одно из предположений теории — о возможности пренебречь собственной шириной линии спектральных

компонент по сравнению с расщеплением между ними.

Для образца с $x = 0.8\%$ наблюдается расхождение теории и эксперимента. Положение максимума предсказывается по-прежнему довольно хорошо, однако поведение ширины линии при низких температурах отличается от предсказываемого в описанной модели. Мы связываем это расхождение со взаимодействием кластеров.

4.4. Зависимость g -фактора от концентрации выше температуры спин-пайерлсовского перехода

Настоящий подход применим к описанию зависимости g -фактора от концентрации выше T_{SP} . При этом в качестве кластеров выделим окрестность примесного иона размером L_{DM} , в которой есть антисимметричное обменное взаимодействие.

При температурах близких к T_{SP} выполняется условие $\omega_e \gg \Delta$ ($\omega_e \sim \Omega_e \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\Delta \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Поэтому можно использовать упрощенные выражения (13). Пренебрегая членами порядка Δ^2/ω_e^2 , получим для среднего g -фактора уравнение, аналогичное (9):

$$\bar{g} = \frac{g_{cl}\tilde{\chi}_{cl} + g_{Cu}\tilde{\chi}_{Cu}}{\tilde{\chi}_{cl} + \tilde{\chi}_{Cu}}. \quad (19)$$

Восприимчивости $\tilde{\chi}$, как и ранее (см. уравнения (4)–(8)), определены в приближении молекулярного поля. Мы считаем, что восприимчивость кластера в отсутствие взаимодействия описывается законом Кюри (5), а аналогичная восприимчивость окружающих кластер медных ионов не зависит от температуры и равна восприимчивости в точке спин-пайерлсовского перехода (7).

Выражение для зависимости g -фактора от концентрации не приводится из-за его громоздкости. В это выражение входят два параметра: величина эффективного обменного интеграла J_{eff} и L_{DM} . Воспользуемся найденным ранее значением J_{eff} , что оставит нам один подгоночный параметр для описания зависимости g -фактора от концентрации примеси при всех ориентациях образца относительно магнитного поля. Как уже отмечалось, интервал концентраций примеси, при которых кластеры можно считать независимыми, увеличивается с повышением температуры. Поэтому при высоких температурах используемый подход может быть применим и для больших концентраций примеси. На рисунке 6 представлены данные для образцов с содержанием

никеля до 3.3% при температуре 15 К и теоретические кривые. Наблюдаемые зависимости соответствуют $L_{DM} = 18 \pm 2$.

4.5. Зависимость ширины линии ЭПР от концентрации при низких температурах. Взаимодействие кластеров

Различие линий ЭПР образцов с концентрацией примеси 0.2% и 0.8% (рис. 7) говорит о существовании взаимодействия между кластерами. Зависимость ширины линии от концентрации примеси при малых x линейна (рис. 8). Линейная зависимость ширины линии магнитного резонанса от концентрации магнитных центров наблюдалась в опытах с разбавленными парамагнетиками (парамагнитные центры в диамагнитной кристаллической структуре) — см., например, [22].

Возможны дальнедействующее диполь-дипольное или обменное взаимодействия, возникающие из-за перекрытия крыльев близкорасположенных кластеров.

Чтобы оценить вклад дипольного взаимодействия в ширину линии, заметим, что на расстоянии 10 \AA от магнитного момента μ_B величина дипольного поля порядка 10 Э . Таким образом, наблюдаемые ширины линии ($\sim 1 \text{ кЭ}$) не могут быть объяснены существованием диполь-дипольного взаимодействия между ионами примеси.

Следовательно, ширина линии должна определяться антисимметричным или анизотропным обменным взаимодействием кластеров. Переориентация кластеров за счет тепловых флуктуаций приводит к появлению случайного эффективного поля H_{eff} , определяющего ширину линии.

В силу случайного распределения примеси количество кластеров, находящихся друг от друга на расстоянии меньшем среднего, всегда составляет заметную долю от их общего числа. В одномерном случае вероятность обнаружения иона примеси на расстоянии n межатомных расстояний от данного иона при концентрации примеси x есть

$$p(n) = x(1-x)^n. \quad (20)$$

При этом вероятность того, что расстояние между ионами примеси окажется меньше N , есть

$$P(n < N) = \sum_{n=0}^{N-1} p(n) = 1 - (1-x)^N \quad (21)$$

В предельном случае $x \ll 1$ получим $P(n < N) \approx Nx$. Таким образом, при концентрации примеси 1% (и среднем расстоянии между

ионами примеси в цепочке, равном 100 межатомным расстояниям) доля кластеров, находящихся друг к другу ближе, чем $L_{dim} = 32$, составляет около 30%.

На основании наблюдаемых значений ширины линии магнитного резонанса можно сделать грубую оценку величины случайного эффективного поля, создаваемого кластерами.

Так как антиферромагнитные корреляции экспоненциально убывают при удалении от дефекта в глубь димеризованной матрицы, будем считать, что средняя величина эффективного поля зависит от расстояния L до границы области разрушенной димеризации по закону

$$H_{eff} = H_0 \exp(-L/\xi), \quad (22)$$

где ξ — магнитная корреляционная длина, H_0 — величина эффективного поля на границе области разрушенной димеризации.

Усредняя по L с помощью распределения (20) и используя малость x , получим для ширины линии ЭПР оценку:

$$\begin{aligned} \Delta H &\sim \sum_{L=0}^{\infty} H_{eff}(L)p(L) = \\ &= \frac{xH_0}{1 - (1-x)\exp(-1/\xi)} \approx \xi x H_0. \end{aligned} \quad (23)$$

Отсюда, полагая $\xi \approx 10$ [23] и учитывая, что при концентрации примеси $x \sim 1\%$ ширина линии $\Delta H \sim 1$ кЭ (см. рис. 8), получим для H_0 оценку: $H_0 \sim 10$ кЭ. Такая величина эффективного поля соответствует энергии порядка 1 К, что составляет 1% от внутривещного обменного интеграла.

Дополнительную информацию о природе взаимодействия, определяющего ширину линии магнитного резонанса, может дать угловая зависимость ширины линии. Зависимости эффективного g -фактора и ширины линии ЭПР от ориентации магнитного поля в плоскости bc кристалла с $x = 0.8\%$ представлена на рис. 9. Угловая зависимость g -фактора хорошо описывается зависимостью вида

$$g_{eff}^2 = g_c^2 \cos^2 \phi + g_b^2 \sin^2 \phi, \quad (24)$$

где ϕ — угол в плоскости bc , отсчитываемый от оси c . Таким образом, анизотропия g -фактора может быть описана через главные значения g -тензора.

Вклад от антисимметричного обменного взаимодействия в угловую зависимость ширины линии имеет период π , вклад от анизотропного симметричного взаимодействия — период $\pi/2$ [24]. В нашем случае

имеются оба вклада. На рисунке 9 приведена подгонка экспериментальных данных для ширины линии ЭПР функцией вида

$$A + B \cos(2\phi) + C \cos(4\phi). \quad (25)$$

Нужно, однако, иметь в виду, что анизотропия g -фактора также скажется на угловой зависимости ширины линии, и это влияние будет иметь периодичность угловой зависимости g -фактора (24), т. е. π .

Величина параметра D анизотропного симметричного обмена связана с изотропным обменным интегралом J соотношением [25]

$$D \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J, \quad (26)$$

где $\Delta g = g - 2$. В CuGeO_3 ($\Delta g/g$) ~ 0.1 , что дает оценку для D в 1 К. Таким образом, возможно, что наблюдаемое значение ширины линии ЭПР связано с наличием симметричного анизотропного обменного взаимодействия.

5. ВЫВОДЫ

При исследовании высококачественных образцов допированного никелем спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3 с малой концентрацией примеси $x < 1\%$ обнаружено, что при понижении температуры g -фактор уменьшается до аномально малых значений (вплоть до 1.4), что связано с формированием вокруг примеси кластера антиферромагнитно скоррелированных спинов с антисимметричным обменным взаимодействием. Выше температуры перехода значение g -фактора уменьшается с повышением концентрации примеси.

Характер температурной и концентрационной зависимостей g -фактора может быть объяснен в модели обменного сужения. Анализ данных позволяет определить размер области вокруг примеси, в которой подавлена димеризация, равным 30 межатомным расстояниям, а также размер области, в которой существует антисимметричное обменное взаимодействие, 20 межатомных расстояний.

Экспериментальные данные показывают, что даже при малых концентрациях примеси заметную роль при низких температурах играет взаимодействие между кластерами. Величина и угловая зависимость ширины линии магнитного резонанса позволяют предположить существование в CuGeO_3 анизотропного обменного взаимодействия.

Авторы благодарят М. В. Еремина за постоянный интерес к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и немецкого научно-исследовательского общества (DFG) (совместный грант 01-02-04007), фонда INTAS (грант 99-0155); американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (RP1-2097) и фонда ВРНЕ (грант REC007). Один из авторов (В. Глазков) выражает признательность исследовательскому центру г. Юлиха за постоянную поддержку его исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
2. L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion et al., Phys. Rev. B **53**, 5579 (1996).
3. M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).
4. M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana et al., Phys. Rev. B **54**, 1105 (1996).
5. S. Coad, J.-G. Lussier, D. F. McMorrow, and D. McK. Paul, J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 6251 (1996).
6. T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura et al., Phys. Rev. B **61**, 4103 (2000).
7. S. Coad, O. Petrenko, D. McK. Paul et al., Physica B **239**, 350 (1997).
8. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, O. A. Petrenko et al., J. Phys.: Condens. Matter. **10**, 7879 (1998).
9. S. Katano, O. Fujita, J. Akimitsu et al., Phys. Rev. B **57**, 10280 (1998).
10. H. Fukuyama, T. Tanimoto, and M. Saito, J. Phys. Soc. Jap. **65**, 1182 (1996).
11. D. Khomskii, W. Geertsmaa, and M. Mostovoy, Czech. J. Phys. **46**, **S6**, 3229 (1996).
12. K. Okamoto, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 1627 (1987).
13. М. И. Белинский, Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов, ФТТ **16**, 989 (1974).
14. M. T. Jones and D. B. Chestnut, J. Chem. Phys. **38**, 1311 (1963).
15. M. Honda, T. Shibata, K. Kindo et al., J. Phys. Soc. Jap. **65**, 691 (1996).
16. B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet et al., Phys. Rev. B **57**, 3444 (1998).
17. B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet et al., Phys. Rev. B **58**, 8202 (1998).
18. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jap. **9**, 316 (1954).
19. M. C. Martin, G. Shirane, Y. Fujii et al., Phys. Rev. B **53**, R14713 (1996).
20. E. Pytte, Phys. Rev. B **10**, 4637 (1974).
21. N. Koide, Y. Uchiyama, T. Hayashi et al., E-print archives, cond-matt/9805095 (1998).
22. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972), § 4.9.
23. K. M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 503 (1997).
24. M. Lohman, H.-A. Krug von Nidda, M. V. Eremin et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 1742 (2000).
25. Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина, *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*, Наука, Москва (1988), Гл. 1.