

Российская Академия наук
Институт физических проблем им. П. Л. Капицы

На правах рукописи

Глазков Василий Николаевич

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА С ДЕФЕКТАМИ.

Специальность 01.04.09 — физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., А. И. Смирнов

Москва, 2003

"...Надлежит
Найти причину этого эффекта
Или дефекта, ибо сам эффект
Благодаря причине дефективен."

В.Шекспир [1]

Оглавление

I	ВВЕДЕНИЕ.	1
1	СВОЙСТВА ЦЕПОЧЕК ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СПИНОВ $S = \frac{1}{2}$.	4
1.1	ЦЕПОЧКА СПИНОВ $S = \frac{1}{2}$ С ОДНОРОДНЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ.	4
1.2	ЦЕПОЧКА СПИНОВ $S = \frac{1}{2}$ С АЛЬТЕРНИРОВАННЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ.	7
1.3	ЦЕПОЧКА СПИНОВ $S = \frac{1}{2}$ С ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЛИЖАЙШИХ И СЛЕДУЮЩИХ ЗА БЛИЖАЙШИМИ СОСЕДЕЙ.	11
1.4	СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ ЦЕПОЧЕК СПИНОВ $S = \frac{1}{2}$	11
2	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА CuGeO_3 .	16
2.1	КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CuGeO_3 И ПАРАМЕТРЫ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.	16
2.2	СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД В ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ CuGeO_3	21
2.3	ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CuGeO_3	23
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ.	32
3.1	ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС.	32

3.2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА.	34
3.3	ОБРАЗЦЫ.	39
 II МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СПИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ В СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОМ МАГНЕТИКЕ CuGeO_3 . ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ С ВОЗБУЖДЕНИЯМИ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА.		40
4	МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СПИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ В ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ CuGeO_3 .	41
4.1	МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС С АНОМАЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ЭФФЕКТИВНОГО g -ФАКТОРА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. . .	42
4.2	МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.	44
4.3	ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.	49
4.3.1	МОДЕЛЬ СПИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИА.	51
4.3.2	МОДЕЛЬ С УЧЕТОМ ОДНОИОННОЙ АНИЗОТРОПИИ. . .	54
4.3.3	МОДЕЛЬ СИЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ИОНЕ НИКЕЛЯ.	56
4.3.4	СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ОПИСАНИЯ АНОМАЛЬНО МАЛОГО ЗНАЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО g -ФАКТОРА.	57
4.4	СВЯЗЬ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИЗОЛИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ В $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ CuGeO_3	59
4.5	РЕЗЮМЕ ГЛАВЫ 4.	62
5	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ И ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ДОПИРОВАННОМ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОМ МАГНЕТИКЕ	63

5.1	ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ при различных температурах. . .	64
5.2	Качественное описание экспериментальных данных. Модель обменного сужения.	69
5.3	Рассмотрение взаимодействия кластеров с возбуждениями в приближении молекулярного поля.	74
5.4	Зависимость g -фактора от температуры.	76
5.5	Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса.	81
5.6	Зависимость g -фактора от концентрации выше температуры спин-Пайерлсовского перехода.	81
5.7	Зависимость g -фактора от температуры выше температуры спин-Пайерлсовского перехода.	83
5.8	Резюме Главы 5	84

III Взаимодействие кластеров, формирование дальнего порядка. 85

6 Исследование взаимодействия кластеров при малых концентрациях примеси. 86

6.1	Сравнение ЭПР в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси при низких температурах. .	88
6.2	Взаимодействие случайно распределенных дефектов.	91
6.3	Эффективное обменное взаимодействие между кластерами.	93
6.4	Проявление анизотропных спин-спиновых взаимодействий.	95
6.5	Резюме Главы 6.	99

7 Исследование индуцированного примесями антифер-

ПАРАМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В CuGeO_3 .	102
7.1 АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni,Mg})_x\text{GeO}_3$	104
7.2 ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР ПРИ ПЕРЕХОДЕ В АНТИФЕРРОМАГНИТНО-УПОРЯДОЧЕННУЮ ФАЗУ.	109
7.3 АНАЛИЗ ПРИРОДЫ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ ЛИНИИ РЕЗОНАНСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ.	115
7.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ.	124
7.5 МОДЕЛЬ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ, ЕЕ СВЯЗЬ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ НАБЛЮДЕНИЯМИ.	128
7.6 РЕЗЮМЕ ГЛАВЫ 7.	135
 IV ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	 137
 8 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	 138
8.1 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.	138
8.2 Благодарности.	139
 ПРИЛОЖЕНИЯ	
 A ОБЗОР МЕТОДОВ АНАЛИЗА ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭПР.	 141
A.1 СВЯЗЬ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СО СПИН-СПИНОВЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ. ТЕОРИЯ МОМЕНТОВ. . .	141
A.2 ОПИСАНИЕ ОБМЕННОГО СУЖЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЕКТРА ЭПР ПРИ ПОМОЩИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УРАВНЕНИЙ БЛОХА.	145

А.3 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АНДЕРСОНА.	148
В ВЛИЯНИЕ МОДУЛЯЦИИ СИГНАЛА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭПР СПЕКТРОМЕТРА.	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	164

Список иллюстраций

1.1	Примеры спиновых цепочек: а) с однородным обменным взаимодействием, б) с альтернированным обменным взаимодействием, в) с обменным взаимодействием между следующими за ближайшими соседями.	4
1.2	Спектр возбуждений однородной цепочки спинов (а) и цепочки спинов с альтернированным обменным взаимодействием (б). .	5
1.3	Зависимость энергии основного состояния от параметра альтернирования (из работы [13]).	8
1.4	Димеризация цепочки при спин-пайерлсовском переходе: вверху — исходная однородная цепочка спинов, внизу — димеризованная.	12
1.5	Схематическая зависимость магнитной восприимчивости от температуры при спин-пайерлсовском переходе.	12
2.1	Кристаллическая структура CuGeO_3 в высокотемпературной фазе (по данным работы [25]).	17
2.2	Смещение ионов меди и кислорода при спин-пайерлсовском переходе в CuGeO_3 (по данным работы [26]).	17
2.3	Зависимость от температуры интенсивности структурного рефлекса, связанного с димеризацией цепочек (вверху), и энергетической щели (внизу) (из работы [34]).	19
2.4	Н-Т фазовая диаграмма для чистого CuGeO_3 (из работы [35]).	19

2.5	Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для номинально чистого CuGeO_3 (данные автора)	20
2.6	Линия магнитного резонанса в чистом кристалле CuGeO_3 при различных температурах. $f=26.7$ ГГц. (из работы [36])	20
2.7	Фазовая диаграмма CuGeO_3 с различными примесями замещения (из работы [47]).	23
2.8	Сосуществование магнитного рефлекса $(0, 1, \frac{1}{2})$ и спин-пайерлсовского рефлекса $(\frac{1}{2}, 6, \frac{1}{2})$ ниже температуры Нееля. $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$, $x=0.9\%$ (из работы [48])	24
2.9	Образование кластера обменно-коррелированных спинов вокруг немагнитного дефекта (выделен белым). а) случай полностью димеризованной цепочки ($\delta = 1$), б) случай малого δ	25
2.10	Результат расчета спиновой структуры (вверху) и смещений ионов (внизу) для цепочки конечной длины ($L=70$) с открытыми граничными условиями. (из работы [49])	26
2.11	Фазовая диаграмма $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (из работы [50])	27
2.12	Зависимость от температуры магнитной восприимчивости в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси вблизи x_c . (из работы [50])	28
3.1	Схема экспериментальной установки: СЛЕВА — схема без модуляции магнитного поля (использовалась при измерениях в ИФП РАН); СПРАВА — схема с модуляцией магнитного поля (использовалась при измерениях в Университете Аугсбурга).	35
3.2	Схема экспериментальной ячейки, используемой при измерениях в ИФП РАН.	36
4.1	ЭПР в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 0.2% при $\mathbf{H} c$. СЛЕВА: Пример линии ЭПР на частоте 36 ГГц. СПРАВА: спектр парамагнитного резонанса $f(\mathbf{H})$ при $T=1.7$ К.	42

4.2	Температурная зависимость эффективного g -фактора для образцов с различной концентрацией никеля. $f=36$ ГГц.	43
4.3	Запись сигнала ЭПР для образца $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$. Три линии в поле около 3000 кЭ соответствуют собственным дефектам спин-пайерлсовской матрицы. $T=1.7$ К, $f=9.47$ ГГц, $\mathbf{H} c$	45
4.4	Изменение положения и формы линии резонансного поглощения при вращении образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x=0.2\%$. Вверху — поле приложено в плоскости (bc) кристалла, внизу — в плоскости (ab) . $T=4$ К, $f=9.48$ ГГц.	46
4.5	СЛЕВА: Спектр магнитного резонанса $f(\mathbf{H})$ в образце $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$, снятый при поле приложенном в плоскости (ab) в ориентации, соответствующей максимальному расщеплению компонент линии ЭПР. СПРАВА: пример линии ЭПР при $\mathbf{H} a$ и в ориентации максимального расщепления.	47
4.6	Угловая зависимость эффективного g -фактора компонент линии поглощения в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x=0.2\%$, полученная при вращении магнитного поля в плоскости (ab)	47
4.7	Модели спиновых кластеров: а) тригональный кластер [72]; б) линейный трех-спиновый кластер с обменным взаимодействием между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, эквивалентный тригональному кластеру; в) предлагаемая модель линейного шести-спинового кластера с ионом никеля [53].	51
4.8	Зависимость эффективного g -фактора от параметра $j = J/A$, $\mathbf{H} \perp z$	55
4.9	Фрагмент структуры CuGeO_3 (по работе [25]).	59
5.1	Температурная эволюция линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, $x=0.2\%$, $\mathbf{H} c$, $f=36$ ГГц.	64
5.2	Температурная эволюция линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, $x=0.8\%$, $\mathbf{H} c$, $f=36$ ГГц	65

5.3	Интегральная интенсивность ЭПР в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. ВСТАВКА: Зависимость температуры спин-пайерлсовского перехода от концентрации примеси.	66
5.4	Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с содержанием примеси $x=0.2\%$	67
5.5	Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с содержанием примеси $x=0.8\%$	68
5.6	Зависимости полуширины линии ЭПР от температуры для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с $x=0.2\%$ и $x=0.8\%$. $\mathbf{H} \parallel c$, $f=36$ ГГц.	69
5.7	Зависимость величины эффективного g -фактора от концентрации примеси в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ при $T=15\text{K}$	70
5.8	Зависимость величины эффективного g -фактора от температуры при $T > T_{SP}$ для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с $x = 0.2\%$. $\mathbf{H} \parallel c$, данные получены из измерений на частоте 9.5 ГГц.	71
6.1	Сравнение линий ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ для $x=0.2\%$ и 0.8% при температуре $T=1.8\text{K}$, $\mathbf{H} \parallel c$, $f=36\text{ГГц}$	87
6.2	Зависимость полуширины линии ЭПР и g -фактора от концентрации примеси. $\mathbf{H} \parallel c$, $T=\max\{1.8\text{K}, T_N\}$	88
6.3	Сравнение ориентационных зависимостей поля резонансного поглощения при вращении приложенного магнитного поля в плоскости (ab) для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси. $T=1.7\text{ K}$, $f=9.5\text{ ГГц}$	89
6.4	Угловая зависимость ширины линии магнитного резонанса и эффективного g -фактора для поля, приложенного в плоскости (bc) . $x = 0.8\%$, $T = 1.8\text{K}$, $f = 36\text{ГГц}$	90
6.5	Угловая зависимость ширины линии резонансного поглощения в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$: (а) — при вращении направления внешнего магнитного поля в плоскости (ac) , (б) — в плоскости (bc) . $T = 1.7\text{ K}$, $f = 9.5\text{ ГГц}$	100

6.6	Угловые зависимости вкладов в ширину линии ЭПР, связанных с собственной релаксацией спиновой прецессии кластера и релаксацией за счет взаимодействия кластеров: (а) — при вращении направления внешнего магнитного поля в плоскости (ac) , (б) — в плоскости (bc) . $T=1.7$ К, $f=9.5$ ГГц.	101
7.1	Спектр АФМР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ $x=3.00\%$, $T=1.8$ К.	103
7.2	Спектр АФМР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ $x=3.20\%$, $T=1.8$ К.	104
7.3	Зависимости $f(H)$ при $\mathbf{H} a$ для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси. $T=1.8$ К.	105
7.4	Зависимость параметров спектра АФМР (щелей в спектре магнитного резонанса и поля спин-флоп перехода) от концентрации примеси.	105
7.5	Схема изменения спектра магнитного резонанса при антиферромагнитном фазовом переходе в обычном антиферромагнетике.	110
7.6	Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 4.57%. $f=31$ ГГц, $\mathbf{H} a$, $T_N=4.2$ К.	111
7.7	Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=36$ ГГц, $\mathbf{H} b$, $T_N=2.25$ К. ВСТАВКА: линия магнитного резонанса при 1.5 К и результаты подгонки суммой двух лоренцевых линий.	112
7.8	Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 2.88%. $f=26.3$ ГГц, $\mathbf{H} a$, $T_N=4.14$ К.	113
7.9	Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=26.36$ ГГц, $\mathbf{H} b$, $T_N=2.25$ К.	114
7.10	Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=9.497$ ГГц, $\mathbf{H} b$, $T_N=2.25$ К.	115

7.11	Эволюция линии ЭСР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 2.48\%$, $T_{N1} = 3.15$ К $T_{N2} = 3.85$ К $\mathbf{H} c$ (легкая ось анизотропии), $f = 9.5$ ГГц. . .	116
7.12	Температурная зависимость поля резонансного поглощения в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 2.88\%$. $\mathbf{H} a$, $f = 26.34$ ГГц.	117
7.13	Зависимость интенсивности спектральных компонент ЭСР в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 1.71\%$ от температуры.	118
7.14	Зависимости интенсивности спектральных компонент ЭСР от температуры в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с $x = 2.88\%$ и $x = 3.20\%$	119
7.15	Зависимость относительной интенсивности парамагнитной компоненты, аппроксимированной к температуре Нееля, от концентрации примеси (а), и от частоты СВЧ-излучения (б).	120
7.16	Форма линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ при $T > T_N$	125
7.17	Зависимости от температуры поля резонансного поглощения (а) и полуширины линии ЭСР (б) в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$. ВСТАВКА: зависимость интегральной интенсивности компонент линии ЭПР от температуры. $x = 1.71\%$	126
7.18	Двумерное моделирование формирования антиферромагнитного порядка.	129
7.19	Результат моделирования методом Монте-Карло структуры антиферромагнитного параметра порядка в двумерном димеризованном магнетике с примесями (из работы [62])	130
A.1	Обменное сужение двухкомпонентного спектра, рассчитанное при помощи уравнения (А.20) для различных значений обменной частоты.	146
B.1	Изменение СВЧ-сигнала при прохождении через резонатор	156

В.2	Зависимость чувствительности спектрометра A_k (см. уравнение (В.23)) на нулевой ($k=0$) и второй ($k=2$) гармонике частотной модуляции от глубины модуляции $\overline{\alpha}$	156
В.3	Зависимость чувствительности спектрометра к расстройке частоты резонатора C_k (см. уравнение (В.24)) на нулевой ($k=0$) и второй ($k=2$) гармонике частотной модуляции от глубины модуляции $\overline{\alpha}$. ВСТАВКА: фрагмент зависимости $C_0(\overline{\alpha})$ вблизи $C_0 = 0$	157

Часть I

Введение.

Задача об основном состоянии и спектре возбуждений гейзенберговского антиферромагнетика, т.е. системы, описываемой гамильтонианом*

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j, \quad J > 0 \quad (1)$$

является одной из важнейших в теории магнетизма. В магнитных системах с пониженной пространственной размерностью из-за большой амплитуды квантовых и тепловых флуктуаций магнитный порядок нееевского типа ($\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots$) оказывается невозможным ни при какой конечной температуре, а в одномерном случае и при $T=0$ [2]. Понижение размерности магнитной подсистемы облегчает решение задачи об основном состоянии магнетика, в частности, делая возможным реализацию методов численного моделирования на больших масштабах (сотни спинов), но точное аналитическое решение получено только в двух случаях: для однородной цепочки спинов $\frac{1}{2}$ (одномерное решение Бете, [3]) и для двумерной системы димеров Шастри-Сазерленда [4]. Исследование свойств разнообразных квантоворазупорядоченных состояний низкоразмерных магнетиков представляет интерес как для теоретиков, так и для экспериментаторов.

Все реальные магнетики являются трехмерными. Однако, существует широкий класс веществ, в которых обменное взаимодействие вдоль одного или двух направлений сильно ослаблено из-за особенностей кристаллографической структуры. О таких магнетиках говорят, как о квазидвумерных и квазиодномерных, соответственно. Существование дополнительного слабого взаимодействия между плоскостями спинов или спиновыми цепочками может привести к антиферромагнитному упорядочению (с основным состоянием нееевского типа) при достаточно низкой температуре [5]. В некоторых случаях основное состояние низкоразмерного магнетика оказывается устойчиво к слабому обменному взаимодействию между низкоразмерными подсистемами — такой магнетик остается в неупорядоченном состоянии при всех температурах вплоть до $T = 0$.

Примером квазинизкоразмерных магнетиков с основным состоянием от-

*здесь и далее угловые скобки $\langle i, j \rangle$ символизируют, что при суммировании каждая пара i и j ($i \neq j$) учитывается только один раз.

личным от неелевского, являются так называемые спин-щелевые магнетики. Для энергетического спектра магнитных возбуждений этих систем характерно наличие щели между синглетным основным состоянием и возбужденными состояниями (в отсутствие анизотропии, спектр возбуждений трехмерного антиферромагнетика не имеет щели). Как мы увидим далее, щель в энергетическом спектре спин-щелевых магнетиков имеет чисто обменную природу — ее величина определяется величиной обменного взаимодействия.

Сохраняющееся до низких температур неупорядоченное состояние спин-щелевого магнетика является чисто квантовым эффектом и представляет интерес для исследования. В частности, весьма важной является проблема устойчивости этого состояния к различным внешним воздействиям. Одним из способов воздействия может быть контролируемое введение магнитных и немагнитных примесей замещения в структуру магнетика.

Настоящая диссертация посвящена экспериментальному исследованию влияния примесей на свойства одной из спин-щелевых систем: спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3 , при помощи метода электронного магнитного резонанса. Диссертация состоит из восьми глав, разбитых на четыре части: вводную часть (три главы), две части с изложением результатов (по две главы каждая) и заключительную часть, а также двух приложений. В первой части описываются свойства спиновых цепочек, дается обзор известных свойств CuGeO_3 и описывается применявшаяся экспериментальная методика. Во второй части представлены результаты исследования формирования вокруг примесного иона кластеров обменно связанных спинов в слабо допированном (концентрация примеси менее 1%) CuGeO_3 , исследуется поведение невзаимодействующих кластеров и их взаимодействие с триплетными возбуждениями спин-пайерлсовской матрицы. В третьей части представлены результаты исследования установления индуцированного примесями дальнего магнитного порядка в допированном CuGeO_3 . В заключительной части формулируются основные результаты работы. В приложениях к диссертации рассмотрены некоторые вопросы экспериментальной методики и методов анализа ширины линии магнитного резонанса. Приложения носят методический характер и не содержат результатов, представляемых к защите.

Глава 1

Свойства цепочек

обменно-связанных спинов $S = \frac{1}{2}$.

1.1 Цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным обменным взаимодействием.

Однородная цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$ (см. Рисунок 1.1-а) является одной из немногих точно решаемых задач многих тел в квантовой механике. Гамильтониан этой системы имеет вид

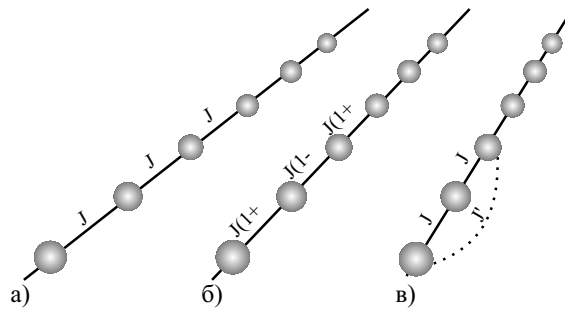


Рис. 1.1: Примеры спиновых цепочек: а) с однородным обменным взаимодействием, б) с альтернированным обменным взаимодействием, в) с обменным взаимодействием между следующими за ближайшими соседями.

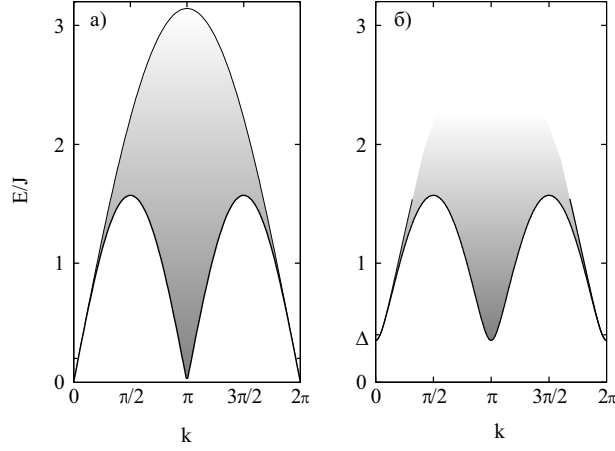


Рис. 1.2: Спектр возбуждений однородной цепочки спинов (а) и цепочки спинов с альтернированным обменным взаимодействием (б). Серым цветом показан континуум возбуждений.

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \quad (1.1)$$

В 1931 году Бете предложил способ построения собственных волновых функций для этой системы [3], позднее Хультен нашел энергию основного состояния (в расчете на один спин)

$$E_0 = -J(\ln 2 - \frac{1}{4}) \approx -0.44J \quad (1.2)$$

Отметим, что среднее значение гамильтониана (1.1), вычисленное по волновой функции неелевского состояния ($\psi_N = |\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots\rangle$), есть $\langle E_N \rangle = -\frac{1}{4}J$, что превосходит E_0 .

Де-Клуазо и Пирсон [6] нашли спектр возбуждений однородной цепочки спинов. Он оказался бесщелевым, низколежащее возбуждение — это триплет с дисперсионным уравнением

$$E(k) = \frac{\pi J}{2} |\sin k| \quad (1.3)$$

Из-за отсутствия дальнего порядка, спектр возбуждений включает в себя

континуум заключенный между $E(k)$ (см. (1.3)) и $2E(k/2)$. Максимум плотности состояний этого континуума находится вблизи его нижней границы.

Закон дисперсии для спиновой цепочки (1.3) отличается от закона дисперсии спиновых волн в антиферромагнетике, вычисленного в приближении молекулярного поля, множителем $\frac{\pi}{2}$.

Хотя дальний магнитный порядок и отсутствует, корреляционный радиус в случае однородной цепочки спинов обращается в бесконечность, а корреляции спадают степенным образом [7]

$$\langle S_z(0)S_z(l) \rangle = -\frac{\sin^2(\pi l/2)}{\pi^2 l^2}. \quad (1.4)$$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости однородной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ была найдена в работе Боннер и Фишера [8]. При высоких температурах $k_B T \gg J$ восприимчивость убывает по закону Кюри $T \propto \frac{1}{T}$. При температуре порядка величины обменного интеграла ($k_B T \sim J$) на температурной зависимости восприимчивости имеется пологий максимум, связанный с установлением антиферромагнитных корреляций вдоль цепочек. Температура этого максимума

$$T_{max} \simeq 0.641 J/k_B \quad (1.5)$$

Величина статической восприимчивости в максимуме (на спин)

$$\chi_{max} \simeq 0.147 \frac{g^2 \mu_B^2}{J} \quad (1.6)$$

При дальнейшем понижении температуры восприимчивость несколько уменьшается, сохраняя конечное значение при низких температурах. Низкотемпературная асимптотика была найдена Эггертом, Аффлеком и Такахаши в работе [9]

$$\chi(T) \approx \frac{1}{J\pi^2} \left(1 + \frac{1}{2 \ln(T_0/T)} \right), \quad T_0 \approx 7.7 k_B J \quad (1.7)$$

При температурах $T \gtrsim \frac{1}{4}k_B J$ температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть аппроксимирована следующим образом [10]

$$\chi(x) = \frac{g^2 \mu_B^2 x}{J} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (1.8)$$

где $x = J/(k_B T)$.

Интерполяционная формула для описания статической восприимчивости однородной цепочки спинов (также представляющая разложение по $1/T$), применимая в более широком интервале температур, была предложена в работе Джонсона и др. [11]. она имеет вид (в расчете на спин, как и ранее $x = J/(k_B T)$):

$$\chi(x) = \frac{g^2 \mu_B^2 x}{4J} \left\{ 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{24}x^3 + \frac{5}{384}x^4 - \frac{7}{1280}x^5 - \frac{133}{30720}x^6 + \frac{1}{4032}x^7 + o(x^7) \right\} \quad (1.9)$$

Интересно отметить, что свойства однородной цепочки спинов существенно зависят от величины спина. Впервые на эту возможность указал Халдейн в работе [12]. В случае полуцелого спина $S = \frac{1}{2}$ спектр возбуждений бесщелевой. В случае же цепочки целых спинов (например $S = 1$) в спектре магнитных возбуждений имеется щель, отделяющая основное состояние от возбужденных.

1.2 Цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$ с альтернированным обменным взаимодействием.

Если величина обменного интеграла меняется вдоль цепочки, принимая попеременно два значения (см. Рисунок 1.1-б), то говорят о цепочке с альтернированным обменным взаимодействием. Гамильтониан такой системы может быть записан в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \quad (1.10)$$

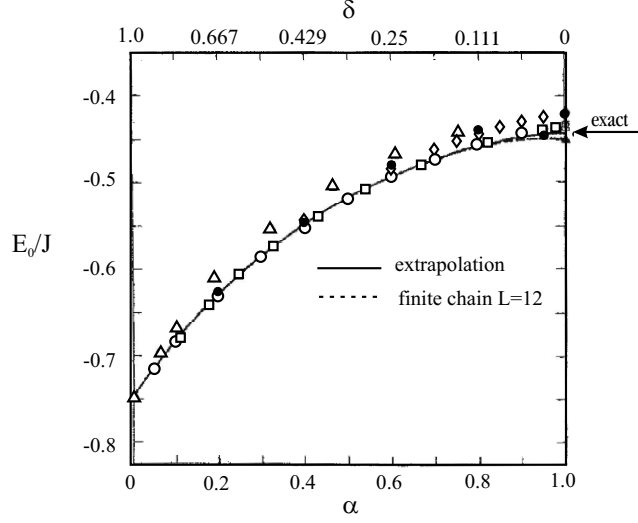


Рис. 1.3: Зависимость энергии основного состояния от параметра альтернирования (из работы [13]). Символы: $\triangle$ — вычисления Булаевского, $\square$, $\circ$, $\blacktriangle$ — другие теории, $\bullet$, $\diamond$ — результат счета методом ренорм-групп, сплошная линия — экстраполяция для длинных ($L \rightarrow \infty$) цепочек, пунктир — расчет для цепочки длины $L = 12$.

(Иногда используется запись $\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i (\hat{\mathbf{S}}_{2i} \hat{\mathbf{S}}_{2i+1} + \alpha \hat{\mathbf{S}}_{2i+1} \hat{\mathbf{S}}_{2i+2})$, при этом $\alpha = (1 - \delta)/(1 + \delta)$.)

Аналитическое решение задачи об основном состоянии системы с таким гамильтонианом возможно только в двух предельных случаях: при $\delta = 0$ мы приходим к случаю однородной цепочки спинов, при $\delta = 1$ цепочка спинов распадается на невзаимодействующие димеры.

В случае невзаимодействующих димеров энергия основного состояния в расчете на один спин есть

$$E_0(\delta = 1) = -0.75J \quad (1.11)$$

Таким образом, энергия основного состояния полностью димеризованной цепочки меньше энергии основного состояния однородной цепочки спинов. Очевидно также, что в случае полной димеризации энергия ближайшего возбужденного состояния отстоит от энергии основного состояния на величину

$\Delta = 2J$, то есть имеется щель в спектре возбуждений.

Случай произвольного δ рассмотрел Булаевский [14] в приближении Хартри-Фока. Энергия основного состояния (в пересчете на один магнитный ион)

$$E_0/J = -\frac{1}{2} - \frac{2}{\pi}\mathcal{E} - \frac{2}{\pi^2(1-\delta^2)}(\mathcal{E}^2 + \delta^2\mathcal{K}^2 - 2\delta^2\mathcal{K}\mathcal{E}). \quad (1.12)$$

Основное состояние синглетно и отделено от возбужденных состояний щелью

$$\Delta/J = \delta + \frac{2}{\pi}\delta\mathcal{K}. \quad (1.13)$$

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 $\mathcal{K} = \ln(\frac{4}{\delta}) + O(\delta^2 \ln \delta)$.

В пределе малых δ для изменения энергии основного состояния и величины щели в энергетическом спектре можно написать:

$$\epsilon(\delta) = E_0(\delta) - E_0(0) = -\frac{2J}{\pi^2}\delta^2 \ln^2 \delta \quad (1.14)$$

$$\Delta = \frac{2}{\pi}\delta |\ln \delta| \quad (1.15)$$

Другие приближенные подходы дают несколько отличные предсказания для асимптотической зависимости изменения энергии основного состояния (обзор различных подходов и их сравнение с результатами численного моделирования представлены в работе Боннер [13]): точное решение в ХУ модели* дает $\epsilon(\delta) \sim \delta^2 \ln \delta$, подход в рамках модели Латтинжера дает чисто степенную зависимость $\epsilon(\delta) \sim \delta^{4/3}$. Для щели в спектре эти же методы дают $\Delta \sim \delta$ (ХУ модель, точное решение) и $\Delta \sim \delta^{2/3}$ (модель Латтинжера, см. также [15]).

Экстраполяция численных результатов, проведенная в работе [13] показывает, что при $\delta \gtrsim 0.03$ модель Латтинжера наилучшим образом соответствует результатам численного счета. Однако вопрос о зависимости энергии основ-

*ХУ модель снижает размерность *спинового* пространства до 2, т.е. в гамильтониане отбрасываются члены содержащие z-проекции спинов.

ного состояния от величины параметра альтернирования при $\delta \rightarrow 0$ остается открытым.

В силу отсутствия дальнего порядка, спектр триплетных возбуждений цепочки спинов с альтернированным обменом представляет собой континуум. Нижняя граница может быть найдена в ХУ модели.

$$E(k) = J\sqrt{\sin^2 k + \delta^2 \cos^2 k} \quad (1.16)$$

(необходимо отметить, что результат ХУ модели при $\delta = 0$ отличается от результата Де-Клуазо и Пирсона (1.3) отсутствием множителя $\pi/2$)

Корреляционная длина ξ в цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ с альтернированным обменным взаимодействием конечна [16].

$$\xi = \frac{v_s}{\Delta} = \frac{\pi J}{2\Delta} \quad (1.17)$$

здесь $v_s = \pi J/2$ скорость спиновых возбуждений, Δ — щель в энергетическом спектре.

Наличие щели в спектре магнитных возбуждений приводит к тому, что при $T = 0$ система находится в немагнитном синглетном состоянии, а зависимость магнитной восприимчивости, магнитного вклада в теплоемкость и другие физические параметры при низких температурах должна носить щелевой характер.

Булаевский предложил [14] аппроксимационную формулу для восприимчивости в виде

$$\chi(T) = \frac{a}{T} \exp\{-\Delta/T\} \quad (1.18)$$

где a зависит от параметра альтернирования δ . Учет дисперсии возбуждений [11, 17, 18] дает для предэкспоненциального множителя более слабую зависимость от температуры $\propto \frac{1}{\sqrt{T}}$.

1.3 Цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$ с обменным взаимодействием ближайших и следующих за ближайшими соседями.

Наличие заметного обменного взаимодействия не только между соседними в цепочке спинами, но и между следующими за ближайшими соседями (см. Рисунок 1.1-в) может привести к существенному изменению свойств магнетика. Спиновая цепочка с таким взаимодействием описывается гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + J' \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+2} \quad (1.19)$$

Эффект дополнительного обменного взаимодействия J' приводит к так называемой фрустрации — невозможности полностью удовлетворить антиферромагнитное обменное взаимодействие даже в классическом ($S \gg 1$) пределе: минимуму обменной энергии ближайших соседей соответствует антипараллельная ориентация их спинов, при этом спины следующих за ближайшими соседями оказываются параллельны, то есть имеют максимальную обменную энергию. Как показал Халдейн в работе [19], достаточно сильное взаимодействие J' приводит к тому что основное состояние оказывается димерным, т.е. с щелью в спектре спиновых возбуждений. Оценка, полученная в этой работе для критической величины J' дает $(J'/J)_c \gtrsim \frac{1}{6} \approx 0.167$. Численные расчеты Р.Читры [15] дают чуть большее значение отношения $(J'/J)_c$, равное 0.2411.

1.4 Спин-пайерлсовский переход в системе цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$.

Понижение энергии основного состояния цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ при введении малого альтернирования (см. Рисунок 1.3) делает возможным появление фазового перехода, в котором однородная цепочка спинов будет переходить в цепочку с альтернированным обменным взаимодействием. Величина па-

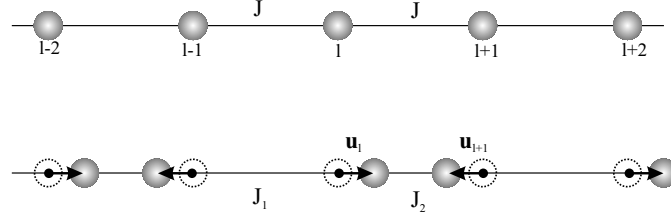


Рис. 1.4: Димеризация цепочки при спин-пайерлсовском переходе: сверху — исходная однородная цепочка спинов, внизу — димеризованная (пунктиром показаны прежние положения спинов).

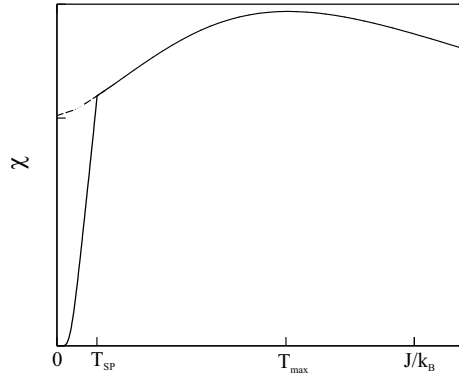


Рис. 1.5: Схематическая зависимость магнитной восприимчивости от температуры при спин-пайерлсовском переходе (пунктиром продолжена кривая Боннер-Фишера [8]).

параметра альтернирования при этом может рассматриваться как параметр порядка. Сам переход, очевидно, является фазовым переходом второго рода.

Спин-пайерлсовский переход связан с неустойчивостью системы *магнитно-невзаимодействующих* цепочек спинов $\frac{1}{2}$, находящихся в *трехмерном* кристалле по отношению к димеризации. Этот переход был подробно рассмотрен Е.Питтом в приближении Хартри-Фока [20].

Питт рассматривал задачу с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_l J(l, l+1)(\hat{\mathbf{S}}_l \hat{\mathbf{S}}_{l+1} - \frac{1}{4}) + \hat{\mathcal{H}}_{ph}, \quad (1.20)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_{ph}$ — гамильтониан описывающий невзаимодействующие трехмерные фононы. Обменный интеграл J предполагался зависящим от положения

магнитных ионов и раскладывался по их малым смещениям $\mathbf{u}(l)$

$$J(l, l+1) = J + [\mathbf{u}(l) - \mathbf{u}(l+1)] \cdot \nabla_l J(l, l+1) \quad (1.21)$$

В точке фазового перехода появляются ненулевые смещения $(-1)^l \mathbf{u}$ (см. Рисунок 1.4) и период цепочек удваивается. Смещение ионов приводит к появлению ненулевого параметра альтернирования

$$\delta = 2 \frac{|\mathbf{u} \cdot \nabla_l J(l, l+1)|}{J} \quad (1.22)$$

Смещение ионов приведет к проигрышу в упругой энергии, пропорциональному δ^2 . Но этот проигрыш компенсируется понижением обменной энергии, пропорциональным в рамках приближения Хартри-Фока $\delta^2 \ln^2 \delta$ (см. (1.14)). Необходимо отметить, что выигрыш в обменной энергии, вычисленный Булаевским, или полученный в рамках ХУ модели превосходит проигрыш в упругой энергии только за счет логарифмических поправок. В то же время, результат, полученный в модели Латтинжера ($\delta^{4/3}$), явно недостаточен для компенсации изменения упругой энергии. Возможно, поэтому спин-пайерлсовский переход наблюдается в столь малом круге веществ, где, вероятно, есть и другие причины, способствующие переходу в спин-щелевое состояние.

Смещение ионов можно также параметризовать следующим образом

$$\mathbf{u}(l) = \mathbf{u}_0 \cos(\pi l + \varphi) \quad (1.23)$$

здесь $\mathbf{u}_0$ — вектор, направленный вдоль цепочки спинов, равный по модулю смещению ионов, а φ — фаза димеризации. Очевидно, что состояния димеризованной цепочки с фазами 0 и π имеют одинаковую энергию, а отличаются только порядком смещения ионов. Таким образом, основное состояние димеризованной цепочки оказывается двукратно вырождено по фазе димеризации, и, следовательно, при спин-пайерлсовском переходе возможно образование доменов, отличающихся фазой димеризации.

Температура перехода связана с величиной щели при $T = 0$ соотношением [20]

$$2\Delta(0) = 3.53k_B T_{SP} \quad (1.24)$$

В качестве параметра порядка при спин-пайерлсовском переходе может быть выбрано смещение ионов в цепочке, величина альтернирования обменного интеграла или щель в энергетическом спектре. Переход может быть обнаружен структурными методами (дифракция рентгеновских лучей и рассеяние нейтронов) как удвоение периода цепочек. Отличительной чертой спин-пайерлсовского перехода является также и характерная особенность на температурной зависимости магнитной восприимчивости в точке фазового перехода: выше температуры перехода магнитные свойства адекватно описываются в модели невзаимодействующих однородных спиновых цепочек, ниже температуры перехода открывается щель между основным немагнитным состоянием и возбужденными состояниями, что приводит к экспоненциальному падению магнитной восприимчивости. Характерное поведение восприимчивости показано на Рисунке 1.5.

Приложение магнитного поля стабилизирует недимеризованную фазу за счет большей восприимчивости, зависимость температуры перехода от напряженности магнитного поля была найдена в работе [21]

$$\frac{T_{SP}(H)}{T_{SP}(0)} \approx 1 - 0.11 \left(\frac{g\mu_B H}{T_{SP}(0)} \right)^2 \quad (1.25)$$

В достаточно сильном поле димеризация полностью разрушается и формируется новая магнитная фаза. Величина критического магнитного поля согласно [21]

$$H_c \approx 1.45 \frac{T_{SP}(0)}{g\mu_B} \quad (1.26)$$

Спин-пайерлсовский переход был обнаружен в ряде органических соединений (TTF-CuBDT [22], MEM(TCNQ)₂ [23], и радикальных солях

на основе ТМТТФ [24]). Единственным известным неорганическим спин-пайерлсовским магнетиком является соединение CuGeO_3 .

Глава 2

Структура и свойства спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3 .

2.1 Кристаллическая структура CuGeO_3 и параметры обменного взаимодействия.

Подробный структурный анализ CuGeO_3 был проведен в работе [25], элементарная ячейка при комнатной температуре изображена на Рисунке 2.1. Пространственная группа симметрии кристалла — D_{2h}^5 ($Pbmm$). Параметры орторомбической кристаллической решетки при комнатной температуре: $a = 4.80\text{\AA}$, $b = 8.47\text{\AA}$, $c = 2.94\text{\AA}$. На одну элементарную ячейку приходится две формульные единицы CuGeO_3 .

Кристаллическая структура формируется из практически правильных кислородных октаэдров, окружающих атомы меди, и кислородных тетраэдров, окружающих атомы германия. Магнитные ионы меди Cu^{2+} формируют цепочки, вытянутые вдоль оси c . Соседние вдоль цепочек кислородные октаэдры имеют общее ребро основания октаэдра, соседние вдоль оси b октаэдры имеют общий вершинный ион кислорода.

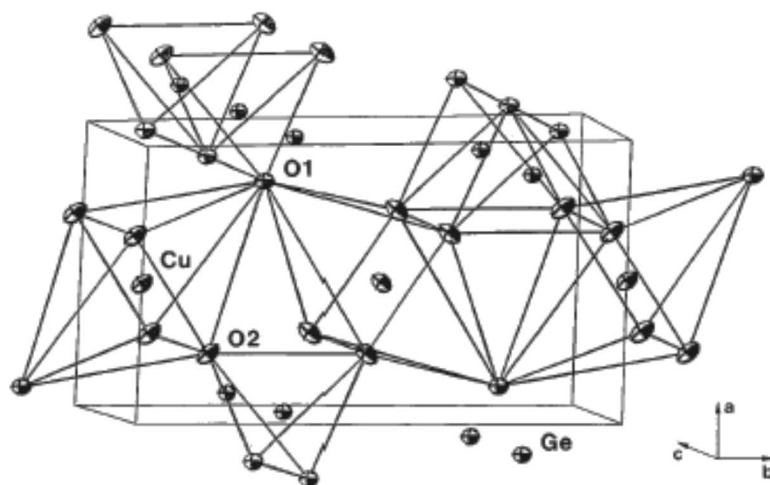


Рис. 2.1: Кристаллическая структура CuGeO_3 в высокотемпературной фазе (по данным работы [25]).

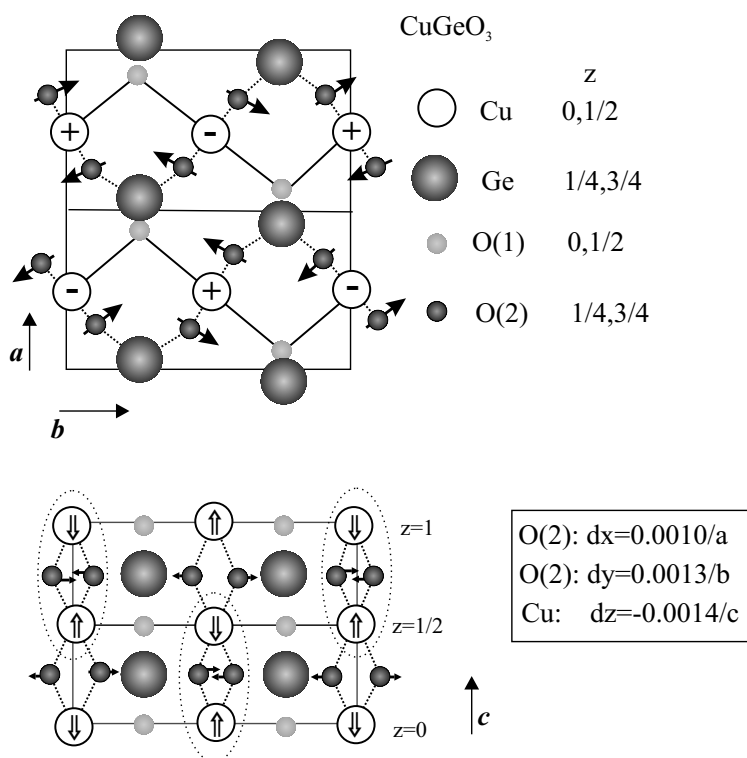


Рис. 2.2: Смещение ионов меди и кислорода при спин-пайерлсовском переходе в CuGeO_3 (по данным работы [26]).

Косвенное обменное взаимодействие вдоль цепочек осуществляется через орбитали ионов кислорода O2, лежащих в базисной плоскости октаэдра. Угол связи Cu-O2-Cu оказывается довольно близок к 90° (99° согласно результатам Брадена [25]). Как известно, при прямом угле связи антиферромагнитный вклад в константу обменного взаимодействия зануляется. Вычисления, проведенные в работах Брадена [25] и Хомского [27, 28] показывают необходимость учета влияния ионов германия на положение кислородных орбиталей, что приводит к появлению существенно антиферромагнитного значения обменного интеграла вдоль цепочек.

Определенные из опытов по рассеянию нейтронов значения обменных интегралов равны, согласно [29], $J_c \approx 10.4 \text{ meV}$, $J_b \approx 0.1 J_c$, $J_a \approx -0.01 J_c$. Кроме того, согласно работе [30, 31], имеется заметное фрустрирующее обменное взаимодействие соседей, следующих за ближайшими. Величина этого обменного интеграла J' , оцененная из измерения статической магнитной восприимчивости, имеет величину $0.36 J_c$.

Предпринятое позднее уточнение кристаллической структуры CuGeO_3 [26] предполагает наличие слабых модуляций в виде небольших подкосов кислородных октаэдров, ведущее к изменению периодичности решетки (удвоению вдоль оси a и учетверению вдоль оси c , по сравнению со структурой, предлагаемой Браденом) и понижению симметрии до D_2^3 ($P2_12_12$). Исследование ЯКР [32] также показывает существование нескольких позиций меди с неэквивалентным окружением (в структуре, определенной Браденом, позиции ионов меди для ЯКР измерений эквивалентны). Однако, в последовавших за этим исследовании кристаллической структуры [33] такие модуляции обнаружены не были. Для результатов, излагаемых в данной диссертации наличие таких модуляций несущественно.

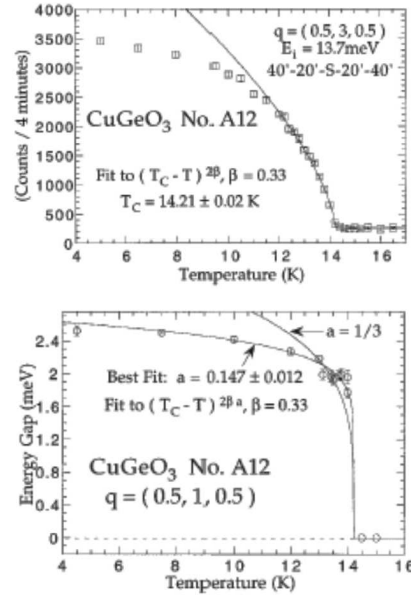


Рис. 2.3: Зависимость от температуры интенсивности структурного рефлекса, связанного с димеризацией цепочек (вверху), и энергетической щели (внизу) (из работы [34]).

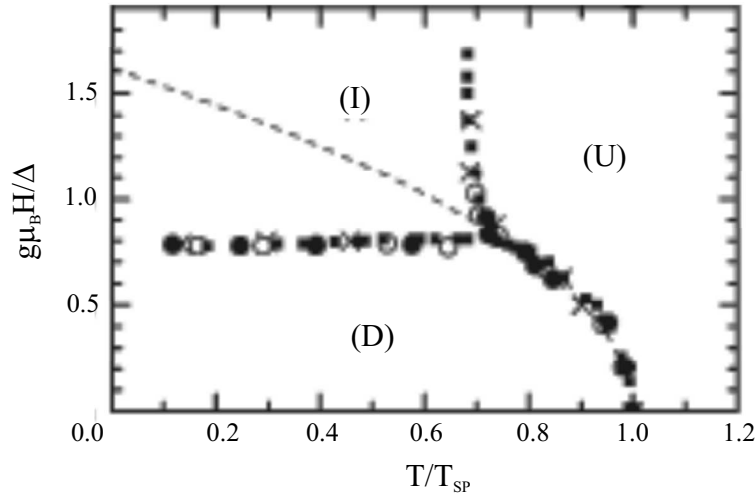


Рис. 2.4: H-T фазовая диаграмма для чистого CuGeO_3 (из работы [35]). Экспериментальные точки сняты при различном внешнем гидростатическом давлении ($\times$, $\blacksquare$ $P=1$ бар, $\circ$ $P=0.32$ ГПа, $\bullet$ $P=0.74$ ГПа). Пунктир — квадратичная аппроксимация фазовой границы однородной (U) и димеризованной (D) фаз. (I) - несоизмеримая фаза.

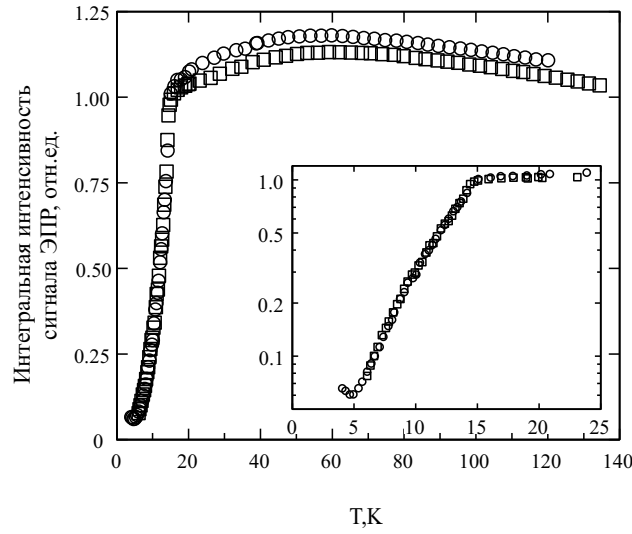


Рис. 2.5: Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для номинально чистого CuGeO_3 (данные автора, образец из серии $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$, $f=9.5$ ГГц, $\square - \mathbf{H}||c$, $\circ - \mathbf{H}||a$)

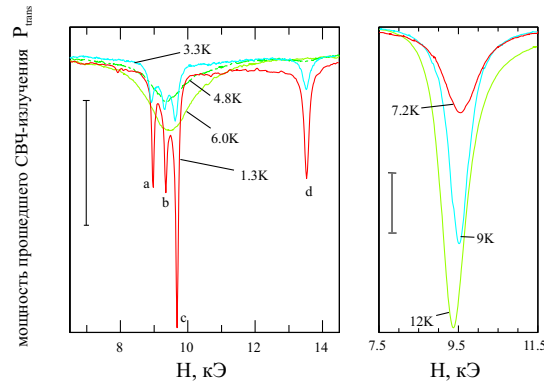


Рис. 2.6: Линия магнитного резонанса в чистом кристалле CuGeO_3 при различных температурах. $f = 26.7$ ГГц. Вертикальный отрезок на обоих рисунках имеет одинаковую абсолютную величину. (из работы [36])

2.2 Спин-пайерлсовский переход в чистых кристаллах CuGeO_3 .

Исследования магнитной восприимчивости CuGeO_3 [37] показали наличие особенности, характерной для спин-пайерлсовского перехода при температуре $T_{SP}=14.5$ К. Это привлекло большой интерес к изучению этого вещества, являющегося первым (и единственным известным на настоящий момент) неорганическим спин-пайерлсовским магнетиком.

Структурные исследования [26] подтвердили возникновение димеризации спиновых цепочек (удвоение периода цепочек) в точке фазового перехода. Из-за возникающей при этом деформации кислородного окружения удваивается также и период вдоль оси a . Схема смещения ионов показана на Рисунке 2.2. Смещение атомов мало и является величиной порядка $0.01\text{\AA}$. Величина параметра альтернирования обменного интеграла при $T = 0$ $\delta \sim 0.04$.

Исследование спектров магнитных возбуждений подтвердило появление щели в энергетическом спектре CuGeO_3 ниже температуры перехода [34, 38, 39] (см. Рисунок 2.3). Величина щели при $T = 0$ по данным различных авторов $\Delta \approx 2 \dots 2.5$ мэВ. При этом для отношения $2\Delta/(k_B T_{SP})$ получаем значение $3.2 \dots 4.0$, что находится в удовлетворительном согласии с предсказанием теории (см. уравнение 1.24). Также был обнаружен континуум возбуждений в димеризованной (спин-пайерлсовской) фазе [40].

Зависимость температуры перехода от приложенного поля [35, 37, 38] при малых полях квадратична, в согласии с предсказаниями теории (1.25). Численное значение коэффициента при квадратичном уменьшении температуры перехода, определенное в работе [37], находится в хорошем согласии с результатом Булаевского [21]: из эксперимента получена величина 0.46 (для поликристалла), теоретическое предсказание — $0.11g^2 \approx 0.47 \dots 0.57$.

В сильных полях $H_c \sim \Delta/g\mu_B \sim 12$ Тл наблюдался переход в несоизмеримую фазу [35, 41] (Рисунок 2.4). Измерения, представленные в настоящей диссертации, выполнены в полях $H < H_c$.

Таким образом, поведение CuGeO_3 при фазовом переходе хорошо описы-

вается моделью спин-пайерлсовского перехода.

Выше температуры перехода восприимчивость примерно вдвое меньше значения, ожидаемого согласно расчетам Боннер и Фишера. Это отличие связывается с наличием сильного фрустрирующего взаимодействия J' [30, 31]. С наличием заметного обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями также связывается и расхождение с предсказаниями теории для критических индексов [34]. Необходимо отметить, что величина фрустрирующего обменного взаимодействия в CuGeO_3 $J' \approx 0.36J$ превосходит критическую величину $(J'/J)_c \approx 0.2411$ [15], при которой основным состоянием цепочки с фрустрирующим обменным взаимодействием является димерное основное состояние. Возможно, именно наличие достаточно сильного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями является фактором, стимулирующим переход в спин-пайерлсовскую фазу по сравнению с антиферромагнитным упорядочением (см. обсуждение в Разделе 1.4). Так, в изоструктурном соединении CuSiO_3 , отличающимся только некоторым изменением углов медь-кислородных связей, фрустрирующее обменное взаимодействие отсутствует, равно как и спин-пайерлсовский переход — вместо этого наступает антиферромагнитное упорядочение при температуре около 8 К [42].

ЭПР исследования [36, 43–46] также показывают резкое уменьшение интегральной интенсивности линии резонансного поглощения (Интегральная интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна статической магнитной восприимчивости, см. Главу 3) при прохождении температуры фазового перехода (Рисунок 2.5).

При температуре выше 4 К спектр резонансного поглощения состоит из одной линии, g -фактор при этом анизотропен и слабо зависит от температуры [36, 43]. Компоненты g -тензора : $g_c = 2.06 \pm 0.01$, $g_b = 2.25 \pm 0.01$ и $g_a = 2.15 \pm 0.02$. При понижении температуры ниже 4 К (в этой области температур основной вклад в восприимчивость дают структурные дефекты и неконтролируемые примеси) линия ЭПР расщепляется на несколько компонент (см. Рисунок 2.6). Природа различных компонент спектра исследовалась в работе [36]. Анализ данных, полученных для образцов, выращенных

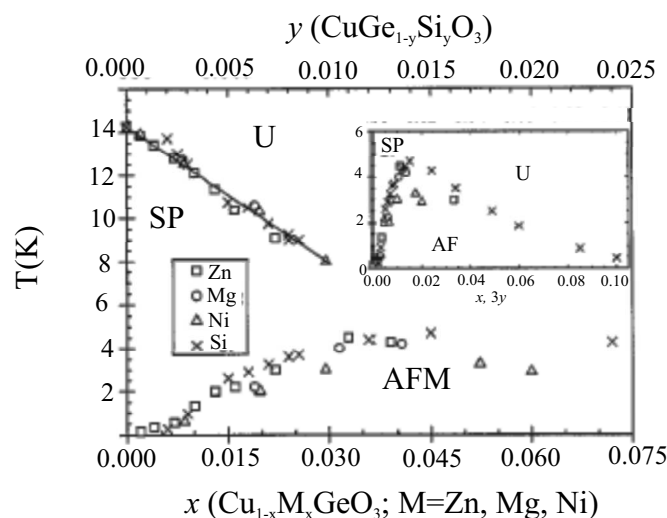


Рис. 2.7: Фазовая диаграмма CuGeO_3 с различными примесями замещения (из работы [47]). ВСТАВКА: граница антиферромагнитной фазы.

по различной технологии в различных лабораториях (в том числе и образцов, отличающихся только продолжительностью отжига), позволяет заключить, что наблюдаемое расщепление линии ЭПР связано с собственными дефектами спин-пайерлсовского магнетика. Появление компонент а, с и d (по Рисунку 2.6) связывается с образованием доменных стенок между доменами с фазой димеризации отличающейся на π .

2.3 Влияние примесей на свойства кристаллов CuGeO_3 .

Соединение CuGeO_3 является единственным известным неорганическим спин-пайерлсовским магнетиком. Это соединение допускает введение различных примесей замещения в кристаллическую структуру позволяет исследовать воздействие дефектов на спин-пайерлсовское основное состояние. В качестве примеси используются либо различные двухвалентные металлические ионы, замещающие ионы меди ($\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$, $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}$) [44, 50–53], либо кремний, замещающий ионы германия ($\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$) [47, 54]. Предел рас-

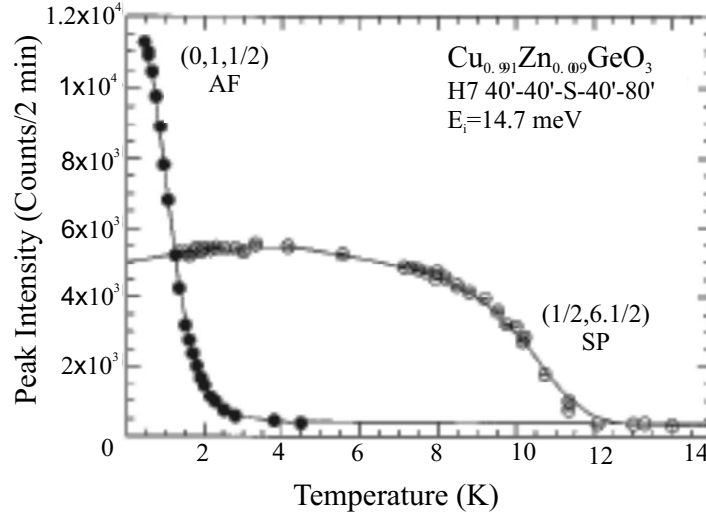


Рис. 2.8: Сосуществование магнитного рефлекса $(0, 1, \frac{1}{2})$ и спин-пайерлсовского рефлекса $(\frac{1}{2}, 6, \frac{1}{2})$ ниже температуры Нееля. Cu_{1-x}Zn_xGeO₃, $x=0.9\%$ (из работы [48])

творимости примесей в CuGeO₃ превышает 5...8%, об образовании твердого раствора, в котором примесные ионы находятся на позиции меди (для металлических ионов) или германия (для допирования кремнием), свидетельствует плавное изменение параметров решетки в зависимости от концентрации примеси.

Ион примеси разрывает обменную связь между ионами меди и, возможно, вносит локальные деформации, что разрушает баланс между проигрышем в упругой энергии и выигрышем в обменной энергии, делающий спин-пайерлсовское состояние выгодным. Это приводит к подавлению спин-пайерлсовского порядка и понижению T_{SP} .

Необходимо отметить, что больший из межцепочечных обменных интегралов всего в десять раз меньше внутрицепочечного. Оценка температуры Нееля для квазиодномерного магнетика [5] дает в случае CuGeO₃

$$T_N = \frac{4S(S+1)\sqrt{J_{\parallel}J_{\perp}^{(1)}}}{1.92(1+0.253 \ln(J_{\perp}^{(1)}/J_{\perp}^{(2)}))} \approx 20 \text{ K} \quad (2.1)$$

То есть в отсутствие спин-пайерлсовского перехода (и фрустрирующего

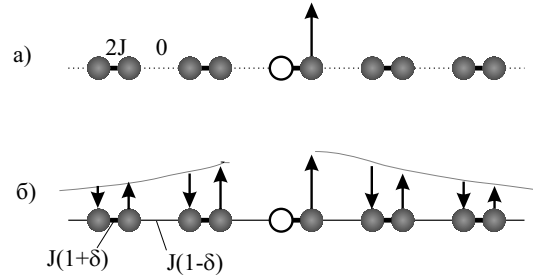


Рис. 2.9: Образование кластера обменно-коррелированных спинов вокруг немагнитного дефекта (выделен белым). а) случай полностью димеризованной цепочки ($\delta = 1$), б) случай малого δ

обменного взаимодействия J') в кристаллах CuGeO_3 должен был бы устанавливаться дальний антиферромагнитный порядок при температуре около 20 К. В чистом веществе спин-пайерлсовское состояние оказывается более выгодно. Введение примеси подавляет спин-щелевое состояние, делая антиферромагнитное упорядочение вновь выгодным. Переход в магнитоупорядоченную фазу наблюдался в образцах CuGeO_3 с различными примесями [44, 50–53, 55]. Установление магнитного порядка отражается на температурной зависимости статической восприимчивости, приводя к характерному излому на кривой $\chi_{\parallel}(T)$ в точке Нееля [50, 52]. Эксперименты по рассеянию поляризованных нейтронов также подтверждают формирование дальнего магнитного порядка, при этом средний магнитный момент на ион меди (т.е. намагниченность подрешетки) оказывается существенно редуцирован по сравнению с номинальным значением [51, 52, 55]. Исследования магнитного резонанса в индуцированной примесями антиферромагнитной фазе, впервые независимо предпринятые в работах [44, 56], показывают что спектр магнитного резонанса ниже температуры Нееля соответствует спектру антиферромагнитного резонанса коллинеарного антиферромагнетика с орторомбической анизотропией (см. также [57]). Орторомбическая магнитная анизотропия в упорядоченной фазе отражает симметрию кристалла, направление легкой оси анизотропии зависит от вида примеси: для $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ легкая ось анизотропии направлена вдоль оси a кристалла, а в случае допирования другими металлическими примесями или кремнием — вдоль оси c . Трудной осью анизотропии всегда остается ось b кристалла.

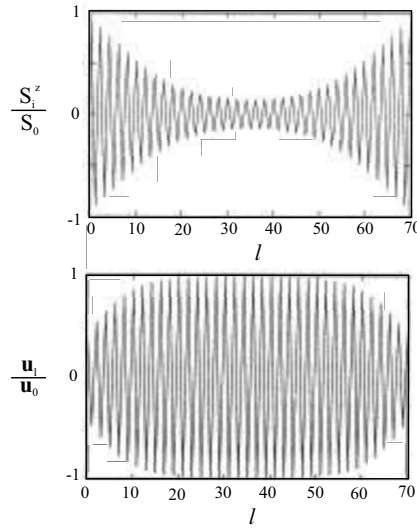


Рис. 2.10: Результат расчета спиновой структуры (вверху) и смещений ионов (внизу) для цепочки конечной длины ($L=70$) с открытыми граничными условиями. (из работы [49])

Фазовая диаграмма (x, T) носит в первом приближении универсальный характер для различных примесей (Рисунок 2.7). Данные для различных металлических ионов практически совпадают, для случая примеси кремния фазовая диаграмма перемасштабируется по оси концентраций с коэффициентом, близким к 3. Большее относительное влияние введения примеси кремния, по-видимому, связано с упоминавшейся важной ролью ионов германия (замещаемых вводимой примесью кремния) в косвенном обменном взаимодействии ионов меди. Тогда замещение одного иона германия приводит к оказанию влияния сразу на несколько цепочек ионов меди.

Эксперименты по неупругому рассеянию поляризованных нейтронов (например, [48]) показали, что при малых концентрациях примеси антиферромагнетизм и спин-пайерлсовский порядок сосуществуют: в некотором интервале температур наблюдается как структурный рефлекс, соответствующий димеризованным цепочкам, так и магнитный рефлекс, соответствующий неелевскому порядку (см. Рисунок 2.8). Необходимо подчеркнуть, что при индуцированном примесями магнитном упорядочении антиферромагнитно упорядочиваются не спины примесных ионов, а основная матрица ионов меди.

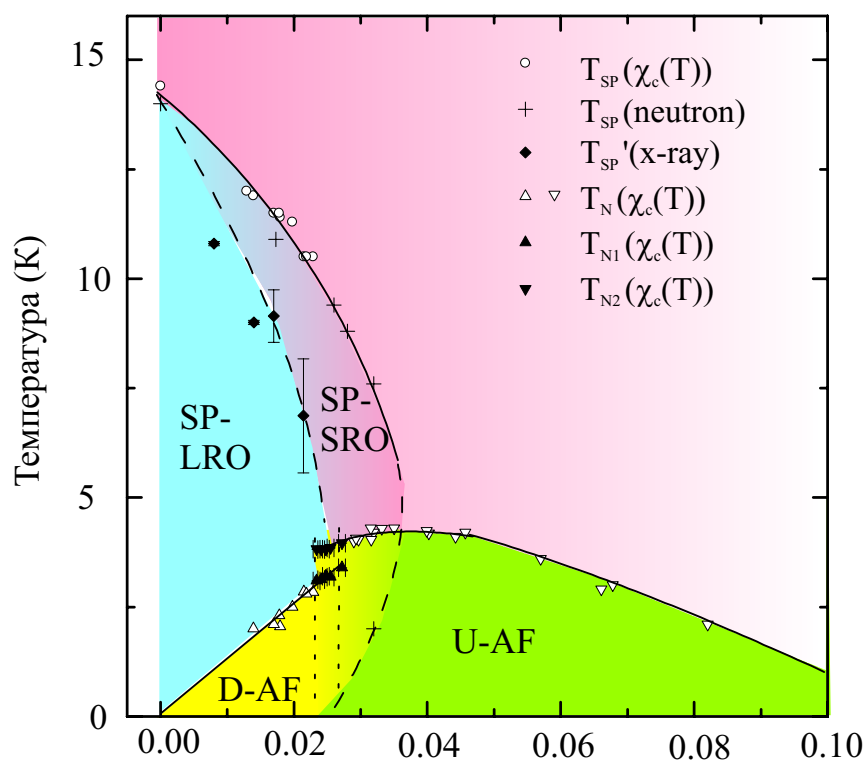


Рис. 2.11: Фазовая диаграмма $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (из работы [50])

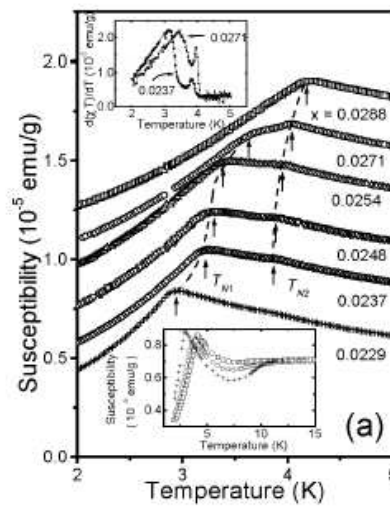


Рис. 2.12: Зависимость от температуры магнитной восприимчивости в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси вблизи x_c (образцы, демонстрирующие "две температуры Нееля"). ВСТАВКИ: зависимость $\chi(T)$ в более широком диапазоне температур, и $\frac{d\chi}{dT}(T)$ вблизи T_N для образцов, демонстрирующих две особенности на температурной зависимости восприимчивости. (из работы [50])

Фазовая диаграмма (x, T) для высококачественных образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ в деталях исследована в работе [50] (см. Рисунок 2.11). Хорошее качество образцов и высокая однородность распределения примеси позволили определить тонкие детали фазовой диаграммы. Так, помимо фазы с дальним спин-пайерлсовским порядком (LR-SPO) обнаружена область фазовой диаграммы с ближним спин-пайерлсовским порядком (корреляционная длина спин-пайерлсовской димеризации в этой области конечна). Был обнаружен скачок температуры Нееля при концентрации примеси $x_c \approx 2.5\%$, интерпретируемый как признак перехода между фазами с сосуществующими димеризацией и антиферромагнитным упорядочением (D-AF) и однородной антиферромагнитной (U-AF) фазой. При этом вблизи критической концентрации x_c зависимости $\chi(T)$ показывают две особенности, соответствующих T_N при несколько отличных температурах (Рисунок 2.12). Видимо, это свидетельствует о расслоении на фазу с сосуществующими дальним димеризационным и антиферромагнитным порядком (D-AF) и однородную антиферромагнитную фазу (U-AF). Было обнаружено сосуществование антиферромагнетизма с дальней и ближней спин-пайерлсовской димеризацией, а также возвратный переход из фазы с сосуществованием в чисто антиферромагнитную фазу [58].

Стимуляция антиферромагнитного упорядочения случайно расположенными дефектами и возможность сосуществования спин-щелевого и магнитоупорядоченного состояний являются интересным свойством CuGeO_3 . (Индуктирование примесями (в том числе и немагнитными) дальнего магнитного порядка является достаточно общим свойством спин-щелевых магнетиков. Так, подобное поведение было обнаружено в халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, в котором часть магнитных ионов Ni была замещена ионами Mg [59], и в димерном соединении TlCuCl_3 с примесью Mg [60].)

Модель, описывающая восстановление немагнитными примесями дальнего магнитного порядка в спин-щелевом магнетике была впервые предложена Шендером и Кивельсоном [61] применительно к халдейновским магнетикам. Аналогичная модель для спин-пайерлсовского магнетика была построена Д.Хомским [27]. Согласно этой модели введение немагнитной примеси

приводит к появлению недимеризованного спина, который за счет обменного взаимодействия индуцирует ненулевое значение средней проекции спина на соседних узлах решетки. Так как вдали от дефекта основное состояние должно остаться невозмущенным (с $\langle S^z \rangle = 0$), то среднее значение проекции спина спадает по мере удаления от дефекта. Таким образом, в окрестности примесного иона образуется кластер антиферромагнитно-коррелированных спинов с характерным размером порядка магнитной корреляционной длины ξ . Такой кластер (солитон по терминологии Хомского) имеет полный спин, равный $\frac{1}{2}$. В этом легко убедиться, если рассмотреть предельный случай полностью димеризованной цепочки. В этом случае внесение немагнитного дефекта означает разрыв одного из димеров и остается свободный спин $\frac{1}{2}$ (Рисунок 2.9-а). Учет взаимодействия между димерами приведет к образованию многоспинового объекта с полным спином $S = \frac{1}{2}$ на несколько магнитных ионов (Рисунок 2.9-б).

Формирование кластера на концах фрагмента димеризованной спиновой цепочки было подтверждено результатами вычислений [49, 62] (см. Рисунок 2.10). Экспериментальное наблюдение пространственно неоднородного параметра порядка вблизи примесного иона было осуществлено в работе К.Кожимы [63] по мюонному спиновому резонансу (μSR).

За счет слабого межцепочечного обменного взаимодействия ненулевые значения средней проекции спина наводятся и в соседних цепочках и, таким образом, кластер является трехмерным объектом. Перекрывание крыльев кластеров, сформировавшихся вблизи различных ионов примеси, приводит к корреляции локальных параметров порядка и установлению дальнего антиферромагнитного порядка. При этом существенно слабое межцепочечное взаимодействие, делающее упорядочение трехмерным.

Вопрос о критической концентрации примеси, достаточной для установления дальнего порядка остается открытым. Измерения на образцах с малой концентрацией Zn [64] показали, что для индуцирования антиферромагнитного упорядочения достаточно введения 0.1% примеси. При малых концентрациях примеси ($x < 0.5\%$) зависимость температуры Нееля от концентрации приближенно описывается формулой $T_N = A \exp(-B/x)$, где $A = 2.3 \text{ K}$

$B=0.00573$. При более высоких концентрациях примеси ($0.01 < x < 0.04$) зависимость температуры Нееля от концентрации приблизительно линейна (см. Рисунок 2.7).

Глава 3

Экспериментальная методика и образцы.

3.1 Электронный спиновый резонанс.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) был открыт в 1944 году Е.К.Завойским. Явление ЭПР представляет собой резонансное поглощение радиочастотного излучения за счет переходов между расщепленными в магнитном поле уровнями энергии. Гамильтониан задачи имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = (\hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}^z H) - \hat{\mu}^x h \cos \omega t \quad (3.1)$$

здесь статическое поле H приложено вдоль оси z , радиочастотное переменное поле h с частотой ω — вдоль оси x , $\hat{\mu}$ — оператор магнитного момента системы. При малой амплитуде осциллирующего поля h , последний член можно рассматривать как возмущение. Решение в рамках теории возмущений, зависящих от времени, дает для вероятности перехода между уровнями i и j невозмущенной системы в единицу времени (члены в круглых скобках в уравнении (3.1)) — то есть для поглощаемой мощности (здесь $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$):

$$p_{ij} \propto |\langle i | \hat{\mu}^x | j \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{ij} - \omega) \quad (3.2)$$

Таким образом, энергия электромагнитного поля поглощается резонансным образом при совпадении энергии кванта радиочастотного поля и расстояния между энергетическими уровнями системы. Амплитуда поглощения пропорциональна квадрату модуля матричного элемента оператора $\hat{\mu}^x$.

С другой стороны, мощность, поглощаемая образцом, связана с мнимой частью восприимчивости:

$$P = \frac{\omega}{2} \chi''(\mathbf{H}, \omega) h^2 \quad (3.3)$$

где h — напряженность высокочастотного магнитного поля, а $\chi''(\mathbf{H}, \omega)$ — мнимая часть магнитной восприимчивости. Таким образом, измерение зависимости поглощения в образце от внешнего магнитного поля и частоты излучения позволяет измерить высокочастотную мнимую часть восприимчивости $\chi''(\mathbf{H}, \omega)$. В экспериментах, как правило, измерения производятся на фиксированной частоте с плавной разверткой по магнитному полю.

Спектр резонансного поглощения в парамагнитной фазе дает информацию о g -факторе, расщепление спектра ЭПР позволяет определить величину спина магнитного иона и параметры кристаллического поля (для $S > \frac{1}{2}$), анизотропия g -фактора содержит информацию о спин-орбитальном взаимодействии. Анализ ширины линии ЭПР позволяет исследовать механизмы релаксации спиновой прецессии и, в некоторых дополнительных предположениях, также позволяет определить вид и параметры межспиновых взаимодействий. (см. [65], небольшой обзор сведений необходимых для дальнейшего анализа представлен в Приложении А)

Магнитный резонанс является информативным методом исследования магнито-упорядоченных состояний. В антиферромагнетике спектр резонансного поглощения (спектр антиферромагнитного резонанса) характеризуется несколькими ветвями (см. например [66]), чем существенно отличается от спектра резонансного поглощения парамагнетика. Исследование спектра антиферромагнитного резонанса позволяет определить направления осей анизотропии, поля спин-переориентационных переходов, а при использовании результатов других методов, также и величины полей анизотропии и обмен-

ных полей. Характерная перестройка спектра резонансного поглощения при установлении магнитного порядка позволяет исследовать процессы формирования магнито-упорядоченного состояния при помощи магнитного резонанса.

Измерение мнимой части высокочастотной восприимчивости χ'' позволяет, пользуясь известными соотношениями Крамерса-Кронига, восстановить статическую восприимчивость:

$$\chi(0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.4)$$

В частности, для парамагнитной линии поглощения, состоящей из одной компоненты с резким максимумом поглощения в поле H_0 , это уравнение можно преобразовать к виду

$$\chi(0) = \frac{2}{\pi H_0} \int_0^{+\infty} \chi''(H) dH \quad (3.5)$$

Таким образом, интегральная интенсивность линии поглощения оказывается пропорциональной статической восприимчивости. Необходимо, однако, подчеркнуть, что уравнение (3.5) получено для узкой парамагнитной линии без расщепления в нулевом поле. В других случаях переход от интегрирования по частоте к интегрированию по полю приводит к более сложным выражениям.

3.2 Экспериментальная методика.

При исследовании магнитного резонанса регистрируется поглощение СВЧ-излучения заданной частоты в образце при плавно меняющемся внешнем магнитном поле. Для улучшения чувствительности образец помещался в СВЧ-резонатор так, чтобы он находился в максимуме высокочастотного магнитного поля. Резонатор связывался волноводным трактом с генератором СВЧ и измерялся сигнал, прошедший через резонатор, или отраженный от резонатора. Изменение мощности этого сигнала, связанное с поглощением в

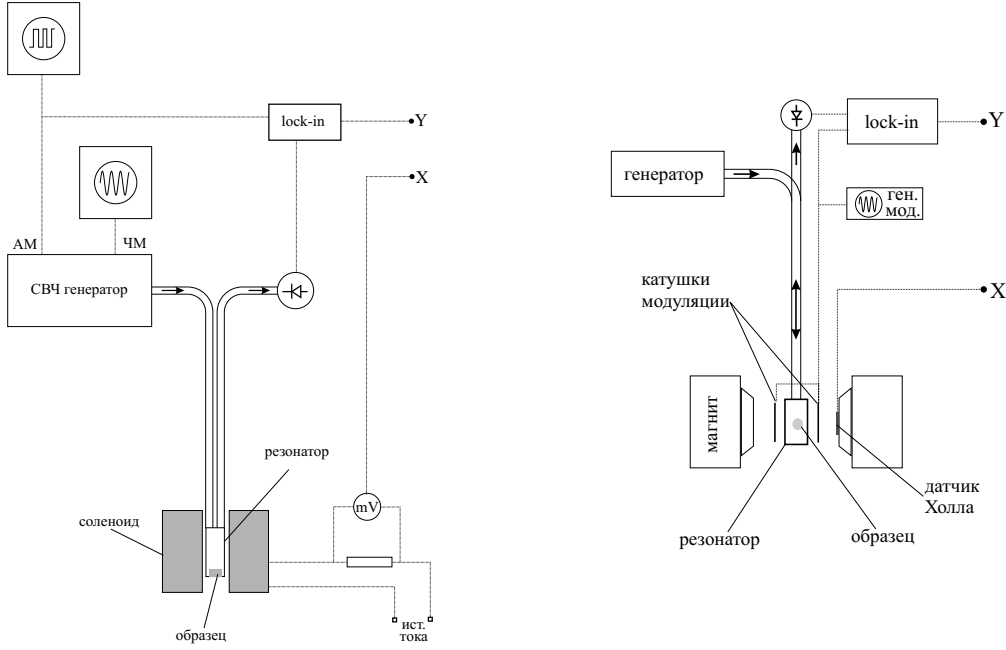


Рис. 3.1: Схема экспериментальной установки: СЛЕВА — схема без модуляции магнитного поля (использовалась при измерениях в ИФП РАН); СПРАВА — схема с модуляцией магнитного поля (использовалась при измерениях в Университете Аугсбурга).

образце [65, 67]:

$$\frac{\Delta P}{P} \propto \chi'' \eta Q_0 \quad (3.6)$$

где P — мощность генератора, χ'' — мнимая часть восприимчивости, Q_0 — добротность резонатора, коэффициент заполнения $\eta = \frac{\int_s h^2 dV}{\int_r h^2 dV}$ (h — напряженность высокочастотного магнитного поля, интеграл в числителе берется по объему образца, интеграл в знаменателе — по объему резонатора).

Основная часть измерений магнитного резонанса проводились в ИФП РАН, дополнительные высокочувствительные измерения на частоте 9.5 ГГц проводились в Университете Аугсбурга (Германия).

Измерения в ИФП РАН производились на частотах от 9 до 80 ГГц при помощи набора спектрометров с резонаторами проходного типа. Схема спектрометра представлена на Рисунке 3.1 В качестве источников СВЧ использовался набор генераторов, перекрывающих весь диапазон частот (см. таблицу

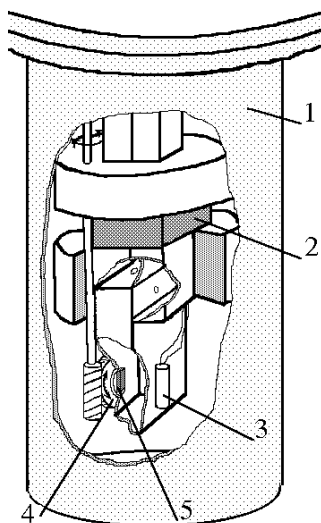


Рис. 3.2: Схема экспериментальной ячейки, используемой при измерениях в ИФП РАН. 1 — корпус вакуумной рубашки, 2 — нагреватель, 3 — термометр, 4 — червячно-зубчатая передача для вращения образца, 5 — образец. Прикладываемое магнитное поле направлено вертикально.

ниже)

Наименование генератора	Рабочий диапазон частот	Генерирующий элемент
Г4-109	8-12 ГГц	клистрон
Г4-111	7-18 ГГц	клистрон
Г4-155	18-26 ГГц	диод Гана
Г4-156	26-37 ГГц	диод Гана
Г4-141	36-56 ГГц	лампа обратной волны
Г4-142	56-80 ГГц	лампа обратной волны

В качестве источника магнитного поля использовался сверхпроводящий соленоид, погруженный в жидкий гелий. Максимальное поле, создаваемое соленоидом, составляло 65 кЭ.

Схема экспериментальной ячейки, в которой была выполнена основная часть измерений, представлена на Рисунке 3.2. Образец помещался в резонатор в максимум высокочастотного магнитного поля. При помощи червячно-зубчатой передачи можно было изменять ориентацию образца относительно

направления магнитного поля. Резонатор с образцом находился в вакуумной рубашке, наполненной небольшим количеством теплообменного газа гелия. Температура образца изменялась при помощи нагревателя и контролировалась полупроводниковым термометром сопротивления. Также использовались более простые экспериментальные ячейки, в которых резонатор с образцом находился непосредственно в жидком гелии-4. В этом случае температура регулировалась откачкой паров гелия-4. Во всех спектрометрах резонатор и образец находились при одной температуре, поэтому при изменении температуры несколько изменяются параметры резонатора (резонансная частота и добротность). Однако в исследуемом диапазоне температур (1.5—25 K) это влияние не существенно.

При измерениях в ИФП РАН модуляция внешнего магнитного поля не применялась, спектры ЭСР записывались как зависимость мощности, прошедшей через резонатор с образцом, от магнитного поля. Схема автоматической подстройки частоты не использовалась, поэтому вследствие дрейфа частоты генератора возможно появление небольшой расстройки частоты СВЧ относительно резонансной частоты резонатора. Для улучшения отношения сигнал/шум СВЧ сигнал амплитудно модулировался меандром и осуществлялось детектирование на частоте меандра при помощи фазочувствительного вольтметра. Для уменьшения влияния случайной расстройки частоты генератора использовалась слабая (в пределах полосы пропускания резонатора) частотная модуляция. Влияние модуляции на чувствительность спектрометра и форму наблюдаемого сигнала поглощения разобрано в Приложении В.

Измерения в Университете Аугсбурга проводились на частоте 9.5 ГГц с использованием стандартного коммерческого ЭПР спектрометра фирмы "Брукер"* "ELEXYS E500CW" с проточным гелиевым криостатом фирмы "Оксфорд Инструментс"[†]. Спектрометр был укомплектован системой автоматического контроля температуры и автоматическим гониометром, что позволяло исследовать температурные и угловые зависимости ЭПР в автомати-

*Bruker

[†]Oxford Instruments

ческом режиме. Образец, закрепленный на держателе из кварцевого стекла (suprasil glass), помещался в поток паров гелия, температура которого регулировалась от 4 до 300 К путем изменения потока и нагрева паров. Для измерений на частоте 9.5 ГГц при температурах менее 4К использовался спектрометр со специально изготовленным криостатом с ванной жидкого гелия. При этих измерениях образец, закрепленный на кварцевом держателе находился непосредственно в жидком гелии, температура которого изменялась при помощи откачки паров. Минимальная температура при этом составляла 1.7 К. Отросток криостата с образцом входил внутрь резонатора, находящегося при комнатной температуре.

Образец помещался в резонатор работающий в режиме "на отражение". Резонатор в располагался вне криостата при комнатной температуре, так что геометрические размеры и добротность резонатора оставались неизменными при изменении температуры образца в широких пределах. Для повышения чувствительности применялась методика модуляции внешнего поля с последующим детектированием фазово-чувствительным вольтметром (lock-in) на частоте модуляции. В качестве источника СВЧ использовался стандартный микроволновый мост фирмы "Брукер" (генерирующий элемент — диод Ганна) с автоподстройкой частоты. Детектируемый сигнал на частоте модуляции пропорционален производной от поглощения $\chi''(H)$:

$$\frac{\Delta P}{P} \propto \chi''(H + h \cdot \cos \omega t) = \chi''(H) + \left[\frac{d\chi''}{dH} \cdot h \right] \cos \omega t \quad (3.7)$$

Определение параметров линий резонансного поглощения, записанных на спектрометре "Брукер", осуществлялось путем подгонки наблюдаемого спектра поглощения набором линий лоренцевой формы при помощи программы "ESRFit"

*©Томас Курц, Университет Аугсбурга

3.3 Образцы.

Исследования проводились с двумя сериями монокристаллических образцов с различными примесями. Образцы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 0, 0.2, 0.8, 1.9$ и 3.0% были выращены в лаборатории профессора А.Ревколевски * (Университет Парижа, Франция). Образцы $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0, 1.71, 2.09, 2.29, 2.48, 2.80, 3.20, 4.57\%$) — в лаборатории профессора К.Учинокуры † (Университет Токио, Япония). В каждой серии образцов имелся номинально чистый образец, используемый для анализа неконтролируемых дефектов и примесей. При 4 К магнитная восприимчивость номинально чистого образца обеих серий, определенная по интегральной интенсивности сигнала ЭПР, составляла менее 5% от восприимчивости в точке перехода. Это соответствует концентрации структурных дефектов и неконтролируемых примесей $x_0 \sim 0.05\%$.

Типичный объем образца при ЭПР эксперименте составлял $10 \dots 100 \text{ мм}^3$. Ориентацию образцов облегчало наличие плоскости скола, перпендикулярной кристаллографической оси a . Ориентация в плоскости (bc) осуществлялась благодаря заметной ($\sim 10\%$) анизотропии g -фактора.

Образцы с примесью Mg, предоставленные профессором К.Учинокурой, были теми же или выращенными по той же методике, что и образцы использованные в цикле работ [50, 58, 68, 69]. Однородность распределения примеси по образцу контролировалась методом плазменной эмиссионной спектроскопии, макроскопическая неоднородность распределения примеси не превышает 0.1% (детали см. в работе [50]). Фазовая диаграмма (x, T) для этих образцов представлена на Рисунке 2.11. Имеющийся ряд образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ позволяет исследовать формирование антиферромагнитного упорядочения в различных областях фазовой диаграммы: при наличии дальнего и ближнего спин-пайерлсовского порядка и при полностью подавленной димеризации.

* A.Revcolevschi, Université Paris-Sud

† K.Uchinokura, Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

Часть II

Магнитный резонанс спиновых
кластеров в спин-пайерлсовском
магнетике CuGeO_3 .

Взаимодействие кластеров с
возбуждениями
спин-пайерлсовского магнетика.

Глава 4

Магнитный резонанс спиновых кластеров в допированных кристаллах CuGeO_3 .

Данная глава посвящена исследованию магнитного резонанса в высококачественных образцах CuGeO_3 с малым количеством примеси ионов никеля при низких ($T \ll T_{SP}$) температурах, когда концентрация магнитных возбуждений исчезающе мала и все магнитные свойства связаны с дефектами. Будет описано наблюдение ЭПР с аномально малым значением эффективного g -фактора в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. Мы покажем, что имеющиеся экспериментальные факты могут быть последовательно объяснены при помощи концепции кластеров антиферромагнитно-скоррелированных спинов, формирующихся вокруг примесного иона. При малой концентрации примеси кластеры удалены друг от друга и могут считаться невзаимодействующими. Это упрощает анализ экспериментальных данных по магнитному резонансу и позволяет определить природу и величину спин-спиновых взаимодействий в окрестности дефекта, ответственных за наблюдаемую аномалию g -фактора. Экспериментальные результаты также позволяют связать строение кластеров с геометрией кристаллической решетки CuGeO_3 и показать, что кластеры вытянуты вдоль направления спиновых цепочек.

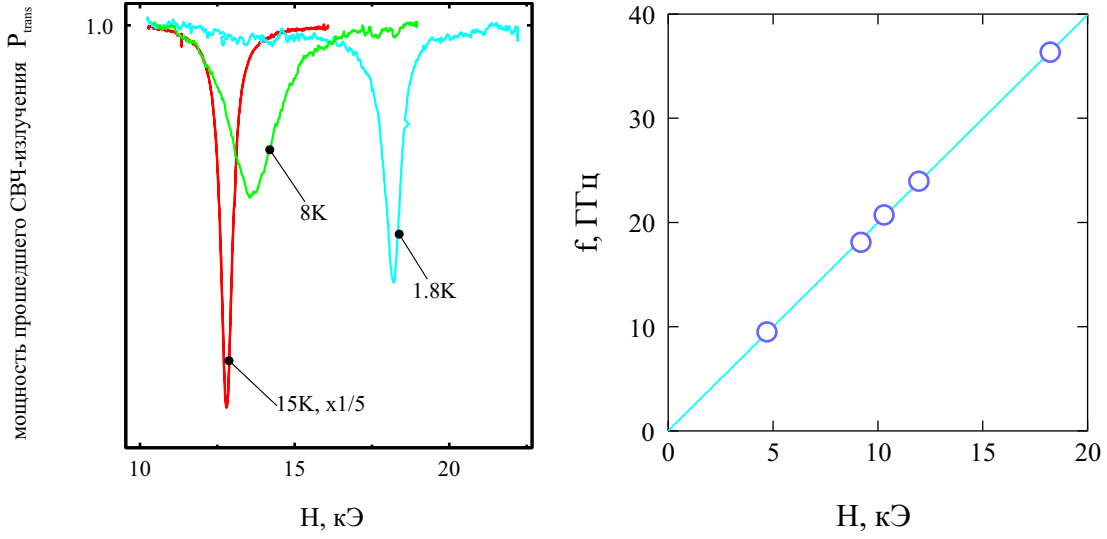


Рис. 4.1: ЭПР в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 0.2% при $\mathbf{H}||c$. СЛЕВА: Пример линии ЭПР на частоте 36 ГГц. Для линии, снятой при температуре 15 К чувствительность уменьшена в 5 раз. СПРАВА: спектр парамагнитного резонанса $f(H)$ при $T=1.7$ К. Прямая соответствует $g=1.43$.

4.1 Магнитный резонанс с аномальным значением эффективного g -фактора в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$.

Записи линии магнитного резонанса в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 0.2\%$ представлены на Рисунке 4.1. Видно, что при понижении температуры линия резонансного поглощения смещается в сторону больших полей. Этот эффект был обнаружен нами впервые [53] на образцах среднего качества (падение восприимчивости для номинально чистого образца из серии, использованной в работе [53], составляло $\frac{\chi(15K)}{\chi(4K)} = 10$). Представленные в данной работе результаты получены на образцах лучшего качества (для номинально чистого образца из исследуемой серии кристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ $\frac{\chi(15K)}{\chi(4K)} = 20$). Высокое качество образцов необходимо для проведения исследований с малыми концентрациями примеси.

Зависимость от температуры величины эффективного g -фактора в исследованных образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ приведена на Рисунке 4.2. Из приведен-

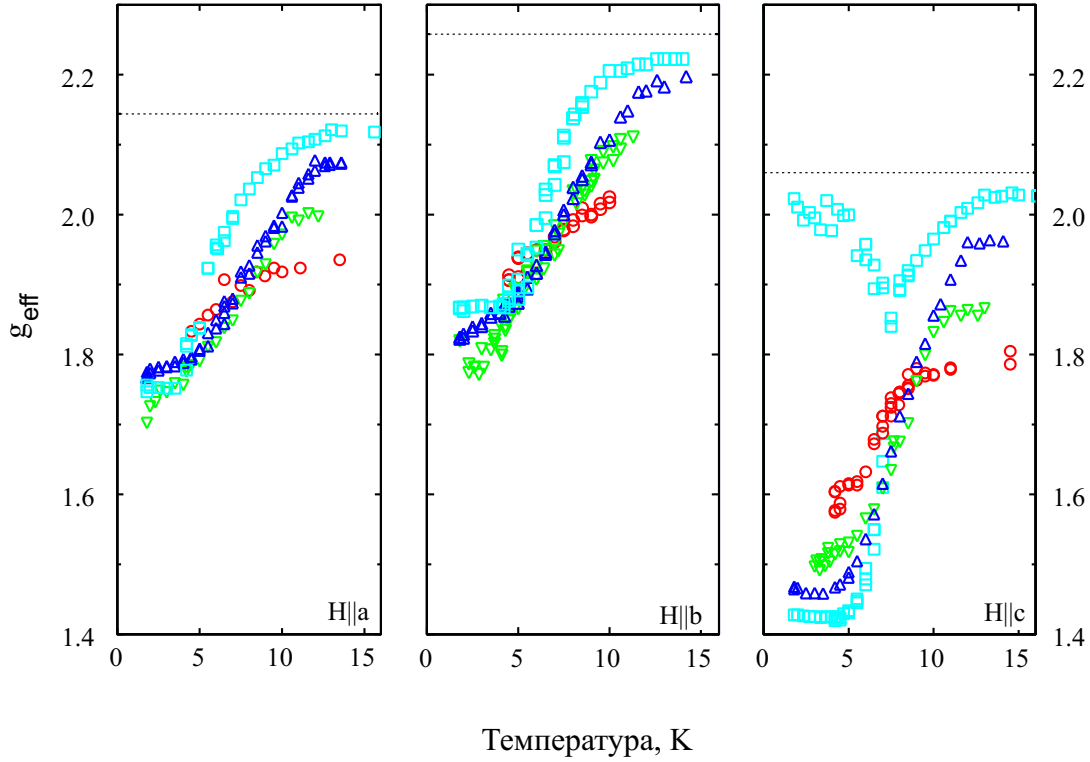


Рис. 4.2: Температурная зависимость эффективного g -фактора для образцов с различной концентрацией никеля. ($\bigcirc$ — $x=3.0\%$, ∇ — 1.9% , $\triangle$ — 0.8% , $\square$ — 0.2% , пунктирная линия соответствует g -фактору чистого CuGeO_3 в соответствующих ориентациях.) $f=36$ ГГц.

ных данных видно, что при понижении температуры величина эффективного g -фактора уменьшается, достигая при $\mathbf{H}||c$ величины 1.4 для образца с наименьшей ($x=0.2\%$) концентрацией примеси. Температура, при которой начинает резко изменяться величина эффективного g -фактора соответствует температуре спин-пайерлсовского перехода, определенной по уменьшению интенсивности сигнала ЭПР. Выше температуры перехода эффективный g -фактор также несколько меньше величины g -фактора в чистом веществе. При низких ($T < 4$ K) температурах во всех ориентациях минимальным оказывается значение g -фактора для образца с наименьшей концентрацией примеси ионов никеля.

Отметим, что в кислородном окружении как для ионов меди Cu^{2+} , так и для ионов никеля Ni^{2+} характерно значение g -фактора примерно равное

(и даже несколько большее) 2.0 [65]. Известно, что парамагнитный резонанс ионов с различными g -факторами, связанных гейзенберговским обменным взаимодействием, характеризуется средним значением g -фактора. Таким образом, наблюдение в системе ионов меди и ионов никеля значения эффективного g -фактора равного 1.4 является неожиданным

В этой Главе мы сосредоточим внимание на поведении сигнала ЭПР при низких температурах $T \ll T_{SP}$, когда концентрация собственных возбуждений спин-пайерлсовского магнетика экспоненциально мала и магнитные свойства определяются дефектами. Также мы пока ограничим рассмотрение данными, полученными на образце с минимальной концентрацией примеси ($x = 0.2\%$), когда ионы примеси максимально удалены друг от друга. Как будет показано далее, магнитные дефекты в кристаллах $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ хорошо описываются в модели невзаимодействующих дефектов. В силу одномерности цепочек спинов в CuGeO_3 , концентрации примеси равной 0.2% соответствует в среднем одна примесь на фрагмент цепочки длиной 500 межатомных расстояний. Таким образом, если эффективное взаимодействие дефектов возникает из-за внутрицепочечных взаимодействий (а междцепочечные и дальнодействующие диполь-дипольные взаимодействия пренебрежимы), то среднее расстояние между примесными ионами оказывается достаточно большим (магнитная корреляционная длина вдоль цепочек в димеризованной фазе CuGeO_3 составляет около 10 межатомных расстояний). Подробнее вопрос о взаимодействии дефектов будет разобран в Главе 6.

4.2 Магнитный резонанс в $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ при низких температурах.

Изменение положения линии резонансного поглощения в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примесных ионов никеля $x = 0.2\%$ проиллюстрировано на Рисунке 4.1. Резонансное поле увеличивается при понижении температуры, что соответствует уменьшению эффективного g -фактора. Измеренный при низкой температуре ($T=1.7$ K) спектр парамаг-

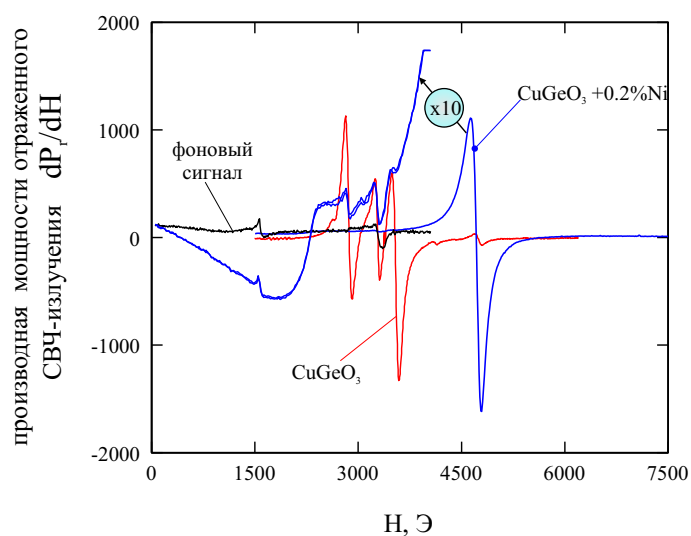


Рис. 4.3: Запись сигнала ЭПР для образца $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$. Три линии в поле около 3000 кЭ соответствуют собственным дефектам спин-пайерлсовской матрицы. Сигнал фона снят с той же чувствительностью, что и усиленный сигнал от допированного образца. Сигнал поглощения чистого CuGeO_3 не приведен к чувствительности измерений с образцом $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$. $T=1.7$ К, $f=9.47$ ГГц, $\mathbf{H}||c$.

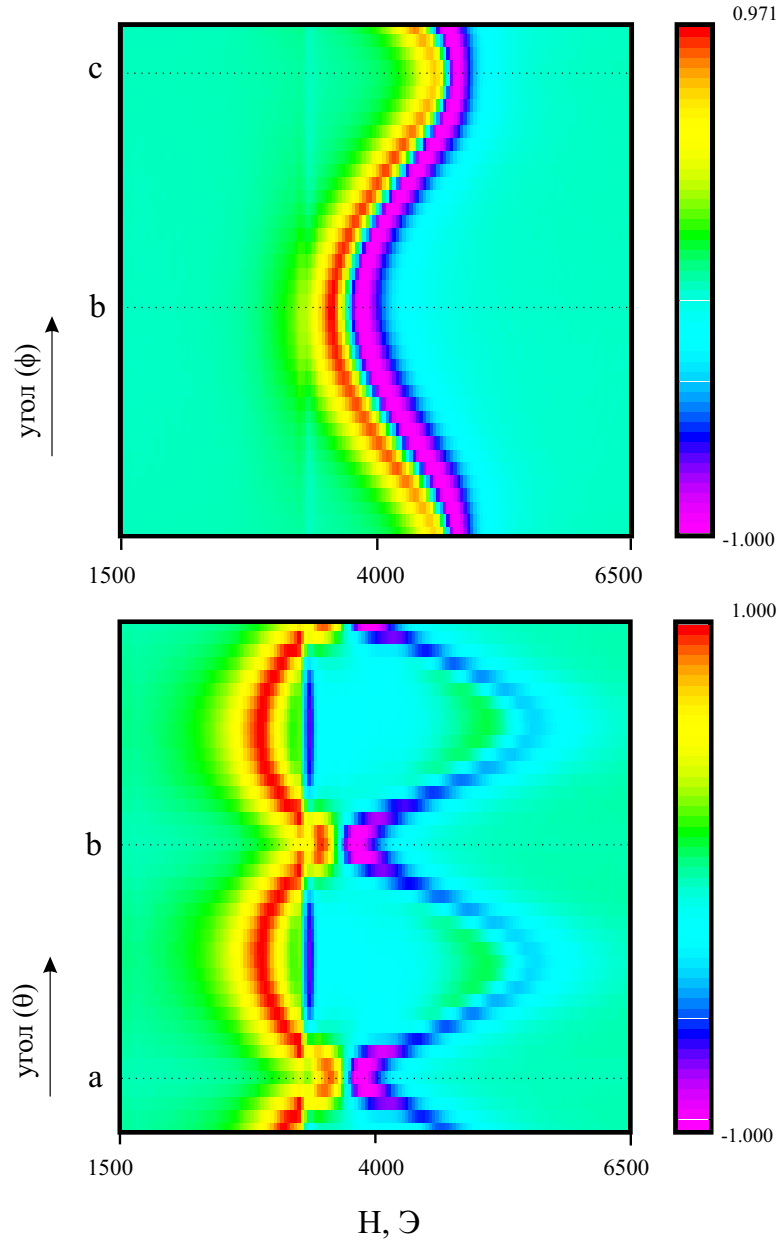


Рис. 4.4: Изменение положения и формы линии резонансного поглощения при вращении образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 0.2\%$. Вверху — поле приложено в плоскости (bc) кристалла, внизу — в плоскости (ab) . Линия записывалась как производная поглощения, $T=4$ К, $f=9.48$ ГГц. Величина сигнала показана градацией цвета, в каждой ориентации амплитуда сигнала ЭПР нормировалась на свое максимальное по модулю значение. Линия поглощения с независимым от ориентации резонансным полем — фоновый сигнал.

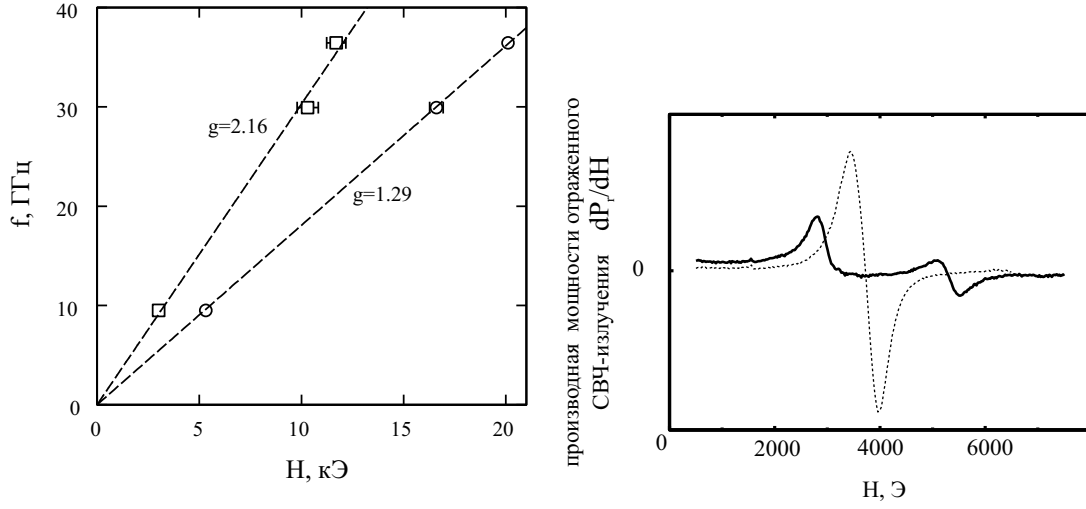


Рис. 4.5: СЛЕВА: Спектр магнитного резонанса $f(H)$ в образце $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$, снятый при поле приложенном в плоскости (ab) в ориентации, соответствующей максимальному расщеплению компонент линии ЭПР. СПРАВА: пример линии ЭПР при $\mathbf{H} \parallel a$ (пунктир) и в ориентации максимального расщепления (сплошная линия), $f = 9.5$ ГГц.

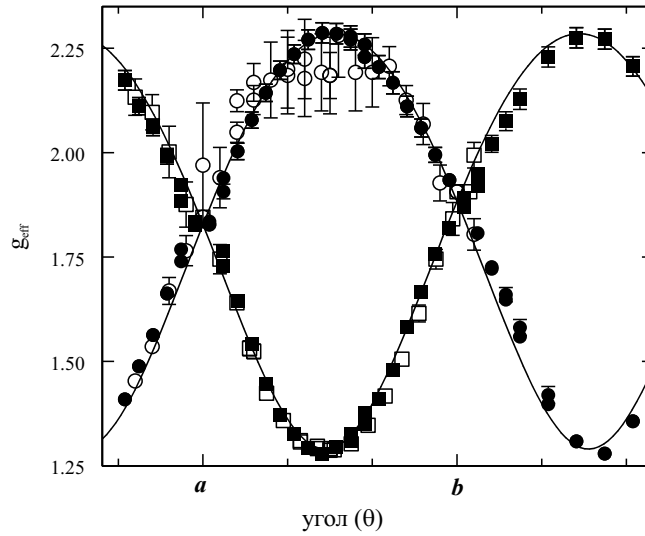


Рис. 4.6: Угловая зависимость эффективного g -фактора компонент линии поглощения в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 0.2\%$, полученная при вращении магнитного поля в плоскости (ab) . $\blacksquare, \bullet$ — данные полученные на частоте 9.5 ГГц; $\circ, \square$ — на частоте 36 ГГц. Сплошная линия — подгонка по формуле (4.12).

нитного резонанса (Рисунок 4.1) оказывается линейным и демонстрирует отсутствие расщепления в нулевом поле. Величина g -фактора при $\mathbf{H}||c$ равна 1.43. Благодаря сильному отличию наблюдаемого g -фактора от значения g -фактора ионов меди (в чистых кристаллах CuGeO_3 при $\mathbf{H}||c$ $g=2.06$), наблюдаемая линия магнитного резонанса оказывается смещена в сторону больших полей от положения линии резонансного поглощения в чистом образце, что позволяет наблюдать характерный сигнал резонансного поглощения от собственных дефектов спин-пайерлсовской матрицы (Рисунок 4.3). (О собственных дефектах спин-пайерлсовского магнетика см. раздел 2.2 и работу [36].)

При температуре менее 4 К эффективный g -фактор основной линии резонансного поглощения перестает зависеть от температуры (см. Рисунок 4.2), а интенсивность сигнала ЭПР и магнитная восприимчивость демонстрируют рост при понижении температуры в соответствии с законом Кюри. Это свидетельствует о том, что магнитные объекты, сформировавшиеся при введении примеси при этих температурах не взаимодействуют ни друг с другом, ни с триплетными возбуждениями. Также надо отметить, что температура индуцированного примесями антиферромагнитного упорядочения в образце $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ существенно меньше, чем минимальная использовавшаяся в эксперименте температура 1.7 К, что также свидетельствует об отсутствии взаимодействия магнитных объектов. (Для сравнения: величина T_N в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с большей концентрацией примеси $x = 0.8\%$ равна 0.7 К [70].)

В точных кристаллографических ориентациях спектр ЭПР поглощения исследуемого образца состоит из одной мощной линии поглощения и слабого сигнала ЭПР собственных дефектов. Значения эффективного g -фактора сильной линии в точных ориентациях (при температуре 1.7 К): $g_a = 1.75$, $g_b = 1.87$ и $g_c = 1.43$, соответственно. При вращении приложенного магнитного поля в кристаллографических плоскостях (ac) и (bc) поле резонансного поглощения плавно изменяется (см. Рисунок 4.4). При изменении направления приложенного поля в плоскости (ab) наблюдается расщепление на две спектральные компоненты, впервые отмеченное в работе [71]. Изменение

формы линии ЭПР при вращении магнитного поля в плоскости (ab) кристалла представлено на Рисунке 4.4. Спектр магнитного резонанса, снятый в ориентации наибольшего расщепления, показывает отсутствие расщепления в нулевом поле — две линии резонансного поглощения соответствуют различным значениям эффективного g -фактора (см. Рисунок 4.5). Определенные таким образом значения эффективного g -фактора равны 2.16 и 1.29. Ориентационная зависимость g -фактора обеих компонент линии магнитного резонанса представлена на Рисунке 4.6.

4.3 Обсуждение экспериментальных результатов.

Наблюдаемое в эксперименте аномально малое и сильно анизотропное значение g -фактора, не характерно ни для изолированных ионов меди, ни для изолированных ионов никеля. Также, наличие только гейзенберговского обменного взаимодействия в системе ионов меди и никеля не может привести к наблюдаемому уменьшению g -фактора, так как обменно-суженная линия магнитного резонанса ионов с различными g -факторами характеризуется средним значением g -фактора.

Таким образом, для объяснения наблюдаемой величины g -фактора необходимо рассматривать систему из нескольких (двух и более) магнитных ионов, в которой есть не только изотропное гейзенберговское обменное взаимодействие, но и анизотропные взаимодействия. Естественным предположить, что основную роль должно играть взаимодействие примесного иона с ближайшими к нему ионами меди, и что вдали от дефекта медная матрица CuGeO_3 невозмущена (и при рассматриваемых здесь температурах практически немагнитна).

Другим словами, в окрестности примесного иона формируется кластер обменно-скоррелированных спинов, в соответствии с теоретическими представлениями [27, 49, 61]. Этот вывод (то есть, связь магнитных свойств допированного спин-пайерлсовского магнетика при низких температурах с мно-

госпиновым объектом, формирующимся вокруг примесного иона) не зависит от того, с каким конкретно микроскопическим взаимодействием связано наблюдаемое изменение величины эффективного g -фактора. Модель спиновых кластеров, образующихся вокруг примесного иона, таким образом, является удобным приближением для анализа свойств допированного спин-пайерлсовского магнетика при низких температурах. Для объяснения аномального значения g -фактора необходимо прояснить природу анизотропного спин-спинового взаимодействия, возникающего в окрестности примесного иона.

Прежде чем начать анализ возможных микроскопических анизотропных спин-спиновых взаимодействий, подчеркнем, что определенный выше спиновый кластер состоит в основном из спинов ионов меди Cu^{2+} , "вытянутых" из димеризованной матрицы за счет разрушения синглетного основного состояния в окрестности дефекта и обменного взаимодействия недимеризованных ионов со своими соседями. Такой кластер не имеет четкой геометрической границы — среднее значение проекции спина плавно убывает по мере удаления от дефекта (см., например, результаты моделирования на Рисунке 2.10). Скорость уменьшения значения проекции спина определяется магнитной корреляционной длиной димеризованных спиновых цепочек (в CuGeO_3 $\xi \sim 10$). Экспоненциальное уменьшение среднего значения проекции спина позволяет рассматривать конечные фрагменты спиновых цепочек в качестве модельной задачи.

Теоретическая модель, описывающая наблюдаемое изменение эффективного g -фактора, должна удовлетворять следующим условиям:

1. Модель должна описывать уменьшение величины эффективного g -фактора спинового кластера по сравнению с g -фактором изолированных ионов при реалистичных значениях параметров.
2. Описываемое изменение g -фактора должно быть анизотропно.

Существует несколько моделей, связывающих уменьшение g -фактора с различными анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями. В работе с участием автора [53] была предложена модель, в которой для объяснения на-

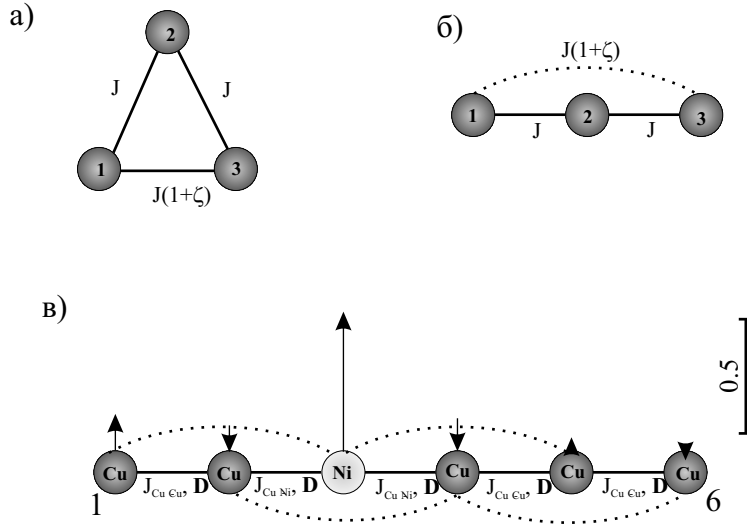


Рис. 4.7: Модели спиновых кластеров: а) тригональный кластер [72]; б) линейный трех-спиновый кластер с обменным взаимодействием между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, эквивалентный тригональному кластеру; в) предлагаемая модель линейного шести-спинового кластера с ионом никеля [53], показаны также средние значения проекции спинов в основном состоянии кластера (вертикальный отрезок соответствует величине проекции спина 0.5).

блюдаемого изменения g -фактора вводится взаимодействие Дзялошинского-Мория в окрестности примесного иона. В более поздней работе Гренье и Моно [71] было предложено объяснение, связанное с сильной релаксацией на примесном ионе никеля, либо с сильной анизотропией. Ниже разобраны простейшие случаи каждой из моделей и проведено их сравнение, в соответствии с сформулированными выше критериями.

4.3.1 Модель спиновых кластеров с взаимодействием Дзялошинского-Мория.

Наличие линии резонансного поглощения с сильно анизотропным g - фактором, достигающим значений, заметно меньших 2.0, наблюдалось при исследовании органических комплексов, содержащих триады магнитных ионов [73].

Аномальное поведение линии ЭПР в тригональных кластерах с полуцелыми спинами было объяснено в работах Белинского [72] и Яблокова [74] на основе учета антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория ($\mathcal{H}_{DM} = \sum_i \mathbf{D}_i [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+1}]$) между ионами.

Тригональный кластер спинов $S = \frac{1}{2}$ (Рисунок 4.7-а) описывается гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & J \left(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 + (1 + \zeta) \hat{\mathbf{S}}_3 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \right) + \\ & + \mathbf{G} \cdot \left([\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2] + [\hat{\mathbf{S}}_2 \times \hat{\mathbf{S}}_3] + [\hat{\mathbf{S}}_3 \times \hat{\mathbf{S}}_1] \right) - g\mu_B H \hat{S}_{tot}^z \end{aligned} \quad (4.1)$$

здесь внешнее магнитное поле предполагается направленным вдоль оси z .

При $\mathbf{G} \parallel z$ $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^z] = 0$ и расщепление уровней в магнитном поле будет характеризоваться величиной g -фактора $g_{eff} = g$.

При $\mathbf{G} \perp z$ после несложных, но громоздких вычислений получаем для энергии низколежащих уровней кластера, соответствующих полному спину кластера $S = \frac{1}{2}$:

$$E = -\frac{3J}{4} \left(1 + \frac{\zeta}{3} \right) \pm \frac{\Delta J}{2} \sqrt{\left(1 \pm \frac{\zeta}{\Delta^2} \cdot \frac{g\mu_B H}{J} \right)^2 + \frac{\zeta^2 D^2}{\Delta^2} \cdot \left(\frac{g\mu_B H}{J} \right)^2} \quad (4.2)$$

здесь $\mathbf{D} = \sqrt{3}\mathbf{G}/J$, $\Delta^2 = \zeta^2 + D^2$

С линейной по полю точностью

$$E = -\frac{3J}{4} \left(1 + \frac{\zeta}{3} \right) \pm \frac{\Delta J}{2} \pm \frac{1}{2} \frac{g\mu_B H}{\sqrt{1 + \left(\frac{D}{\zeta} \right)^2}} \quad (4.3)$$

Что соответствует эффективному g -фактору для переходов между уровнями низколежащего дублета

$$g_{eff} = \frac{g}{\sqrt{1 + \left(\frac{D}{\zeta} \right)^2}} \quad (4.4)$$

Наличие в структуре CuGeO_3 заметного обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями приводит к тому, что фрагмент цепочки из трех спинов (Рисунок 4.7-б) эквивалентен тригональному кластеру. Используя известные для CuGeO_3 значения констант обменного взаимодействия (см. раздел 2.1), получаем оценку величины константы взаимодействия Дзялошинского-Мория, необходимой для наблюдаемого изменения g -фактора $G \sim 3$ мЭВ.

Простейшая модель тригонального кластера из спинов $S = \frac{1}{2}$ неприменима непосредственно к задаче о свойствах допированного никелем CuGeO_3 , так как спин иона Ni^{2+} равен единице. Кроме того, основное состояние тригонального кластера с антиферромагнитным обменом из двух спинов $S = \frac{1}{2}$ и одного $S = 1$ является немагнитным, поэтому для анализа необходимо рассматривать более длинные фрагменты цепочек. Тем не менее, качественно ответ не изменяется по сравнению с простейшим случаем (расчеты для более длинных фрагментов цепочки представлены в работах [53] ($N=6$) и [75] ($N=8$)).

Шести-спиновый кластер, рассчитанный Р.М.Ереминой [53], представлен на Рисунке 4.7-в. При анализе учитывалось гейзенберговское обменное взаимодействие ближайших и следующих за ближайшими соседями и взаимодействие Дзялошинского-Мория между ближайшими соседями:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^5 J_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + \sum_{i=1}^4 J'_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + \sum_{i=1}^5 \mathbf{D}_i \hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + \sum_{i=1}^6 g\mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (4.5)$$

(нумерация ионов по Рисунку 4.7-в).

При вычислениях значения обменных интегралов между ионами меди (J_1 , J_4 , J_5 и J'_2 , J'_4) принимались такими же как и в чистом кристалле CuGeO_3 , то есть ≈ 10 мЭВ для обменного взаимодействия ближайших соседей и ≈ 3.6 мЭВ для обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями. Обменные интегралы в парах никель-медь (J_2 , J_3 и J'_1 , J'_3) оценивались согласно [76] как половина от соответствующих величин обменных интегралов в парах ионов меди. Вектора $\mathbf{D}_i$ предполагались параллельными

и равными по абсолютной величине.

Расчет в этой модели также показывает, что наличие взаимодействия Дзялошинского-Мория с константой взаимодействия $|\mathbf{D}| \approx 3$ мЭВ в окрестности иона никеля приводит к понижению величины эффективного g -фактора до 1.4 при $\mathbf{D} \perp \mathbf{H}$. При $\mathbf{D} \parallel \mathbf{H}$ эта модель предсказывает значение эффективного g -фактора, являющееся средним значением g -факторов никеля и меди.

Также были найдены средние значения проекции спина в основном состоянии шести-спинового кластера (см. Рисунок 4.7-в и таблицу ниже).

Используемая величина $ \mathbf{D} $	Проекция спина S^z .					
	1 (Cu)	2 (Cu)	3 (Ni)	4 (Cu)	5 (Cu)	6 (Cu)
0 мЭВ	0.16	-0.118	0.614	-0.145	0.007	-0.017
3 мЭВ	0.117	-0.125	0.591	-0.152	0.013	-0.02

Димеризация цепочек в этой модели позволяет считать основную медную матрицу CuGeO_3 немагнитной и, таким образом, позволяет исключить из рассмотрения ионы меди далекие от дефекта. Однако, наличие или отсутствие альтернирования обменного интеграла в непосредственной окрестности примесного иона не принципиально для рассмотренной модели — учет альтернирования величины обменных интегралов не приводил к заметному изменению результатов расчетов.

4.3.2 Модель с учетом одноионной анизотропии.

Так как спин иона Ni^{2+} равен 1, одноионная анизотропия оказывает влияние на прецессию спина этого иона. Одноионная анизотропия была предложена в работе [71] в качестве причины уменьшения эффективного g -фактора. Однако, в этой работе анализ был произведен в рамках классических уравнений Блоха и привел к некорректному учету эффекта обменной связи иона никеля с окружением — эффект обменного взаимодействия рассматривался, как создание эффективного поля на взаимодействующих подсистемах, а процессы перебросов проекции спина между подсистемами не учитывались (см. Приложение А.2). Полученный таким образом результат демонстриру-

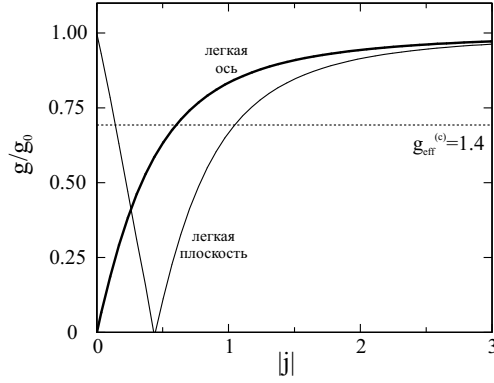


Рис. 4.8: Зависимость эффективного g -фактора от параметра $j = J/A$ (см. уравнение (4.6)) $\mathbf{H} \perp z$. Жирная линия — случай легкоосной анизотропии, более тонкая сплошная линия — расчет для случая легкоплоскостной анизотропии, пунктир соответствует наблюдаемому значению эффективного g -фактора при $\mathbf{H} \parallel c$.

ет изотропное уменьшение величины g -фактора и не зависит от величины константы анизотропии.

В простейшей модели из двух спинов $S_1 = \frac{1}{2}$ и $S_2 = 1$ можно выполнить точный расчет, который автоматически учтет процессы переброса проекции спина. Гамильтониан рассматриваемой задачи:

$$\hat{\mathcal{H}} = J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - A(\hat{S}_2^z)^2 + g_0\mu_B\mathbf{H}(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) \quad (4.6)$$

Здесь $A > 0$ соответствует легкой оси анизотропии, направленной вдоль z , различием g -факторов ионов и анизотропией их g -тензора пренебрегаем.

Уровни энергии в нулевом магнитном поле:

$$E_1 = -A \left(1 - \frac{j}{2} \right) \quad (4.7)$$

$$E_2 = -\frac{A}{2} \left(1 + \frac{j}{2} + \sqrt{1 + j + \left(\frac{3j}{2} \right)^2} \right) \quad (4.8)$$

$$E_3 = -\frac{A}{2} \left(1 + \frac{j}{2} - \sqrt{1 + j + \left(\frac{3j}{2} \right)^2} \right) \quad (4.9)$$

здесь $j = J/A$, E_1 соответствует состояниям с проекцией спина $S_{tot}^z = \pm \frac{3}{2}$, $E_{2,3} - S_{tot}^z = \pm \frac{1}{2}$. Каждый из этих уровней вырожден двукратно. Так как мы рассматриваем низкие температуры, достаточно рассмотреть расщепление в магнитном поле низколежащего дублета. Переходы между уровнями различных дублетов можно также исключить в силу того, что наблюдаемая линия ЭПР не демонстрирует расщепления в нулевом поле. Для случая легкоосной анизотропии ($A > 0$) минимальной является энергия E_2 , для анизотропии типа легкая плоскость ($A < 0$) — E_3 .

Анализ расщепления низколежащего уровня в магнитном поле показывает, что при $\mathbf{H} \parallel z$ эффективный g -фактор равен g_0 , а при $\mathbf{H} \perp z$ ($j = J/A$)

$$g_{eff} = 2g_0 \frac{|j| \cdot \left| 1 \pm \sqrt{1 + j + \left(\frac{3j}{2} \right)^2} \right|}{\sqrt{1 + j + \left(\frac{3j}{2} \right)^2} \cdot \left[\sqrt{1 + j + \left(\frac{3j}{2} \right)^2} \pm \left(1 + \frac{j}{2} \right) \right]} \quad (4.10)$$

здесь знак '+' соответствует случаю легкоосной анизотропии, а '-' случаю легкоплоскостной анизотропии. Зависимости эффективного g -фактора от параметра j для этих случаев представлены на Рисунке 4.8. Видно, что учет одноионной анизотропии также приводит к анизотропному уменьшению эффективного g -фактора. Для описания наблюдаемого уменьшения при $\mathbf{H} \parallel c$ получаем: $j \approx 0.6$ (анизотропия типа легкая ось) и $j \approx 0.14$ или 1.0 (анизотропия типа легкая плоскость). То есть в любом случае константа анизотропии должна быть не меньше величины обменного интеграла, равного в структуре CuGeO_3 для пары Cu-Ni примерно 5 мЭВ (см. [53]).

4.3.3 Модель сильной релаксации на ионе никеля.

В работе [71] также был предложен механизм, при котором спин-решеточная релаксация на ионе никеля настолько велика, что он не прецессирует. Тогда во внешнем магнитном поле спиновый магнитный момент иона никеля вы-

страивается по полю и за счет антиферромагнитного взаимодействия наводит на соседних ионах меди эффективное поле, противоположное внешнему

$$\mathbf{H}_{eff} = -J\langle \mathbf{m}_{Ni} \rangle \quad (4.11)$$

здесь $\langle \mathbf{m}_{Ni} \rangle$ намагниченность иона Ni. Так как $\langle \mathbf{m}_{Ni} \rangle \propto \mathbf{H}$ и $J > 0$, то для ионов меди внешнее магнитное поле эффективно пропорционально уменьшается и условие резонансного поглощения будет выполняться в большем внешнем поле. Это, очевидно, соответствует изотропному уменьшению эффективного g -фактора.

4.3.4 Сравнение различных моделей описания аномально малого значения эффективного g -фактора.

Модель сильной релаксации на ионе никеля не удовлетворяет одному из перечисленных выше условий — требованию анизотропного уменьшения g -фактора, так как предсказывает изотропное уменьшение эффективного g -фактора.

Две оставшиеся модели предсказывают анизотропию изменения g -фактора, поэтому, чтобы сделать выбор между ними, необходимо проанализировать величины получающихся параметров.

Оценка величины константы анизотропии, необходимой для описания наблюдаемого уменьшения g -фактора, дает величину ~ 100 К. Типичное значение константы анизотропии для иона Ni^{2+} не превышает 10 К [65]. Таким образом, с существенным запасом, величина одноионной анизотропии на ионе никеля недостаточна для описания наблюдаемого эффекта.

Оценка величины взаимодействия Дзялошинского-Мория в 30К, также довольно велика по сравнению с обменным взаимодействием между ближайшими соседями. Также необходимо отметить, что структура кристалла CuGeO_3 [25] не допускает существования антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория, так как группа симметрии включает в себя центр инверсии между магнитными ионами (причем и в высоко-, и в низ-

котемпературной фазе). Ревизия структуры [26], предпринятая после выдвинутого в работе Ямады [45] предположения о том, что основное вклад в ширину линии ЭПР связан именно с антисимметричным обменным взаимодействием, также не сделала возможным существование взаимодействия Дзялошинского-Мория: в этой структуре остаются эквивалентными две связи медь-кислород-медь между соседними по цепочке ионами меди (связи Cu-O2-Cu по Рисунку 2.1), так что вклад в константу $\mathbf{G}_i$ полностью компенсируется. При замещении одного из ионов меди примесным ионом центр инверсии между ионом примеси и ионом меди очевидно отсутствует, однако эквивалентность связей остается.

Возможная причина возникновения взаимодействия Дзялошинского-Мория связана с тем, что на ионе никеля не проявляется эффект Яна-Теллера. Эффект Яна-Теллера (см. [65]) на ионах меди приводит к деформации кислородного октаэдрического окружения — вытягиванию октаэдра вдоль оси O1-O1 . Отсутствие этого эффекта на ионе никеля приведет к деформации октаэдров, окружающих соседние в цепочке ионы меди. Тогда, для компенсации возникающего при этом проигрыша в энергии может возникнуть деформация основания октаэдра. Ромбическая деформация основания октаэдра приведет к нарушению эквивалентности связей Cu-O2-Ni и сделает возможным, как показал М.В.Еремин [77], появление ненулевой константы антисимметричного обменного взаимодействия. Предварительные оценки [77] величины параметров взаимодействия Дзялошинского-Мория, связанные с возникающей дополнительной деформацией кислородного окружения ионов меди в окрестности примесного иона, дают результат близкий к необходимому для описания наблюдаемого эффекта.

Также необходимо отметить, что для большей реалистичности моделирования необходимо рассматривать более длинные фрагменты цепочек (длиной не менее магнитной корреляционной длины $\xi \sim 10$). При этом в модели с взаимодействием Дзялошинского-Мория можно ввести взаимодействие Дзялошинского-Мория и между ионами меди из-за постепенного затухания деформации по мере удаления от дефекта. В модели же с одноионной анизотропией при увеличении размера рассматриваемого кластера анизотропия

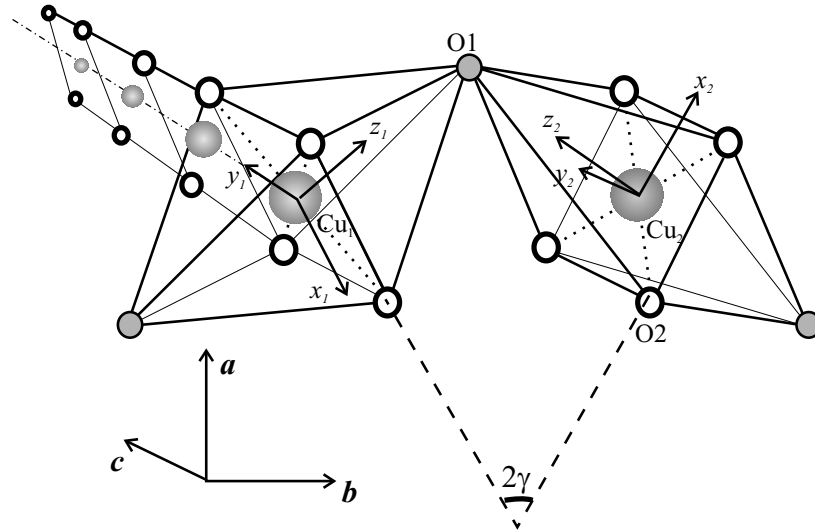


Рис. 4.9: Фрагмент структуры CuGeO_3 (по работе [25]). $2\gamma \approx 67^\circ$.

будет по-прежнему проявляться *только* на ионе никеля. Это, очевидно, приведет к увеличению значения (и без того большого) константы анизотропии, необходимой для описания наблюдаемого уменьшения g -фактора.

На основании проведенного анализа, в дальнейшем мы будем исходить из модели, связывающей уменьшение эффективного g -фактора с наличием взаимодействия Дзялошинского-Мория в окрестности дефекта.

4.4 Связь магнитного резонанса изолированных кластеров в $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$ с кристаллической структурой CuGeO_3 .

При вращении магнитного поля в плоскости (ab) кристалла линия магнитного резонанса, обусловленная примесными ионами, расщепляется на две компоненты (см. Рисунок 4.4). Наблюдаемое расщепление, очевидно, связано со структурой CuGeO_3 — существованием двух неэквивалентных цепочек с разной ориентацией кислородных октаэдров. Фрагмент структуры показан на Рисунке 4.9. Ионы Ni, замещающие различные ионы меди (Cu_1 или Cu_2), оказываются в различно ориентированном кислородном окружении. Ори-

ентация вектора взаимодействия Дзялошинского-Мория в каждой цепочке должна быть перпендикулярна плоскости ленты CuO_2 , то есть вдоль оси z локальной системы координат. Соответственно и ориентация g -тензора каждого кластера должна оказаться привязана к ориентации плоскости ленты CuO_2 . Таким образом, получится два типа кластеров с различной ориентацией g -тензора. Это различие будет проявляться при вращении приложенного магнитного поля в плоскости (ab) .

Угловые зависимости g -фактора в орторомбическом кристалле описываются уравнением

$$g_{eff} = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2(\phi \pm \delta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\phi \pm \delta)} \quad (4.12)$$

здесь $g_{\parallel, \perp}$ — компоненты g -тензора, угол ϕ определяет направление магнитного поля, отсчитанное от оси a , угол δ задает ориентацию оси z локальной системы координат, отсчитываемую также от оси a . Знаки "плюс" и "минус" отвечают различным компонентам линии поглощения и соответствуют случаям замещения ионом никеля меди в позиции Cu_1 и Cu_2 .

По результатам подгонки (Рисунок 4.6) получены следующие значения параметров: $g_{\parallel}=2.285$, $g_{\perp}=1.290$, $\delta = (46.5 \pm 3)^\circ$.

В отсутствие локальных деформаций ожидаемое значение для ориентации g -тензора $\delta = 90^\circ - \gamma = 56^\circ$. Отличие наблюдаемой ориентации g -тензоров от этого значения, возможно, свидетельствует о локальных искажениях кислородных октаэдров в окрестности примесного иона. Однако нельзя исключать, что даже при столь малом уровне допирования сказывается влияние взаимодействия кластеров (этот вопрос подробнее обсуждается в Главе 6).

Эффективное обменное взаимодействие близко расположенных кластеров может приводить к искажению наблюдаемой угловой зависимости g -фактора от поведения, описываемого уравнением (4.12). Эффект обменного взаимодействия проявляется в усреднении частот прецессии взаимодействующих систем и проявляется наиболее сильно отличие частот прецессии мало, по сравнению с величиной обменного взаимодействия (см. Приложение А). Таким образом искажения наблюдаемой угловой зависимости g -фактора долж-

ны возникать, когда мало отличие g -факторов компонент линии ЭПР. Однако этот эффект не важен, когда величины g -фактора совпадают, а при максимально отличающихся величинах g -фактора он должен быть ослаблен. Этим можно воспользоваться для определения угла δ , сравнив величины g -фактора в точных кристаллографических ориентациях. Путем несложных преобразований из уравнения (4.12) получаем

$$\text{tg}^2 \delta = \frac{1 - \left(\frac{g_a}{g_b}\right)^2 \left(\frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}}\right)^2}{\left(\frac{g_a}{g_b}\right)^2 - \left(\frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}}\right)^2} \quad (4.13)$$

Подставляя сюда определенные ранее $g_a=1.75$, $g_b=1.87$ и взяв для $g_{\perp,\parallel}$ минимальное и максимальные значения g -фактора, наблюдаемые при вращении приложенного поля в плоскости (ab) ($g_{\perp} = 1.28$, $g_{\parallel} = 2.29$), получаем для угла $\delta \approx 49^\circ$. Эта оценка отличается от полученной ранее в пределах погрешности, но находится ближе к значению, ожидаемому из кристаллографических данных.

Тот факт, что ЭПР кластеров при низкой концентрации примеси примерно отражает симметрию локального кислородного окружения ионов меди подтверждает, что ионы никеля замещают ионы меди. Определенные компоненты g -тензора изолированного кластера ($g_{\parallel}=2.29$, $g_{\perp}=1.29$, $g_c=1.42$) находятся в хорошем согласии с предсказаниями модельных расчетов, согласно которым уменьшение эффективного g -фактора должно проявляться только при внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, направленном перпендикулярно вектору взаимодействия Дзялошинского-Мория $\mathbf{G}$, и должно быть изотропно в плоскости $\mathbf{H} \perp \mathbf{G}$ (см. раздел 4.3.1). Наблюдаемое расщепление линии ЭПР также разрешает отмеченную в более ранней работе [53] трудность, связанную с необходимостью описания аномального изменения g -фактора во всех кристаллографических ориентациях.

Необходимо также отметить, что наблюдение описанного расщепления линии магнитного резонанса говорит о том, что спиновый кластер вытянут вдоль цепочки спинов. В противном случае, в один кластер входили бы фрагменты неэквивалентных цепочек, и, из-за различия в них направления век-

тора взаимодействия Дзялошинского-Мория (и, следовательно, ориентации тензора эффективного g -фактора) и действия механизма обменного сужения, при всех ориентациях внешнего магнитного поля наблюдалась бы одна линия поглощения с некоторым средним значением g -фактора. Эти же аргументы позволяют исключить формирование "капель" ионов никеля в медной матрице кристалла CuGeO_3 , что является доказательством равномерного и однородного распределения примеси в образце.

4.5 Резюме Главы 4.

- В кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ обнаружен сигнал ЭПР с аномально малым и сильно анизотропным значением эффективного g -фактора.
- Отличие наблюдаемого g -фактора от значений, характерных для изолированных ионов меди и никеля, свидетельствует о формировании многоспинового объекта (спинового кластера) при введении примеси. Исследование высококачественных образцов с малой концентрацией примеси позволило определить значения компонент g -тензора для изолированного кластера.
- На основании сравнения различных моделей для описания g -фактора, показано, что модель с взаимодействием Дзялошинского-Мория, возникающим в окрестности дефекта, наилучшим образом соответствует экспериментальным данным.
- Ориентационные зависимости магнитного резонанса показывают связь строения кластера со строением кристаллической решетки CuGeO_3 — они позволяют заключить, что при допировании ионы никеля занимают места ионов меди, и что спиновые кластеры вытянуты вдоль направления спиновых цепочек. Показано, что существует направление (перпендикулярное плоскости ленты CuO_2), при приложении поля вдоль которого величина эффективного g -фактора близка к значениям, характерным для изолированных ионов.

Глава 5

Исследование взаимодействия спиновых кластеров и триплетных возбуждений в допированном спин-пайерлсовском магнетике

В предыдущей Главе мы показали, что наблюдаемое в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ аномальное значение g -фактора связано с формированием вокруг примесного иона кластера антиферромагнитно-скоррелированных спинов. Целью данной Главы является исследование зависимости параметров линии магнитного резонанса от температуры. При низких температурах ($T \ll T_{SP}$) заселенность термически активируемых триплетных возбуждений экспоненциально мала и магнитный резонанс связан в основном с этими кластерами. При повышении температуры начинают активироваться триплетные возбуждения. Сильное отличие эффективного g -фактора кластеров от g -фактора триплетных возбуждений позволяет легко разделить их сигналы резонансного поглощения и исследовать их взаимодействие. Наличие образцов с малой ($x < 1\%$) концентрацией примеси позволяет не учитывать непосредственное взаимодействие кластеров, что облегчает анализ экспериментальных данных. Мы покажем, что наблюдаемые зависимости g -фактора и ширины линии резонансного поглощения от температуры могут быть опи-

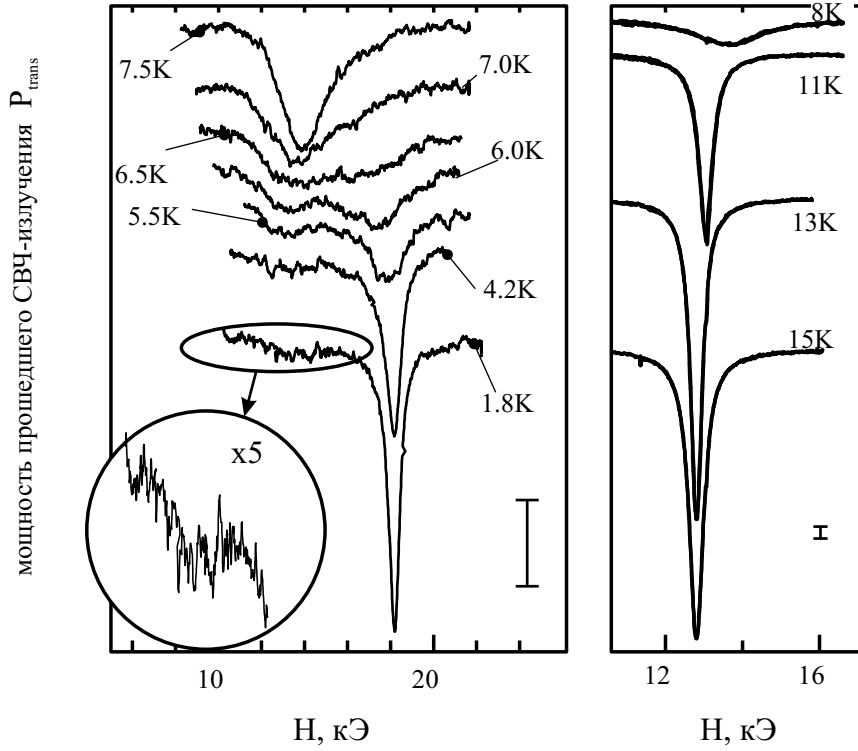


Рис. 5.1: Температурная эволюция линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, $x=0.2\%$, $H \parallel c$, $f=36$ ГГц. Вертикальные отрезки на рисунках имеют одинаковую абсолютную величину.

саны в модели обменного сужения двухкомпонентного спектра ЭПР, одна из компонент которого связана с резонансом кластеров, а другая — с резонансом триплетных возбуждений. Из анализа экспериментальных данных будут определены характерные параметры взаимодействия кластера и триплетных возбуждений. Мы также покажем, что используя аналогичный подход можно описать параметры линии ЭПР и при высоких ($T \geq T_{SP}$) температурах.

5.1 ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ при различных температурах.

Образцы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с малой концентрацией примеси ионов никеля являются удобным объектом для исследования взаимодействия триплетных

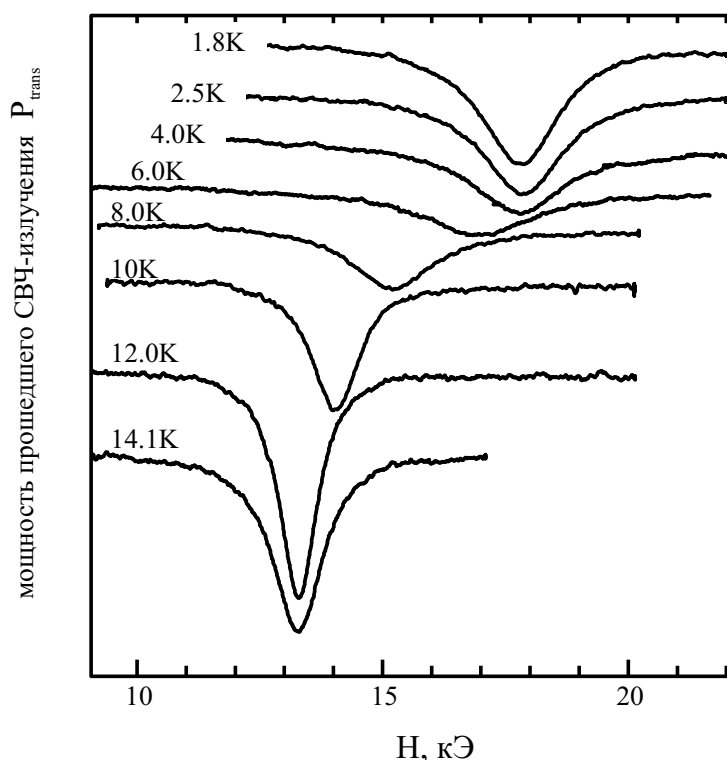


Рис. 5.2: Температурная эволюция линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, $x=0.8\%$, $H \parallel c$, $f=36$ ГГц

возбуждений и многоспиновых кластеров, сформировавшихся вокруг иона примеси. Аномальное значение g -фактора кластеров, отличное от g -фактора триплетных возбуждений, позволяет легко разделить их сигналы ЭПР. При малой концентрации примеси кластеры расположены далеко друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь. Подавление спин-пайерлсовской димеризации также мало при малых концентрациях примеси, что позволяет использовать для описания свойств триплетных возбуждений в допированном кристалле результаты, полученные для образца без дефектов.

Изменение формы линии резонансного поглощения в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x=0.2\%$ и 0.8% проиллюстрировано на Рисунках 5.1, 5.2. Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры представлена на Рисунке 5.3. Температурные зависимости g -фактора для образцов с концентрацией примеси $x=0.2\%$ и 0.8% представлены на Рисунках 5.4, 5.5 (сравнение температурных зависи-

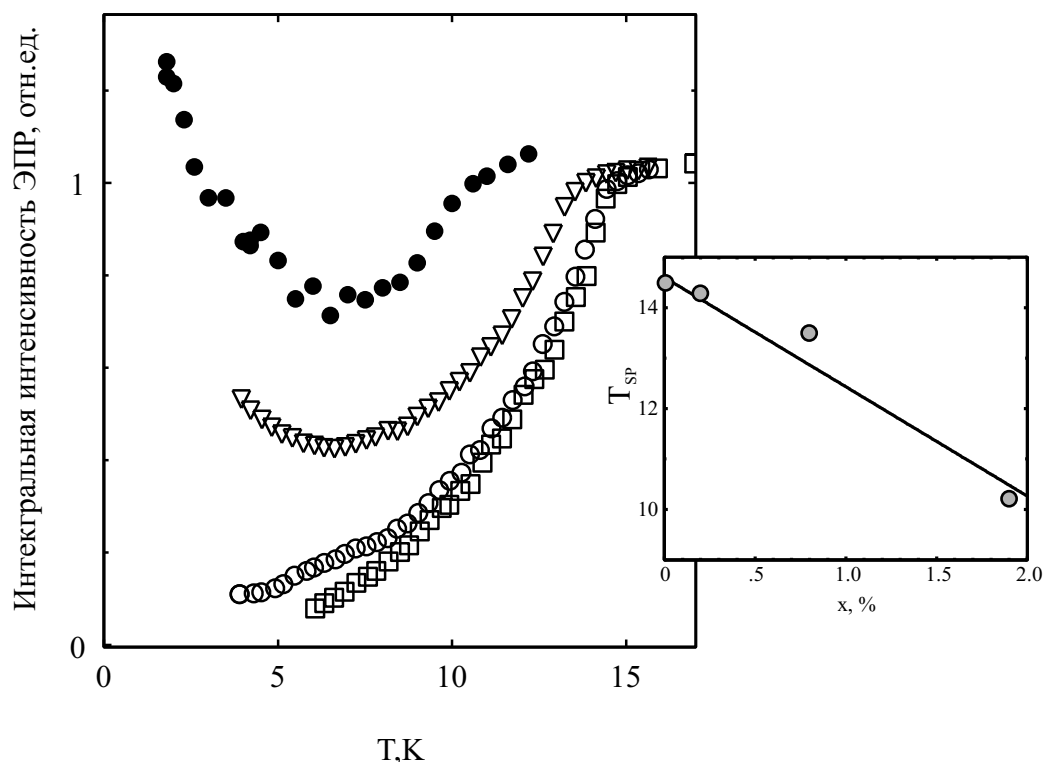


Рис. 5.3: Интегральная интенсивность ЭПР в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. Символы: $\square$ $x = 0.0\%$, $\circ$ $x = 0.2\%$, ∇ $x = 0.8\%$, $\blacksquare$ $x = 1.9\%$. ВСТАВКА: Зависимость температуры спин-пайерлсовского перехода от концентрации примеси.

мостей g -факторов для всех исследованных образцов проведено на Рисунке 4.2).

Температура спин-пайерлсовского перехода может быть определена по началу резкого падения интегральной интенсивности. Определенные таким образом температуры перехода приведены на вставке к Рисунку 5.3 и перечислены в таблице ниже. *

x , %	0	0.2	0.8	1.9	3.0
T_{SP} , К	14.5 ± 0.1	14.3 ± 0.1	13.5 ± 0.1	10.2 ± 0.2	8 ± 0.5

* Для образца с концентрацией примеси $x = 3.0\%$ температура перехода отмечена особенностью только на зависимости амплитуды поглощения (т.е. χ'') от температуры. Интегральная интенсивность при этом не демонстрирует резкого изменения. Однако, в образцах с меньшей концентрацией примеси, температура начала резкого падения амплитуды поглощения и резкого уменьшения интенсивности сигнала ЭПР совпадали.

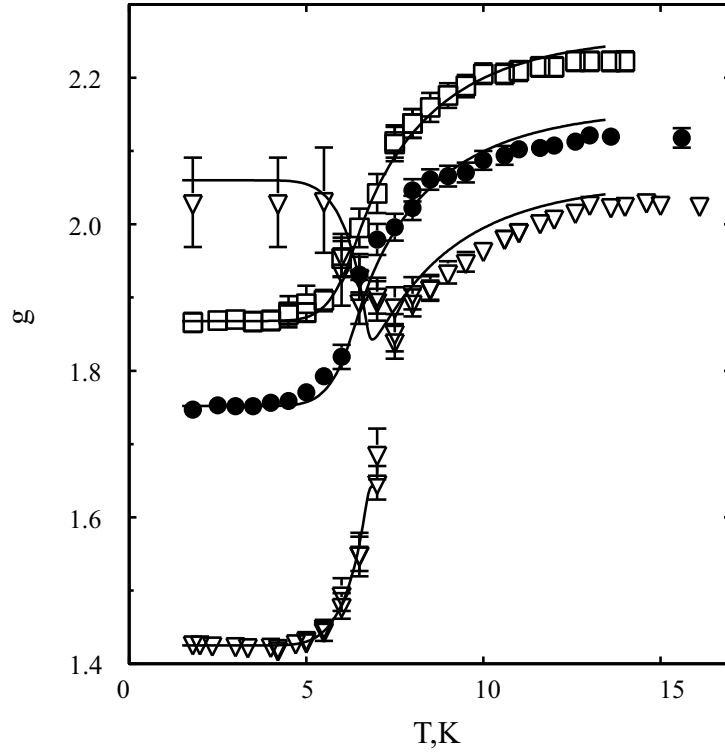


Рис. 5.4: Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с содержанием примеси $x=0.2\%$. Символы: $\bullet$ — $\mathbf{H} \parallel a$, $\square$ — $\mathbf{H} \parallel b$, ∇ — $\mathbf{H} \parallel c$. Сплошные линии — теор. расчет (см. в тексте). $f = 36$ ГГц.

Для образца с содержанием примеси $x=0.2\%$ наблюдается расщепление линии магнитного резонанса на две компоненты при температуре $T' \approx 7$ K (см. Рисунок 5.1). Одна из этих компонент продолжает при понижении температуры смещаться в область больших 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' (см. Рисунок 5.6). Аналогичное расщепление линии резонансного поглощения наблюдалось и в других ориентациях образца с $x = 0.2\%$, однако проследить его до самых низких температур удалось только при $\mathbf{H} \parallel c$ (это связано с наибольшим различием g -факторов двух спектральных компонент в этой ориентации, что позволяет выделить слабую линию поглощения на

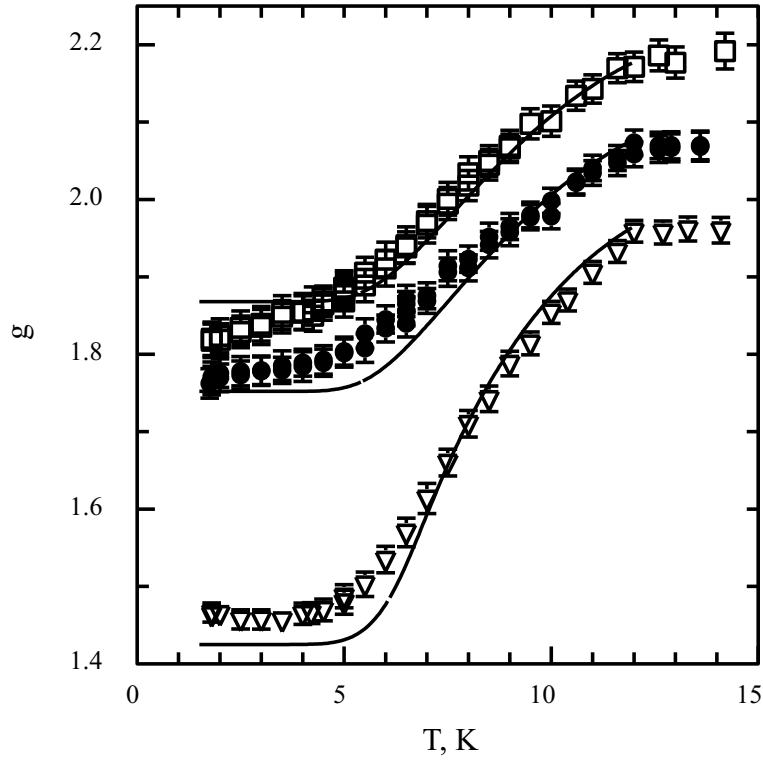


Рис. 5.5: Зависимость эффективного g -фактора от температуры для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с содержанием примеси $x=0.8\%$. Символы: $\bullet$ — $\mathbf{H} \parallel a$, $\square$ — $\mathbf{H} \parallel b$, ∇ — $\mathbf{H} \parallel c$. Сплошные линии — теор. расчет (см. в тексте). $f = 36$ ГГц.

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' (см. Рисунок 5.6).

Выше температуры спин-пайерлсовского перехода величина g -фактора хоть и близка к 2, но все же отличается от значения, характерного для чистого вещества. Зависимость g -фактора от концентрации примеси при $T > T_{SP}$ показана на Рисунке 5.7. При повышении концентрации примеси во всех ориентациях значение эффективного g -фактора уменьшается. При повышении температуры выше T_{SP} величина эффективного g -фактора постепенно приближается к величине, характерной для чистого вещества (Рисунок 5.8).

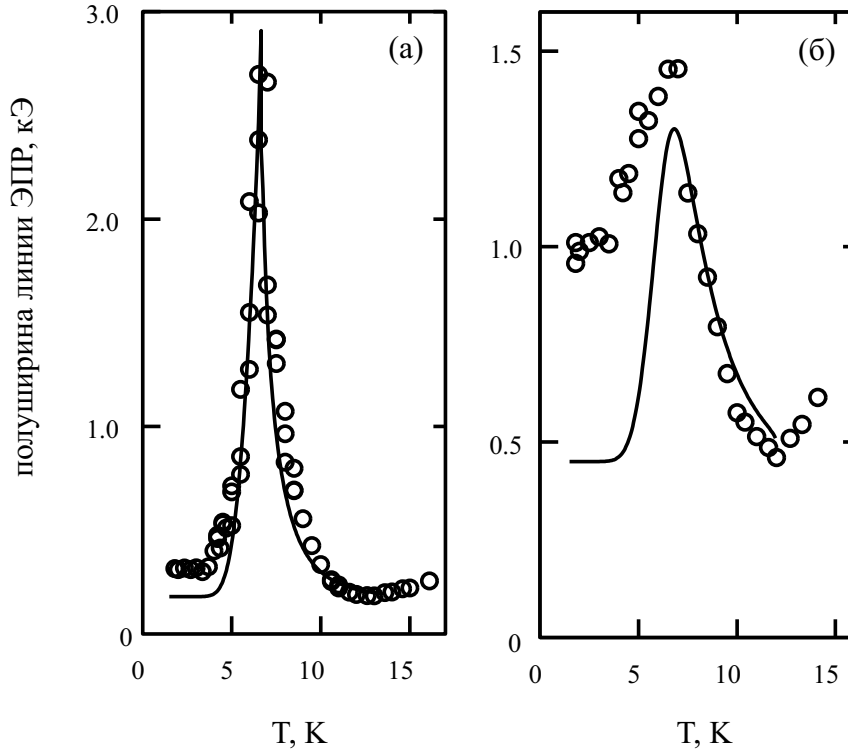


Рис. 5.6: Зависимости полуширины линии ЭПР от температуры для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с $x=0.2\%$ (а) и $x=0.8\%$ (б). $\mathbf{H} \parallel c$, $f = 36$ ГГц. Сплошные линии — теоретический расчет (см. в тексте).

5.2 Качественное описание экспериментальных данных. Модель обменного сужения.

Экспериментальные наблюдения качественно могут быть интерпретированы в рамках концепции обменного сужения многокомпонентного спектра ЭПР. Для этого надо учесть, что, помимо кластеров, ЭПР которых характеризуется аномальным значением g -фактора, при конечной температуре в димеризованной спин-пайерлсовской матрице (при $T < T_{SP}$) существуют термически активированные триплетные возбуждения. 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. При температурах, близких к температуре спин-пайерлсовского

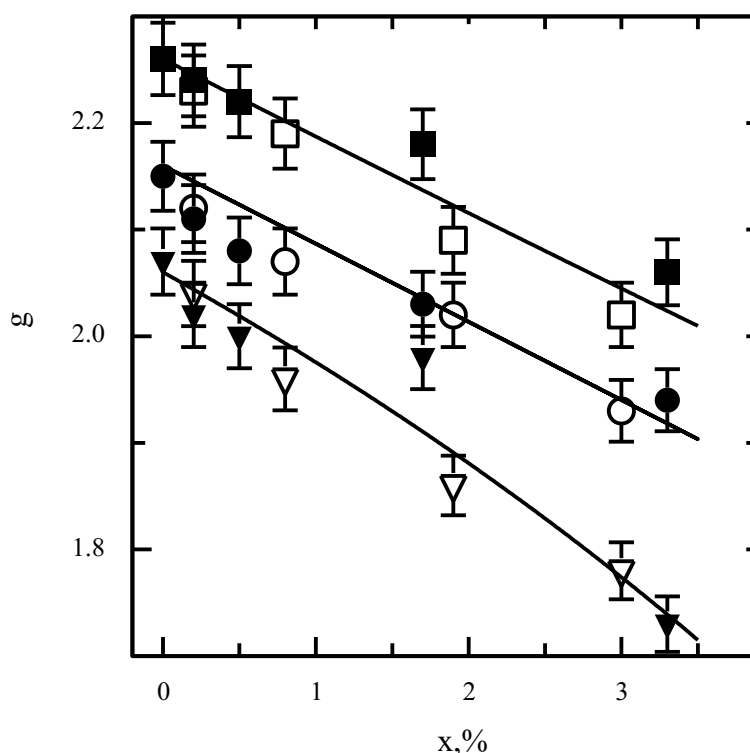


Рис. 5.7: Зависимость величины эффективного g -фактора от концентрации примеси в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ при $T=15\text{K}$. Символы: $\bigcirc$ - $\mathbf{H} \parallel a$, $\square$ - $\mathbf{H} \parallel b$, ∇ - $\mathbf{H} \parallel c$. Сплошные линии — теоретический расчет (см. в тексте). Закрашенные символы — из работы [53].

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. С дальнейшим понижением 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 [78]. Наконец, при низких температурах, когда триплетные возбуждения практически отсутствуют, линия ЭПР состоит из двух компонент: одной сильной, характеризующейся g -фактором кластеров, и одной слабой, представляющей остаточные

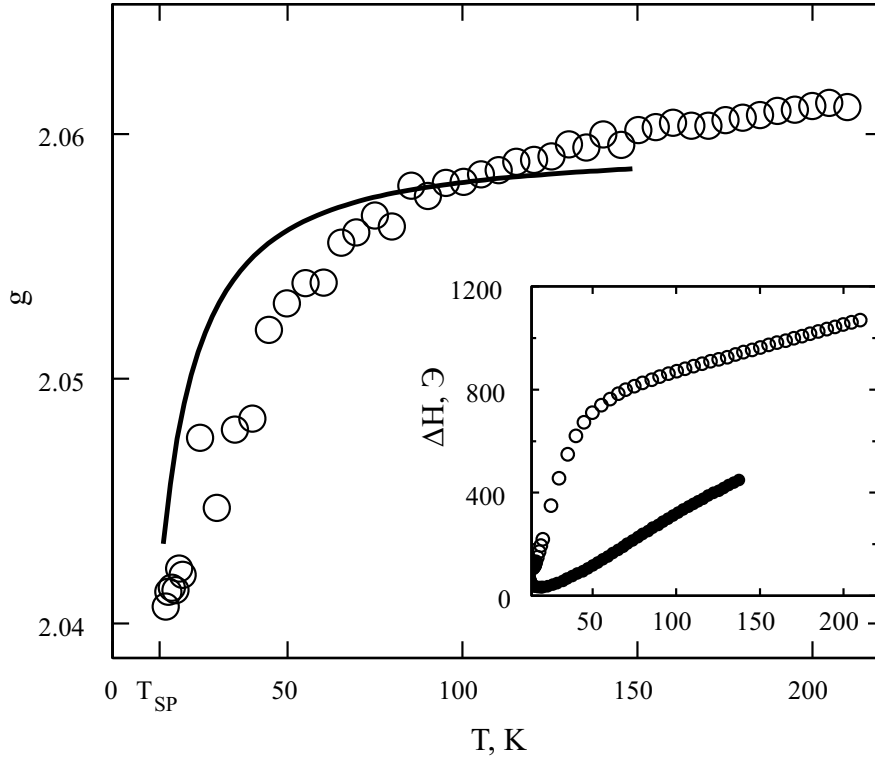


Рис. 5.8: Зависимость величины эффективного g -фактора от температуры при $T > T_{SP}$ для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с $x = 0.2\%$. $\mathbf{H}||c$, данные получены из измерений на частоте 9.5 ГГц. Сплошная линия — теоретический расчет (см. в тексте). ВСТАВКА: зависимость ширины линии ЭПР от температуры для чистого CuGeO_3 (●) и образца, содержащего 0.2% примеси никеля (○), показаны данные при $T > 13.5$ К, $\mathbf{H}||c$, $f = 9.5$ ГГц.

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 и температуры выше температуры перехода. В этом случае будем рассматривать 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 про-

межуточным значением g -фактора. Чем больше количество кластеров, тем сильнее линия магнитного резонанса смещается от g_{Cu} к g_{cl} . То есть с повышением концентрации примеси величина эффективного g -фактора должна уменьшаться. При повышении температуры вклад кластеров в магнитные свойства допированного $CuGeO_3$ уменьшается как $1/T$, восприимчивость же медной матрицы (спиновых цепочек) остается практически неизменной до 200 К (см. Рисунок 2.5). Таким образом, относительный вклад кластеров в обменно-суженную линию ЭПР уменьшается с повышением температуры и величина эффективного g -фактора приближается к g -фактору в чистом веществе.

В этих рассуждениях мы предполагали, что g -фактор одинаков для всех кластеров. Для справедливости этого предположения необходимо, чтобы можно было пренебречь взаимодействием кластеров друг с другом. В этом случае параметры линии ЭПР определялись бы только взаимодействием кластеров с триплетными возбуждениями. Справедливость этого предположения будет обсуждаться позднее в Главе 6.

При дальнейших расчетах мы 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 $CuGeO_3$ ($g_{Cu}^{(a)} = 2.15$, $g_{Cu}^{(b)} = 2.26$ и $g_{Cu}^{(c)} = 2.06$ и практически не зависят от температуры [43]).

В нашем анализе мы будем придерживаться следующей упрощенной модели. Кластер антиферромагнитно-скоррелированных спинов формируется в окрестности примесного иона. Полный спин кластера $S = \frac{1}{2}$. Термически активируемые триплетные возбуждения не проникают в некоторую окрестность примесного иона размера L (измеряемого в межатомных расстояниях). 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) [16]. Представление о конкретном микроскопическом механизме, обуславливающем понижение g -фактора не важно для рассмат-

риваемой модели.

Анализ зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры в аналогичной модели был проведен в работах [47, 79]. Преимущество метода ЭПР заключается в том, что заметное отличие g -факторов кластеров и возбуждений позволяет нам непосредственно разделить их вклады.

Отметим здесь, что определенная выше величина L связана не только с размером кластера, но и с характерной длиной волны триплетных возбуждений. Действительно, из-за искажения спин-спиновых взаимодействий в окрестности дефекта по сравнению с невозмущенной матрицей, триплетные возбуждения не проникают внутрь кластера. Плотность вероятности обнаружения триплетного возбуждения очевидно возрастает от 0 до своего номинального значения на расстоянии порядка длины волны квазичастицы. Таким образом, размер области в которую не проникают триплетные возбуждения, оказывается некоторой "суммой" типичной длины волны термически активированного триплетного возбуждения и размера кластера.

Спектр квазичастиц в димеризованной матрице может быть представлен в виде (ср. уравнение (1.16) и Рисунок 1.2)

$$\epsilon(k) = \Delta \sqrt{1 + \left(\left(\frac{\pi J}{2\Delta} \right)^2 - 1 \right) \sin^2 k} \quad (5.1)$$

здесь J — средний обменный интеграл, Δ — спиновая щель, волновой вектор k измеряется в обратных периодах недимеризованной цепочки.

Разлагая для малых k получаем для характерного волнового вектора термически активированных возбуждений

$$k^2 = \frac{2T}{\Delta} \left[\left(\frac{\pi J}{2\Delta} \right)^2 - 1 \right]^{-1} \quad (5.2)$$

Подстановка известных значений дает при $T=10$ К значение характерной длины волны $\lambda \sim 40$ межатомных расстояний.

5.3 Рассмотрение взаимодействия кластеров с возбуждениями в приближении молекуляр- ного поля.

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

Распространение ненулевых проекций спина от кластера вглубь 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

$$E_{int} = \sum_{i=1 \dots n} J_{eff}(\langle \mathbf{S}_{cl} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{tr}(i) \rangle) \quad (5.3)$$

Здесь J_{eff} - эффективный обменный интеграл, $\langle \mathbf{S}_{cl} \rangle$ - средний полный спин кластера, $\langle \mathbf{S}_{tr} \rangle$ - средний спин триплетного возбуждения. Суммирование производится по n эффективным соседям кластера (так как основную роль играет взаимодействие вдоль спиновых цепочек, мы положим $n=2$).

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

$$\langle \mu_{cl} \rangle = \chi_{cl}^{(0)} \left(H + n \frac{J_{eff}}{g_{cl} g_{Cu} \mu_B^2} \langle \mu_{tr} \rangle \right) \quad (5.4)$$

$$\langle \mu_{tr} \rangle = \chi_{tr}^{(0)} \left(H + \frac{J_{eff}}{g_{cl} g_{Cu} \mu_B^2} \langle \mu_{cl} \rangle \right) \quad (5.5)$$

Здесь $\chi_{cl,Cu}^{(0)}$ - восприимчивости в расчете на один кластер и на один ион

меди без учета взаимодействия.

Из уравнений (5.4), (5.5) получаем для восприимчивостей с учетом взаимодействия

$$\chi_{cl} = \chi_{cl}^{(0)} \frac{1 + n\eta\chi_{tr}^{(0)}}{1 - n\eta^2\chi_{cl}^{(0)}\chi_{tr}^{(0)}} \quad (5.6)$$

$$\chi_{tr} = \chi_{tr}^{(0)} \frac{1 + \eta\chi_{cl}^{(0)}}{1 - n\eta^2\chi_{cl}^{(0)}\chi_{tr}^{(0)}} \quad (5.7)$$

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

Магнитная восприимчивость одного кластера в отсутствие взаимодействия описывается законом Кюри:

$$\chi_{cl}^{(0)} = \frac{g_{cl}^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \quad (5.8)$$

Для восприимчивости, связанной с триплетными возбуждениями воспользуемся результатом работ [47, 79], где была экспериментально получена аппроксимация значений магнитной восприимчивости кристаллов чистого CuGeO_3 ниже температуры перехода T_{SP} . Аппроксимационная зависимость молярной восприимчивости при $\mathbf{H}||c$ имеет вид

$$F(t) = (a_0 + a_1 t + a_2 t^2) \exp\left(-\frac{A}{t}\right), \quad t = T/T_{SP} \quad (5.9)$$

здесь $a_0 = 26.0 \times 10^{-3}$ ед.СГС/моль,

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

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

$$\chi_{tr}^{(0)} = \left(\frac{g_{Cu}^{(i)}}{g_{Cu}^{(c)}} \right)^2 \frac{F(T/T_{SP})}{N_A} \quad (5.10)$$

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

Для концентрации примеси x количество кластеров равно xN_A , количество ионов меди, на которых могут существовать триплетные возбуждения,

$(1 - xL)N_A$. Считая кластеры невзаимодействующими, получаем для полных восприимчивостей кластеров и триплетных возбуждений

$$\tilde{\chi}_{cl} = xN_A\chi_{cl} \quad (5.11)$$

$$\tilde{\chi}_{tr} = (1 - xL)N_A\chi_{tr} \quad (5.12)$$

Уравнения (5.6)-(5.12) 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 $T > T_{SP}$. В качестве кластера при этом необходимо выделять окрестность примесного иона, в которой структура спин-спиновых взаимодействий отличается от спин-спиновых взаимодействий в невозмущенной матрице (например, окрестность в которой имеется взаимодействие Дзялошинского-Мория), поэтому в качестве характерный размер L в уравнении (5.12) может отличаться от аналогичного параметра, используемого при описании данных при $T < T_{SP}$.

5.4 Зависимость g -фактора от температуры.

Как уже отмечалось, эволюция линии ЭПР для образца с содержанием Ni 0.2% (Рисунок 5.1) имеет вид, характерный для обменно-суженного двухкомпонентного спектра магнитного резонанса с зависящей от температуры частотой обменных перескоков.

Следуя [78, 80] (краткий обзор этих моделей представлен в Приложении А), 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 явно от ω_e (см. уравнения (А.8)–(А.10)) и определяется соотношением

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_1^{(0)} \tilde{\chi}_1 + \omega_2^{(0)} \tilde{\chi}_2}{\tilde{\chi}_1 + \tilde{\chi}_2} \quad (5.13)$$

где $\tilde{\chi}_{1,2}$ - восприимчивости в соответствующих состояниях, вычисленные с учетом обменного взаимодействия.

Для получения частот ЭПР и ширины спектральных компонент воспользуемся статистическим подходом [80] (см. также Приложение А.3). Введем вероятности обнаружить систему в одном из двух состояний p_1 и p_2 , а также расщепления частот спектральных компонент от среднего значения $\Delta_2 = \omega_2^{(0)} - \bar{\omega}$ и $\Delta_1 = \bar{\omega} - \omega_1^{(0)}$. При таком определении

$$\begin{aligned} \Delta_1, \Delta_2 &> 0 \\ p_1 + p_2 &= 1 \\ p_1 \Delta_1 &= p_2 \Delta_2 \end{aligned}$$

По определению обменной частоты как суммарной вероятности перехода из данного состояния в единицу времени, введем две обменные частоты ω_{e1} и ω_{e2} . Из соображений динамического равновесия, имеется условие

$$\omega_{e1} p_1 = \omega_{e2} p_2 \quad (5.14)$$

Для матрицы переходов Π (А.30) и матрицы расщеплений $\hat{\Delta\omega}$ (А.38) тогда имеем

$$\hat{\Pi} = \begin{pmatrix} -\omega_{e1} & \omega_{e1} \\ \omega_{e2} & -\omega_{e2} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\Delta\omega} = \begin{pmatrix} -\Delta_1 & 0 \\ 0 & \Delta_2 \end{pmatrix}$$

Введем обозначения

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \omega_2^{(0)} - \omega_1^{(0)} \quad (5.15)$$

$$\delta = \Delta_2 - \Delta_1 = \omega_2^{(0)} + \omega_1^{(0)} - 2\bar{\omega} \quad (5.16)$$

$$\omega_{e1} = \omega_e \frac{\Delta_1}{\Delta} \quad (5.17)$$

$$\omega_{e2} = \omega_e \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad (5.18)$$

Тогда для собственных значений матрицы $i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi}$ имеем

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \{ -[\omega_e - i\delta] \pm \sqrt{\omega_e^2 - \Delta^2 - 2i\omega_e\delta} \} \quad (5.19)$$

(в пределе $p_1 = p_2$ получаем $\delta = 0$ и результат (5.19) совпадает с полученным в работе [80], также см. Приложение А.3)

И, соответственно, для положения и ширины спектральных компонент:

$$\omega_{1,2} = \bar{\omega} + Im(\lambda_{1,2}) \quad (5.20)$$

$$\Delta\omega_{1,2} = Re(\lambda_{1,2})$$

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

$$\omega_1 = \bar{\omega} - \delta \frac{\delta^2 + \Delta^2}{4\omega_e^2} \quad \Delta\omega_1 = \frac{\delta^2 - \Delta^2}{4\omega_e} \quad (5.21)$$

$$\omega_2 = \bar{\omega} + \delta \quad \Delta\omega_2 = -\omega_e \quad (5.22)$$

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

В отсутствие взаимодействия ($\omega_e = 0$)

$$\omega_{1,2} = \omega_{1,2}^{(0)} \quad \Delta\omega_{1,2} = 0 \quad (5.23)$$

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. Отличие 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

$$\omega_e(t) = \Omega_e \exp\left\{-\frac{E(t)/T_{SP}}{t}\right\}, \quad t = T/T_{SP} \quad (5.24)$$

Зависимость энергетической щели от температуры может быть аппроксимирована следующим образом [34, 51]:

$$E(t) = E(0)(1 - t)^a, \quad a \approx 0.1, \quad t = T/T_{SP} \quad (5.25)$$

Величина энергетической щели при $T=0\text{K}$ связана с температурой перехода соотношением [20]

$$E(0) = 1.76kT_{SP} \quad (5.26)$$

Уравнения (5.15)-(5.20), (5.13) и (5.24)-(5.26) позволяют получить температурные зависимости частот резонансного поглощения (g -факторов) и ширины спектральных компонент. Учет взаимодействия кластеров с триплетными возбуждениями мы проведем в приближении молекулярного поля согласно уравнениям (5.6)-(5.12).

Температурные зависимости g -фактора и ширины линии магнитного резонанса описываются при помощи трех подгоночных параметров: размера области, в которую не проникают триплетные возбуждения, L , величины эффективного обменного интеграла J_{eff} и предэкспоненциального множителя обменной частоты Ω_e .

При подгонке экспериментальных данных использовалась температурная зависимость g -фактора при $T > T' = 7\text{K}$ для всех основных ориентаций обоих образцов ($x=0.2\%$ и 0.8%) и температурная зависимость g -фактора ниже T' для образца с содержанием примеси 0.2% при $\mathbf{H}||c$. Такое ограничение связано с тем, что в данной модели кластеры предполагаются невзаимодействующими. Однако, отличие величины g -фактора для образцов с концентрацией примеси 0.2% и 0.8% (см. Рисунки 5.4, 5.5), говорит о проявлении при низких температурах взаимодействия кластеров даже при столь малой концентрации дефектов. Поэтому, при подгонке были выделены данные при $T > T'$, где вклад триплетных возбуждений в основном определяет восприимчивость и эффект взаимодействия кластеров мал. При низких же температурах использовались данные только для образца с минимальной концентрацией примеси, где кластеры можно считать невзаимодействующими.

Таким образом получены следующие значения подгоночных параметров:

$$L = 32 \pm 2 \quad J_{eff} = -(13 \pm 1)K \quad \Omega_e = (2.2 \pm 0.3) \times 10^{12} \frac{1}{sec} \quad (5.27)$$

Отметим, что $\hbar\Omega_e/k \sim 16\text{ K}$, что близко к J_{eff} . Этого следовало ожидать, так как и Ω_e , и J_{eff} должны определяться величиной внутрицепочечного обменного интеграла. Величина L оказывается сравнима со сделанными ранее оценками характерной длины волны термически активированного триплетного возбуждения. Таким образом, полученные результаты позволяют только оценить сверху размер кластера $L_{cl} < L$.

Сравнение теории с экспериментом приведено на Рисунках 5.4, 5.5. Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные для 0.2% примеси, для образца с $x = 0.8\%$ имеется расхождение в области низких температур, связанное с проявлением взаимодействия кластеров (этот вопрос будет обсуждаться в Главе 6).

Полученный результат для размера области, в которую не проникают триплетные возбуждения, совпадает с результатом работы [47], полученным из анализа статических восприимчивостей.

5.5 Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса.

На основе описанной выше модели можно получить зависимость ширины линии ЭПР от температуры. Сравнение с экспериментом приведено на Рисунке 5.6. Для удобства сравнения к теоретическим зависимостям добавлена ширина линии в точке спин-пайерлсовского перехода. Никаких других 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 дает правильные значения для ее величины в максимуме. Лучше всего теория и эксперимент согласуются при $\mathbf{H}||c$. 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 по-прежнему предсказывается довольно хорошо, однако поведение ширины линии при низких температурах отличается от предсказываемого в описанной модели. Это расхождение также связано с взаимодействием кластеров.

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

Использованный подход применим и к описанию зависимости g -фактора от концентрации выше T_{SP} . Необходимо подчеркнуть, что наличие димеризации ниже T_{SP} позволяет выделить спиновый кластер на фоне синглетной матрицы ионов меди. Выше температуры спин-пайерлсовского перехода димеризации нет и такое определение кластера теряет смысл. Однако, можно

выделить окрестность примесного иона в которой имеется взаимодействие Дзялошинского-Мория и для которой характерно аномальное значение g -фактора. Тогда можно рассмотреть задачу о нахождении частоты прецессии системы, состоящей из обменно связанных областей с взаимодействием Дзялошинского-Мория и матрицы ионов меди.

При температурах выше T_{SP} выполняется условие $\omega_e \gg \Delta$ ($\omega_e \sim \Omega_e \sim 10^{12}$ 1/сек, $\Delta \sim 10^{10}$ 1/сек). Поэтому можно использовать упрощенные выражения (5.21), (5.22). Пренебрегая членами порядка Δ^2/ω_e^2 , получим для среднего g -фактора уравнение, аналогичное (5.13):

$$\bar{g} = \frac{g_{cl}\tilde{\chi}_{cl} + g_{Cu}\tilde{\chi}_{tr}}{\tilde{\chi}_{cl} + \tilde{\chi}_{tr}} \quad (5.28)$$

Восприимчивости $\tilde{\chi}$ как и ранее (см. уравнения (5.6)-(5.12)) определены в приближении молекулярного поля. Мы считаем, что восприимчивость выделенной окрестности примесного иона в отсутствие взаимодействия описывается законом Кюри (5.8), а аналогичная восприимчивость окружающих кластер медных ионов не зависит от температуры и равна восприимчивости в точке спин-пайерлсовского перехода (5.10).

Выражение для зависимости g -фактора от концентрации мы не приводим из-за его громоздкости. В него входят два параметра: величина эффективного обменного интеграла J_{eff} и L . Мы воспользуемся найденным ранее значением J_{eff} , что оставит нам один подгоночный параметр для описания зависимости g -фактора от концентрации примеси во всех ориентациях. На Рисунке 5.7 представлены данные для образцов с содержанием никеля до 3.3% при температуре 15K и теоретические кривые. Наблюдаемые зависимости соответствуют $L = 18 \pm 2$. Как и при анализе ниже T_{SP} , полученное значение параметра L зависит не только от размера окрестности примесного иона в которой существует взаимодействие Дзялошинского-Мория, но и от характерной длины волны возбуждений.

5.7 Зависимость g -фактора от температуры выше температуры спин-пайерлсовского перехода.

Аналогичным образом может быть описана зависимость эффективного g -фактора от температуры выше T_{SP} . Как и в предыдущем разделе мы выделим окрестность примесного иона, в которой имеется взаимодействие Дзялошинского-Мория, как область, характеризующуюся аномальным значением g -фактора. Рассмотрение эффекта обменного взаимодействия этой области с матрицей ионов меди проведем в приближении быстрого обмена (уравнение (5.28)). Восприимчивости $\tilde{\chi}$ определим в приближении молекулярного поля (см. уравнения (5.6)-(5.12)). Для описания зависимости восприимчивости медной матрицы в отсутствие взаимодействия используется аппроксимация данных восприимчивости выше температуры перехода (для аппроксимации использовались данные, представленные на Рисунке 2.5) полиномом. Аппроксимационная зависимость при $T_{SP} < T < 150$ К имеет вид:

$$\chi(T) = \chi(T_{SP}) \left(0.908 + 0.00772 \frac{1}{K} \cdot T - 8.37 \cdot 10^{-5} \frac{1}{K^2} \cdot T^2 + 2.47 \cdot 10^{-7} \frac{1}{K^3} \cdot T^3 \right) \quad (5.29)$$

где $\chi(T_{SP})$ — восприимчивость в точке спин-пайерлсовского перехода. Восприимчивость выделенной окрестности примесного иона в отсутствие взаимодействия с медной матрицей предполагалась следующей закону Кюри (5.8).

Параметры J_{eff} и L , входящие в окончательное выражение для $\bar{g}$ принимались равными ранее найденным значениям ($J_{eff} = -13$ К, $L = 18$), никаких дополнительных параметров не использовалось.

Вычисленная таким образом зависимость эффективного g -фактора от температуры показана сплошной линией на Рисунке 5.8. Некоторое количественное отличие теории и эксперимента находится в пределах погрешности определения g -фактора: линия ЭПР в допированном никелем CuGeO_3 замет-

но уширена по сравнению с чистым веществом (см. вставку к Рисунку 5.8). Это приводит к неопределенности определения поля резонансного поглощения и, соответственно, величины g -фактора.

5.8 Резюме Главы 5

- Исследована температурная зависимость магнитного резонанса в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси. Наблюдение плавного изменения величины эффективного g -фактора свидетельствует о взаимодействии кластеров и триплетных возбуждений с образованием коллективной моды спиновой прецессии.
- В рамках модели обменного сужения двухкомпонентного спектра ЭПР, одна из компонент которого связана с о спиновыми кластерами, а вторая с триплетными возбуждениями, описаны зависимости g -фактора и ширины линии ЭПР от температуры и концентрации примеси.
- Получены оценки величины взаимодействия кластеров и триплетных возбуждений, а также оценка размера спинового кластера.

Часть III

Взаимодействие кластеров,
формирование дальнего порядка.

Глава 6

Исследование взаимодействия кластеров при малых концентрациях примеси.

В предыдущих Главах мы показали, что магнитные свойства допированных кристаллов CuGeO_3 связаны с многоспиновыми кластерами, формирующимися вокруг примесного иона. Также, мы показали, что кластеры взаимодействуют с термически активированными триплетными возбуждениями, распространяющимися в димеризованной матрице. Анализ низкотемпературных данных, однако, показывает, что в отсутствие триплетных возбуждений ($T \ll T_{SP}$) магнитный резонанс, наблюдаемый в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, даже при малых ($x < 1\%$) концентрациях примеси не полностью соответствует модели невзаимодействующих кластеров (см. обсуждение в разделе 5.4). Целью данной Главы является более детальное исследование взаимодействия кластеров при малых ($x < 1\%$) концентрациях примеси. При малом уровне допирования сохраняется спин-пайерлсовская димеризация, и величина энергетической щели достаточно велика, чтобы пренебречь вкладом триплетных возбуждений в восприимчивость образца при температурах $T \sim 2$ К. При этом соблюдается условие $T \gg T_N$, что позволяет также считать взаимодействие кластеров достаточно слабым и пренебречь эффектами, связанными с близостью к температуре антиферромагнитного упорядочения. Мы пока-

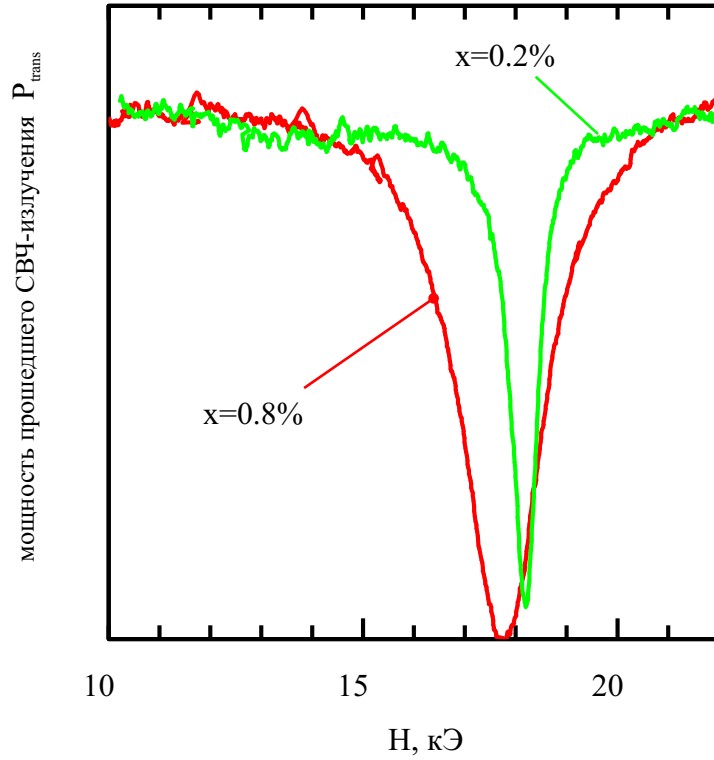


Рис. 6.1: Сравнение линий ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ для $x=0.2\%$ и 0.8% при температуре $T=1.8\text{K}$, $H \parallel c$, $f=36\text{ГГц}$. Амплитуда поглощения нормирована таким образом, что интенсивности сигнала ЭПР этих образцов при 15 K совпадают.

жем, что на наблюдаемые спектры магнитного резонанса оказывает влияние взаимодействие кластеров. Мы также покажем, что это взаимодействие включает в себя как изотропное (гейзенберговское), так и анизотропное взаимодействия, и оценим их величины.

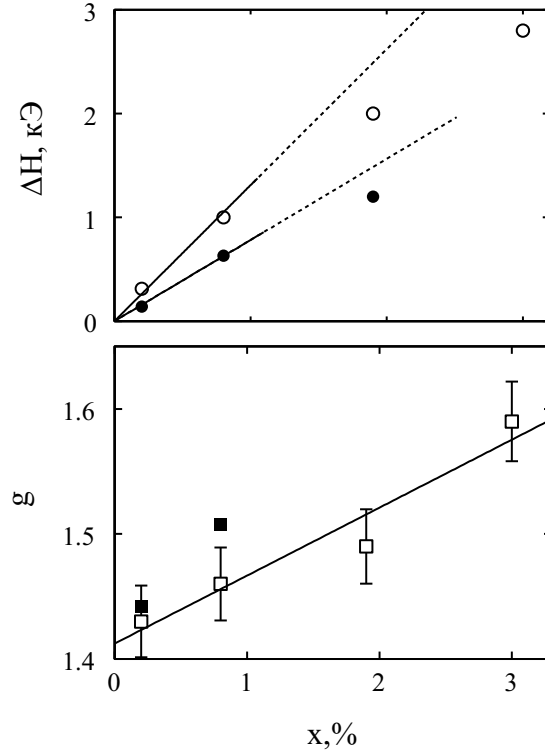


Рис. 6.2: Зависимость полуширины линии ЭПР и g -фактора от концентрации примеси. $\mathbf{H} \parallel c$, $T = \max\{1.8\text{K}, T_N\}$ (для $x=1.9\%$ $T_N \approx 2.5\text{K}$, для $x=3.0\%$ $T_N \approx 3.5\text{K}$). Открытые символы — данные, полученные при $f = 36$ ГГц, заполненные символы — 9.5 ГГц.

6.1 Сравнение ЭПР в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси при низких температурах.

Записи линий резонансного поглощения, сделанные в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 0.2\%$ и 0.8% , представлены на Рисунке 6.1. Интегральные интенсивности линии ЭПР относятся примерно как 1:4, в соответствии с изменением количества магнитных центров. Видно, что для этих линий отличаются как поле резонансного поглощения, так и ширина линии резонансного поглощения. Это различие говорит о наличии взаимодействия между кластерами. Действительно, если

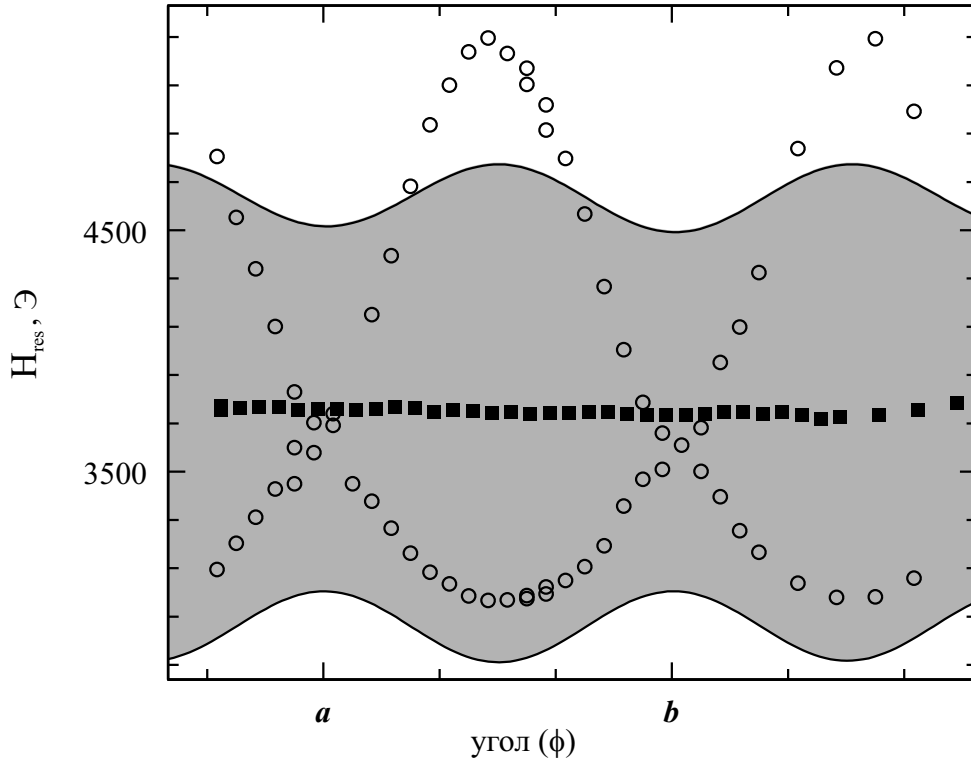


Рис. 6.3: Сравнение ориентационных зависимостей поля резонансного поглощения при вращении приложенного магнитного поля в плоскости (ab) для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси. Символы: $\bigcirc$ — $x = 0.2\%$, $\blacksquare$ — $x = 0.8\%$. $T = 1.7$ К, $f = 9.5$ ГГц. Серая заливка соответствует полуширине линии резонансного поглощения в образце с концентрацией никеля 0.8% .

бы кластеры не взаимодействовали, то при низких температурах (когда все триплетные возбуждения вымерзли) положение и ширина линии ЭПР не зависели бы от концентрации примеси.

Зависимость эффективного g -фактора и ширины линии резонансного поглощения в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ от концентрации примесных ионов при $\mathbf{H} \parallel c$ представлена на Рисунке 6.2. Величина эффективного g -фактора монотонно увеличивается с повышением концентрации примеси, ширина линии ЭПР также растет с повышением концентрации примеси.

Также были получены детальные ориентационные зависимости поля резонансного поглощения и ширины линии ЭПР для образцов с концентрацией

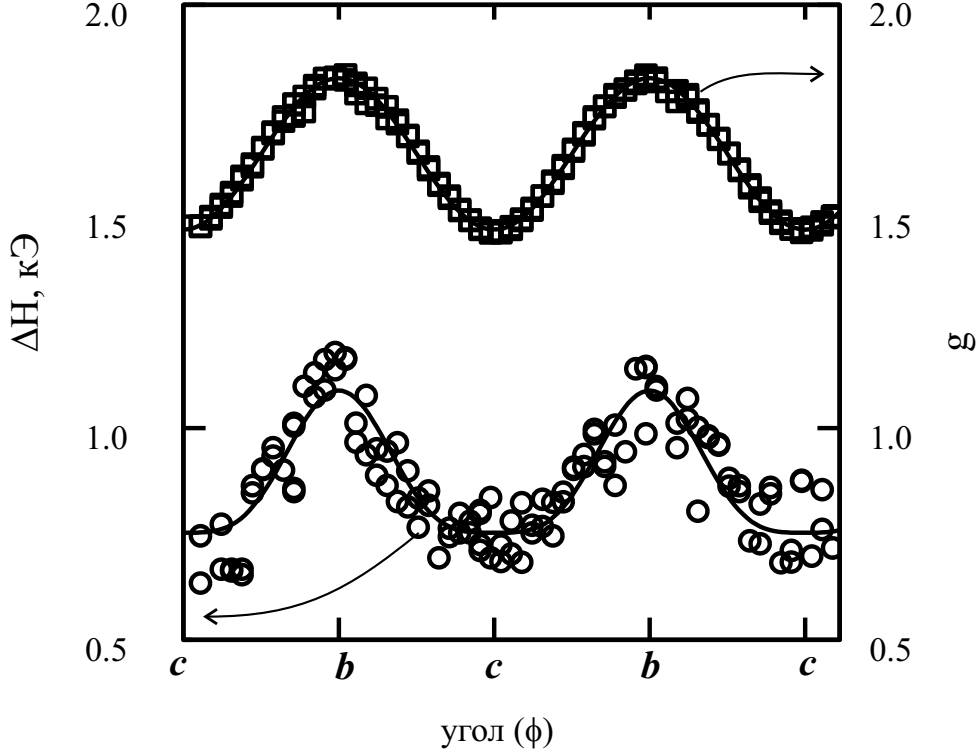


Рис. 6.4: Угловая зависимость ширины линии магнитного резонанса ($\bigcirc$) и эффективного g -фактора ($\square$) для поля, приложенного в плоскости (bc) . Сплошные линии - см. текст. $x = 0.8\%$, $T = 1.8\text{K}$, $f = 36\text{ГГц}$, 0° соответствует $\mathbf{H} \parallel c$.

примеси $x = 0.2\%$ и 0.8% . Как обсуждалось в Главе 4, для образца с наименьшей концентрацией примеси линия резонансного поглощения состоит из одной компоненты при вращении приложенного поля в кристаллографических плоскостях (ac) и (bc) . При этом положение линии резонансного поглощения выражается стандартным образом через соответствующие компоненты g -тензора ($g(\phi) = \sqrt{g_1^2 \cos^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \phi}$). При вращении приложенного магнитного поля в плоскости (ab) в образце с концентрацией примесных ионов никеля $x = 0.2\%$ наблюдается расщепление линии резонансного поглощения на две компоненты, связанное с неэквивалентностью двух спиновых цепочек в структуре CuGeO_3 .

В образце с большей концентрацией примеси ($x = 0.8\%$) при вращении приложенного магнитного поля во всех трех кристаллографических плоско-

стях линия резонансного поглощения состоит из одной спектральной компоненты. В плоскостях (ac) и (bc) зависимость g -фактора от ориентации поля также выражается через компоненты g -тензора стандартным образом. При вращении же приложенного магнитного поля в плоскости (ab) поле резонансного поглощения практически не зависит от ориентации образца (см. Рисунок 6.3). При этом ширина линии ЭПР оказывается промодулирована (показана заливкой на Рисунке 6.3), и положение максимума ширины линии магнитного резонанса соответствует наибольшему расщеплению спектральных компонент в образце с $x = 0.2\%$.

Зависимости ширины линии ЭПР от ориентации образца при магнитном поле приложенном в плоскостях (ac) и (bc) для обоих образцов представлены на Рисунках 6.4, 6.5.

6.2 Взаимодействие случайно распределенных дефектов.

Проявление взаимодействия между кластерами, когда среднее расстояние между примесными ионами в цепочке $\bar{L} = 1/x$ гораздо больше магнитной корреляционной длины в димеризованных спиновых цепочках, связано с тем, что в силу случайного распределения примеси, количество близко находящихся кластеров всегда составляет заметную долю от их общего числа. В одномерном случае вероятность обнаружить ион примеси на расстоянии n межатомных расстояний слева или справа по цепочке от данного иона при концентрации примеси x есть

$$p(n) = (1 - (1 - x)^2) (1 - x)^{2n} \quad (6.1)$$

$((1 - x)^{2n}$ есть вероятность не обнаружить примесный ион на отрезке цепочки в n межатомных расстояний слева и справа от данного, $(1 - (1 - x)^2)$ — вероятность обнаружить хотя бы один примесный ион на расстоянии $n + 1$ от заданного)

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

$$P(n < N) = \sum_{n=0}^{N-1} p(n) = 1 - (1 - x)^{2N} \quad (6.2)$$

В предельном случае $x \ll 1$ получим $P(n < N) \approx 2Nx$. *

Аналогичное рассмотрение для вероятности обнаружения примесного иона в соседних вдоль оси b цепочках (межцепочечный обменный интеграл вдоль этого направления максимален) дает

$$p(n) = (1 - (1 - x)^4) (1 - x)^{4n} \quad (6.3)$$

$$P(n < N) = 1 - (1 - x)^{4N} \quad (6.4)$$

Уравнения (6.1)—(6.4) показывают, что расстояние между большей частью случайно расположенных дефектов меньше среднего расстояния $\bar{L} = 1/x$.

Сделанные расчеты позволяют оценить размер кластера, исходя из того, что при концентрации примеси 0.8% кластеры уже заметно взаимодействуют. Пусть L' — характерный размер кластера. Кластеры взаимодействуют, если расстояние между их центрами меньше L' . Оценим величину L' , считая, что при $x = 0.8\%$ расстояние между центрами $\frac{2}{3}$ от общего числа кластеров меньше L' (то есть $P(n < L') = \frac{2}{3}$). В результате получаем $L' \sim 70$, если основную роль играет взаимодействие кластеров в одной цепочке, и $L' \sim 30$, если основную роль играет взаимодействие кластеров в соседних цепочках.

Подчеркнем, что точность этой оценки не велика, так как критерий количества взаимодействующих кластеров был выбран довольно произвольно. Однако полученный результат (размер кластера в десятки межатомных

*Необходимо отметить, что вероятность обнаружить *фрагмент цепочки* длиной n есть $p'(n) = x(1 - x)^n$, и, соответственно, вероятность обнаружить обрывок цепочки не длиннее N $P'(N) = 1 - (1 - x)^N$. В пределе малых x $P'(N) \approx xN$, что отличается вдвое от результата (6.2). Это отличие связано с тем, что фрагменту цепочки длиной n соответствует *два* примесных иона (левый и правый концы цепочки), расстояние между которыми равно n .

расстояний) качественно соответствует известной величине корреляционной длины $\xi \sim 10$, а также соответствует сделанным в предыдущей главе оценкам.

6.3 Эффективное обменное взаимодействие между кластерами.

Наиболее заметно влияние взаимодействия кластеров проявляется на ориентационной зависимости параметров линии ЭПР при вращении приложенного магнитного поля в плоскости (ab) . Для образца с концентрацией примеси $x=0.2\%$ при этом наблюдается расщепление линии ЭПР на две спектральные компоненты, связанное с наличием двух неэквивалентных цепочек, отличающихся ориентацией кислородного окружения (см. Раздел 4.2). В образце же с более высокой концентрацией дефектов ($x=0.8\%$) наблюдается одна линия с практически постоянным значением поля резонансного поглощения (см. Рисунок 6.3). Однако ширина линии при этом анизотропна и максимальна в ориентации образца, соответствующей максимальному расщеплению спектральных компонент в образце с малой концентрацией примесей (показана серой заливкой на Рисунке 6.3).

Такое поведение характерно для обменно-суженного двухкомпонентного спектра магнитного резонанса (см. Приложение А). Если обменное взаимодействие достаточно сильное, то формируется коллективная мода спиновой прецессии, а ширина линии поглощения описывается уравнением

$$\Delta\omega = \frac{(\Delta\omega_0)^2}{\omega_{ex}} \quad (6.5)$$

здесь $\Delta\omega_0$ — расщепление спектральных компонент в отсутствие обменного взаимодействия, $\omega_{ex} \sim J/\hbar$ — обменная частота. Таким образом, ширина обменно-суженной линии магнитного резонанса оказывается максимальной тогда, когда максимально расщепление $\Delta\omega_0$.

Каждая из компонент линии ЭПР в образце с малой концентрацией примеси связана с кластерами, сформировавшимися в цепочках с различной ори-

ентацией кислородных октаэдров. Как показывают сделанные выше оценки, расстояние между центрами большей части кластеров в соседних цепочках оказывается меньше среднего $\bar{L} = 1/x$ и сравнимым с магнитной корреляционной длиной. Эффективное обменное взаимодействие между кластерами в неэквивалентных цепочках возникает из-за перекрытия кластеров в соседних вдоль оси b цепочках.

Можно произвести грубую оценку величины эффективного обменного взаимодействия по известной формуле для ширины обменно-суженной линии (6.5). На частоте 9.5 ГГц (Рисунок 6.3) величина максимального расщепления спектральных компонент для образца с концентрацией никеля 0.2% 2500 Э, в этой же ориентации ширина линии ЭПР в образце с концентрацией никеля 0.8% 2000 Э. Отсюда, для величины эффективного обменного взаимодействия получаем оценку в 0.5 К. Эта оценка, однако, существенно занижена, так как не учитывает другие вклады в ширину линии магнитного резонанса, которые даже для $x = 0.2\%$ составляли 300...350 Э. Вклад от других механизмов релаксации (подробнее этот вопрос будет рассматриваться далее) пропорционален концентрации примеси, как это показывают измерения при $\mathbf{H}||c$, представленные на Рисунке 6.2 (обзор данных о зависимости ширины линии от концентрации магнитных центров в разбавленных парамагнетиках представлен в книге [65]). Тогда ожидаемый вклад других механизмов релаксации примерно равен 1200...1500 Э, что хорошо согласуется с величиной ширины линии ЭПР при $\mathbf{H}||a, b$, когда расщепления связанного с разной ориентацией g -тензоров кластеров нет. Тогда вклад в ширину линии, связанный с сужением расщепленного спектра, равен примерно 500 Э, что увеличивает оценку для J_{eff} до 2 К.

Эта оценка довольно близка к величине междоцепочечного обменного интеграла $J_b \approx 10$ К. Для более точного сравнения необходимо детально учитывать случайность распределения дефектов. При этом для получения формы линии ЭПР необходимо учитывать и далеко расположенные кластеры, эффективного взаимодействия между которыми недостаточно для обменного сужения линии магнитного резонанса. Эти расчеты, однако, представляются неоправданно сложными.

Нельзя исключить заметной роли междоцепочечного обменного взаимодействия и в образце с минимальной ($x = 0.2\%$) концентрацией примеси. Возможно именно усреднение частот прецессии приводит к наблюдаемому в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с малой ($x = 0.2\%$) концентрацией примеси отличию ориентации g -тензора кластеров от ориентации, ожидаемой из анализа кристаллографической структуры (см. Раздел 4.4).

6.4 Проявление анизотропных спин-спиновых взаимодействий.

Зависимость ширины линии магнитного резонанса при $\mathbf{H}||c$ от концентрации примеси при малых x линейна (Рисунок 6.2). При $\mathbf{H}||c$ все цепочки эквивалентно ориентированы относительно направления магнитного поля и обсуждавшийся выше механизм обменного сужения не играет роли. Линейная зависимость ширины линии магнитного резонанса от концентрации магнитных центров наблюдалась в опытах с разбавленными парамагнетиками (парамагнитные центры в диамагнитной кристаллической структуре) (см. например [65]).

Возможными взаимодействиями, обуславливающими ширину линии магнитного резонанса, являются дальнodelствующее диполь-дипольное или "контактные" анизотропные обменные взаимодействия, возникающие из-за перекрытия крыльев близкорасположенных кластеров. Симметричное обменное взаимодействие, обсуждавшееся выше, не дает непосредственного вклада в ширину линии, а лишь модифицирует ширину линии резонансного поглощения, сложившуюся благодаря анизотропным спин-спиновым взаимодействиям (см. Приложение А).

В качестве оценки вклада дипольного взаимодействия в ширину линии отметим, что на расстоянии $10\text{\AA}$ от магнитного момента μ_B величина дипольного поля порядка 10Э . Таким образом, наблюдаемые ширины линии ($\sim 1\text{кЭ}$) не могут быть объяснены диполь-дипольным взаимодействием 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} , действующего на спин кластера, определяющего ширину линии.

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

Так как антиферромагнитные корреляции спадают вглубь димеризованной матрицы экспоненциально, мы будем считать, что средняя величина эффективного поля на расстоянии L от примесного иона спадает по закону

$$H_{eff} = H_0 \exp(-L/\xi) \quad (6.6)$$

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

Усредняя по L с помощью распределения (6.1) и используя малость x , получим для ширины линии ЭПР оценку

$$\Delta H \sim \sum_{L=0}^{\infty} H_{eff}(L)p(L) \approx \frac{2xH_0}{1 - \exp(-1/\xi)} \approx 2\xi x H_0 \quad (6.7)$$

Отсюда, полагая $\xi \approx 10$ [63], и учитывая, что при концентрации примеси $x \sim 1\%$ ширина линии $\Delta H \sim 1\text{кЭ}$ (см. Рисунок 6.2), получим для H_0 оценку $H_0 \sim 5\text{кЭ}$. Такая величина эффективного поля соответствует энергии порядка 1К, что составляет 1% от величины внутрицепочечного обменного интеграла. Эта величина соответствует типичной величине анизотропного обменного взаимодействия в кристалле CuGeO_3 .

При этой оценке предполагалось, что основной вклад дает взаимодействие кластеров, находящихся в одной цепочке. Однако, из сделанных ранее рас-

*Гамильтониан антисимметричного обменного взаимодействия (взаимодействия Дзялошинского-Мория) $\hat{H}_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{G}_{ij}[\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j]$. Гамильтониан анизотропного обменного взаимодействия $\hat{H}_{AE} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} J_{ij}^{\alpha,\beta} \hat{S}_i^\alpha \hat{S}_j^\beta$. ($\sum_{\alpha} J_{ij}^{\alpha,\alpha} \equiv 0$ для всех i, j .)

четов вероятностей, ясно, что учет при оценке величины эффективного поля междоцепочечных анизотропных взаимодействий изменит только численный коэффициент в уравнении (6.7), сохранив отношение $\Delta H \sim \xi x H_0$. Линейная зависимость ширины линии ЭПР от концентрации примеси находится в согласии с экспериментальными наблюдениями (Рисунок 6.2)

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 Рисунке 6.4. Угловая зависимость g -фактора хорошо описывается зависимостью вида

$$g_{eff}^2 = g_c^2 \cos^2 \phi + g_b^2 \sin^2 \phi \quad (6.8)$$

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

Антисимметричное обменное взаимодействие дает в угловую зависимость ширины линии вклад с периодом π , анизотропное симметричное взаимодействие - вклад с периодом $\pi/2$ [81]. В нашем случае имеются оба вклада. На Рисунке 6.4 приведена подгонка экспериментальных данных для ширины линии ЭПР функцией вида $A + B \cos(2\phi) + C \cos(4\phi)$. 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 (6.8), то есть π .

Для более детального исследования были сняты ориентационные зависимости ширины линии ЭПР на частоте 9.5 ГГц. Эти зависимости представлены на Рисунке 6.5. В рассматриваемых ориентациях (поле приложенное в плоскостях (ac) и (bc)) обе цепочки эквивалентны относительно направления приложенного магнитного поля и линия ЭПР всегда состоит из одной спектральной компоненты. Видно, что амплитуда модуляции ширины линии в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с $x = 0.2\%$ и 0.8% примерно одинакова. Также видно, что соотношение $\Delta H \sim x$ (см. уравнение (6.7)) не выполняется при

произвольной ориентации магнитного поля. Для объяснения этого естественно предположить, что есть несколько механизмов спин-спиновой релаксации, один из которых связан с собственной релаксацией кластера и не зависит от концентрации примеси, а второй связан с взаимодействием кластеров и при малых концентрациях примеси его вклад линеен по концентрации примеси.

Считая эти механизмы независимыми, получим, что в произвольной ориентации магнитного поля (θ, φ) ширина линии ЭПР должна описываться уравнением

$$\Delta H(x, \theta, \varphi) = \Delta H_0(\theta, \varphi) + \Lambda(\theta, \varphi) \cdot x \quad (6.9)$$

здесь функции $H_0(\theta, \varphi)$ и $\Lambda(\theta, \varphi)$ не зависят от концентрации. Данных измерений при двух концентрациях достаточно для определения этих угловых зависимостей, они представлены на Рисунке 6.6.

В угловой зависимости части ширины линии, связанной с взаимодействием кластеров доминирует вклад с периодичностью $\pi/2$. Как отмечалось выше, это характерно для вклада в ширину линии ЭПР, связанного с анизотропным симметричным обменным взаимодействием. Вклад ΔH_0 , связанный с релаксацией спиновой прецессии внутри кластера оказывается сильно анизотропным с резко выраженным минимумом при $\mathbf{H} \parallel c$.

Вопрос о связи наблюдаемых угловых зависимостей функций ΔH_0 и Λ с параметрами микроскопических спин-спиновых взаимодействий остается открытым и требует дополнительного теоретического исследования. Интересно, однако отметить, что задача об определении ширины линии резонансного поглощения при $T \approx 2$ К может быть корректно поставлена в рамках *высокотемпературного* приближения, так как эффективное взаимодействие между кластерами существенно ослаблено за счет экспоненциального падения среднего значения проекции спина на крыльях кластера. При этом взаимодействие между кластерами возникает "контактным" образом за счет перекрытия крыльев кластеров *вдали от дефекта*. Таким образом, ширину линии в допированном CuGeO_3 определяют анизотропные спин-спиновые взаимодействия в *невозмущенной* медной матрице. В принципе, это откры-

вает возможность к получению констант анизотропных взаимодействий в CuGeO_3 .

6.5 Резюме Главы 6.

- Исследованы зависимости линии магнитного резонанса в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с малой концентрацией примеси при низкой температуре от ориентации магнитного поля и концентрации примеси. Обнаружено изменение формы линии магнитного резонанса, связываемое с взаимодействием кластеров. Получена оценка размера кластера $L \sim 30$.
- Обнаружено эффективное обменное взаимодействие кластеров, проявляющееся в усреднении частот спиновой прецессии кластеров, находящихся в неэквивалентных спиновых цепочках.
- Анализ зависимости ширины линии ЭПР от концентрации примеси и ориентации магнитного поля показывает, что существует также и анизотропное эффективное взаимодействие кластеров.
- Оценены величины эффективных взаимодействий между кластерами, обсуждается их связь с межспиновыми взаимодействиями в кристалле CuGeO_3 .

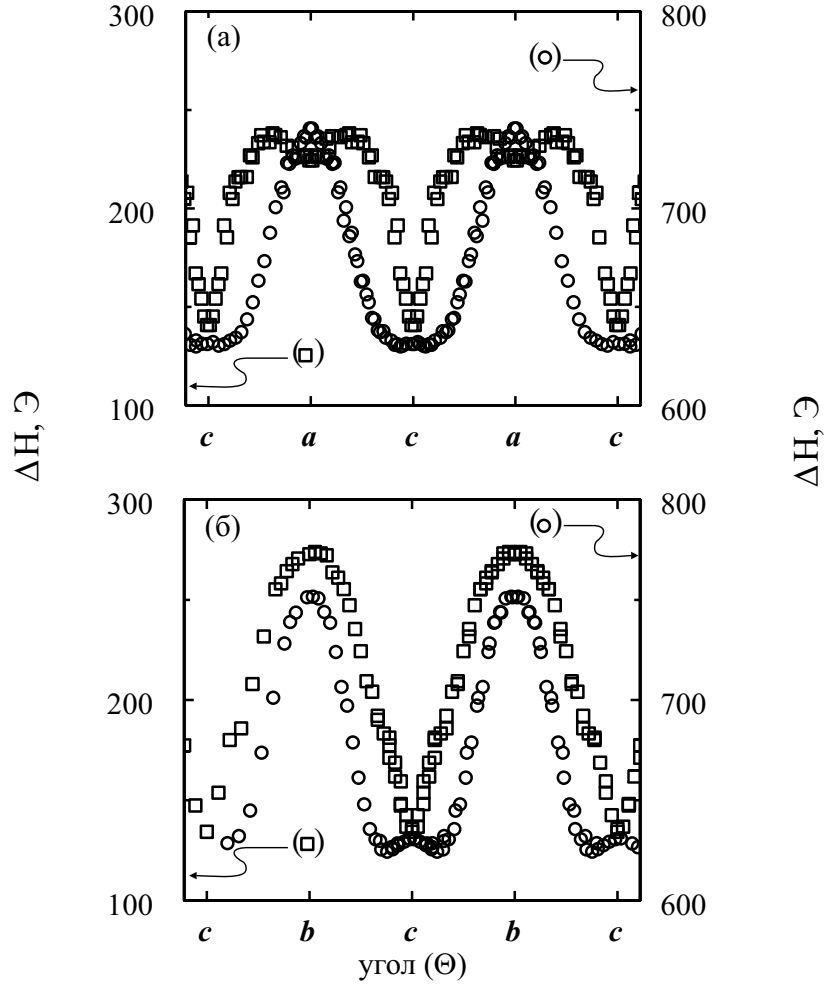


Рис. 6.5: Угловая зависимость ширины линии резонансного поглощения в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$: (а) — при вращении направления внешнего магнитного поля в плоскости (ac) , (б) — в плоскости (bc) . Символы: $\square$ — $x=0.2\%$ (ширина линии отложена на левой оси ординат), $\bigcirc$ — $x=0.8\%$ (правая ось ординат). $T=1.7\text{ K}$, $f=9.5\text{ ГГц}$.

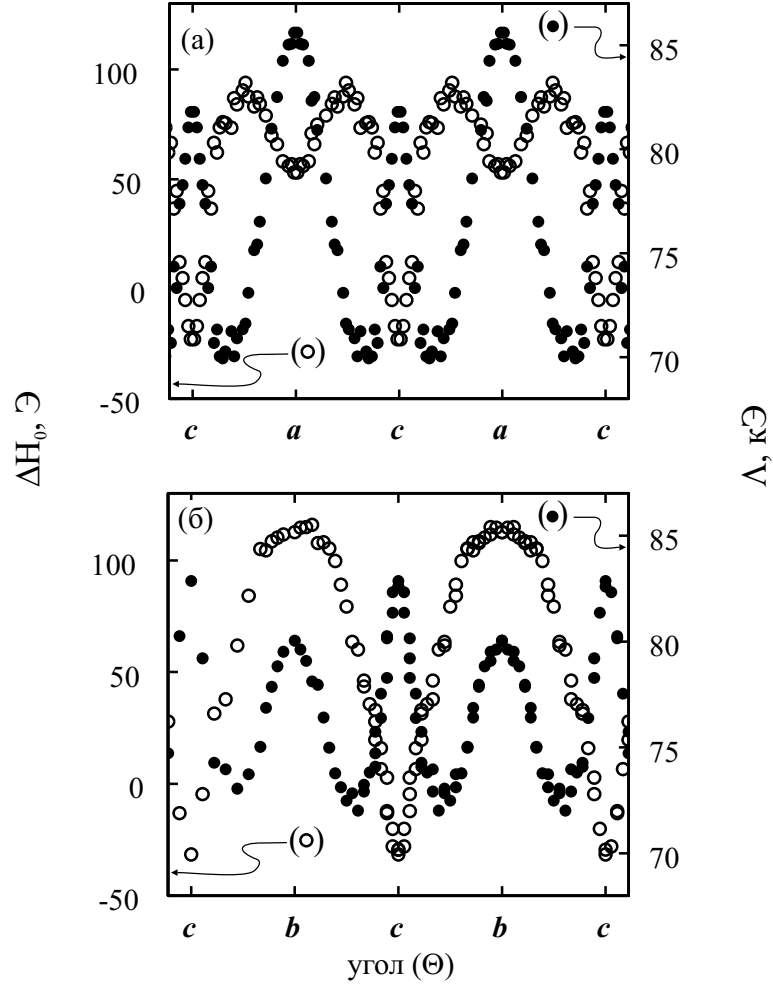


Рис. 6.6: Угловые зависимости вкладов в ширину линии ЭПР, связанных с собственной релаксацией спиновой прецессии кластера (○, левая ось ординат) и релаксацией за счет взаимодействия кластеров (●, правая ось ординат): (а) — при вращении направления внешнего магнитного поля в плоскости (ac), (б) — в плоскости (bc). Разделение вкладов — см. уравнение (6.9). $T = 1.7$ K, $f = 9.5$ ГГц.

Глава 7

Исследование индуцированного примесями антиферромагнитного упорядочения в CuGeO_3 .

В предыдущей Главе мы показали, что кластеры обменно-скоррелированных спинов, формирующиеся вокруг примесного иона, взаимодействуют друг с другом. При достаточно низкой температуре это взаимодействие приводит к корреляции локальных параметров порядка, существующих внутри кластеров и к установлению дальнего антиферромагнитного порядка. Целью данной Главы является исследование индуцированного примесями антиферромагнитного упорядочения в образцах CuGeO_3 с примесью магния и никеля. Мы покажем, что ниже температуры Нееля спектр магнитного резонанса $f(H)$ заметно перестраивается, превращаясь в спектр антиферромагнитного резонанса (АФМР). Мы покажем, что наблюдаемый спектр АФМР соответствует спектру магнитного резонанса коллинеарного антиферромагнетика с орторомбической анизотропией, и проследим зависимость параметров спектра АФМР от вида примеси и ее концентрации. Кроме того, мы исследуем процесс формирования антиферромагнитного порядка, используя серию высококачественных образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (о характеристиках используемых образцов см. раздел 3.3). Мы покажем, что при малых концентрациях примеси (когда сохраняется спин-пайерлсовская димеризация) формирова-

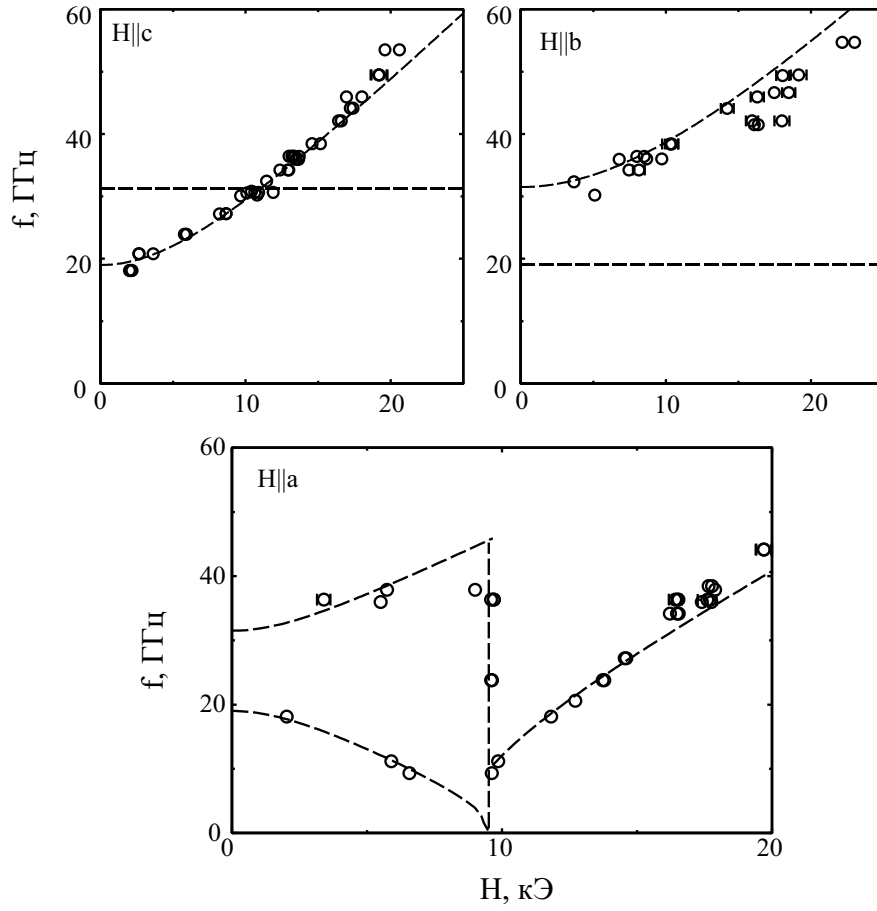


Рис. 7.1: Спектр АФМР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ $x = 3.00\%$, $T = 1.8$ К. Пунктирные кривые — результат подгонки формулами для антиферромагнитного резонанса в антиферромагнетике с орторомбической анизотропией (см. текст).

ние индуцированного примесями антиферромагнитного порядка в кристаллах CuGeO_3 сопровождается микроскопическим разделением фаз на парамагнитную и антиферромагнитную фазы, и предложим модель для описания наблюдаемых экспериментальных фактов.

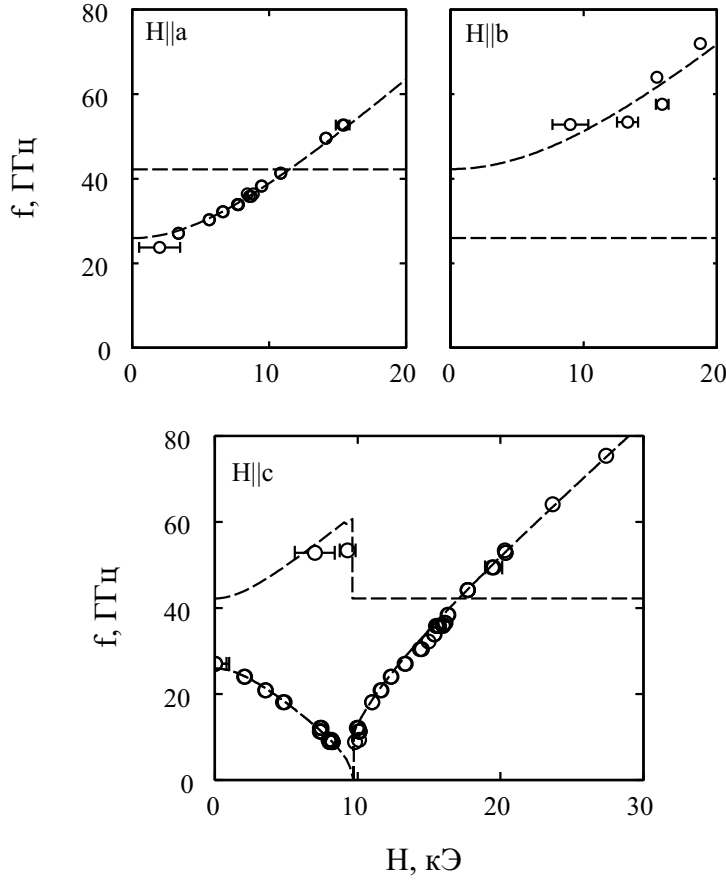


Рис. 7.2: Спектр АФМР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ $x = 3.20\%$, $T = 1.8$ К. Пунктирные кривые — результат подгонки формулами для антиферромагнитного резонанса в антиферромагнетике с орторомбической анизотропией (см. текст).

7.1 Антиферромагнитный резонанс в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Mg})_x\text{GeO}_3$.

Установление дальнего магнитного порядка в антиферромагнетике сопровождается перестройкой спектра магнитного резонанса. Выше температуры Нееля спектр магнитного резонанса системы спинов $\frac{1}{2}$ линейный и бесщелевой, поле резонансного поглощения при парамагнитном резонансе связано с частотой СВЧ-излучения соотношением

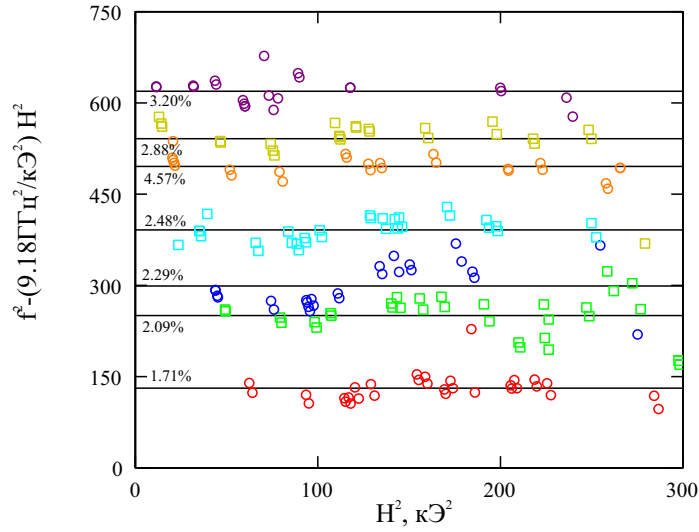


Рис. 7.3: Зависимости $f(H)$ при $\mathbf{H} \parallel a$ для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси. $T=1.8$ K

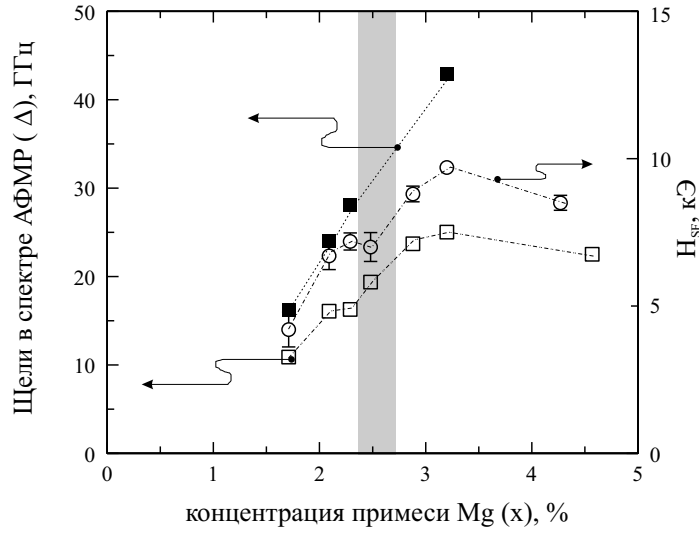


Рис. 7.4: Зависимость параметров спектра АФМР (щелей в спектре магнитного резонанса и поля спин-флоп перехода) от концентрации примеси. Символы: ■, □ — щели в спектре магнитного резонанса, ○ — поле спин-флопа. Линии проведены для наглядности. Серая заливка выделяет область, в которой наблюдается две температуры Нееля (см. [50]).

$$f = \gamma H \quad (7.1)$$

Ниже температуры Нееля резонансное поглощение связано с колебаниями параметра порядка и спектр АФМР включает в себя несколько ветвей с щелью в нулевом поле. Наблюдаемые при низких (1.6...1.8 К) температурах спектры магнитного резонанса показаны на Рисунке 7.1 (образец $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 3.0\%$) и Рисунке 7.2 (образец $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$, $x = 3.2\%$). Эти спектры имеют вид, характерный для коллинеарного антиферромагнетика с орторомбической анизотропией: при поле приложенном вдоль легкой оси анизотропии наблюдается характерное зачунение одной из ветвей спектра магнитного резонанса в поле спин-флоп перехода, в других точных кристаллографических ориентациях наблюдается щелевой спектр резонансного поглощения.

Направление легкой оси анизотропии зависит от типа примеси: для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ (Рисунок 7.1) легкой осью является ось a , для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ (Рисунок 7.2) — ось c . Ось b является трудной осью анизотропии для обоих образцов — в этой ориентации наблюдается ветвь магнитного резонанса с наибольшей щелью. Изменение осей анизотропии, видимо, связано с появлением в окрестности примесного иона никеля дополнительного анизотропного взаимодействия, приводящего также и к аномальному изменению g -фактора в парамагнитной фазе.

Классическая теория магнитного резонанса в двухподрешеточном антиферромагнетике с орторомбической анизотропией [66] дает для описания резонансных частот набор уравнений (x — легкая ось):

$$\begin{aligned} H \parallel x, H < H_{SF} : \\ (\nu_{1,2}/\gamma)^2 &= \frac{1}{2}[(1 + \alpha^2)H^2 + C_1 + C_2 \pm \\ &\quad ((1 - \alpha^2)^2 H^4 + 2(1 + \alpha)^2(C_1 + C_2)H^2 + (C_1 - C_2)^2)^{\frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} H \parallel x, H > H_{SF} : \\ (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 - C_1 \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned}
 (\nu_2/\gamma)^2 &= C_2 - C_1 \\
 H \parallel y : \\
 (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 + C_1 \\
 (\nu_2/\gamma)^2 &= C_2
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

$$\begin{aligned}
 H \parallel z : \\
 (\nu_1/\gamma)^2 &= H^2 + C_2 \\
 (\nu_2/\gamma)^2 &= C_1
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

Здесь $C_{1,2}$ — константы анизотропии, связанные с обменным полем H_e и полями анизотропии $H_{a1,a2}$ соотношением $C_{1,2} = 2H_e H_{a1,a2}$, параметр $\alpha = 1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ ($\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — продольная и поперечные восприимчивости антиферромагнетика), поле спин-флоп перехода $H_{SF} = \sqrt{C_1/\alpha} = (2H_e H_{a1}/\alpha)^{1/2}$.

Наблюдаемые спектры АФМР (Рисунки 7.1, 7.2) хорошо описываются уравнениями (7.2)-(7.5). Значения подгоночных параметров представлены в таблице ниже

образец	ориентация осей анизотропии	γ , ГГц/кЭ	C_1 , кЭ ²	C_2 , кЭ ²	α
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, $x = 3.0\%$	a легкая b трудная c средняя	2.25	71	196	0.77
$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$, $x = 3.2\%$	a средняя b трудная c легкая	2.9	80	212	0.83

Для исследования зависимости параметров спектра антиферромагнитного резонанса от концентрации примеси использовалась серия высококачественных образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$, концентрация примеси в которых менялась в широких пределах так, что в нашем распоряжении имелись как образцы, в которых антиферромагнитный порядок сосуществовал с димеризацией, так и образцы с большой концентрацией примеси, димеризация в которых была полностью подавлена (фазовая диаграмма представлена на Рисунке 2.11). При всех концентрациях примеси спектр АФМР также хоро-

шо описывался уравнениями (7.2)-(7.5), независимо от того в какой части фазовой диаграммы (x, T) находился рассматриваемый образец — то есть независимо от наличия или отсутствия димеризации. Подгонка зависимостей $f(H)$ при $\mathbf{H}||a$ для различных концентраций примеси приведена на Рисунке 7.3. Определенные из результатов подгонки зависимости величины щелей в спектре АФМР $\Delta_{1,2} = \gamma\sqrt{C_{1,2}}$ и поля спин-флопа H_{SF} от концентрации примеси приведены на Рисунке 7.4. Поведение параметров спектра АФМР коррелирует с зависимостью температуры Нееля от концентрации (см. Рисунок 2.11): максимум температуры Нееля при концентрации примеси около 3% соответствует максимуму на зависимостях $\Delta(x)$ и $H_{SF}(x)$.

Такая корреляция может быть объяснена с использованием модели "магнитных молекул", предложенной Шендером и Кивельсоном [61]. В этой модели окрестность дефекта рассматривается как "магнитная молекула", состоящая из количества спинов $N \sim \xi$ (ξ — магнитная корреляционная длина, измеренная в междоузельных расстояниях). В окрестности размера ξ примесного иона восстанавливается локальный антиферромагнитный порядок и появляется среднее значение проекции спина. Тогда усредненное по образцу значение проекции спина при $T \ll T_N$

$$\langle |S_i^z| \rangle \sim x\xi S \quad (7.6)$$

Рассмотрение взаимодействия "молекул" через междоузельное обменное взаимодействие $J_\perp$ дает оценку для температуры Кюри-Вейса (близкой к температуре Нееля) [61]:

$$\Theta \sim xJ_\perp(\xi S)^2 \sim J_\perp \langle |S_i^z| \rangle \xi S \quad (7.7)$$

В приближении молекулярного поля величины щелей в спектре АФМР определяются выражением

$$h\Delta = 4\sqrt{J_\parallel D} \langle |S_i^z| \rangle \quad (7.8)$$

здесь D — константа анизотропии (в случае одноионной анизотропии со-

ответствующая в гамильтониане слагаемому DS_z^2 , h — постоянная Планка. Таким образом, и температура Нееля, и параметры спектра АФМР зависят линейно от одного параметра — средней проекции спина $\langle |S_i^z| \rangle$. Аналогичное поведение — масштабирование щели в спектре АФМР с температурой Нееля — наблюдалось при исследовании индуцированного примесями магнитного порядка в другом спин-щелевом магнетике — халдейновском соединении $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [59].

Интересно отметить, что не наблюдается каких бы то ни было резких изменений параметров спектра АФМР в зависимости от наличия или отсутствия спин-пайерлсовской димеризации в образце. Также не наблюдается четко выраженных аномалий вблизи критической концентрации $x_c \approx 2.5\%$, где измерения восприимчивости показывают наличие двух температур антиферромагнитного упорядочения [50] (область, отмеченная серой заливкой на Рисунке 7.4).

7.2 Изменение формы линии ЭПР при переходе в антиферромагнитно-упорядоченную фазу.

Характерное изменение спектра резонансного поглощения в точке антиферромагнитного фазового перехода позволяет исследовать механизм формирования дальнего порядка в допированном спин-пайерлсовском магнетике при помощи ЭПР. Для типичного антиферромагнетика ожидается, что при понижении температуры ниже температуры Нееля линия магнитного резонанса будет по мере развития антиферромагнитного параметра порядка (и, соответственно, появления щели в спектре АФМР (см. уравнение (7.8))) непрерывно смещаться от своего положения в парамагнитной фазе. При этом, в ориентациях магнитного поля, перпендикулярных легкой оси анизотропии все время будет наблюдаться только одна линия резонансного поглощения. Это проиллюстрировано на Рисунке 7.5, где приведены спектры АФМР при разных значениях щели. При понижении температуры щель АФМР увели-

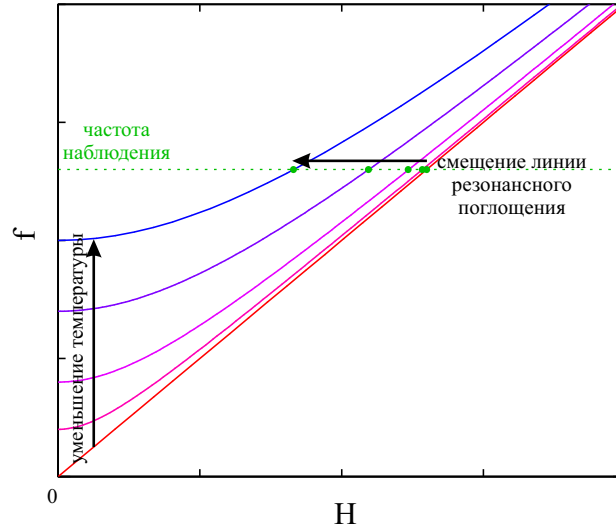


Рис. 7.5: Схема изменения спектра магнитного резонанса при антиферромагнитном фазовом переходе в обычном антиферромагнетике.

чивается, что при наблюдении на фиксированной частоте соответствует смещению линии резонансного поглощения в область малых полей.

Определенное по началу изменения спектра резонансного поглощения значение температуры Нееля находится для всех исследованных образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ в хорошем согласии с известной фазовой диаграммой [50] (Рисунок 2.11). В дальнейшем анализе мы будем использовать значения T_N , определенные в работе [50] из измерений статической намагниченности.

Эволюция формы линии ЭПР в образце с наибольшей концентрацией примеси ($x = 4.57\%$, что отвечает на фазовой диаграмме области полностью подавленной димеризации) соответствует этим представлениям (см. Рисунок 7.6).

Однако, в образцах с меньшей концентрацией примеси, в которых был обнаружен дальний или ближний спин-пайерлсовский порядок, наблюдается дополнительная линия поглощения в поле, близком к полю магнитного резонанса выше температуры Нееля (см. Рисунки 7.7, 7.8). Эта дополнительная линия поглощения наблюдается при всех температурах ниже температуры Нееля, вплоть до минимально доступной температуры 1.50 К. Дополнительная линия поглощения наблюдалась на различных частотах от 9 до 36 ГГц

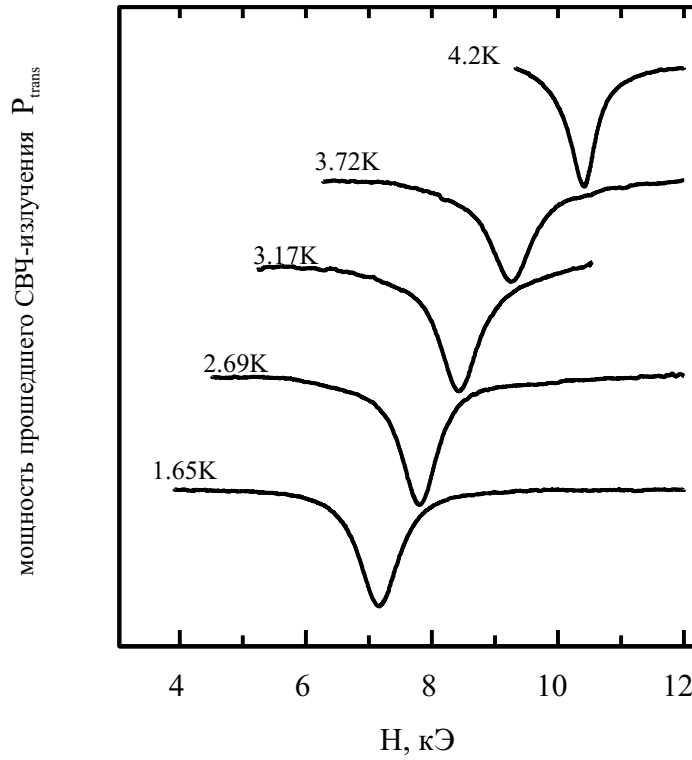


Рис. 7.6: Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 4.57%. $f=31$ ГГц, $\mathbf{H}||a$, $T_N=4.2$ К.

(Рисунки 7.7, 7.9, 7.10). *

Линия магнитного резонанса, смещающаяся при понижении температуры в область меньших полей идентифицируется как сигнал антиферромагнитного резонанса, так как соответствующий ей спектр поглощения является типичным спектром АФМР (Рисунок 7.2). Спектр поглощения второй компоненты — парамагнитный и она соответствует неким парамагнитным объектам, для выяснения природы которых необходим более подробный анализ.

Дополнительная парамагнитная компонента линии резонансного погло-

*При наблюдении ЭПР на частоте 9.5 ГГц частота СВЧ оказывается меньше значения щели в спектре АФМР (см. Рисунок 7.4). Поэтому при низкой температуре $T \ll T_N$ не должно наблюдаться антиферромагнитного резонансного поглощения при поле, перпендикулярном легкой оси анизотропии (см. схему на Рисунке 7.5). То есть, в этом случае наблюдаемая единственная линия резонансного поглощения является дополнительной, по сравнению с ожидаемым для обычного антиферромагнетика результатом.

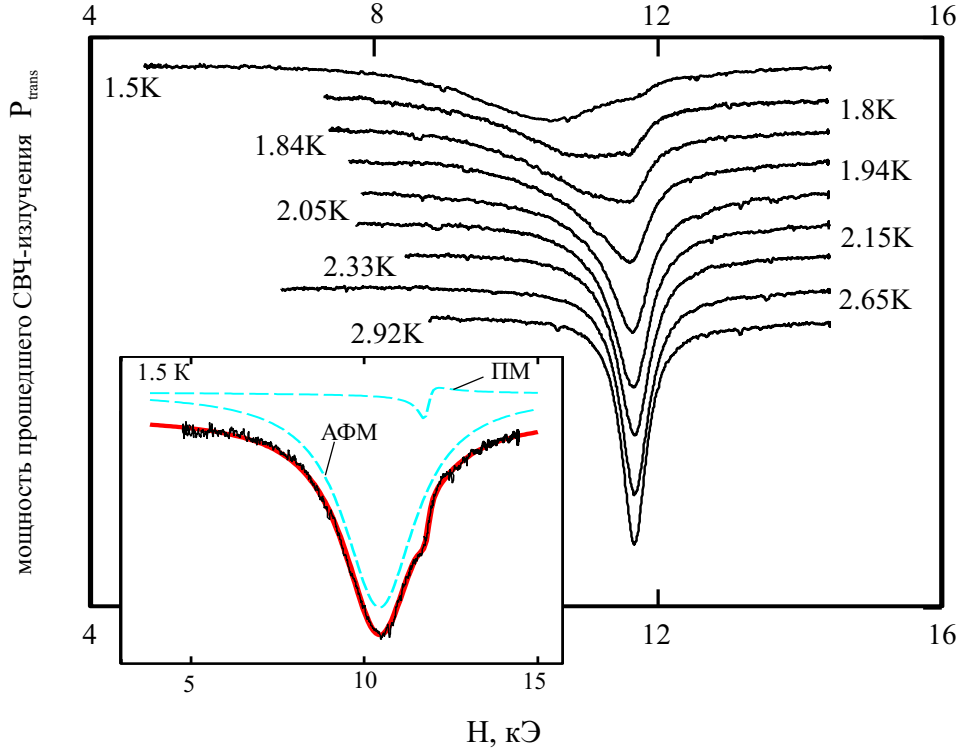


Рис. 7.7: Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=36$ ГГц, $\mathbf{H}||b$, $T_N=2.25$ К. ВСТАВКА: линия магнитного резонанса при 1.5 К и результаты подгонки суммой двух лоренцевых линий.

щения наблюдается и при магнитном поле, приложенном вдоль легкой оси анизотропии (Рисунок 7.11). В этой ориентации линия антиферромагнитного резонанса состоит из нескольких компонент, а спектр АФМР (см. Рисунки 7.1, 7.2 и уравнения (7.2)—(7.5)) включает в себя как растущие с полем, так и падающие ветви. Соответственно, при понижении температуры ниже T_N , при наблюдении магнитного резонанса на достаточно низкой частоте сначала линия антиферромагнитного резонанса смещается в область меньших полей (при $f > \Delta_2(T) > \Delta_1(T)$, затем (при $\Delta_2(T) > f > \Delta_1(T)$) антиферромагнитное поглощение в малых полях отсутствует, и наконец (при $\Delta_2(T) > \Delta_1(T) > f$) линия АФМР возникает в нулевом поле и смещается в область больших полей. Поглощение в поле $H > H_{SF}$ также возникает при понижении температуры. Описанная эволюция антиферромагнитной линии

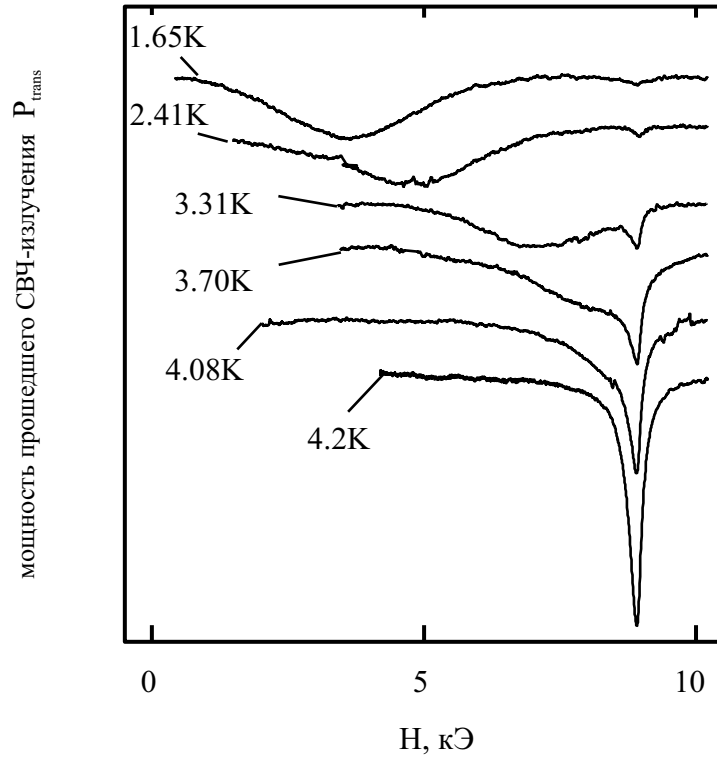


Рис. 7.8: Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 2.88%. $f=26.3$ ГГц, $\mathbf{H}||a$, $T_N=4.14$ К.

резонансного поглощения наблюдается на Рисунке 7.11. Парамагнитная же линия поглощения остается неподвижной при понижении температуры, ее интенсивность при этом уменьшается.

Более удобными для анализа формы линии являются линии резонансного поглощения, снятые при поле, приложенном перпендикулярно легкой оси, так как в этом случае линия АФМР состоит только из одной компоненты. Необходимо отметить, что для четкого наблюдения двух компонент (парамагнитной и антиферромагнитной) линии резонансного поглощения необходимо найти компромисс двух противоречивых требований: С одной стороны, чем меньше частота СВЧ излучения (по сравнению со щелью в спектре АФМР в соответствующей ориентации) тем быстрее при понижении температуры линия антиферромагнитного резонанса сместится в область малых магнитных полей (или, если частота СВЧ меньше щели в спектре АФМР, исчезнет). С другой стороны, при приближении частоты СВЧ к частоте ще-

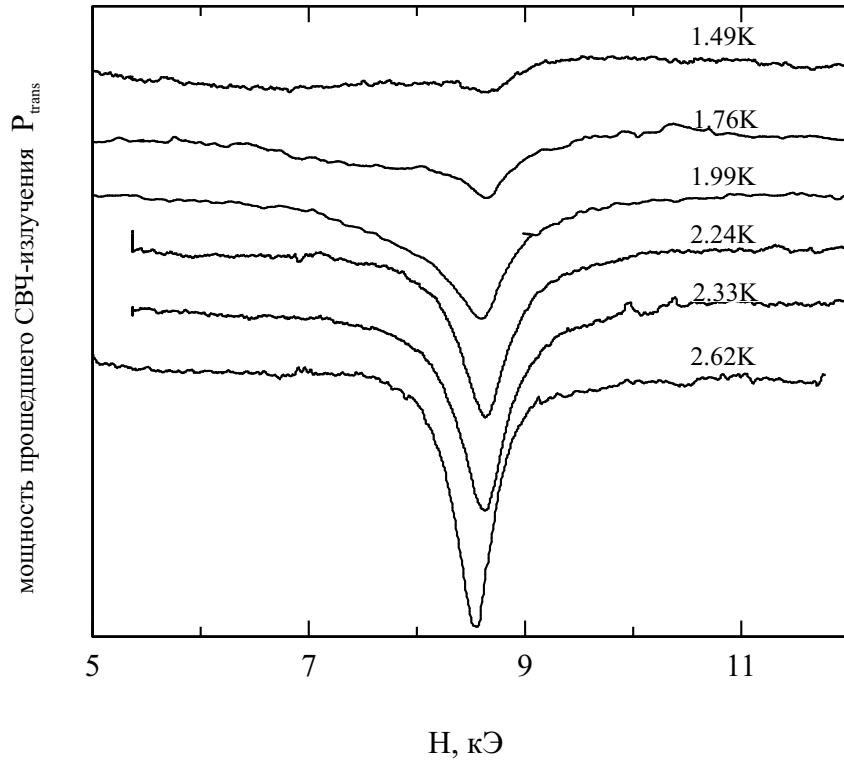


Рис. 7.9: Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=26.36$ ГГц, $\mathbf{H}||b$, $T_N=2.25$ K.

ли уменьшается наклон кривой резонансного поглощения $f(H)$ на частоте наблюдения, и ширина линии АФМР увеличивается, а форма линии резонансного поглощения сильно деформируется, что затрудняет подгонку и анализ экспериментальных данных. Изменением ориентации образца (пользуясь тем, что щель в спектре АФМР разная при внешнем поле, направленном вдоль трудной и средней осей анизотропии) и подбором частоты СВЧ-излучения можно добиться наблюдения хорошо разрешенных спектральных компонент линии резонансного поглощения для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с различной концентрацией примеси Mg $x < 4\%$.

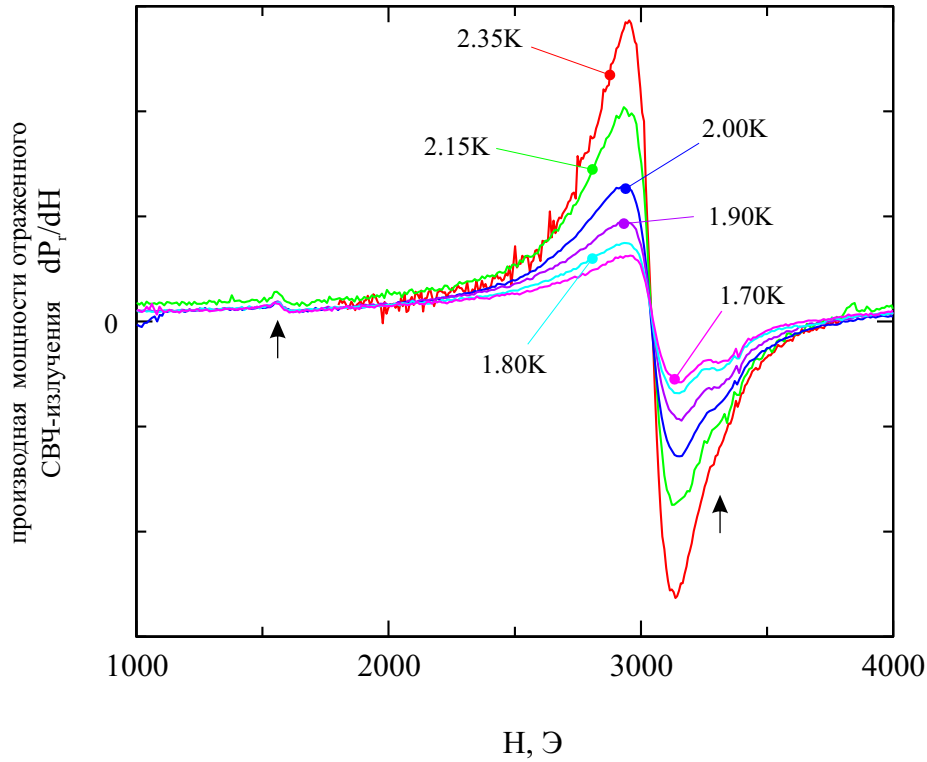


Рис. 7.10: Эволюция линии ЭПР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси 1.71%. $f=9.497$ ГГц, $\mathbf{H}||b$, $T_N=2.25$ К. Стрелки показывают положение фоновых линий поглощения, связанных с держателем образца.

7.3 Анализ природы парамагнитной спектральной компоненты линии резонансного поглощения ниже температуры Нееля.

Форма линии ЭСР ниже температуры Нееля для всех образцов, демонстрирующих сосуществование сигналов парамагнитного и антиферромагнитного резонансного поглощения, может быть адекватно описана суммой двух линий лоренцевой формы (см. вставку к Рисунку 7.7). В результате подгонки экспериментальных данных были получены зависимости поля резонансного поглощения и интегральной интенсивности для обеих компонент линии поглощения. Эти данные для некоторых концентраций примеси Mg пред-

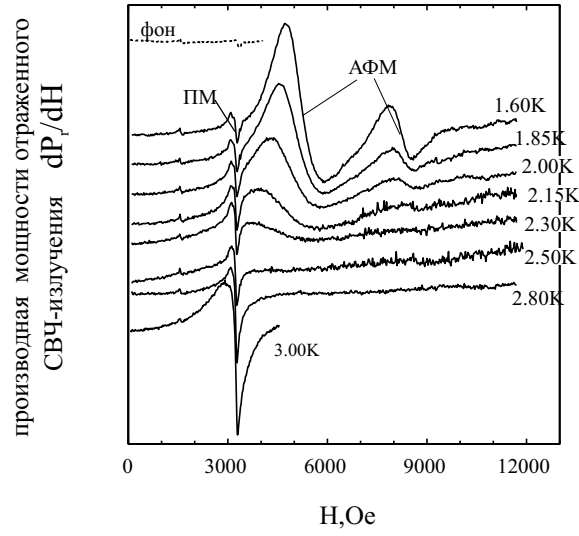


Рис. 7.11: Эволюция линии ЭСР с температурой в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 2.48\%$, $T_{N1} = 3.15$ К $T_{N2} = 3.85$ К $\mathbf{H} \parallel c$ (легкая ось анизотропии), $f = 9.5$ ГГц. Пунктирная линия показывает положение фоновых линий поглощения, связанных с держателем образца.

ставлены на Рисунках 7.12, 7.13, 7.14.

Видно, что поле резонансного поглощения парамагнитной компоненты постоянно и в точности равно полю ЭПР выше точки Нееля. Интенсивность парамагнитной компоненты быстро убывает с понижением температуры. Доля интенсивности всего сигнала, приходящаяся на парамагнитную компоненту в точке фазового перехода, полученная аппроксимацией к температуре Нееля величины интенсивности парамагнитной компоненты, зависит от концентрации примеси: она максимальна для образца с минимальной концентрацией примеси и убывает с повышением количества дефектов. Также имеется зависимость относительной интенсивности парамагнитной компоненты от частоты СВЧ, на которой проводилось наблюдение ЭСР. Данные по относительной интенсивности парамагнитной компоненты для различных концентраций примеси и частот СВЧ представлены на Рисунке 7.15

Наличие дополнительной линии поглощения в спектре магнитного резонанса антиферромагнетика является необычным явлением: в антиферромагнитно-упорядоченной фазе резонансное поглощение связано с

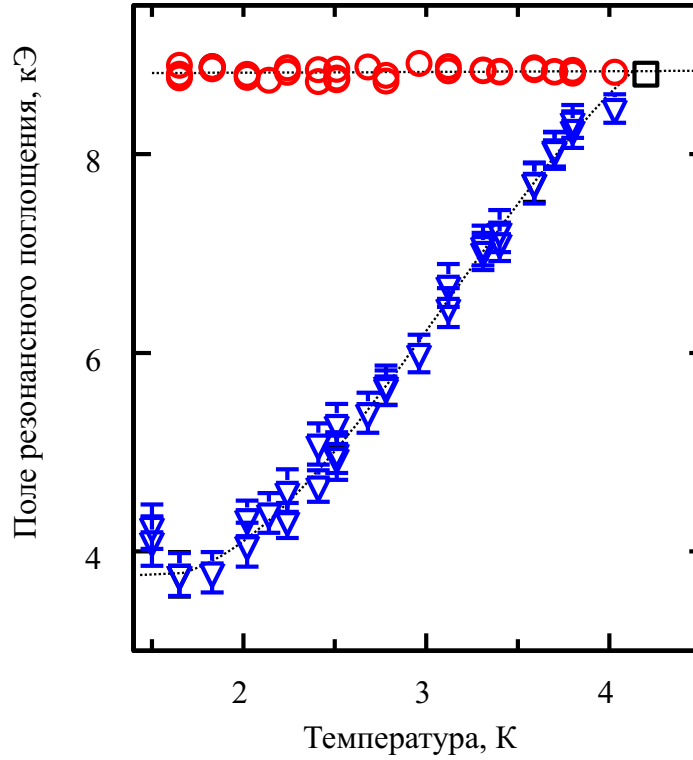


Рис. 7.12: Температурная зависимость поля резонансного поглощения в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 2.88\%$. $\mathbf{H}||a$, $f=26.34$ ГГц. Символы: ∇ — антиферромагнитный резонанс, $\bigcirc$ — парамагнитный резонанс, $\square$ — резонанс выше T_N .

прецессией параметра порядка и полностью определяется его симметрией. В частности, все моды прецессии параметра порядка в антиферромагнетике с орторомбической анизотропией описываются уравнениями (7.2)-(7.5).

При анализе происхождения дополнительной линии резонансного поглощения необходимо сначала исключить тривиальные возможности: возможную связь этой линии поглощения с неконтролируемыми дефектами, триплетными возбуждениями спин-пайерлсовской матрицы или макроскопически неоднородным распределением примеси по образцу (и, как следствие, разными температурами Нееля в разных частях образца).

Первая возможность (неконтролируемые примеси) полностью исключается тем, что интенсивность парамагнитной компоненты убывает с температурой, в то время, как для случайных примесей ожидался бы рост в соответ-

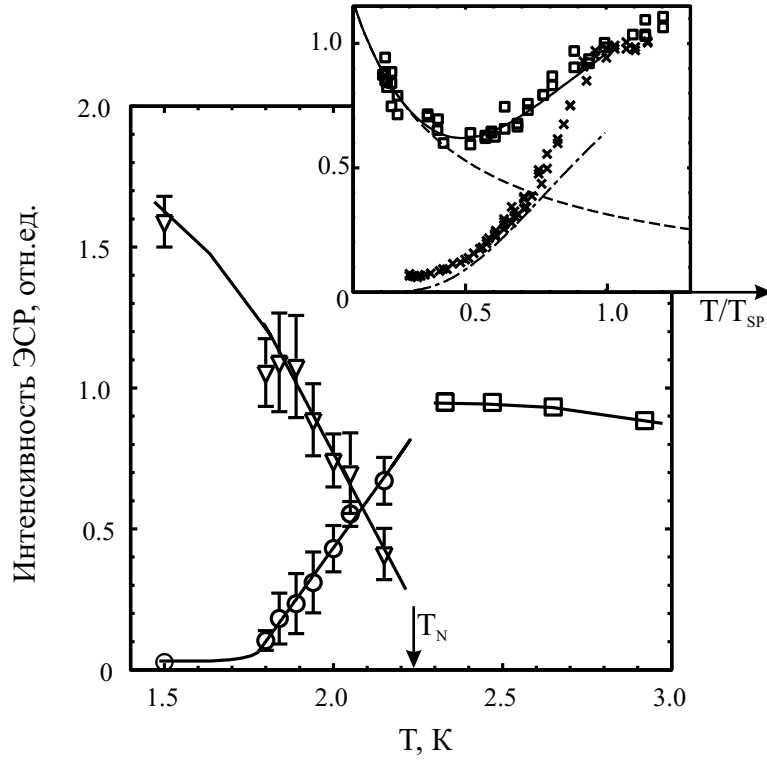


Рис. 7.13: Зависимость интенсивности спектральных компонент ЭСР в образце $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси Mg $x = 1.71\%$ от температуры. $f = 36$ ГГц, $T_N = 2.25\text{K}$ (отмечена стрелкой), $T_{SP} = 12.5$ К (определена по интенсивности сигнала ЭПР). Символы: $\bigcirc$ — интенсивность парамагнитной компоненты ниже T_N , $\square$ — полная интенсивность сигнала ЭПР, ∇ — интенсивность сигнала АФМР. Линии проведены для наглядности. ВСТАВКА: сравнение интегральной интенсивности сигнала ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с $x = 1.71\%$ выше T_N ($\square$) и интенсивности сигнала ЭПР в чистом CuGeO_3 ($\times$). Сплошная кривая — подгонка суммой парамагнитного (пунктир) и целевого (штрих-пунктирная линия) вкладов.

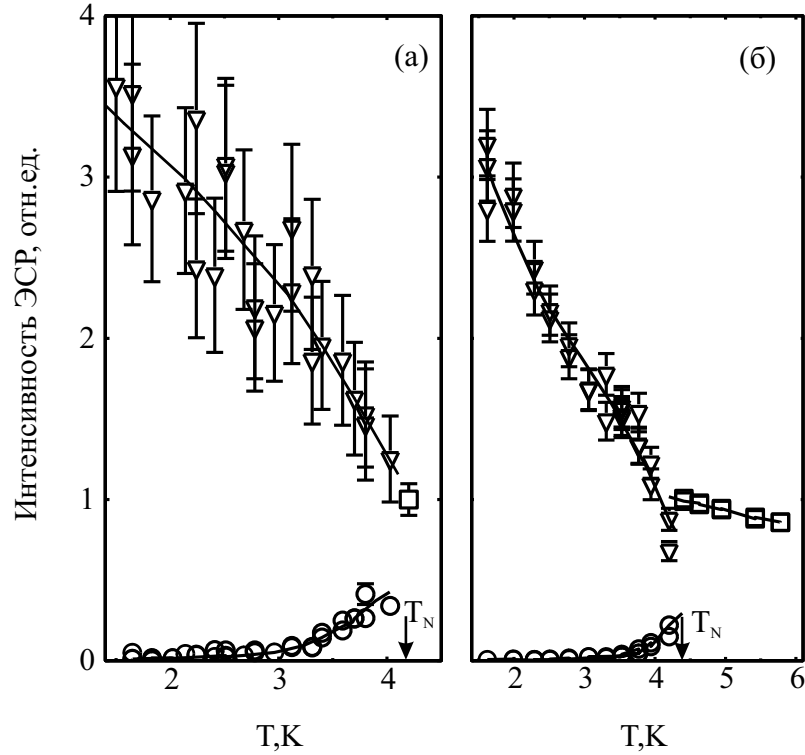


Рис. 7.14: Зависимости интенсивности спектральных компонент ЭСР от температуры в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с $x = 2.88\%$ (а), и $x = 3.20\%$ (б). $f = 26.3$ ГГц, температура антиферромагнитного перехода отмечена стрелкой ($T_N = 4.05$ К для $x = 2.88\%$ и 4.25 К для $x = 3.20\%$). Символы: $\bigcirc$ — интенсивность парамагнитной компоненты ниже T_N , $\square$ — полная интенсивность сигнала ЭПР выше T_N , ∇ — интенсивность сигнала АФМР. Линии проведены для наглядности.

ствии с законом Кюри. Кроме того, положение парамагнитной компоненты ниже температуры Нееля совпадает с положением линии ЭПР выше температуры фазового перехода (которое в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ совпадает с положением линии резонансного поглощения в чистом CuGeO_3) и имеет ту же анизотропию. Следовательно, дополнительный сигнал магнитного резонанса связан с ионами меди находящимися в невозмущенном кислородном окружении.

Термически активированные триплетные возбуждения должны давать экспоненциально уменьшающийся с температурой вклад в восприимчивость и их ЭПР характеризуется g -фактором ионов меди. Однако, они не могут

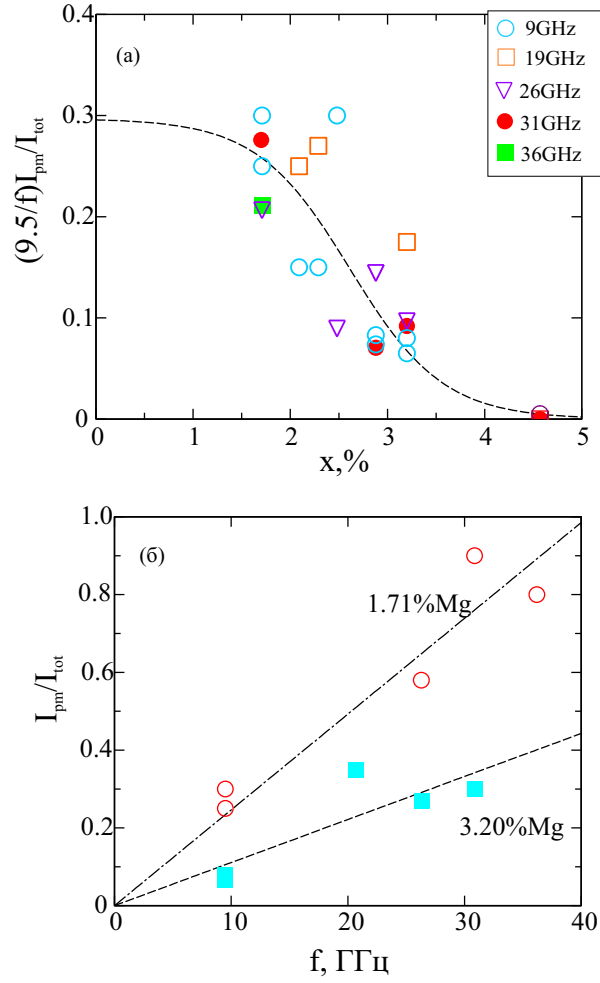


Рис. 7.15: Зависимость относительной интенсивности парамагнитной компоненты, аппроксимированной к температуре Нееля, от концентрации примеси (а), и от частоты СВЧ-излучения (б). На концентрационной зависимости (рис. (а)) относительная интенсивность нормирована на частоту, так что шкала оси ординат соответствует данным, полученным на частоте 9.5 ГГц.

описать наблюдаемую интенсивность парамагнитной компоненты, так как связанная с ними восприимчивость оказывается при температуре вблизи температуры Нееля на несколько порядков меньше, чем восприимчивость соответствующая интенсивности парамагнитной спектральной компоненты. Аппроксимированный по формуле (5.9) вклад триплетных возбуждений в интенсивность парамагнитной компоненты для образца с концентрацией примеси $x=1.71\%$ представлен на вставке к Рисунку 7.13. В качестве оценки вклада триплетных возбуждений может использоваться и интенсивность сигнала ЭПР в чистом CuGeO_3 (также представлена на вкладке к Рисунку 7.13), сравнение показывает, что наблюдаемая интенсивность парамагнитной компоненты и в этом случае заметно превосходит ожидаемое для триплетных возбуждений значение. Такое сравнение труднее проводить в образцах с большей концентрацией примеси, в которых спин-пайерлсовская щель уменьшается (что должно приводить к усилению роли термически активируемых возбуждений). Однако надо заметить, что наибольшая интенсивность парамагнитной компоненты наблюдается именно в образце с малой концентрацией примеси $x = 1.71\%$, в котором вклад от триплетных возбуждений можно с уверенностью исключить.

Макроскопическая неоднородность распределения примеси по образцу привела бы к различию температур Нееля в разных частях образца, что привело бы к размыванию точки фазового перехода. Тогда часть образца, остающаяся в парамагнитном состоянии, давала бы вклад в наблюдаемый сигнал поглощения. Однако, ширина особенности в точке Нееля на температурных зависимостях статической восприимчивости [50] (см. Рисунок 2.12) имеет порядок величины 0.1 К, что может служить оценкой размытия точки фазового перехода, в то время как дополнительный сигнал поглощения наблюдается в интервале температур в несколько градусов. Кроме того, разброс температур Нееля для образца с номинальной концентрацией примеси 1.71% от 1.5 до 2.25 К (в соответствии с интервалом температур, в котором наблюдается дополнительное парамагнитное поглощение) означал бы (см. Рисунок 2.7) разброс концентраций примеси от 1.0 до 1.7%. Анализ однородности распределения примеси по образцу, предпринятый в работе [50], показал, что макроскопическая неоднородность распределения примеси не

превышает 0.1%. Наконец, распределение частей образца по температурам Нееля привело бы к тому, что резонансное поглощение должно наблюдаться во всех полях, между полем парамагнитного резонанса и полем антиферромагнитного резонанса, так как щели в спектре АФМР также будут непрерывно распределены от нуля до какого-то значения. Но, как уже отмечалось, при поле приложенном перпендикулярно легкой оси анизотропии, наблюдаемая картина поглощения хорошо описывается двумя линиями лоренцевой формы (см. вставку к Рисунку 7.7).

Дополнительным свидетельством отсутствия разделения образца на несколько макроскопических областей с различными значениями температуры Нееля является температурная зависимость формы линии ЭПР при поле, приложенном вдоль легкой оси $\mathbf{H}||c$ (Рисунок 7.11). При поле, приложенном вдоль легкой оси анизотропии, на малых частотах ($f < \Delta_1 < \Delta_2$) при антиферромагнитном резонансе должно наблюдаться две линии поглощения вблизи поля спин-флопа H_{SF} (см. Рисунок 7.2). Если бы имела место неоднородность T_N по образцу, разные части образца характеризовались бы различной величиной H_{SF} и должно было бы наблюдаться размытие линий резонансного поглощения в широких пределах, чего не происходит. Кроме того, при внешнем поле приложенном вдоль легкой оси анизотропии имеется две ветви АФМР в малом поле. Поэтому, по мере развития антиферромагнитного параметра порядка, изменение наблюдаемого сигнала ЭПР происходит более сложно, чем в случае поля, перпендикулярного легкой оси: Пока $\Delta_2(T) < f$ линия АФМР смещается влево (растущая ветвь на Рисунке 7.2), далее при $\Delta_1(T) < f < \Delta_2(T)$ резонансного поглощения при $H < H_{SF}$ нет, наконец при $\Delta_1(T) > f$ линия резонансного поглощения смещается вправо при понижении температуры (падающая ветвь АФМР). На Рисунке 7.11 этим режимам соответствуют температуры $T \geq 3$ К, $T \approx 2.8$ К и $T \leq 2.5$ К, соответственно. Видно, что линия АФМР перемещается как единое целое. Но если бы имелось несколько областей образца с разными температурами Нееля, то всегда имелась бы часть образца, для которой $f > \Delta_2$ и, следовательно, всегда наблюдалось бы поглощение левее парамагнитной компоненты, чего также не наблюдается.

Ниже температуры Нееля поле резонансного поглощения парамагнитной компоненты не изменяется в то время, как поле антиферромагнитного резонанса уменьшается с понижением температуры (см. Рисунок 7.12). Это говорит об отсутствии взаимодействия между подсистемами, дающими вклад в сигнал антиферромагнитного резонанса и парамагнитного поглощения и, следовательно, о пространственном разделении частей образца, ответственных за парамагнитный и антиферромагнитный сигналы. В противном случае, из-за обменного взаимодействия должно было бы наблюдаться обменное сужение спектра магнитного резонанса, вызывающее "притяжение" спектральных компонент с образованием единой общей моды прецессии (аналогично случаю взаимодействия кластеров и триплетных возбуждений, разобранным в Главе 5).

На основании проделанного анализа можно заключить следующее: Сигналы парамагнитного и антиферромагнитного резонансного поглощения происходят от ионов меди. Наблюдаемая дополнительная парамагнитная компонента в сигнале ЭСР ниже температуры Нееля не может быть приписана ни неконтролируемым магнитным дефектам, ни триплетным возбуждениям медной матрицы, ни макроскопически неоднородному распределению примеси по образцу. Как отмечалось выше, существование дополнительного парамагнитного поглощения не может быть связано с прецессией однородного антиферромагнитного параметра порядка. Следовательно, в образце сосуществуют антиферромагнитная и парамагнитная спиновые подсистемы. При этом спиновые подсистемы, дающие вклад в интенсивность каждой из компонент, непосредственно не взаимодействуют друг с другом.

Для парамагнетика интегральная интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна статической восприимчивости (см. Главу 3). Относительная интегральная интенсивность парамагнитной компоненты наблюдаемого сигнала ЭСР является мерой доли образца, остающейся в парамагнитном состоянии. В частности, отношение интенсивности парамагнитной компоненты, аппроксимированной к температуре фазового перехода, к полной интенсивности сигнала ЭПР в точке перехода показывает какая часть образца остается в парамагнитном состоянии при установлении дальнего магнитного порядка

в образце. Зависимость относительной интенсивности парамагнитной компоненты, аппроксимированной к T_N , от концентрации примеси и частоты СВЧ представлена на Рисунке 7.15. Из этого Рисунка видно, что относительная интенсивность парамагнитной компоненты максимальна в образце с наименьшей ($x = 1.71\%$) концентрацией примеси, в котором существует спин-пайерлсовская димеризация. В образце с наибольшей концентрацией примеси ($x = 4.57\%$) спин-пайерлсовская димеризация полностью подавлена — и дополнительная компонента линии резонансного поглощения не наблюдается. Таким образом, существование парамагнитной компоненты зависит от наличия или отсутствия димеризации в образце.

На основании анализа экспериментальных данных, мы приходим к заключению о наличии в образце парамагнитной и антиферромагнитной фаз. Однако образец при этом остается макроскопически однородным. Следовательно, разделение парамагнитной и антиферромагнитной фаз носит микроскопический характер.

7.4 Исследование формы линии ЭПР выше температуры Нееля.

Предпринятые детальные исследования формы линии магнитного резонанса в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ показали, что и выше температуры Нееля имеются искажения формы линии резонансного поглощения. Оказалось, что форма линии ЭПР в широком диапазоне температур выше температуры Нееля гораздо лучше описывается суммой двух лоренцевых линий с одинаковым значением поля резонансного поглощения, но различными шириной и амплитудой (см. Рисунок 7.16). Ширина области температур в которой наблюдалось отклонение от лоренцевой формы линии сравнима с величиной температуры Нееля: для образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ с концентрацией примеси $x = 1.71\%$ $T_N = 2.25$ К, а вторая компонента линии ЭПР наблюдалась до температуры 4.2 К. Аналогичное поведение наблюдалось во всех образцах, в которых было установлено существование спин-пайерлсовской димеризации.

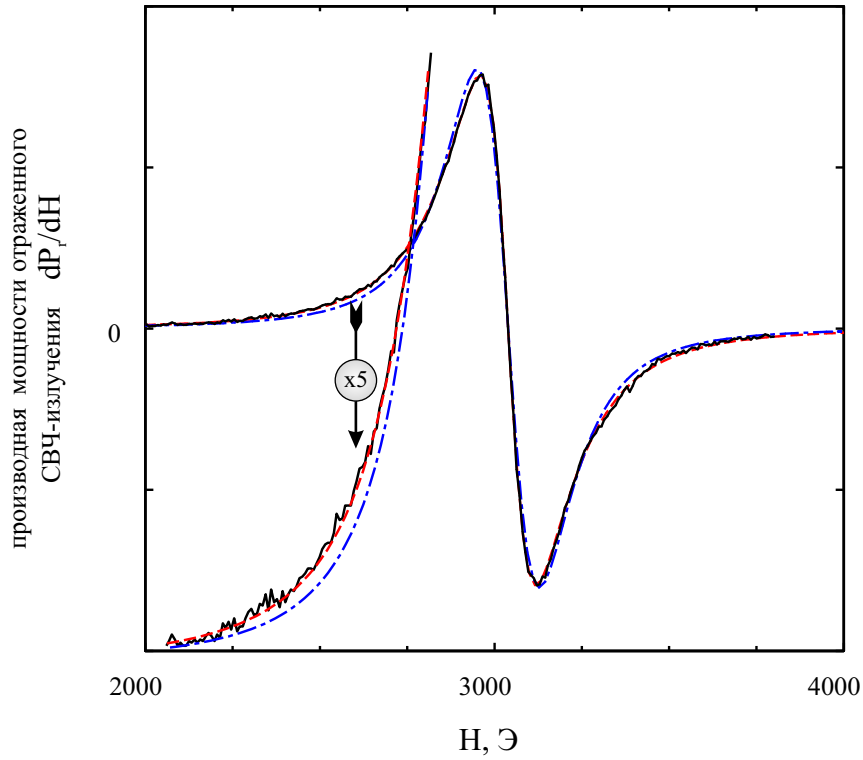


Рис. 7.16: Форма линии ЭПР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ при $T > T_N$. Сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная линия — подгонка суммой двух лоренцевых линий с совпадающим полем резонансного поглощения, штрих-пунктирная линия — подгонка одной лоренцевой линией. На этом же Рисунке представлена часть левого крыла линии поглощения, с увеличенной в 5 раз чувствительностью по оси ординат. $x = 1.71\%$, $T = 2.6$ К, $T_N = 2.25$ К, $\mathbf{H} \parallel b$, $f = 9.5$ ГГц.

Необходимо подчеркнуть, что наблюдаемый эффект — это отличие крыльев наблюдаемой линии резонансного поглощения от линии лоренцевой формы. Для его описания мы сравнивали результат подгонки линии ЭПР одной линией лоренцевой формы и суммой двух линий лоренцевой формы. Задача о разрешении двух компонент линии ЭПР с совпадающим полем резонансного поглощения и отличающимися ширинами линии оказывается очень чувствительна к уровню шума записанной линии ЭПР. Особенно это проявляется когда и ширины спектральных компонент оказываются близки, что влечет заметную погрешность в разделении наблюдаемой линии ЭПР

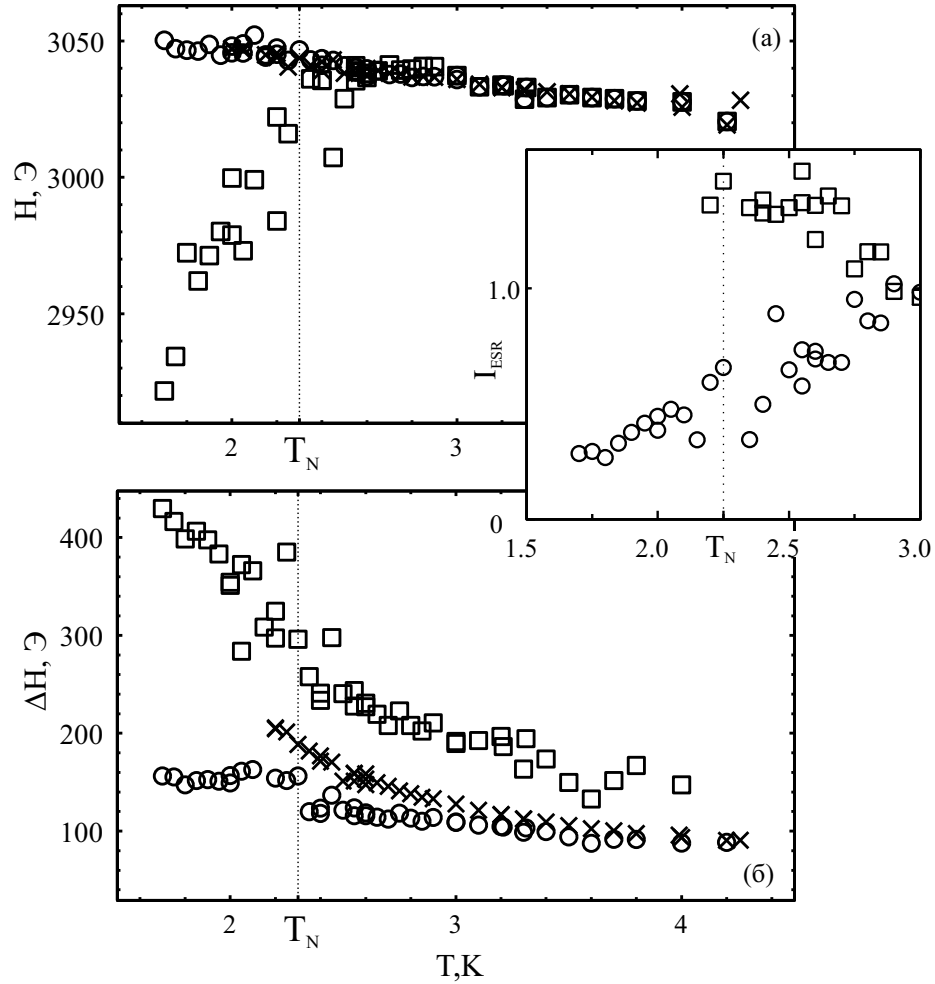


Рис. 7.17: Зависимости от температуры поля резонансного поглощения (а) и полуширины линии ЭСР (б) в $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$. ВСТАВКА: зависимость интегральной интенсивности компонент линии ЭПР от температуры. $x = 1.71\%$, $\mathbf{H} \parallel b$, $f = 9.5$ ГГц, $T_N = 2.25$ К. Символы: $\times$ — результат подгонки наблюдаемой линии резонансного поглощения одной линией лоренцевой формы, $\bigcirc$ и $\square$ — спектральные компоненты, полученные при подгонке суммой двух лоренцевых линий (ниже T_N компонента $\square$ соответствует АФМР).

на компоненты разной ширины. В частности для данных, представленных на Рисунке 7.17, для $T > 3.25$ К отличие подгонок одной и двумя линиями лоренцевой формы оказывается сравнимо с ошибкой эксперимента.

Температурные зависимости поля резонансного поглощения и полуширины линии ЭПР для обеих компонент наблюдаемой линии резонансного поглощения представлены на Рисунке 7.17. Выше T_N поля резонансного поглощения спектральных компонент совпадают. Ширина линии для одной из спектральных компонент практически не зависит от температуры, вторая компонента линии поглощения уширяется по мере приближения к точке антиферромагнитного упорядочения. При повышении температуры одна из компонент (с большей шириной линии) постепенно уменьшается по интенсивности (вставка к Рисунку 7.17).

При переходе через точку фазового перехода более широкая компонента начинает смещаться в область меньших полей и ее можно идентифицировать как сигнал антиферромагнитного резонанса. Узкая же компонента сигнала ЭПР, сохраняя свою ширину, остается в том же поле что и линия поглощения выше температуры Нееля — то есть превращается в обсуждавшуюся выше дополнительную парамагнитную линию. Таким образом, наблюдаемые искажения формы линии ЭПР в парамагнитной фазе связаны с появляющимся ниже температуры Нееля разделением магнитных фаз.

Наблюдаемое искажение формы линии ЭПР не типично для обычного антиферромагнетика. В обычном антиферромагнетике ожидается существование одной компоненты линии магнитного резонанса выше T_N , которая должна демонстрировать уширение при приближении к точке фазового перехода. При пересечении точки фазового перехода эта линия магнитного резонанса превращается в сигнал АФМР. То есть, поведение "широкой" компоненты линии магнитного резонанса выше T_N соответствует ожидаемому для антиферромагнетика поведению. Необычной является "узкая" компонента линии магнитного резонанса, которая не демонстрирует никакого критического уширения в точке фазового перехода, а в антиферромагнитной фазе превращается в дополнительный сигнал парамагнитного резонанса, обсуждавшийся в предыдущем разделе.

7.5 Модель микроскопического разделения фаз, ее связь с экспериментальными наблюдениями.

Возникновение микроскопического разделения фаз при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении может быть проиллюстрировано следующей простой моделью, основанной на представлении о кластерах обменно-коррелированных спинов, формирующихся вокруг ионов примеси. Мы будем рассматривать случай малой концентрации примеси, когда антиферромагнитное упорядочение развивается на фоне дальнего спин-пайерлсовского порядка.

Введение примеси приводит к локальному восстановлению средней проекции спина на ионах меди и формированию вытянутого вдоль направления цепочек кластера антиферромагнитно-коррелированных спинов. В силу конечности корреляционной длины в димеризованной матрице, средняя проекция спина внутри кластера экспоненциально спадает по мере удаления от иона примеси. Скорость уменьшения определяется магнитной корреляционной длиной в соответствующем направлении, определяемой уравнением (1.17): $\xi \sim J/\Delta$. Соответственно, для отношения корреляционных длин в различных направлениях получаем

$$\frac{\xi_i}{\xi_j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (7.9)$$

здесь индексы i и j определяют кристаллографические направления.

Таким образом, при $T = 0$ кластер можно рассматривать как трехмерный объект, в котором модуль среднего атомного магнитного момента экспоненциально убывает во всех пространственных направлениях по мере удаления от дефекта. Это позволяет определить антиферромагнитный параметр порядка. Параметр порядка будет обладать пространственной неоднородностью, имея максимум вблизи атома примеси. При $T = 0$ перекрытие крыльев кластеров как вдоль, так и поперек цепочек приведет к корреляции локальных параметров порядка и фаза параметра порядка будет постоянна по всему

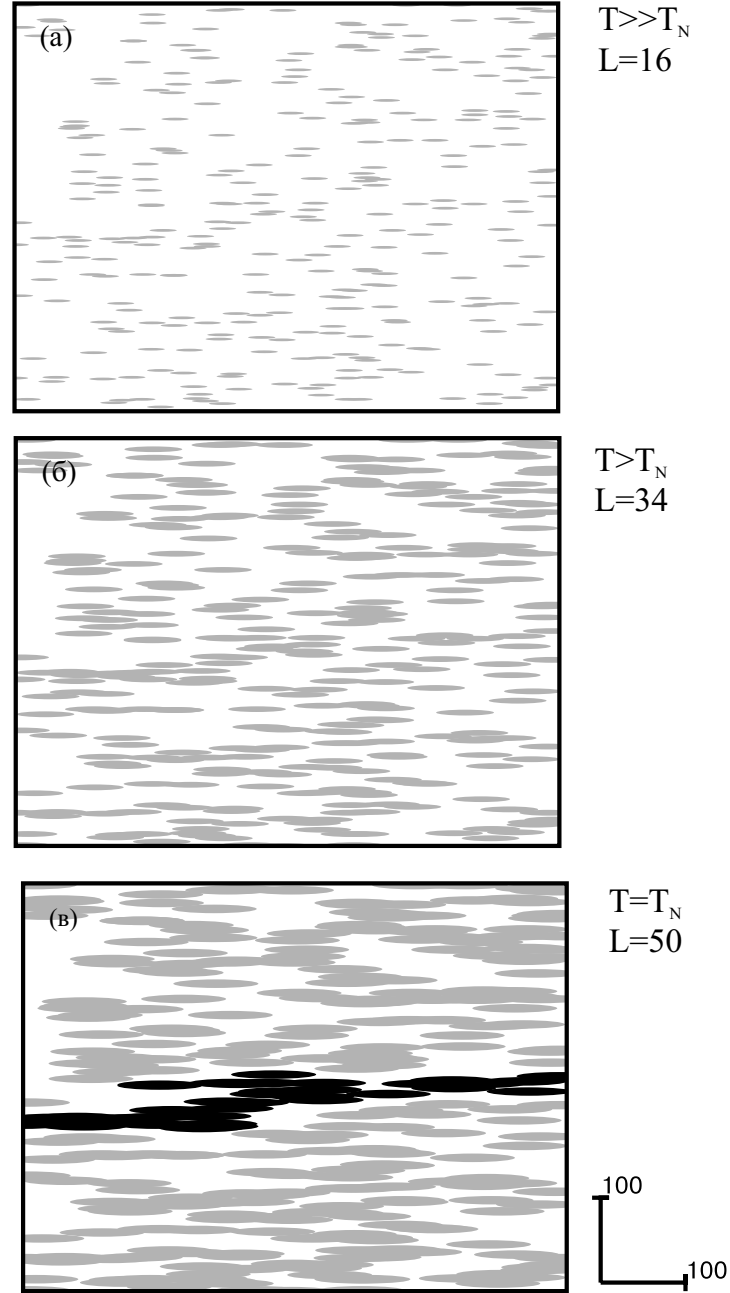


Рис. 7.18: Двумерное моделирование формирования антиферромагнитного порядка. Цепочки спинов направлены горизонтально, кластеры антиферромагнитно-коррелированных спинов показаны серым цветом, димеризованная спин-пайерлсовская матрица — белым, на нижнем Рисунке черным цветом выделено наибольшее объединение кластеров. Концентрация примеси $x = 0.1\%$, размеры кластера в направлении цепочек указаны рядом с Рисунками.

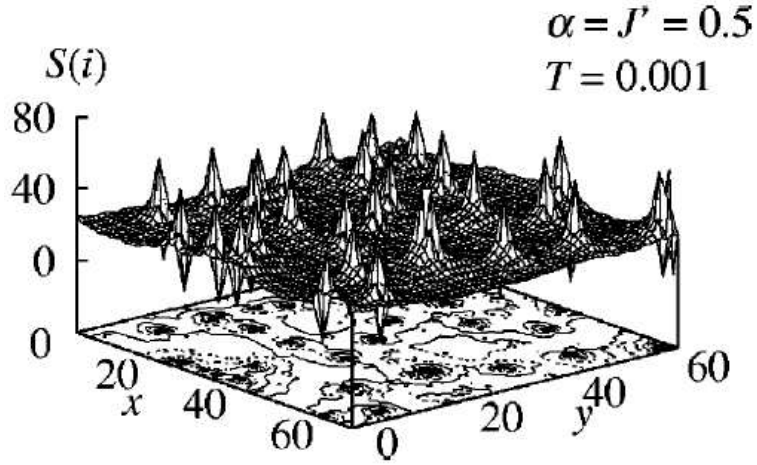


Рис. 7.19: Результат моделирования методом Монте-Карло структуры антиферромагнитного параметра порядка в двумерном димеризованном магнетике с примесями (из работы [62])

кристаллу.

При конечной температуре, ситуация изменится: когерентность фазы параметра порядка будет разрушаться на достаточно большом удалении от дефекта, где обменная энергия взаимодействия двух соседних спинов сравнится с энергией тепловых флуктуаций. Соответственно, имеет смысл говорить лишь о локальном параметре порядка, определенном в области его когерентности. Грубая оценка размера области когерентной фазы локального параметра порядка может быть сделана следующим образом:

$$k_B T \sim J_i S^2 \exp\{-l_i/\xi_i\} \quad (7.10)$$

здесь J_i и ξ_i обменный интеграл и корреляционная длина вдоль соответствующего направления, расстояние l_i измеряется в межатомных расстояниях. Согласно оценкам [27, 63] корреляционная длина в направлении цепочек $\xi_c \approx 10$ межатомных расстояний. Таким образом, в нашей модели размер области когерентной фазы локального антиферромагнитного параметра порядка увеличивается с понижением температуры.

В качестве грубой модели мы примем, что локальный параметр порядка

отличен от нуля лишь внутри области, размер которой определяется уравнением типа (7.10). В этой модели кластер представляет из себя вытянутую вдоль направления спиновых цепочек эллипсоидальную трехмерную "каплю", с отношением осей порядка отношения соответствующих обменных интегралов, окруженную немагнитной димеризованной матрицей. Взаимодействие кластеров в этой модели носит чисто контактный характер: непересекающиеся кластеры-"капли" независимы друг от друга (и локальные параметры порядка в этих кластерах некоррелированы), если же два кластера пересекаются, то, за счет обменного взаимодействия, фазы локального параметра порядка в каждом из кластеров выравниваются, таким образом фаза локального параметра порядка в таком объединении кластеров определена и постоянна.

Каждый кластер имеет полный спин, равный $\frac{1}{2}$. Включение магнитного поля приведет к тому, что появится дополнительный механизм разрушения корреляций между кластерами, связанный с конкуренцией вкладов от магнитной энергии и обменного взаимодействия. Характерное расстояние между кластерами, при котором парамагнитное состояние (магнитный момент каждого кластера направлен вдоль поля) выгоднее, чем антиферромагнитно-скоррелированное состояние двух кластеров, может быть оценено аналогично (7.10) как

$$g\mu_B H \sim J_i S^2 \exp\{-l_i/\xi_i\} \quad (7.11)$$

Необходимо подчеркнуть, что антиферромагнитный порядок в допированном CuGeO_3 устанавливается на ионах меди и при низких температурах захватывает всю медную матрицу. Поэтому, установление антиферромагнитных корреляций между двумя кластерами отнюдь не означает, что полные спиновые моменты кластеров будут направлены антипараллельно. Постоянство фазы параметра порядка в обменно-коррелированных кластерах подразумевает, что в них сохраняется порядок чередования направлений средних атомных магнитных моментов на ионах меди. Таким образом, в зависимости от четности расстояния между дефектами, антиферромагнитно-скоррелированное объединение двух кластеров может иметь как полный спи-

новый момент 0, так и полный спиновый момент 1. Так что, при рассмотрении только двух кластеров, приведенные выше рассуждения справедливы только в половине случаев. Однако, при аналогичном рассмотрении объединения большего числа кластеров, достаточно чтобы условие (7.11) было выполнено для единственного кластера в глубине этого объединения, чтобы разбить это объединение на несколько меньших.

Необходимо также отметить, что температуре 1 К соответствует зеемановская энергия электронного спина в магнитном поле около 7 кЭ. Таким образом, в условиях нашего эксперимента, и тепловые флуктуации и магнитное поле оказывают сравнимый вклад.

Графическое моделирование в двумерном случае представлено на Рисунке 7.18. Примеси распределены случайно, концентрация примесей принята равной 0.1%, кластеры обменно-коррелированных спинов показаны серым цветом. Немагнитная димеризованная спин-пайерлсовская матрица — белым. Магнитное поле положено равным нулю.

При высоких температурах ($T \gg T_N$) размер кластеров мал и они практически не пересекаются (Рисунок 7.18-а). При понижении температуры размер кластеров увеличивается и они начинают взаимодействовать друг с другом. При этом размер областей с когерентной фазой параметра порядка увеличивается. В некоторый момент образуется макроскопически большое объединение кластеров (Рисунок 7.18-в, выделено черным). Эта температура будет соответствовать установлению дальнего магнитного порядка — то есть температуре Нееля. Критерием фазового перехода в этой модели является перколяция фазы локального параметра порядка на макроскопическое расстояние. Макроскопическое объединение кластеров, в котором фаза антиферромагнитного параметра порядка когерентна, является антиферромагнитной фазой. При этом, из-за случайного распределения примесей, даже ниже температуры Нееля остаются кластеры, отделенные от антиферромагнитной фазы немагнитной димеризованной матрицей. Эти кластеры, благодаря их собственному магнитному моменту, дают вклад в наблюдаемый сигнал парамагнитного резонанса.

При дальнейшем понижении температуры размер кластеров продолжа-

ет увеличиваться, и ранее изолированные кластеры присоединяются к уже существующей антиферромагнитной фазе с уже развившимся параметром порядка. Если уменьшение количества кластеров в парамагнитной фазе происходит быстрее роста восприимчивости каждого кластера, то восприимчивость парамагнитной фазы (и, соответственно, интегральная интенсивность парамагнитной компоненты сигнала ЭПР) будет убывать с понижением температуры.

Можно грубо оценить количество спинов в объединении кластеров, при котором в магнитных измерениях начинают проявляться антиферромагнитные свойства объединения: Восприимчивость, связанная с полным магнитным моментом объединения ($\sim \mu_B$) определяется законом Кюри

$$\chi_{pm} \sim \frac{\mu_B^2}{k_B T} \quad (7.12)$$

Антиферромагнитная восприимчивость объединения N спинов может быть оценена

$$\chi_{afm} \sim \frac{N \mu_B^2}{J} \quad (7.13)$$

Приравнивая эти вклады получаем для количества спинов $N \sim J/T \sim 100$.

Построенная модель позволяет качественно объяснить и зависимость доли парамагнитной фазы (т.е. относительной интенсивности парамагнитной компоненты) в точке антиферромагнитного фазового перехода от частоты СВЧ, на которой осуществляется измерение ЭСР. Действительно, с повышением частоты СВЧ увеличивается величина магнитного поля, при котором наступает парамагнитный резонанс. В соответствии с оценкой (7.11), большее магнитное поле дополнительно разрушает объединения кластеров, что приводит к образованию большего количества кластеров с некоррелированным локальным параметром порядка — то есть к увеличению количества кластеров, находящихся в парамагнитной фазе.

Наблюдаемые выше температуры Нееля искажения формы линии ЭПР также могут быть объяснены в рамках этой модели. Действительно, при

температурах $T > T_N$ (Рисунок 7.18-б) имеются не только изолированные кластеры, но и объединения различного числа кластеров. Очевидно, что в объединении кластеров имеются дополнительные, по сравнению с изолированным кластером, каналы релаксации спиновой прецессии, связанные с взаимодействием кластеров. Таким образом, хоть поле резонансного поглощения при ЭПР изолированного кластера и ЭПР объединения кластеров совпадают, но ширина линии резонансного поглощения в этих случаях должна отличаться. Таким образом, выше температуры Нееля должен наблюдаться набор линий резонансного поглощения с различной шириной линии.

Описание наблюдаемой формы линии магнитного резонанса выше T_N в виде суммы двух компонент приближенно отражает такое распределение ширины линий ЭПР. При этом наибольший вклад, видимо, происходит от систем с экстремальными значениями ширины линии: узкая компонента связана с изолированными кластерами, широкая с наибольшими объединениями кластеров. При повышении температуры мы приближаемся к ситуации, когда все кластеры изолированы и скорости релаксации спиновой прецессии одинаковы для всех кластеров, поэтому доминирует вклад изолированных кластеров. При понижении температуры из больших объединений кластеров формируется антиферромагнитная фаза: уширение связанной с объединениями кластеров компоненты линии резонансного поглощения естественным образом оказывается связано с увеличением размера кластеров, а при переходе через точку фазового перехода эта компонента преобразуется в линию антиферромагнитного резонанса.

Наличие димеризации и случайное распределение примеси существенно необходимы, для развития предложенного сценария. Результаты построенной модели позволяют дать простое качественное описание наблюдаемых экспериментальных результатов. Эта модель показывает, что важным отличием индуцированного примесями антиферромагнитного упорядочения в спин-щелевом магнетике от антиферромагнитного упорядочения в однородном магнетике является наличие сильной (до 100%) пространственной модуляции антиферромагнитного параметра порядка.

Необходимо подчеркнуть, что данная модель носит качественный харак-

тер. Как показал Р.Мелин в работе [82], температура антиферромагнитного упорядочения в такой модели

$$T^* \sim J \exp\left(-\frac{A}{x\xi}\right), \quad A = 2 \ln 2 \quad (7.14)$$

То есть температура упорядочения экспоненциально уменьшается с понижением концентрации примеси x . Экспоненциальная по $1/x$ зависимость температуры Нееля была предложена для описания экспериментальных данных по температуре антиферромагнитного упорядочения при малых ($x < 0.5\%$) концентрациях примеси [64]. Для больших концентраций примеси необходим учет слабых взаимодействий между кластерами, отброшенных при построении нашей модели (см. [82]).

Тем не менее, даже при более детальном учете взаимодействий между кластерами, из-за случайного распределения примеси всегда будет иметься некоторое количество кластеров, взаимодействующих со своим окружением недостаточно сильно. Что, как и в предложенной модели, приведет к появлению парамагнитной фазы.

Более реалистичное моделирование было предпринято в работе Х.Ясуды [62], где эффект разбавления спин-щелевого магнетика исследовался методом Монте-Карло на двумерной решетке. Результат этого моделирования — пространственная зависимость локального параметра порядка — представлен на Рисунке 7.19. Видно, что амплитуда антиферромагнитного параметра порядка также оказывается сильно промодулирована. Наша упрощенная модель соответствует сечению результатов Ясуды на уровне $\langle |S^z| \rangle \sim \sqrt{T/J}$.

7.6 Резюме Главы 7.

- Обнаружен сигнал АФМР в $\text{Cu}_{1-x}(\text{Mg,Ni})_x\text{GeO}_3$. Исследована зависимость параметров спектра АФМР от типа примеси и концентрации примесных ионов.
- Обнаружено существование дополнительной линии парамагнитного ре-

зонансного поглощения ниже температуры антиферромагнитного упорядочения T_N .

- Выше T_N обнаружено существование нескольких компонент линии резонансного поглощения, отличающихся шириной линии ЭПР.
- Предложена модель микроскопического разделение магнитных фаз (на антиферромагнитную и парамагнитную фазы) при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении в CuGeO_3 , демонстрирующая сильную (до 100%) пространственную неоднородность антиферромагнитного параметра порядка.
- Исследована зависимость количества парамагнитной фазы в образце от концентрации примеси, температуры и магнитного поля.

Часть IV

Заключение.

Глава 8

Заключение

8.1 Основные результаты.

Настоящая диссертация посвящена исследованию методом магнитного резонанса влияния допирования на магнитные свойства спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3 . К защите представляются следующие результаты:

- Обнаружение низкотемпературной аномалии g -фактора в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. Объяснение наблюдаемой аномалии на основе кластерной модели.
- Обнаружение коллективной моды магнитного резонанса спиновых кластеров и триплетных возбуждений в спин-пайерлсовском магнетике. Описание собственной частоты и ширины линии этой моды в модели обменного сужения.
- Обнаружение сигнала антиферромагнитного резонанса в индуцированной примесями магнитоупорядоченной фазе кристаллов $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni},\text{Mg})_x\text{GeO}_3$. Определение параметров магнитоупорядоченной фазы.
- Обнаружение сосуществования сигналов парамагнитного и антиферромагнитного резонансов в образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$. Это наблюдение

свидетельствует о микроскопическом разделении фаз в точке индуцированного примесями антиферромагнитного перехода. Получена зависимость доли парамагнитной фазы от температуры, концентрации примеси и приложенного магнитного поля.

Основные результаты докладывались на российских и международных научных конференциях и опубликованы в работах:

- V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, O.A.Petrenko, D.Mck. Paul, A.G.Vetkin, R.M.Eremina, "Electron-spin-resonance in the doped spin-Peierls compound $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ", Journal of Physics: Condensed Matter, vol.10(1998), pp.7879-7896 (cond-mat/9806325)
- В.Н.Глазков, Р.М.Еремина, А.И.Смирнов, Г.Даленн, А.Ревколевчи, "Магнитный резонанс спиновых кластеров и триплетных возбуждений в спин-пайерлсовском магнетике с примесями", ЖЭТФ т.120 стр.164-174 (JETP v.93 p.143 (2001), cond-mat/0106069)
- V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, K.Uchinokura, T.Masuda, "Separation of the magnetic phases at the Neel point in the diluted spin-Peierls magnet CuGeO_3 ", Phys.Rev.B vol.65, 144427 (2002) (cond-mat/0105246)

8.2 Благодарности.

Автор считает своей приятной обязанностью поблагодарить Александра Ивановича Смирнова — за научное руководство, за требовательность, сочетающуюся с широкой свободой в проведении исследований, и за многочисленные полезные (и поучительные) дискуссии, Людмилу Андреевну Прозорову — за внимание и интерес к работе, многочисленные полезные замечания и поддержание необычайно дружественной атмосферы в нашей лаборатории, Сергея Сосина — за многочисленные практические советы и активное обсуждение экспериментальных результатов, а также всех сотрудников Института Физических Проблем РАН за благожелательное отношение.

Автор признателен профессору А.Лойдлу за возможность проведения некоторых измерений в Институте Физики Университета Аугсбурга, Ханс-Альбрехту Круг фон Нидде, Закиру Сеидову, Монике Хейнрих и Веронике Фритч за практическую помощь в проведении измерений, и всех сотрудников кафедры "Экспериментальная Физика 5" за советы и помощь. Отдельная благодарность — Томасу Курцу за возможность использования его программы "ESRFit" для обработки экспериментальных данных и несравнимый оптимизм.

Автор благодарен профессору Казанского Государственного Университета М.В.Еремину и Рушане Ереминой (Казанский Физико-Технический Институт КНЦ РАН) за помощь в освоении теории ширины линии магнитного резонанса и расчеты моделей многоспиновых кластеров, а также за многочисленные связанные с этим дискуссии.

Работа не могла бы быть выполнена в таком объеме без высококачественных кристаллов CuGeO_3 с различными примесями, выращенных в лабораториях профессора А.Ревколевски (Университет Парижа) и профессора К.Учинокуры (Университет Токио).

Исследования, представленные в диссертации, были выполнены при поддержке грантов РФФИ, совместного гранта РФФИ и Немецкого Научно-Исследовательского Общества, грантов INTAS и CRDF, а также при поддержке Исследовательского Центра Юлиха в рамках программы "Стипендия Ландау".

Приложение А

Обзор методов анализа ширины линии ЭПР.

А.1 Связь высокочастотной восприимчивости со спин-спиновыми взаимодействиями. Теория моментов.

Флуктуационно-диссипативная теорема (см. [83]) позволяет связать мнимую часть магнитной восприимчивости и временной коррелятор операторов соответствующей проекции магнитного момента. Для восприимчивости к линейно-поляризованному излучению

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_x(t)] \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.1})$$

здесь $\langle \hat{A} \rangle = Sp(\hat{\rho}\hat{A})$ — термодинамическое среднее, $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ — коммутатор, $\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar}$.

Аналогично, для восприимчивости к циркулярно-поляризованному излучению

$$\chi''_{+-}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-(t)] \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.2})$$

Единственным предположением при получении этих уравнений является

малость амплитуды радиочастотного поля, взаимодействие с которым рассматривается в рамках теории возмущений.

Мнимая часть восприимчивости χ'' описывает форму линии резонансного поглощения. Эта форма может быть полностью охарактеризована набором т.н. моментов [65]

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \chi''_{+-}(\omega) d\omega \quad (\text{A.3})$$

Если же априори известна форма кривой поглощения, то конечного числа моментов (A.3) достаточно для вычисления всех параметров кривой поглощения. Так, для симметричной линии поглощения положение ее центра симметрии есть

$$\langle \omega \rangle = \frac{M_1}{M_0} \quad (\text{A.4})$$

Для линии гауссовой формы ширина линии поглощения есть

$$\sigma^2 = \frac{M_2}{M_0} - \langle \omega \rangle^2 \quad (\text{A.5})$$

Отметим некоторые свойства восприимчивостей χ''_{+-} и χ''_{xx} : При несильных ограничениях на гамильтониан системы $\hat{\mathcal{H}}$, $\chi''_{+-}(\omega)$ отлична от нуля только на одной из полуосей ω . Восприимчивость же к линейно поляризованному излучению обладает свойством нечетности по ω .

Существует простой метод выражения моментов линии поглощения через термодинамические средние операторов магнитного момента. Для этого заметим, что уравнение (A.2) имеет форму преобразования Фурье. Обратное преобразование дает

$$\langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-(t)] \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{+-}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{A.6})$$

Дифференцируя обе части равенства по t n раз, и учитывая, что производная оператора по времени есть $\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}(t)]$, а затем подставляя

$t = 0$, получим

$$\langle [\hat{\mu}^+, \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}, [\hat{\mathcal{H}}, [\dots [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}^-]]]]]}_n] \rangle = \frac{\hbar^{n+1}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \chi''_{+-}(\omega) d\omega \quad (\text{A.7})$$

гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ встречается в левой части n раз. Выражение в правой части этого равенства есть с точностью до множителя n -ый момент M_n (ср. уравнение (A.3)).

В частности, для положения центра тяжести спектра поглощения, имеем

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\langle [\hat{\mu}^+, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}^-]] \rangle}{\langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle} \quad (\text{A.8})$$

Легко убедиться, что для системы невзаимодействующих спинов или для системы спинов, связанных только гейзенберговским обменным взаимодействием, из (A.8) получается ожидаемый результат $\hbar\omega = g\mu_B H$.

Если разбить рассматриваемую систему на две взаимодействующие подсистемы "A" и "B", характеризующиеся различными резонансными частотами (например, ионы с различными g -факторами), то уравнение (A.8) можно преобразовать к виду:

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\frac{\langle [\hat{\mu}^+, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}^-]] \rangle_A}{\langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_A} \cdot \langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_A + \frac{\langle [\hat{\mu}^+, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}^-]] \rangle_B}{\langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_B} \cdot \langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_B}{\langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_A + \langle [\hat{\mu}^+, \hat{\mu}^-] \rangle_B} \quad (\text{A.9})$$

Здесь индексы "A" и "B" показывают, что при вычислении соответствующих средних учитываются только магнитные ионы, находящиеся внутри соответствующих подсистем. Если g -фактор изотропен, то, учитывая уравнение (A.8) и известное коммутационное соотношение $[\hat{S}^+, \hat{S}^-] = 2\hat{S}^z$, получаем

$$\langle \omega \rangle = \frac{\langle \omega \rangle_A \tilde{\chi}_A + \langle \omega \rangle_B \tilde{\chi}_B}{\tilde{\chi}_A + \tilde{\chi}_B} \quad (\text{A.10})$$

здесь $\tilde{\chi}_{A,B}$ — статические восприимчивости соответствующих подсистем, вычисленные с учетом взаимодействия между ними. Необходимость учета

взаимодействия следует из того, что в уравнении (А.9) средние значения операторов вычисляются с помощью матрицы плотности всей системы.

Часто для вычисления четных моментов используют выражения, основанные на уравнении (А.1) для $\chi''_{xx}(\omega)$. При этом необходимо учесть, что собственно $\chi''_{xx}(\omega)$ является нечетной функцией ω . Для вычисления моментов уравнение (А.1) преобразуется к виду

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \langle \hat{\mu}_x \hat{\mu}_x(t) + \hat{\mu}_x(t) \hat{\mu}_x \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{А.11})$$

(Отметим, что подынтегральное выражение в (А.11) является Фурье-преобразованием корреляционной функции $\varphi(t) = \frac{1}{2} \langle \hat{\mu}_x \hat{\mu}_x(t) + \hat{\mu}_x(t) \hat{\mu}_x \rangle$.)

Функция $g(\omega) = \frac{2\hbar\chi''_{xx}(\omega)}{\tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}$ четная и является произведением χ''_{xx} , быстро убывающей на крыльях и имеющей резкий экстремум при $\pm\langle\omega\rangle$, на плавную функцию от ω . Очевидно, $g(\omega)$ имеет экстремумы близкие к $\pm\langle\omega\rangle$ и ширина этих пиков близка к ширине линии поглощения χ''_{xx} . Применяя далее преобразования, аналогичные (А.6), (А.7) для 0-ого и 2-ого момента функции $g(\omega)$

$$M_0 = \langle \hat{\mu}_x^2 \rangle \quad (\text{А.12})$$

$$M_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \langle \hat{\mu}_x [\hat{\mathcal{H}}, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}_x]] + [\hat{\mathcal{H}}, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}_x]] \hat{\mu}_x \rangle \quad (\text{А.13})$$

Таким образом, вычисление параметров линии ЭПР сводится к вычислению средних значений некоторых спиновых операторов. Как правило при этом делается также и так называемое высокотемпературное приближение, когда все уровни энергии предполагаются равнозаселенными и $\hat{\rho} = \hat{1}$. Тогда вычисление становится тривиальным (см., например, [65]). Однако приведенные выше уравнения справедливы при произвольной температуре.

В высокотемпературном приближении нормированный второй момент (А.13) преобразуется к виду

$$\frac{M_2}{M_0} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mu}_x]^2 \rangle}{\langle \hat{\mu}_x^2 \rangle} \quad (\text{А.14})$$

Важным следствием уравнений (А.8) и (А.14) является следующее: в высокотемпературном приближении появление симметричного гейзенберговского обменного взаимодействия $\sum J\hat{\mathbf{S}}_i\hat{\mathbf{S}}_k$ в гамильтониане $\hat{\mathcal{H}}$ не приводит к смещению центра масс спектра ЭПР поглощения и изменению второго момента линии поглощения. Второй момент линии резонансного поглощения и смещение центра тяжести спектра определяются анизотропными взаимодействиями, не коммутирующими с оператором проекции магнитного момента. Анализ более высоких моментов линии ЭПР [65] позволяет заключить, что обменное взаимодействие приводит к изменению формы линии, сужая ее центр и несколько приподнимая крылья. В результате, форма линии поглощения приближается к лоренцевой. Это явление получило название обменного сужения, полуширина суженной линии приблизительно описывается формулой

$$\Delta\omega = \frac{\Delta\omega_0^2}{\omega_{ex}} \quad (\text{А.15})$$

где $\omega_{ex} \approx J/\hbar$ — обменная частота, $\Delta\omega_0$ — ширина линии поглощения в отсутствие гейзенберговского обменного взаимодействия. Обменное сужение имеет смысл уменьшения амплитуды флуктуирующих полей за счет установления обменных корреляций между соседними ионами.

А.2 Описание обменного сужения многокомпонентного спектра ЭПР при помощи модифицированных уравнений Блоха.

Важным примером проявления явления обменного сужения является так называемое обменное сужение многокомпонентного спектра, проявляющееся в системах, которые в отсутствие обменного взаимодействия имели бы спектр резонансного поглощения состоящий из нескольких компонент. Примером таких систем являются, например, магнетик с несколькими магнитными ионами с различными g -факторами, либо система спинов $S > \frac{1}{2}$ в кристаллическом поле. В некоторых случаях для описания резонансных свойств таких

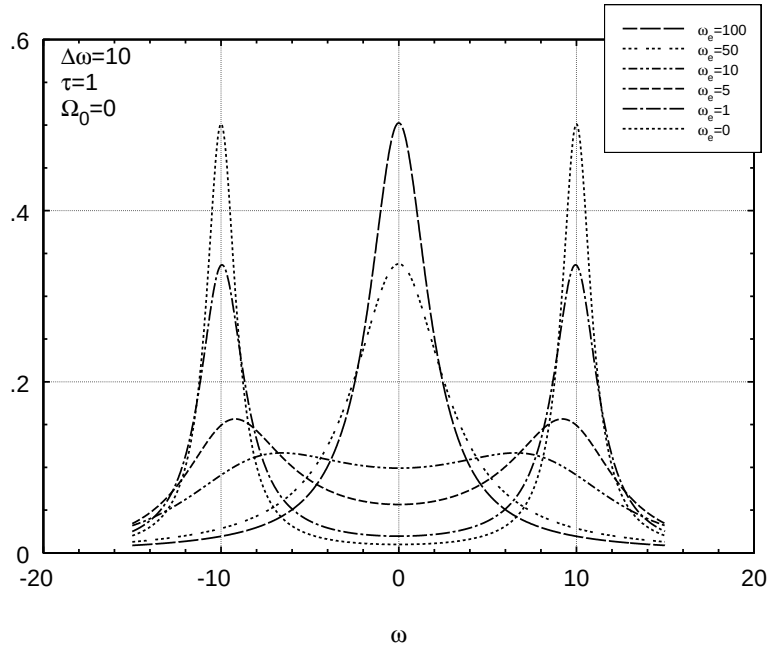


Рис. А.1: Обменное сужение двухкомпонентного спектра, рассчитанное при помощи уравнения (А.20) для различных значений обменной частоты.

систем оказывается удобным подход основанный на модернизации уравнений Блоха.

В работе Питта и В.Андерсона [84] рассматривалось так называемое химическое сужение линии ЭПР. Это явление имеет место когда магнитный ион в результате каких-то химических процессов переходит из одного окружения в другое и обратно, при этом случайно изменяются локальные поля, действующие на ион.

Обобщение на случай обменного взаимодействия осуществляется разбиением системы на подсистемы с различными зеемановскими расщеплениями. Роль обменного взаимодействия заключается в возможности перехода магнитного возбуждения между подсистемами [78]. Если эти переходы считать случайными (некоторое обоснование этого приведено в следующем разделе), то удастся получить простые выражения для описания формы линии резонансного поглощения.

Подчеркнем, что учет обменного взаимодействия не сводится только к появлению дополнительного эффективного поля. При учете эффекта обменно-

го взаимодействия подсистем *необходимо* явно учитывать переходы между подсистемами. Необходимость учета переходов возбуждений между подсистемами с очевидностью следует из самой записи гамильтониана обменного взаимодействия:

$$\hat{\mathcal{H}}_{heis} = J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = J \left(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \frac{1}{2} (\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+) \right) \quad (\text{A.16})$$

первое слагаемое (с $\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z$) соответствует эффективному полю, второе слагаемое соответствует уменьшению z -проекции спина одной подсистемы и одновременному увеличению z -проекции спина второй подсистемы — то есть переходу магнитного возбуждения из подсистемы в подсистему.

Рассмотрим две магнитные подсистемы 1 и 2, между которыми существует обменное взаимодействие. Влияние этого взаимодействия будем рассматривать как случайные переходы магнитных возбуждений между подсистемами с характерной частотой ω_e .

В промежутках между переходами прецессия магнитного момента j -ой подсистемы описывается уравнениями Блоха

$$\frac{d\mathbf{M}_j}{dt} = \gamma_j [\mathbf{M}_j \times \mathbf{H}_{eff}] + \mathbb{R}_j \quad (\text{A.17})$$

Здесь $\mathbf{H}_{eff}$ — эффективное магнитное поле действующее на подсистему, $\mathbb{R}_j$ — стандартным образом записанные релаксационные члены.

Ход решения подробно разобран в работе [84]. Он сводится к решению линейаризованного уравнения (A.17) с последующим усреднением по случайным переходам. В результате, для мнимой части восприимчивости получается выражение

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) = -M_0 \{ & \frac{(P_1 \gamma_1 \Omega_2 + P_2 \gamma_2 \Omega_1 - \bar{\gamma} \omega)(\omega_e(\bar{\Omega} - \omega) + \frac{\Omega_2 - \omega}{\tau_1} + \frac{\Omega_1 - \omega}{\tau_2})}{(\omega_e(\tau^{-1}) + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} - (\Omega_1 - \omega)(\Omega_2 - \omega))^2 + (\omega_e(\bar{\Omega} - \omega) + \frac{\Omega_2 - \omega}{\tau_1} + \frac{\Omega_1 - \omega}{\tau_2})^2} + \\ & + \frac{(\omega_e \bar{\gamma} + \frac{P_1 \gamma_1}{\tau_2} + \frac{P_2 \gamma_2}{\tau_1})(\omega_e(\tau^{-1}) + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} - (\Omega_1 - \omega)(\Omega_2 - \omega))}{(\omega_e(\tau^{-1}) + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} - (\Omega_1 - \omega)(\Omega_2 - \omega))^2 + (\omega_e(\bar{\Omega} - \omega) + \frac{\Omega_2 - \omega}{\tau_1} + \frac{\Omega_1 - \omega}{\tau_2})^2} \} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Здесь P_j — вероятность обнаружить магнитное возбуждение в j -ой подсистеме, $\Omega_j = \gamma_j H_{eff}$ — частота спиновой прецессии в j -ой подсистеме,

$\overline{A} = \sum_j P_j A_j$ — среднее значение величины A ,

В предельных случаях это выражение упрощается:

- 1) $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$, $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$.

Тогда (для любого значения ω_e)

$$\chi'' = -\frac{M_0 \gamma}{\tau} \frac{1}{(\Omega - \omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (\text{A.19})$$

- 2) $\Omega_1 \neq \Omega_2$, $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, $\omega_e \neq 0$, $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$.

Введем обозначения $\Omega_0 = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2}$, $\Delta\Omega = \frac{|\Omega_1 - \Omega_2|}{2}$

$$\chi'' = -\frac{M_0 \gamma}{\tau} \frac{(\Omega_0 - \omega)^2 + (\omega_e + \frac{1}{\tau})^2 + (1 + \omega_e \tau) \Delta\Omega^2}{[\frac{1}{\tau}(\omega_e + \frac{1}{\tau}) - (\Omega_0 - \omega)^2 + \Delta\Omega^2]^2 + (\Omega_0 - \omega)^2 (\omega_e + \frac{2}{\tau})^2} \quad (\text{A.20})$$

Форма линии резонансного поглощения зависит от величины ω_e (Рисунок А.1): в пределе медленного обмена ($\omega_e \ll \Delta\Omega$) наблюдаются две слабо смещенных линии с шириной близкой к естественной), в пределе быстрого обмена ($\omega_e \gg \Delta\Omega$) — одна линия на средней частоте.

- 3) $\Omega_j = \gamma_j H$, $\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2} = 0$, $\gamma_1 \neq \gamma_2$, $\omega_e \neq 0$, P_1, P_2 -произвольные

$$\chi''(\omega, H) = -\frac{M_0 \omega_e \omega H [\gamma_1 - \overline{\gamma}] [\overline{\gamma} - \gamma_2]}{(\gamma_1 H - \omega)^2 (\gamma_2 H - \omega)^2 + \omega_e^2 (\overline{\gamma} H - \omega)^2} \quad (\text{A.21})$$

Видно что в пределе медленного обмена будут две особенности на индивидуальных частотах прецессии подсистем, а в пределе быстрого обмена — одна особенность на средней частоте.

Данный подход дает простое качественное описание обменного сужения многокомпонентного спектра, но его окончательный результат (А.18) имеет довольно громоздкий вид, упрощающийся только в некоторых предельных случаях.

А.3 Статистическая теория Андерсона.

Удобный в применении формализм был развит П.В.Андерсоном [80]. Эта модель также рассматривает влияние обменного взаимодействия как слу-

чайные переходы между состояниями системы с различными зеемановскими расщеплениями.

Пусть система описывается гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}$. Этот гамильтониан определяет некоторый набор частот поглощения (при заданном внешнем возмущении ВЧ магнитным полем) $\{\omega_k\}$ с интенсивностями I_k (потребуем для простоты нормировку $\sum_k I_k = 1$). Представим исходный гамильтониан в виде суммы

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p + \hat{H}_m \quad (\text{A.22})$$

Здесь $\hat{H}_0$ - гамильтониан, описывающий поглощение на средней частоте $\omega_0 = \sum_{\omega_k > 0} \omega_k I_k$; $\hat{H}_p$ - возмущение расщепляющее линию на несколько компонент; $\hat{H}_m$ - обменный гамильтониан, удовлетворяющий условиям

$$[\hat{H}_m, \hat{\mu}] = 0 \quad (\text{A.23})$$

$$[\hat{H}_m, \hat{H}_0] = 0 \quad (\text{A.24})$$

Примером такой системы может служить система единичных спинов в кристаллическом поле, связанных обменным взаимодействием. В роли $\hat{H}_0$ выступает Зеемановская энергия, $\hat{H}_p$ описывает одноионную анизотропию, $\hat{H}_m$ - гейзенберговский обменный гамильтониан.

Кроме того, предположим что можно пренебречь матричными элементами оператора $\hat{H}_p$ связывающими состояния гамильтониана $\hat{H}_0$ с разными энергиями. Это может потребовать определенной малости возмущения $\hat{H}_p$. Тогда существует базис волновых функций в котором одновременно диагонализуются $\hat{H}_p$ и $\hat{H}_0$ и, кроме того, $[\hat{H}_p, \hat{H}_0] = 0$.

В этих предположениях можно показать, что корреляционная функция $\varphi(t)$ представима в виде:

$$\varphi(t) \equiv \frac{1}{2} \langle \hat{\mu}_x \hat{\mu}_x(t) + \hat{\mu}_x(t) \hat{\mu}_x \rangle = \text{const} \cdot e^{i\omega_0 t} \langle \exp(i \int_0^t \Delta\omega_{mn}(\tau) d\tau) \rangle \quad (\text{A.25})$$

Здесь $\Delta\omega_{mn} = \frac{(\hat{H}_p)_{mm} - (\hat{H}_p)_{nn}}{\hbar}$, слагаемое с отрицательными частотами отброшено. Напомним, что (см. уравнение (A.11)) корреляционная функция

связана с мнимой частью восприимчивости Фурье-преобразованием.

Определим

$$\varphi'(\tau) = \langle \exp(i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt) \rangle \quad (\text{A.26})$$

Зависимость $\Delta\omega_{mn}$ от времени появляется из уравнения

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{H}_p = [\hat{H}_p, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{H}_p, \hat{H}_m] \neq 0 \quad (\text{A.27})$$

Будем считать $\Delta\omega(t)$ случайной величиной с каким-то распределением вероятности. Предположим, что процесс изменения функции $\Delta\omega(t)$ — марковский, то есть значение, которое примет $\Delta\omega(t)$ в момент времени $t_0 + \delta t$, зависит только от значения в момент времени t_0 .

Пусть $\{f\}$ - дискретный набор значений, принимаемых $\Delta\omega(t)$. Определим величину $w(f_1|f_2, \delta t)$ как вероятность того, что, стартуя из исходного состояния f_1 , в момент времени δt $\Delta\omega(t)$ примет значение f_2 .

Условие нормировки:

$$\int w(f_1|f_2, \delta t) df_2 = 1 \quad (\text{A.28})$$

С линейной по δt точностью

$$w(f_1|f_2, \Delta t) = \delta(f_1, f_2) + \Pi(f_1, f_2)\Delta t \quad (\text{A.29})$$

Из нормировки и неотрицательности вероятности

$$\begin{aligned} \int \Pi(f_1, f_2) df_2 &= 0 \\ \Pi(f_1, f_2) &> 0 (f_1 \neq f_2) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Матрицу Π можно представить в виде

$$\Pi(f_1, f_2) = \omega_e(f_1)[P(f_1, f_2) - \delta(f_1, f_2)] \quad (\text{A.31})$$

Это уравнение определяет обменную частоту $\omega_e(f_1)$, представляющую суммарную вероятность перехода из состояния f_1 в единицу времени. Нормировка для матрицы P : $\int P(f_1, f_2) df_2 = 1$.

Определим также стационарное распределение вероятности, не изменяющееся из-за переходов, $\mathcal{W}(f)$. Условие стационарности:

$$\int df_1 \mathcal{W}(f_1) w(f_1|f_2, \Delta t) = \mathcal{W}(f_2) \quad (\text{A.32})$$

Отсюда, используя (A.29) и (A.31), получаем

$$\int df_1 \Pi(f_1, f_2) \mathcal{W}(f_1) = 0 \quad (\text{A.33})$$

$$\omega_e(f_2) \mathcal{W}(f_2) = \int df_1 \omega_e(f_1) P(f_1, f_2) \mathcal{W}(f_1) \quad (\text{A.34})$$

Заменяя интегрирование в показателе экспоненты, входящей в $\varphi'(\tau)$, суммированием по большому числу коротких интервалов (на каждом из которых $\Delta\omega(t)$ можно считать неизменным), получаем:

$$\exp(i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt) \approx \exp(i \sum_{m=1}^n \frac{\tau}{n} \Delta\omega(m \frac{\tau}{n})) = \exp(i \frac{\tau}{n} \sum_{m=1}^n \Delta\omega_m) \quad (\text{A.35})$$

Таким образом, величина $\Delta\omega$ пробегает ряд значений $\Delta\omega_1 \mapsto \Delta\omega_2 \mapsto \dots \mapsto \Delta\omega_n$. Вероятность получить конкретный набор $\{\Delta\omega\}$ есть

$$p(\{\Delta\omega\}) = \mathcal{W}(\Delta\omega_1) \cdot w(\Delta\omega_1|\Delta\omega_2, \frac{\tau}{n}) \cdot w(\Delta\omega_2|\Delta\omega_3, \frac{\tau}{n}) \dots w(\Delta\omega_{n-1}|\Delta\omega_n, \frac{\tau}{n}) \quad (\text{A.36})$$

Тогда для $\varphi'(\tau)$ получаем:

$$\begin{aligned} \varphi'(\tau) &= \langle \exp(i \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt) \rangle = \sum_{\Delta\omega_1} \sum_{\Delta\omega_2} \dots \sum_{\Delta\omega_n} \exp(i \frac{\tau}{n} \sum_{m=1}^n \Delta\omega_m) \times p(\{\Delta\omega\}) = \\ &= \sum_{\Delta\omega_1} \dots \sum_{\Delta\omega_n} \mathcal{W}(\Delta\omega_1) \cdot \prod_{m=1}^{n-1} \left[w(\Delta\omega_m|\Delta\omega_{m+1}, \frac{\tau}{n}) \cdot \exp(i \frac{\tau}{n} \Delta\omega_m) \right] \exp(i \frac{\tau}{n} \Delta\omega_n) \quad (\text{A.37}) \end{aligned}$$

Для дискретного набора значений $\{\Delta\omega\}$ из N элементов определим матрицы $N \times N$

$$(\hat{\Delta\omega})_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} = \delta(\Delta\omega_1, \Delta\omega_2) \cdot \Delta\omega_1 \quad (\text{A.38})$$

$$(\hat{w}(\frac{\tau}{n}))_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} = w(\Delta\omega_1|\Delta\omega_2, \frac{\tau}{n}) \quad (\text{A.39})$$

и вектора размерности N

$$\begin{aligned} (\mathcal{W})_{\Delta\omega_1} &= \mathcal{W}(\Delta\omega_1) \\ (\mathbf{1})_{\Delta\omega_1} &= 1 \end{aligned}$$

Используя малость $\frac{\tau}{n}$, уравнение (А.37) можно переписать в виде

$$\varphi'(\tau) = \mathcal{W}^T \cdot \exp(\tau(i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi})) \cdot \mathbf{1} = \sum_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} \mathcal{W}(\Delta\omega_1) [\exp(\tau(i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi}))]_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} \quad (\text{А.40})$$

Величина $\varphi'(\tau)$ - скаляр и, следовательно, не меняется при унитарных преобразованиях матриц. Пусть $\hat{T}$ - матрица преобразования, приводящая $(i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi})$ к диагональному виду, т.е.

$$\hat{T} : \quad \hat{T}^{-1}(i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi})\hat{T} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \hat{\Lambda} \quad (\text{А.41})$$

Тогда, применив те же преобразования к векторам $\mathcal{W}$ и $\mathbf{1}$, получим для $\varphi'(\tau)$:

$$\varphi'(\tau) = \sum_{\alpha} \left(\sum_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} \mathcal{W}(\Delta\omega_1) T_{\Delta\omega_1, \alpha} T_{\alpha, \Delta\omega_2} \right) e^{\lambda_{\alpha} \tau} \quad (\text{А.42})$$

Таким образом, зависимость $\varphi'(\tau)$ определяется собственными значениями λ_{α} матрицы $(i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi})$. Полная зависимость от времени корреляционной функции $\varphi(\tau)$ (см. уравнение (А.25)) описывается экспонентой

$$\exp \{ (i\omega_0 + i\text{Im}(\lambda_{\alpha}) + \text{Re}(\lambda_{\alpha})) \tau \} \quad (\text{А.43})$$

Легко убедиться, что это выражение есть Фурье-образ лоренцевой линии с резонансной частотой $\omega_0 + \text{Im}(\lambda_{\alpha})$ и полушириной $\text{Re}(\lambda_{\alpha})$. То есть, мнимая часть λ_{α} описывает сдвиг α -ой линии поглощения от центра тяжести спектра, а действительная часть дает полуширину соответствующей спектральной компоненты.

Собственная ширина компонент несуженного спектра поглощения при этом полагается равной нулю. Для расчетов по этой модели необходимо определить матрицу расщеплений $\hat{\Delta}\omega$ (А.38) и матрицу вероятностей перехода в единицу времени $\hat{\Pi}$ (А.30).

Простейшим примером является система, спектр поглощения которой состоит из двух линий равной интенсивности, расщепленных относительно центра масс спектра на $\pm\omega_0$. Для такой системы матрица перехода есть

$$\hat{\Pi} = \begin{pmatrix} -\omega_e & \omega_e \\ \omega_e & -\omega_e \end{pmatrix} \quad (\text{А.44})$$

Матрица расщеплений:

$$\hat{\Delta}\omega = \begin{pmatrix} \omega_0 & 0 \\ 0 & -\omega_0 \end{pmatrix} \quad (\text{А.45})$$

Матрица, собственные значения которой надо найти, есть

$$i\hat{\Delta}\omega + \hat{\Pi} = \begin{pmatrix} i\omega_0 - \omega_e & \omega_e \\ \omega_e & -i\omega_0 - \omega_e \end{pmatrix} \quad (\text{А.46})$$

откуда для собственных значений λ получаем

$$\lambda = -\omega_e \left(1 \pm \sqrt{1 - (\omega_0/\omega_e)^2} \right) \quad (\text{А.47})$$

При $\omega_0 < \omega_e$ выражение (А.47) полностью вещественно, что соответствует двум несмещенным относительно центра тяжести компонентам линии поглощения. В пределе быстрого обменного взаимодействия $\omega_0/\omega_e \ll 1$ их ширины есть $2\omega_e$ и $\omega_0^2/2\omega_e$.

Если $\omega_0 > \omega_e$, то

$$\lambda = \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \omega_e^2} - \omega_e \quad (\text{А.48})$$

То есть, по мере роста ω_e компоненты линии поглощения притягиваются к центру тяжести спектра.

Полученный результат аналогичен результатам, представленным на Рисунке А.1. Преимуществом данного метода является легкость учета изменения распределения вероятности и то, что в результате получают непосредственно параметры компонент линии поглощения (положение и полуширина).

Приложение В

Влияние модуляции сигнала на чувствительность ЭПР спектрометра.

Для исследования ЭПР в наших опытах использовалась схема ЭПР-спектрометра с резонатором проходного типа. Для удобства использования фазово-чувствительного усилителя (lock-in) осуществлялась амплитудная модуляция СВЧ-сигнала генератора меандром частотой около 1кГц, детектирование осуществлялось на частоте меандра. Для удобства настройки на резонансную частоту резонатора и уменьшения эффекта случайного ухода частоты дополнительно применялась частотная модуляция глубины, сравнимой с шириной резонансной кривой резонатора. В этом Приложении разобрано влияние небольшой частотной модуляции на чувствительность ЭПР спектрометра.

Прохождение СВЧ сигнала через резонатор схематически изображено на Рисунке В.1. До резонатора имеем СВЧ-волну с частотой

$$\omega = \omega_0 + \overline{\omega} + \delta\omega \cos(\Omega t) \quad (\text{В.1})$$

здесь ω_0 резонансная частота резонатора, $\overline{\omega}$ - расстройка, $\delta\omega$ амплитуда частотной модуляции, Ω частота частотной модуляции (100Гц — 1кГц в

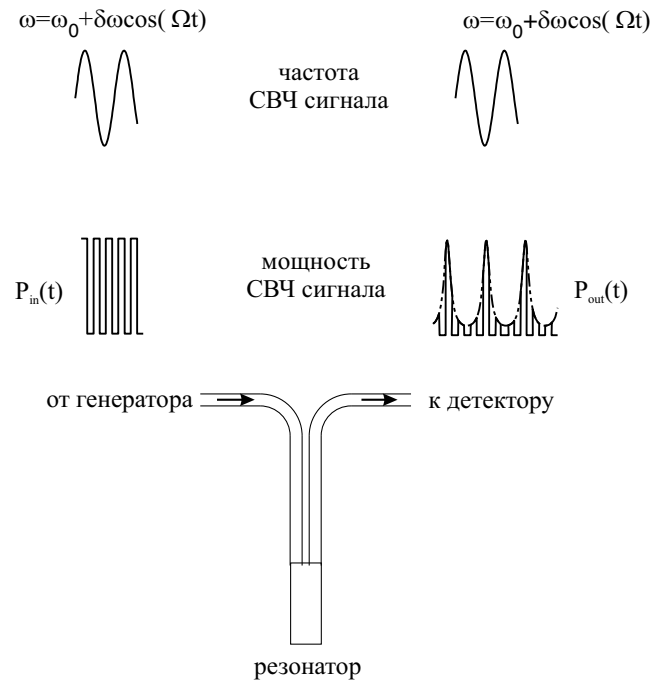


Рис. В.1: Изменение СВЧ-сигнала при прохождении через резонатор

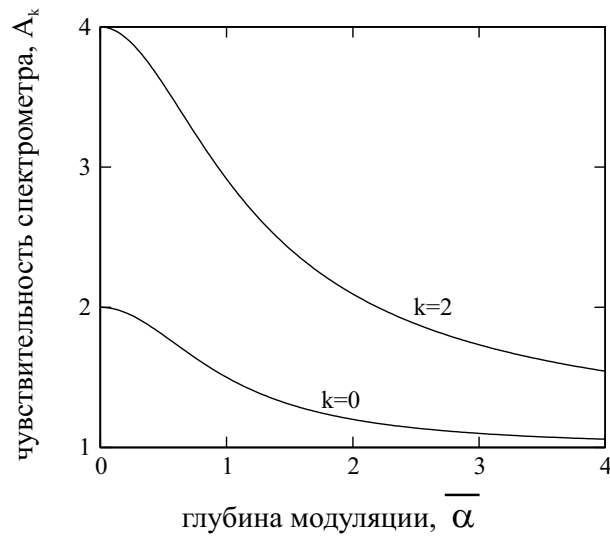


Рис. В.2: Зависимость чувствительности спектрометра A_k (см. уравнение (В.23)) на нулевой ($k=0$) и второй ($k=2$) гармонике частотной модуляции от глубины модуляции $\bar{\alpha}$.

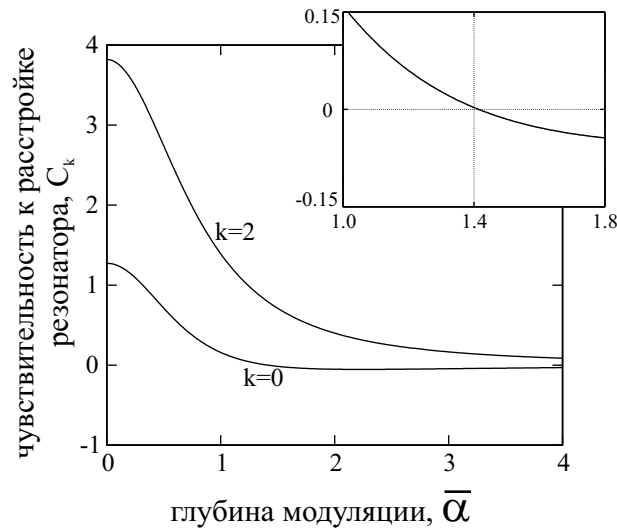


Рис. В.3: Зависимость чувствительности спектрометра к расстройке частоты резонатора C_k (см. уравнение (В.24)) на нулевой ($k=0$) и второй ($k=2$) гармонике частотной модуляции от глубины модуляции $\bar{\alpha}$. ВСТАВКА: фрагмент зависимости $C_0(\bar{\alpha})$ вблизи $C_0 = 0$

условиях эксперимента).

Частотная модуляция приведет к появлению дополнительной амплитудной модуляции прошедшей через резонатор СВЧ-мощности. При детектировании будет измеряться именно амплитудно модулированный сигнал (Рисунок В.1).

Расстройка частоты $\bar{\omega}$ возникает в силу невозможности по техническим причинам точно настроиться на резонансную частоту резонатора, небольшого дрейфа частоты генератора*, а также из-за перестройки резонатора, связанной с изменением действительной части высокочастотной восприимчивости образца χ' .

Для определения изменения сигнала, прошедшего через резонатор с образцом, при появлении дополнительного поглощения в образце необходимо учитывать связи с внешним трактом. Мощность, прошедшая через резона-

*типичная добротность СВЧ-резонатора в используемом диапазоне частот 10^4 , таким образом заметным является относительное изменения частоты генерации на уровне $\gtrsim 10^{-5}$.

тор, связана с мощностью, подводимой к резонатору соотношением [85]

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{4\beta_1\beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \quad (B.2)$$

здесь β_j — коэффициенты связи резонатора и волноводного тракта с учетом поглощения в образце, предполагается точное совпадение резонансной частоты резонатора и частоты падающего СВЧ-излучения. Коэффициенты β_j связаны с коэффициентами связи резонатора без образца $\beta_j^{(0)}$ соотношением

$$\beta_j = \frac{\beta_j^{(0)}}{1 + P_L/P_\Omega} \quad (B.3)$$

здесь P_L — мощность потерь в образце, P_Ω — мощность омических потерь в резонаторе. Коэффициенты $\beta_j^{(0)}$ определяются только геометрией связей волноводного тракта и резонатора.

По определению коэффициента связи, добротность Q резонатора без образца, связанного с трактом, связана с добротностью Q_0 , определяемой омическими потерями, соотношением

$$Q = \frac{Q_0}{1 + \sum_j \beta_j^{(0)}} \quad (B.4)$$

Мощность потерь в образце связана с мнимой частью восприимчивости

$$P_L = \frac{\omega}{2} \chi''(\omega, \mathbf{H}) \int_s h^2 dV \quad (B.5)$$

здесь h — амплитуда СВЧ-магнитного поля, интегрирование проводится по объему образца.

Мощность омических потерь выражается через добротность резонатора Q_0 . По определению, добротность есть умноженное на 2π отношение энергии, запасенной в резонаторе, к потерям энергии. После несложных преобразований получаем

$$Q_0 = 2\pi \frac{\frac{\nu}{2} \int_r \frac{h^2}{4\pi} dV}{P_\Omega} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\omega}{2} \frac{\int_r h^2 dV}{P_\Omega} \quad (\text{B.6})$$

здесь Q_0 — добротность связанная с омическими потерями в стенках резонатора, интегрирование производится по объему резонатора.

Отсюда

$$P_\Omega = \frac{\omega}{2} \frac{1}{4\pi Q_0} \int_r h^2 dV \quad (\text{B.7})$$

Для отношения P_L/P_Ω в уравнении (B.3) получаем

$$\frac{P_L}{P_\Omega} = 4\pi Q_0 \chi'' \frac{\int_s h^2 dV}{\int_r h^2 dV} = 4\pi \eta \chi'' Q_0 \quad (\text{B.8})$$

где $\eta = \frac{\int_s h^2 dV}{\int_r h^2 dV}$ — коэффициент заполнения.

Окончательно, подставляя результаты (B.3)—(B.8) в уравнение (B.2), получаем для мощности сигнала, прошедшего через резонатор на частоте ω

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)}\right)^2} \cdot \frac{1}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega}\right)^2} \quad (\text{B.9})$$

здесь $\Delta\omega$ — полуширина на полувывоте резонансной кривой резонатора с учетом дополнительного поглощения в образце. Очевидно:

$$\Delta\omega \equiv \frac{\omega_0}{2Q_{tot}} = \frac{\omega_0}{2} \left(\frac{1}{Q} + 4\pi\eta\chi'' \right) = \Delta\omega_0(1 + 4\pi\eta\chi''Q) \quad (\text{B.10})$$

где $\Delta\omega_0$ полуширина резонансной кривой резонатора, связанного с трактом, при отсутствии дополнительного поглощения в образце.

Зависимость частоты от времени определяется уравнением (B.1), объединяя его с (B.9) и (B.10), получим зависимость от времени мощности, проходящей через резонатор — то есть напряжения на квадратичном детекторе. На детекторе возникает периодически меняющееся напряжение, которое может быть разложено в ряд Фурье по гармоникам частоты частотной модуляции

$$U_{det}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum a_k \cos(k\Omega t) + b_k \sin(k\Omega t) \quad (B.11)$$

Учет модуляции меандром $m(t)$ с частотой Ω_m сводится к домножению результата (B.11) на $m(t)$

$$U(t) = U_{det}(t)m(t) \quad (B.12)$$

Очевидно, что гармоники $U(t)$ имеют частоты $n\Omega_m \pm m\Omega$ (n, m — целые). Считая, что отношение частот Ω_m и Ω не есть рациональное число, получаем, что детектирование на частоте меандра суть есть измерение нулевой гармоники частоты частотной модуляции a_0 . Также в нашем анализе рассмотрим ближайшую четную гармонику a_2 .

Преобразуем (B.9) используя (B.1) и (B.10)

$$U_{det}(t) \propto \frac{1}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\beta + \alpha \cos(\Omega t)}{1 + 4\pi\eta\chi''Q}\right)^2} = \frac{1}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2 + (\beta + \alpha \cos(\Omega t))^2} \quad (B.13)$$

здесь $\alpha = \frac{\delta\omega}{\Delta\omega_0}$ и $\beta = \frac{\bar{\omega}}{\Delta\omega_0}$ — нормированные на ширину резонансной кривой резонатора глубина модуляции и расстройка, соответственно. Отметим сразу, что в силу четности $U_{det}(t)$ синусоидальных гармоник нет, а при $\beta = 0$ нет также и всех нечетных косинусоидальных гармоник. (Что предоставляет например возможность использовать обращение в ноль первой гармоники a_1 как свидетельство точной настройки в резонанс.)

По известным формулам анализа

$$a_k = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} U_{det}(t) \cos(k\Omega t) dt = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} U_{det}(x) \cos(kx) dx, \quad x = \Omega t \quad (B.14)$$

Далее будем считать χ'' не зависящей от ω , что соответствует широкой по сравнению с полосой пропускания резонатора линии резонансного поглощения. Вынося за пределы интегрирования независимые от времени множители, имеем

$$a_k = \frac{1}{\pi(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(kx)}{1 + (\bar{\alpha}\cos(x) + \bar{\beta})^2} dx \quad (B.15)$$

Приложение В. Влияние модуляции сигнала на чувствительность ЭПР
спектрометра.

где $\bar{\alpha}, \bar{\beta} = \alpha, \beta / (1 + 4\pi\eta\chi''Q)$. Легко показать, что a_{2n} четная по параметру расстройки $\bar{\beta}$ функция, а a_{2n+1} нечетная по $\bar{\beta}$.

При $\bar{\beta} = 0$ интеграл в (В.15) берется аналитически и равен при четных k

$$4\pi \frac{(2\sqrt{1 + \bar{\alpha}^2} - (2 + \bar{\alpha}^2))^{\frac{k}{2}}}{\bar{\alpha}^k \sqrt{1 + \bar{\alpha}^2}} \quad (\text{В.16})$$

В частности, для интересующих нас случаев $k = 0, 2$

$$a_0 = \frac{2}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)\sqrt{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2 + \alpha^2}} \quad (\text{В.17})$$

$$a_2 = \frac{2}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{1 + 4\pi\eta\chi''Q} \right)^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{1 + 4\pi\eta\chi''Q} \right)^2}} \right) \quad (\text{В.18})$$

В предельных случаях имеем:

$\alpha \ll 1$:

$$a_0 = \frac{2}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2} \quad (\text{В.19})$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^4} \quad (\text{В.20})$$

$\alpha \gg 1$:

$$a_0 = -\frac{2}{\alpha(1 + 4\pi\eta\chi''Q)} \quad (\text{В.21})$$

$$a_2 = -\frac{1}{\alpha(1 + 4\pi\eta\chi''Q)} \quad (\text{В.22})$$

При малых $4\pi\eta\chi''Q$ можно считать изменение сигнала линейным по χ'' :

$$a_k(\chi'') = a_k(\chi'' = 0) [1 - A_k 4\pi\eta\chi''Q] \quad (\text{В.23})$$

где чувствительность $A_k = (\frac{da_k}{d(4\pi\eta\chi''Q)})/a_k|_{\chi''=0}$. Зависимости $A_{0,2}(\bar{\alpha})$ представлены на Рисунке В.2.

Таким образом увеличение глубины модуляции несколько уменьшает чувствительность. Однако наличие модуляции уменьшает влияние расстройки

частоты. Чтобы показать это, воспользуемся упомянутой выше четностью функции a_{2k} по параметру $\bar{\beta}$. Тогда для малых расстройек можно написать

$$a_{2k}(\alpha, \bar{\beta}) = a_{2k}(\alpha, 0) \left[1 + \frac{1}{2} C_{2k} \bar{\beta}^2 \right] \quad (\text{B.24})$$

Коэффициенты C_0 и C_2 сосчитаны численно и представлены на Рисунке В.3. Видно, что относительное влияние расстройки на сигнал уменьшается с увеличением глубины модуляции. Замечательным также является тот факт, что $C_0 \equiv 0$ при $\bar{\alpha} \approx 1.4$. То есть, при глубине модуляции $\bar{\alpha} \approx 1.4$ малая расстройка частоты не влияет на величину сигнала, прошедшего через резонатор.

Как отмечалось выше, одним из источников возникновения расстройки частоты генератора и резонансной частоты резонатора является изменение действительной части восприимчивости образца. Рассмотрим, как отразится на наблюдаемом сигнале изменение χ' . При внесении в резонатор маленького шарика с магнитной восприимчивостью χ резонансная частота резонатора смещается на величину [86]

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = -2\pi\chi'\eta \quad (\text{B.25})$$

Тогда можно записать расстройку резонатора $\bar{\omega}$ в виде

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}_0 + 2\pi\omega_0\eta\chi' \quad (\text{B.26})$$

где $\bar{\omega}_0$ — расстройка не связанная с образцом.

В простейшем случае отсутствия частотной модуляции ($\alpha = 0$) имеется только нулевая гармоника a_0 . Тогда из (В.15) имеем

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{2}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2 + \left(\frac{\bar{\omega}_0 + 2\pi\omega_0\eta\chi'}{\Delta\omega_0} \right)^2} = \\ &= \frac{2}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2 + \left(\frac{\bar{\omega}_0}{\Delta\omega_0} + 4\pi\eta\chi'Q \right)^2} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

При подстановке в уравнение (В.27) зависимостей $\chi'(H)$ и $\chi''(H)$ получится выражение для детектируемой формы линии ЭПР.

Напомним здесь, что, в силу известных соотношений Крамерса-Кронига (В.28, В.29), при появлении поглощения χ'' неизбежно изменяется действительная часть восприимчивости χ' .

$$\chi'(\omega) - \chi'(\infty) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{В.28})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\chi'(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{В.29})$$

В частности, если $\chi''(\omega)$ имеет резонансный лоренцевский пик на частоте ξ

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{1 + \left(\frac{\omega - \xi}{\Delta}\right)^2} \quad (\text{В.30})$$

то действительная часть восприимчивости имеет на той же частоте особенность, описываемую выражением (считая $\chi'(\infty) = 0$)

$$\chi'(\omega) = \frac{A}{\Delta} \cdot \frac{\xi - \omega}{1 + \left(\frac{\omega - \xi}{\Delta}\right)^2} \quad (\text{В.31})$$

Литература

- [1] Вильям Шекспир, Трагедии. 'Гамлет, принц датский', II, 2 (в переводе Б.Пастернака)
- [2] N.D.MERMIN, H.WAGNER, Physical Review Letters **17** (1966), 1133
- [3] BETHE H., Zeitschrift für Physik **71** (1931), 205
- [4] B.SRIRAM SHASTRY, BILL SUTHERLAND, Physica **108B** (1981), 1069
- [5] MICHAEL J.HENNESSY, CARL D.McELWEE, PETER M.RICHARDS, Physical Review B **7** (1973), 930
- [6] JACQUES DES CLOISEAUX, PEARSON J.J., Physical Review **128** (1962), 2131
- [7] Л.Н.Булаевский, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **43** (1962), 968
- [8] JILL C. BONNER, MICHAEL E. FISHER, Physical Review **135** (1964), A640
- [9] SEBASTIAN EGGERT, IAN AFFLECK, MINORU TAKAHASHI, Physical Review Letters **73** (1994), 332
- [10] W.E.ESTES, D.P.GAVEL, W.E.HATFIELD, D.HODGSON, Inorganic Chemistry **17** (1978), 1415
- [11] D.C.JOHNSON, R.K.KREMER, M.TROYER, X.WANG, A.KLÜMPER, S.L.BUD'KO, A.F.PANCHULA, P.C.CANFIELD, Physical Review B **61** (2000), 9558

- [12] F.D.M.HALDANE, Physical Review Letters **50** (1983), 1153
- [13] JILL C.BONNER, HENDRIK W.J.BLOTE, Physical Review B **25** (1982), 6959
- [14] Л.Н.БУЛАЕВСКИЙ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **44** (1963), 1008
- [15] R.CHITRA, SWAPAN PATI, H.R.KRISHNAMURTHY, DIPTIMAN SEN, S.RAMANESHA, Physical Review B **52** (1995), 6581
- [16] KIYOMI OKAMOTO, Journal of the Physical Society of Japan **56** (1987), 912
- [17] AFFLECK I., Physical Review B **41** (1990), 6697
- [18] И.А.ЗАЛИЗНЯК, Исследование статических и резонансных свойств квазиодномерных антиферромагнетиков, кандидатская диссертация, ИФП (1993)
- [19] F.D.M.HALDANE, Physical Review B **25** (1982), 4925
- [20] E.PYTTE, Physical Review B **10** (1974), 4637
- [21] L.N.BULAEVSKII, A.I.BUZDIN, D.I.KHOMSKII, Solid State Communications **27** (1978), 5
- [22] J.W.BRAY, H.R.HART, L.W.INTERRANTE, I.S.YAKOBS, J.S.KASPER, G.D.WATKINS, S.H.WEE, J.C.BONNER, Physical Review Letters **35** (1975), 744
- [23] S.HUIZINGA, J.KOMMANDEUR, G.A.SAWATZKY, B.T.THOLE, K.KOPINGA, W.J.M DE JONGE, J.ROOS, Physical Review B **19** (1979), 4723
- [24] C.COULON, P.VACA, T.GRANIER, B.GALLOIS, Synth.Met **27** (1988), B449
- [25] M.BRADEN, G.WILKENDORF, J.LORENZANA, M.AIN, G.J.McINTYRE, M.BEHRUZI, G.HEGER, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **54** (1996), 1105

- [26] M.HIDAKA, M.HATAE, I.YAMADA, M.NISHI, J.AKIMITSU, Journal of Physics: Condensed Matter **9** (1997), 809
- [27] D.KHOMSKII, W.GEERTSMA, M.MOSTOVOY, Czech.J.Phys. **46 Suppl.S6** (1996), 3239
- [28] WIEBE GEERTSMA, D.KHOMSKII, Physical Review B **54** (1996), 3011
- [29] M.NISHI, O.FUJITA, J.AKIMITSU, Physical Review B **50** (1994), 6508
- [30] J.RIERA, A.DOBRY, Physical Review B **51** (1995), 16098
- [31] G.CASTILLA, S.CHAKRAVARTY, V.J.EMERY, Physical Review Letters **75** (1995), 1823
- [32] A.A.GIPPIUS, E.N.MOROZOVA, D.F.KHOZEEV, A.N.VASIL'EV, M.BAENITZ, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Journal of Physics: Condensed Matter **12** (2000), L71
- [33] M.BRADEN, E.RESSOUCHE, B. BUCHNER, R. KEBLER, G.HEGER, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **57** (1998), 11497
- [34] MICHAEL C.MARTIN, G.SHIRANE, Y.FUJII, M.NISHI, O.FUJITA, J.AKIMITSU, M.HASE, K.UCHINOKURA, Physical Review B **53** (1996), R14713
- [35] J.ZEMAN, G.MARTINEZ, P.H.M. VAN LOOSDRECHT, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review Letters **83** (1999), 2648
- [36] А.И.СМИРНОВ, В.Н.ГЛАЗКОВ, Л.И.ЛЕОНЮК, А.Г.ВЕТКИН, Р.М.ЕРЕМИНА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **114** (1998), 1876
- [37] MASASHI HASE, ICHIRO TERASAKI, KUNIMUTSU UCHINOKURA, Physical Review Letters **70** (1993), 3651
- [38] L.P.REGNAULT, M. AÏN, B. HENNION, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **53** (1996), 5579

-
- [39] K.HIROTA, D.E.COX, J.E.LORENZO, G.SHIRANE, J.H.TRANQUADA, M.HASE, K.UCHINOKURA, H.KOJIMA, Y.SHIBUYA, I.TANAKA, Physical Review Letters **73** (1994), 736
- [40] M.ARAI, M.FUJITA, M.MOTOKAWA, J.AKIMITSU, S.M.BENNINGTON, Physical Review Letters **77** (1996), 3649
- [41] T.LORENZ, U.AMMERHAHL, T.AUWEILER, B.BÜCHNER, A.REVCOLEVSCHI, G.DHALENNE, Physical Review B **55** (1997), 5914
- [42] J.SICHELSCHMIDT, M.BAENITZ, C.GEIBEL, F.STEIGLICH, A.LOIDL, H.H.ОТТО, Applied Magnetic Resonance **23** (2002), 75
- [43] MAKOTO HONDA, TADASHI SHIBATA, KOICHI KINDO, SHUNJI SUGAI, TETSUYA TAKEUCHI, HIDENOBU HORI, Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), 691
- [44] А.И.СМИРНОВ, В.Н.ГЛАЗКОВ, А.Н.ВАСИЛЬЕВ, Л.И.ЛЕОНИЮК, С.М.КОАД, Д.МАК ПОЛ, Г.ДАЛЕН, А.РЕВКОЛЕВЧИ, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **64** (1996), 277
- [45] I.YAMADA, M.NISHI, J.AKIMITSU, Journal of Physics: Condensed Matter **8** (1996), 2625
- [46] B.PILAWA, Journal of Physics: Condensed Matter **9** (1997), 3779
- [47] B.GRENIER, J.-P.RENARD, P.VEILLET, C.PAULSEN, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **58** (1998), 8202
- [48] Y.SASAGO, N.KOIDE, K.UCHINOKURA, MICHAEL C. MARTIN, M.HASE, K.HIROTA, G.SHIRANE, Physical Review B **54** (1996), R6835
- [49] H.FUKUYAMA, T.TANIMOTO, M.SAITO, Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), 1182
- [50] T.MASUDA, I.TSUKADA, K.UCHINOKURA, Y.J.WANG, V.KIRYUKHIN, R.J.BIRGENEAU, Physical Review B **61** (2000), 4103

-
- [51] S.COAD, O.PETRENKO, D.MCK.PAUL, B.FAK, J-G.LUSSIER, D.F.McMORROW, *Physica B* **239** (1997), 350
- [52] S.COAD, J.-G.LUSSIER, D.F.McMORROW, D.MCK.PAUL, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996), 6251
- [53] V.N.GLAZKOV, A.I.SMIRNOV, O.A.PETRENKO, D.MCK. PAUL, A.G.VETKIN, R.M.EREMINA, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10** (1998), 7879
- [54] S.KATANO, O.FUJITA, J.AKIMITSU, M.NISHI, K.KAKURAI, Y.FUJII, *Physical Review B* **57** (1998), 10280
- [55] S.KATANO, O.FUJITA, J.AKIMITSU, M.NISHI, K.KAKURAI, Y.FUJII, *Physical Review B* **57** (1998), 10280
- [56] MASASHI HASE, MASAYUKI HAGIWARA, KOICHI KATSUMATA, *Physical Review B* **54** (1996), R3722
- [57] В.Н.ГЛАЗКОВ, Р.М.ЕРЕМИНА, А.И.СМИРНОВ, Г.ДАЛЕНН, А.РЕВКОЛЕВЧИ, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* **120** (2001), 164
- [58] V.KIRYUKHIN, Y.J.WANG, S.C.LAMARRA, R.J.BIRGENEAU, T.MASUDA, I.TSUKADA, K.UCHINOKURA, *Physical Review B* **61** (2000), 9527
- [59] A.I.SMIRNOV, V.N.GLAZKOV, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LOIDL, L.N.DEMIANETS, A.YA.SHAPIRO, *Physical Review B* **65** (2002), 174422
- [60] AKIRA OOSAWA, TOSHIO ONO, HIDAKAZU TANAKA, *arXiv:cond-mat* (2002), 0202004
- [61] E.F.SHENDER, S.A.KIVELSON, *Physical Review Letters* **66** (1991), 2384
- [62] CHITOSHI YASUDA, SYNGE TODO, MUNEHISA MATSUMOTO, HAJIME TAKAYAMA, *Physical Review B* **64** (2001), 092405
- [63] K.M.KOJIMA, Y.FUDAMOTO, M.LARKIN, G.M.LUKE, J.MERRIN, B.NACHUMI, Y.J.UEMURA, M.HASE, Y.SASAGO, K.UCHINOKURA,

- Y.AJIRO, A.REVCOLEVSCHI, J.-P.RENARD, Physical Review Letters **79** (1997), 503
- [64] K.MANABE, H.ISHIMOTO, N.KOIDE, Y.SASAGO, K.UCHINOKURA, Physical Review B **58** (1998), R575
- [65] С.А.АЛЬТШУЛЕР, Б.М.КОЗЫРЕВ, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972)
- [66] T.NAGAMIYA, K.YOSIDA, R.KUBO, Advances in Physics **13** (1955)
- [67] Ч.Пул, Техника ЭПР спектроскопии, Мир, Москва (1970), пер. с английского под ред. Л.Л.Декабруна
- [68] T.MASUDA, A.FUJIOKA, Y.UCHIYAMA, I.TSUKADA, K.UCHINOKURA, Physical Review Letters **80** (1998), 4566
- [69] HIRONORI NAKAO, MASAKAZU NISHI, YASUHIKO FUJII, TAKATSUGU MASUDA, ICHIRO TSUKADA, KUNIMITSU UCHINOKURA, KAZUMA HIROTA, GEN SHIRANE, Journal of the Physical Society of Japan **68** (1999), 3662
- [70] С.С.СОСИН, не опубликовано (1999)
- [71] B.GRENIER, P.MONOD, M.HAGIWARA M.MATSUDA, K.KATSUMATA, S.CLEMENT, J.-P.RENARD, A.L.BARRA, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **65** (2002), 094425
- [72] М.И.БЕЛИНСКИЙ, Б.С.ЦУКЕРЬЛАТ, А.В.АБЛОВ, Физика Твёрдого Тела **16** (1974), 989
- [73] Ю.В.ЯБЛОКОВ, Б.Я.КУЯВСКАЯ, А.В.АБЛОВ, Л.В.МОСИНА, М.Д.МАЗУ, Доклады Академии Наук **256** (1981), 1182
- [74] Ю.В.ЯБЛОКОВ, В.К.ВОРОНКОВА, Л.В.МОСИНА, Парамагнитный резонанс обменных кластеров, Глава 1. Наука, Москва (1988)
- [75] Р.М.ЕРЕМИНА, кандидатская диссертация, КФТИ (2000)

- [76] EREMIN M.V, RAKITIN YU.V., *Physica status solidi* **80** (1977), 579
- [77] М.В.ЕРЕМИН, частное сообщение (2002)
- [78] M.T.JONES, D.B.CHESTNUT, *Journal of Chemical Physics* **38** (1963), 1311
- [79] B.GRENIER, J.-P.RENARD, P.VEILLET, C.PAULSEN, R.CALEMCZUK, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, *Physical Review B* **57** (1998), 3444
- [80] P.W.ANDERSON, *Journal of the Physical Society of Japan* **9** (1954), 316
- [81] M.LOHMAN, H-A. KRUG VON NIDDA, M.V.EREMIN, A.LOIDL, *Physical Review Letters* **85** (2000), 1742
- [82] R.MELIN, *arXiv:cond-mat* (1999), 9912136
- [83] Л.Д.ЛАНДАУ, Е.М.ЛИФШИЦ, Теоретическая физика, том 5: Статистическая физика, Наука, Москва
- [84] L.H.PIETTE, W.A.ANDERSON, *Journal of Chemical Physics* **34** (1959), 899
- [85] Г.Д.БОГОМОЛОВ, Прикладная электродинамика, уч. пособие МФТИ
- [86] Л.Д.ЛАНДАУ, Е.М.ЛИФШИЦ, Теоретическая физика, том 8: Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва