

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Проекты РФФИ # 00-02-17317, # 01-02-40007

## Магнитные свойства дефектов в спин-щелевых магнетиках

А. И. Смирнов<sup>1)</sup>, В. Н. Глазков, С. С. Сосин

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 117334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2003 г.

Исследованы магнитные свойства дефектов в следующих спин-щелевых магнетиках: спин-пайерлсовском  $\text{CuGeO}_3$ , халдейновском  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , лестничном с зарядовым упорядочением  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Введение немагнитных примесей приводит в этих системах к появлению дополнительных магнитных степеней свободы, проявляющихся при низких температурах, когда собственная восприимчивость спин-щелевой системы близка к нулю. Возникновение магнитной восприимчивости объясняется локальным разрушением синглетного основного состояния при разрывах спиновых цепочек, вызванных введением примесей. В окрестности обрывов спиновых цепочек возникают области антиферромагнитно-коррелированных спинов. Получены оценки размеров этих областей и эффективный спин этих специфических спиновых кластеров. Для стимулированных примесями магнитоупорядоченных фаз определен параметр порядка и глубина его пространственной модуляции. Для лестничной структуры  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  магнитные свойства дефектов объясняются на основе модели “прыгающих” вблизи обрыва цепочки электронов. Прыжковая степень свободы эффективно влияет на полный спин фрагмента спиновой цепочки и намагниченность системы.

PACS: 75.10.Jm, 75.50.Ee

Цепочки спинов, связанных гейзенберговским антиферромагнитным обменным взаимодействием

$$\mathcal{H} = \sum_i JS_i S_{i+1}, \quad (1)$$

интенсивно изучаются в последние годы. Теоретиков привлекает простота постановки задачи и нетривиальность ее решения и результатов, экспериментаторов - реализация объектов, демонстрирующих новые квантовые явления.

Основное состояние цепочки спинов  $S = 1/2$ , расположенных вдоль прямой с периодом  $a$ , синглетно, и в нем отсутствует магнитный порядок, то есть среднее значение проекции спина на каждом узле равно нулю:  $\langle S_i^z \rangle = 0$  [1]. Отсутствие среднего магнитного момента на узле решетки в основном состоянии является чисто квантовым эффектом и не имеет аналогов в классической физике. Закон дисперсии длинноволновых возбуждений такой цепочки аналогичен спектру спиновых волн в традиционном антиферромагнетике  $\varepsilon(k) \sim |\sin(ka/2)|$ , однако скорость распространения возбуждений  $v = \pi Ja/2\hbar$  больше ско-

рости, вычисленной в приближении молекулярного поля  $v_{mf} = Ja/\hbar$  [2]. Хотя дальний магнитный порядок отсутствует, длина спин-спиновой корреляции бесконечна – корреляционная функция спадает степенным образом.

Свойства цепочек спинов  $S = 1$  с антиферромагнитным обменом еще более отличаются от свойств упорядоченных антиферромагнетиков – длина корреляции  $\xi$  оказывается конечной и равной примерно  $7a$ , а спектр спиновых возбуждений (триплетов) отделен от основного (неупорядоченного и синглетного) состояния щелью обменного происхождения  $\Delta \simeq 0.41J$  (так называемая “халдейновская щель”) [3, 4].

Цепочки спинов  $S = 1/2$  также демонстрируют появление энергетической щели в спектре спиновых возбуждений при альтернировании обмена, то есть когда значение обменного интеграла между соседними ионами в цепочке попеременно принимает одно из двух значений  $J \pm \delta$ . При этом величина щели определяется параметром альтернирования:  $\Delta \simeq \delta$  [5]. Появление спиновой щели приводит к конечности длины корреляции:  $\xi \simeq v\hbar/\Delta$ .

Описанные спин-щелевые системы реализуются в кристаллах, содержащих цепочки спинов  $S = 1$

<sup>1)</sup>e-mail: smirnov@kapitza.ras.ru

и альтернированные цепочки спинов  $S=1/2$ . Альтернирование спиновых цепочек может быть обусловлено структурой кристалла [6], а может возникать спонтанно, в результате так называемого спин-пайерлсовского перехода, происходящего вследствие выигрыша в обменной энергии за счет альтернирования (димеризации) [7, 8]. Существуют и другие неупорядоченные спин-щелевые системы, например, лестничные спиновые структуры [9] и системы связанных спиновых димеров [10]. Неупорядоченное основное состояние устойчиво по отношению к слабым межцепочечным взаимодействиям и анизотропии, если соответствующая энергия возмущения мала по сравнению со спиновой щелью. Магнитные возбуждения спин-щелевого кристалла вымерзают при низких температурах  $T \ll \Delta/k_B$ , и система магнитных ионов оказывается немагнитной.

Введение немагнитного иона на место магнитного приводит к обрыву спиновой цепочки и локальному нарушению синглетного состояния. В результате вблизи примеси образуется область антиферромагнитно скоррелированных ненулевых средних проекций спина, то есть области локального антиферромагнитного порядка (см. рис.1). Далее мы будем на-

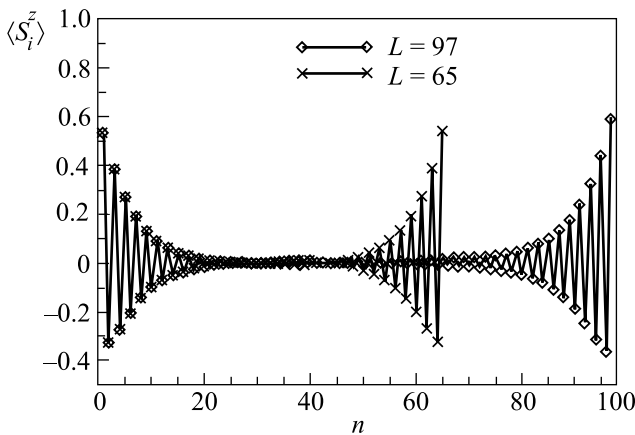


Рис.1. Спиновая структура фрагмента халдейновской спиновой цепочки для нечетного количества спинов и полной проекции  $S_{tot}^z = 1$ ;  $n$  – номер узла. Рисунок из работы [12]

зывать эти антиферромагнитные области кластерами. Подчеркнем, что эти кластеры образованы спинами основной матрицы, восстановленными из синглетного фона обменным взаимодействием с концевым спином. Количество магнитных ионов в кластере порядка  $\xi/a$ , модуль средней проекции спина максимален вблизи конца цепочки и затухает при удалении в глубь цепочки. Кластер имеет ненулевой спин и магнитный момент. Формирование клас-

теров с локальным антиферромагнитным упорядочением рассмотрено в теоретических работах [11] для спин-пайерлсовского магнетика и в работе [12] для халдейновского магнетика (см. рис.1).

Кроме того, возникновение кластеров приводит к необычному явлению – стимулированию дальнего антиферромагнитного порядка примесями, внедренными в спин-щелевую матрицу. Этот эффект был предсказан в работе [13], а затем был обнаружен в спин-пайерлсовском магнетике [14], халдейновском магнетике [15], и димерной спиновой системе [16]. Наведение магнитного порядка примесями (в том числе и немагнитными) объясняется тем, что крылья спиновых кластеров перекрываются, а кластеры в соседних цепочках коррелируются за счет слабого межцепочечного взаимодействия, и антиферромагнитный порядок распространяется на весь образец. Параметр порядка оказывается при этом сильно неоднородным.

В данном обзоре мы представляем эксперименты по исследованию кластеров и индуцированного примесями магнитного порядка в спин-щелевых системах. На основе анализа спектров магнитного резонанса проводится оценка размера кластеров, а также средняя величина параметра порядка и глубина модуляции параметра порядка в стимулированной примесями упорядоченной фазе. В конце обзора будут описаны “прыгающие дефекты” в спин-щелевом магнетике с зарядовой степенью свободы.

### 1. Магнитный резонанс спиновых кластеров и триплетных возбуждений в спин-пайерлсовском магнетике.

Удобным объектом для изучения дефектов в спин-щелевой матрице является неорганический спин-пайерлсовский магнетик  $\text{CuGeO}_3$ . Температура спин-пайерлсовского перехода в нем составляет  $T_{SP}=14.5$  К, величина спиновой щели при низкой температуре  $\Delta(0) \simeq 25$  К [7].

Спиновая щель открывается при температуре  $T_{SP}$ , а при температуре ниже 7 К уже близка к максимальному значению  $\Delta(0)$ . Образцы выращиваются в виде совершенных монокристаллов, а магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ) можно замещать, например, немагнитными ионами (Zn, Mg) или магнитными ионами Ni ( $S=1$ ). Эти примеси занимают в решетке  $\text{CuGeO}_3$  позиции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , причем предел растворимости превышает 6%. Таким образом, при допировании цинком и магнием можно вводить регулируемое количество обрывов димеризованных цепочек. При допировании никелем возникают нарушения пространственно-однородного синглетного состояния, в которых два фрагмента цепочки связаны через магнитный ион никеля, и примесный ион

находится в середине кластера. Вклад в восприимчивость и сигналы магнитного резонанса дефектов спин-щелевых систем хорошо заметны на фоне синглетной и немагнитной матрицы. В чистых кристаллах  $\text{CuGeO}_3$  при температуре ниже  $T_{SP}$  магнитный резонанс на низких частотах ( $f \ll \Delta(0)$ ) обусловлен переходами между спиновыми подуровнями триплетных возбуждений, его интенсивность при понижении температуры убывает вследствие вымерзания возбуждений, а резонансное поле практически не меняется с температурой и соответствует величине  $g$ -фактора  $g_{Cu} \approx 2.1$ , характерной для ионов  $\text{Cu}$  [17]. В образцах с примесями, при низких температурах, возникает интенсивный сигнал магнитного резонанса, обусловленный спинами дефектов. Кристаллы, допированные ионами  $\text{Ni}$ , отличаются от образцов с примесями других элементов тем, что в димеризованной фазе наблюдается аномальная температурная зависимость  $g$ -фактора. При  $T < T_{SP}$  величина эффективного  $g$ -фактора начинает уменьшаться, достигая при низких температурах аномально малой величины 1.4 при  $\mathbf{H} \parallel c$  [18]. Это значение  $g$ -фактора сильно отличается от величины, характерной для ионов никеля и ионов меди. Аномалия  $g$ -фактора связывается с существованием взаимодействия Дзялошинского-Мория в окрестности дефекта и многоспиновой природой кластера, так как в системе, состоящей из более чем 2 спинов, взаимодействие Дзялошинского-Мория приводит к сильной анизотропии эффективного  $g$ -фактора и к уменьшению его значения [19]. Расчеты на основе модели, включающей 6 спинов, показывают, что взаимодействие Дзялошинского-Мория с энергией, составляющей около 30% от энергии внутрицепочечного обменного взаимодействия, является достаточным для объяснения величины  $g_c = 1.4$  [18].

Аномалия  $g$ -фактора позволяет надежно отличить сигналы магнитного резонанса дефектов, образованных внедрением ионов  $\text{Ni}$ , от сигнала основной матрицы. В работе [20] изучены образцы  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  высокого качества, в которых сигналы изолированных кластеров, наблюдаемые при малых концентрациях, не размыты взаимодействием с остаточными дефектами. Эволюция формы линии ЭПР образцов с  $x = 0.002$  и  $x = 0.008$  показана на рис.2,3. Падение интенсивности ЭПР при  $T < T_{SP}$  связано с вымерзанием триплетных возбуждений. Положение линии плавно изменяется с температурой. Зависимость  $g(T)$  показана на рис.4. Изменение  $g$ -фактора отражает постепенный переход магнитного резонанса с частоты резонанса триплетных возбуждений на частоту резонанса спиновых класте-

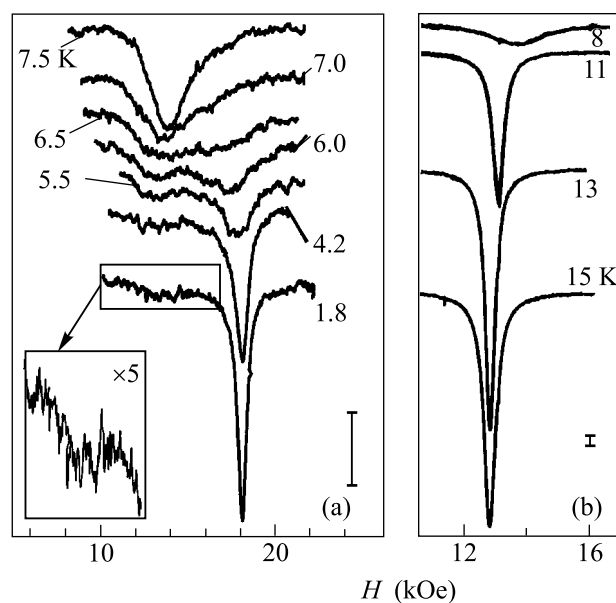


Рис.2. Эволюция формы линии резонансного поглощения образца  $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$  при изменении температуры [20].  $f = 36$  ГГц,  $\mathbf{H} \parallel c$ , вертикальные отрезки в панелях (a) и (b) соответствуют одинаковой величине поглощения

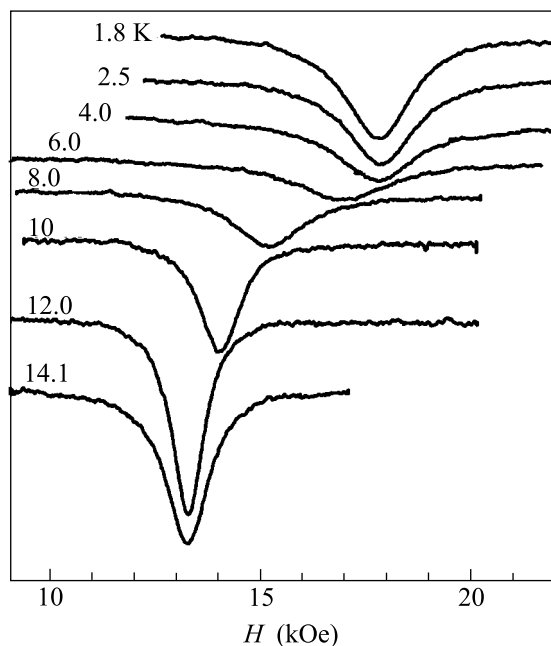


Рис.3. Эволюция формы линии магнитного резонанса образца  $\text{Cu}_{0.992}\text{Ni}_{0.008}\text{GeO}_3$  при изменении температуры [20].  $f = 36$  ГГц,  $\mathbf{H} \parallel c$

ров. Плавное изменение резонансного поля означает взаимное влияние указанных мод спиновых колебаний, связанное с обменным взаимодействием возбуждений и кластеров. В образце с малой концентрацией

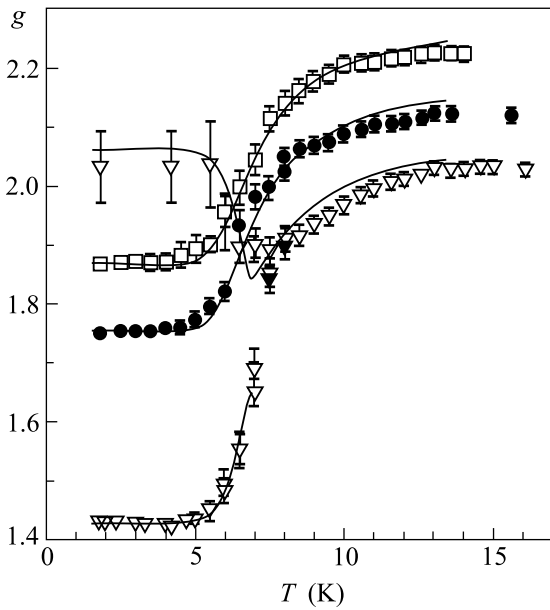


Рис.4. Зависимость  $g$ -фактора от температуры для образца  $\text{Cu}_{0.998}\text{Ni}_{0.002}\text{GeO}_3$  [20].  $\bullet$  –  $\mathbf{H} \parallel a$ ,  $\square$  –  $\mathbf{H} \parallel b$ ,  $\nabla$  –  $\mathbf{H} \parallel c$ , сплошные линии – теоретический расчет на основе модели обменного сужения

примеси при низких температурах линия ЭПР расщепляется на две компоненты, одна из которых соответствует остаточным триплетным возбуждениям, а другая представляет резонанс изолированных кластеров.

Частоты магнитного резонанса в условиях обменного взаимодействия двух спиновых подсистем можно описать в рамках теории обменного сужения линии ЭПР [21]. При обменном взаимодействии двух спиновых систем наблюдаются либо две линии резонанса (если частота обменных перескоков меньше разности частот спиновой прецессии в двух подсистемах), либо одна общая линия (если частота обменных перескоков больше упомянутой разности). Частоты и ширины резонансных линий зависят от величин обменного взаимодействия между подсистемами и восприимчивости подсистем. В частности, положение центра тяжести спектра магнитного резонанса (и резонансная частота в условиях быстрого обмена) определяется частотами резонансов каждой из подсистем, взятых с весом, пропорциональным восприимчивости. В нашем случае на моль вещества приходится  $xN_A$  кластеров, их восприимчивость без учета взаимодействия с триплетными возбуждениями определяется законом Кюри. Количество и восприимчивость триплетных возбуждений рассчитываются с помощью значений, известных для чистого кристалла, с учетом, что возбуждения могут находиться в областях

цепочек, не занятых кластерами, то есть доступная для них доля объема образца равна  $(1 - xL/a)$ , где  $L$  – эффективный размер кластера. Восприимчивости триплетов и кластеров с учетом взаимодействия между ними определяются в рамках теории молекулярного поля. Модель содержит три параметра, которые были определены из подгонки зависимостей  $g_\alpha(T)$ : эффективный обменный интеграл взаимодействия кластер-триплет  $J_{\text{eff}} = 13 \pm 1$  К, размер кластера  $L = (32 \pm 2)a$  и эффективная обменная частота  $\Omega_e = (2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ . Результаты подгонки изображены на рис.4. Для проверки модели с помощью этих трех параметров вычисляется зависимость ширины линии от температуры (см. рис.5). Для

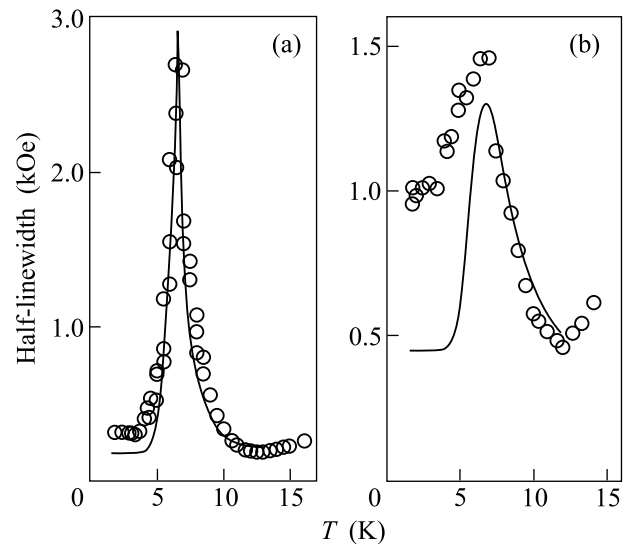


Рис.5. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры для образцов  $\text{CuGeO}_3$  с  $x=0.2\%$  (а) и  $x=0.8\%$  (б). Сплошные линии – теоретический расчет [20]

концентрации  $x = 0.2\%$  результаты расчета и эксперимента хорошо совпадают. Для больших концентраций имеется качественное соответствие, а причиной небольшого расхождения является взаимодействие кластеров. Параметр  $\Omega_e$  имеет ту же природу, что и  $J_{\text{eff}}$  и определяет частоту обменных перескоков при условии наличия триплетного возбуждения на ближайшем к кластеру узле решетки. Полученные параметры находятся в соответствии с этим обстоятельством:  $\hbar\Omega_e \sim J_{\text{eff}}$ .

Таким образом, наблюдение магнитного резонанса кластеров дает оценку размера спинового кластера  $30a$ . Изучение магнитного резонанса в диапазоне температур, когда возбуждается достаточное количество триплетных возбуждений, позволяет установить, что при взаимодействии с кластерами образу-

ется единая коллективная мода спинового резонанса. Такое поведение свидетельствует о том, что распространяющиеся триплетные возбуждения при столкновении с концами оборванных цепочек не разрушают структуру кластеров (при разрушении структуры кластеров их мода спиновой прецессии должна была бы исчезать). Можно провести оценку размера кластера и более грубым образом, на основании того, что ширина и положение линий ЭПР образцов с  $x = 0.002$  и  $x = 0.008$  отличаются. Эти различия естественно приписать взаимодействию кластеров, которое происходит за счет перекрытия крыльев кластеров. Касание кластеров имеет место в фрагментах цепочек, длина которых порядка  $L$  (здесь мы считаем, что по каждую сторону от атома никеля находится  $L/2a$  спинов кластера). Доля таких цепочек равна примерно  $xL/a$ . Таким образом получаем, что касание краев значительной доли кластеров при  $x = 0.01$  будет происходить при  $L \approx 50a$ .

**Магнитный резонанс халдейновского магнетика с дефектами.** Для халдейновского магнетика весьма интересной является проблема эффективного спина, возникающего при обрыве цепочки. Существует гипотеза об эффективном спине  $S = 1/2$ , возникающем вблизи обрыва цепочки [22]. Данная гипотеза наглядно иллюстрируется и подтверждается численным моделированием [12], см. рис.1. Ненулевые средние значения проекций спинов в фрагменте цепочки спинов  $S = 1$  сосредотачиваются вблизи концов фрагмента, значения проекций спинов вблизи конца практически не зависят от состояния второго конца фрагмента (при достаточно длинной цепочке), и сумма проекций спинов, находящихся вблизи конца фрагмента, составляет  $1/2$ . Вдали от концов фрагмента среднее значение проекции спина равно нулю. Точная диагонализация гамильтониана (1) для цепочки спинов  $S = 1$  [23] показывает, что достаточно длинные фрагменты спиновых цепочек обладают двумя близкими уровнями энергии, один из которых синглетный, а второй – триплетный. Расстояние между этими уровнями экспоненциально мало по параметру  $\xi/l$ , где  $l$  – длина фрагмента. Таким образом, как по значениям магнитного момента, так и по кратности вырождения, длинный отрезок цепочки спинов  $S = 1$  оказывается эквивалентным двум степеням свободы со спином  $S = 1/2$ . Спектр магнитного резонанса существенно зависит от эффективного спина магнитного объекта, поскольку уровни энергии расщепляются кристаллическим полем для спина  $S = 1$  и не расщепляются для  $S = 1/2$  (см., например, [24]). Поэтому наблюдение магнитного резонанса свободных концов халдейновских це-

почек представляет существенный интерес для определения эффективного спина конца цепочки. Первое наблюдение магнитного резонанса концов оборванных халдейновских цепочек проводилось при малом замещении ионов  $Ni^{2+}$  ионами  $Cu^{2+}$  в органическом соединении  $[Ni(C_2H_8N_2)_2(NO_2)]ClO_4$  (сокращенно NENP) [22]. Полученные спектры интерпретировались на основе модели трех связанных спинов: двух спинов на концах цепочек и спина примесного иона. Изучение магнитного резонанса диамагнитно-разбавленного халдейновского магнетика  $PbNi_2V_2O_8$  [25] дает возможность наблюдать сигнал свободных концов спиновых цепочек, а также проследить эффекты взаимодействия концов цепочек при изучении зависимости формы линии от концентрации. На рис. 6 показаны линии магнитного резонанса керамического образца халдейновского магнетика  $PbNi_2V_2O_8$ , в котором часть магнитных ионов  $Ni^{2+}$  замещена немагнитными ионами  $Mg^{2+}$ . Видно, что допирование немагнитными ионами приводит к увеличению интенсивности магнитного резонанса.

Измерение подобных спектров в диапазоне частот 9-110 ГГц позволяет получить зависимость частоты парамагнитного резонанса от магнитного поля. Эта зависимость изображена на рис.7 черными символами. Зависимость резонансной частоты от поля с хорошей точностью оказывается линейной, проходящей через начало координат. Таким образом, эти данные свидетельствуют об отсутствии расщепления, превышающего 0.5 ГГц. При наличии расщепления в кристаллическом поле резонансные линии керамического образца превратились бы в протяженные полосы поглощения. Расщепление спектра ЭПР изолированного спина  $S = 1$  в кристаллическом поле определяется слагаемым спинового гамильтониана  $D(S_z^2)^2$ , где  $D$  – константа одноионной анизотропии. Порядок величины расщепления можно определить, воспользовавшись величиной  $D = -0.23$  мэВ, определенной из измерений спектра магнитных возбуждений в экспериментах по рассеянию нейтронов [26]. Приведенная величина константы одноионной анизотропии соответствует величине расщепления парамагнитного резонанса 56 ГГц. При таком расщеплении мы должны были бы наблюдать в керамическом образце чрезвычайно широкую полосу поглощения, несовместимую с наблюдаемыми резонансными линиями, показанными на рис.6. Таким образом спектр парамагнитного резонанса свидетельствует об эффективных спинах  $S = 1/2$ , возникающих на концах оборванных спиновых цепочек в  $PbNi_2V_2O_8$ . Эти данные свидетельствуют также о значительном увеличении ширины линии при увеличении концент-

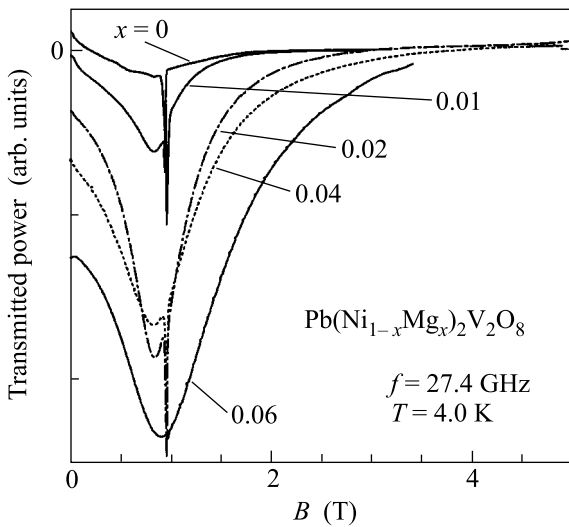


Рис.6. Линии магнитного резонанса разбавленного халдейновского магнетика, нормированные на единицу массы [25]. Узкая линия при  $B = 0.98$  Тл – метка дифракции полиакриламидгидразила:  $g = 2.0$

рации дефектов: ширина линии при  $x = 0.02$  на  $0.5$  Тл больше, чем при  $x = 0.01$ . Такое значительное увеличение ширины линии не может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием (соответствующие локальные поля имеют порядок величины  $0.01$  Тл). Принимая во внимание многоспиновый характер магнитных дефектов, это уширение линии можно связать с взаимным касанием кластеров, как описано выше в конце разд.1. Учтем, однако, что для немагнитного допирования по разные стороны от атома примеси находятся независимые кластеры и касание кластеров происходит в фрагментах длиной  $2L$ . Отсюда получим оценку размера кластера в  $\text{Pb}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ :  $L \sim 10a$ . Эта оценка хорошо согласуется с теоретическим значением длины спиновой корреляции  $\xi$  в халдейновском магнетике.

**3. Исследование стимулированного дефектами магнитного упорядочения.** При понижении температуры в образцах с примесями происходит переход в антиферромагнитное состояние. Поскольку упорядочение возникает вследствие перекрытия крыльев кластеров, параметр порядка является сильно неоднородным. Для характеристики этого экзотического состояния необходимо определить среднюю величину и глубину модуляции параметра порядка.

При охлаждении образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ниже температуры Нееля  $T_N$  ( $T_{N_{\max}} = 3.4$  К при  $x = 0.04$ ) происходит трансформация линии магнитного резонансного поглощения в характерную для порошкового образца антиферромагнетика полосу по-

глощения (эволюция формы линии на различных частотах приведена в [25]). Края этой полосы соответствуют частотам АФМР для рациональных направлений магнитного поля. Из величин магнитных полей, в которых наблюдаются края полосы резонансного поглощения, был определен спектр частот АФМР для различных направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей. Зависимость резонансных частот АФМР от магнитного поля показана на рис.7, она качественно соответствует спектру

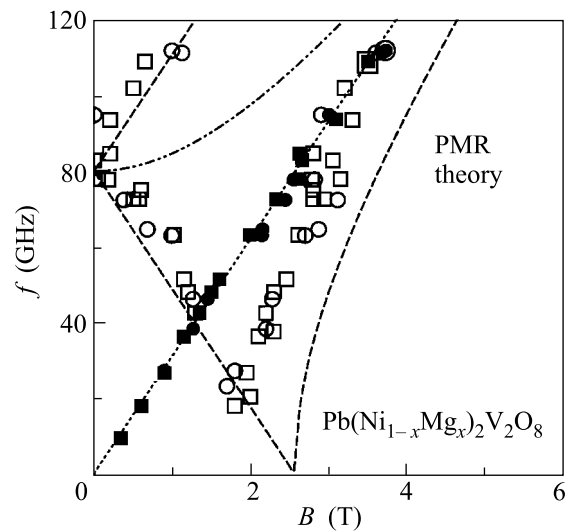


Рис.7. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля керамических образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  в парамагнитной фазе ( $T = 5$  К, черные символы) и в упорядоченной фазе ( $T = 1.3$  К, светлые символы) [25]:  $x = 0.04$  – кружки;  $x = 0.06$  – квадраты

резонансных частот антиферромагнетика с анизотропией типа “легкая ось”. По этим данным, в частности, можно определить щель в спектре магнитного резонанса  $\omega_0/2\pi = 80$  ГГц. В приближении молекулярного поля величина щели определяется средним параметром порядка  $|\langle S_i^z \rangle|$  (усреднение по времени и по узлам решетки) и константами анизотропии и обмена:

$$\hbar\omega_0 = 4\sqrt{|D|J} |\langle S_i^z \rangle|. \quad (2)$$

Используя величины  $J = 9$  мэВ,  $D = -0.23$  мэВ, полученные в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [26], получаем оценку  $|\langle S_i^z \rangle| \simeq 0.06$ . Приведенное значение соответствует максимальному значению среднего параметра порядка, которое достигается при  $x = 0.04$ .

**4. Микроскопическое разделение фаз при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении.** При фазовом переходе в

антиферромагнитное состояние сигнал магнитного резонанса обычно трансформируется из сигнала парамагнитного резонанса в сигнал АФМР. Частота парамагнитного резонанса определяется свойствами изолированных магнитных ионов, а частота АФМР определяется колебаниями параметра порядка. Таким образом, фазовый переход в упорядоченное состояние сопровождается перестройкой спектра магнитного резонанса, и наблюдение этой перестройки позволяет определить температуру перехода и другие характеристики фазового превращения. В описанных выше опытах с достаточно большой (более 3%) концентрацией примеси примесные ионы расположены друг к другу близко, на расстояниях порядка длины корреляции  $\xi$ . При таких концентрациях переход в антиферромагнитное состояние оказался аналогичным фазовому переходу обычных трехмерных антиферромагнетиков. Особый интерес представляют малые концентрации, когда расстояние между примесными атомами в цепочках превосходит длину  $\xi$  и спиновые кластеры разделены остатками синглетной матрицы. Для образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  отличие низкотемпературных спектров образцов с  $x < 0.03$  от спектров образцов с  $x > 0.03$  состоит в том, что для малой концентрации резонансная линия парамагнитного типа сохраняется вплоть до низких температур. То есть при низких температурах наблюдается сосуществование двух видов магнитного резонанса.

Более тщательно изучить этот эффект сосуществования двух резонансов можно на монокристаллических образцах  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ , в которых однородность распределения примеси по образцу и содержание примеси было специально проконтролировано. Неоднородность распределения концентрации примеси по образцу не превышала  $10^{-3}$ . На рис.8 показана эволюция спектра магнитного резонанса при переходе через точку Нееля в допированном спин-пайерлсовском магнетике  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  для  $x = 0.017$ . Мы видим, что при понижении температуры линия парамагнитного резонанса расщепляется на две. Одна компонента соответствует парамагнитному резонансу – значение резонансного поля не зависит от температуры и совпадает с резонансным полем парамагнитной фазы. Положение второй компоненты спектра зависит от температуры, зависимость частоты от поля для нее (см. [27]) соответствует спектру двухосного антиферромагнетика. Существует широкая область температур, в которой одновременно наблюдаются две линии – АФМР и парамагнитного резонанса. Однородность распределения примесей по образцу и малый температурный

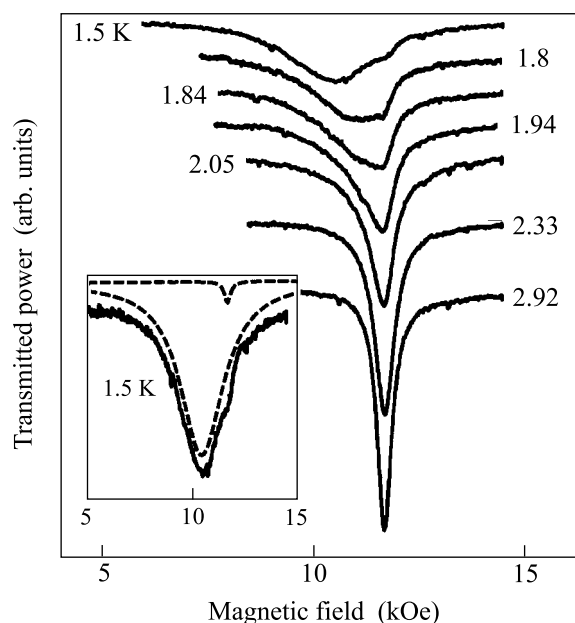


Рис.8. Изменение формы линии магнитного резонанса в окрестности температуры Нееля в монокристалле  $\text{Cu}_{0.983}\text{Mg}_{0.017}\text{GeO}_3$  [27]:  $\mathbf{H} \parallel b$ ,  $f = 36$  ГГц,  $T_N = 2.25$  К

интервал перехода (0.1 К) исключают объяснение сосуществования двух линий магнитного резонанса за счет макроскопической неоднородности образца. Одновременное наличие двух резонансных мод в образце не может быть истолковано в рамках рассмотрения одной фазы, поскольку антиферромагнитной фазе соответствуют колебания параметра порядка, исключающие парамагнитную моду резонанса, а парамагнитная фаза, тем более, не допускает расщепления линии. Возможным объяснением одновременного существования двух резонансных мод является микроскопическое фазовое расслоение образца на парамагнитные и антиферромагнитные области. Действительно, рассмотрим спиновые кластеры, образующиеся вокруг примесных атомов и будем считать, что когерентный антиферромагнитный порядок существует в области размером  $L^*$ , удовлетворяющим соотношению

$$k_B T = JS^2 \exp\{-2L^*/\xi\}. \quad (3)$$

На расстояниях, больших, чем  $L^*$ , антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. В поперечных направлениях антиферромагнитные корреляции распространяются на расстояния, определяемые обменными интегралами в соответствующих направлениях. Так мы приходим к упрощенной модели [27], в которой в окрестности каждого примесного центра существует антиферромагнитная область эллиптической формы. Длина

эллипса вдоль цепочек определяется уравнением (3), в поперечных направлениях она уменьшена в соответствии с отношениями обменных интегралов. При высокой температуре области локального антиферромагнитного порядка малы и не касаются друг друга, параметры порядка в них некоррелированы и дальний порядок отсутствует, а каждый из кластеров дает вклад в восприимчивость образца и в сигнал магнитного резонанса в соответствии с наличием у кластера полного магнитного момента. Поэтому восприимчивость и спектр магнитного резонанса имеют парамагнитный характер. При понижении температуры размер кластеров растет, некоторые из них начинают соприкасаться, что приводит к возникновению более протяженных областей с когерентным антиферромагнитным порядком, охватывающих несколько примесных атомов. Наконец, как показано на рис.9, возникает область антиферромагнитного порядка, “протекающая” через весь образец. Воз-

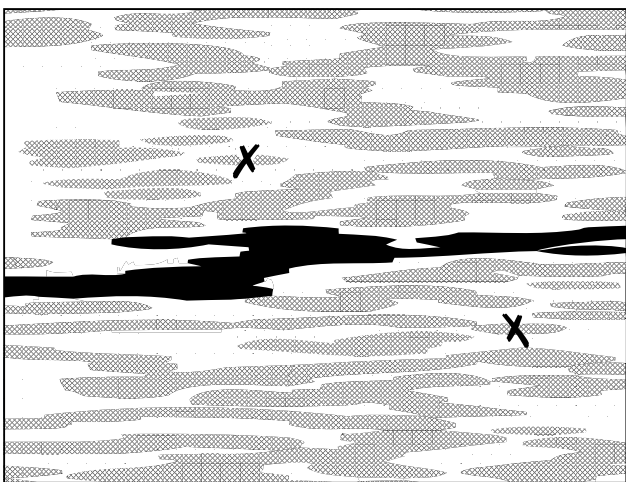


Рис.9. Результат упрощенного моделирования структуры индуцированной примесями упорядоченной фазы [27]: серым отмечены области локального антиферромагнитного порядка, черным – наибольшая из этих областей, белым – неупорядоченные области, крестиками отмечены два одиночных кластера

никновение такой области соответствует порогу протекания в задаче о перколяции взаимопроникающих сфер [28]. При этом значении  $L^*$ , а также в окрестности него, в образце еще имеются (см. рис.9) одиночные кластеры, обладающие магнитным моментом и изолированные от больших антиферромагнитных областей слабо возмущенной синглетной матрицей. Свободные спины этих кластеров продолжают давать сигналы парамагнитного резонанса, как и выше точки перехода. Таким образом, ниже точки Нееля в образце имеются три типа областей: 1) области с ло-

кальным антиферромагнитным порядком достаточно большого размера, дающие сигналы АФМР, 2) области синглетной матрицы, не имеющие магнитного отклика, 3) одиночные кластеры, отделенные от антиферромагнитных областей синглетной матрицей.

Полученная картина микроскопического фазового расслоения находится в соответствии с двумерным численным моделированием, выполненным методом Монте-Карло для основного состояния спинопайерловских и халдейновских систем с примесями [29]. В этой работе при учете малых межцепочечных взаимодействий было получено, что в окрестностях спиновых вакансий имеются ненулевые антиферромагнитно-коррелированные проекции спинов (пики локального параметра порядка), а в промежутках между пиками находится слабо возмущенная синглетная матрица. Существенным результатом моделирования [29] является демонстрация сильной модуляции параметра порядка, которая составляет практически 100%. Допуская, что исчезающе малый параметр порядка в областях между примесями будет разрушен тепловыми флуктуациями при конечных температурах, мы приходим к эквивалентности структуры, полученной в [29], и структуры, предложенной выше на основе сосуществования двух сигналов магнитного резонанса.

**5. Прыгающие дефекты в кристаллах  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .** В соединении  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  носителями магнитных моментов являются ионы ванадия, цепочки которых вытянуты вдоль оси  $b$  орторомбической структуры. Как видно из подсчета валентностей, на два иона ванадия приходится один  $d$ -электрон. Подробные структурные исследования показывают, что в высокотемпературной фазе ( $T > 35$  К) реализуется структура, при которой все ионы ванадия имеют одинаковый средний заряд  $+4.5$ , а  $d$ -электроны (и спины) расположены на молекулярных орбиталях  $V-O-V$  [30, 31]. Другими словами, один электрон принадлежит в равной мере двум ионам ванадия из соседних цепочек и локализован на “ступени” лестничной структуры, составленной из цепочек ионов ванадия. Спины этих электронов образуют одномерные спиновые цепочки. При температуре 35 К происходит зарядовое упорядочение: электроны частично локализируются на концах ступеней лестницы, образуя зигзагообразные цепочки [31], как показано на рис.10. Перераспределение электронной плотности приводит к альтернированию обмена и возникновению спиновой щели  $\Delta(0) = 90$  К. В кристаллах  $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  дефицит электронов в слоях  $V-O$  приводит к наличию пустых ступеней лестницы (см. рис.10). Эти пустые ступени являются обрыва-



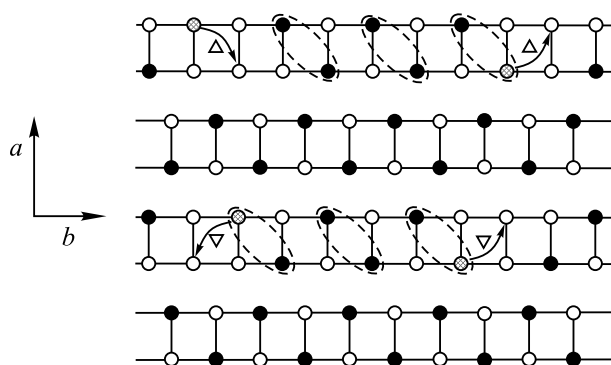


Рис.10. Зигзаговые спиновые цепочки на “лестницах” обменно связанных ионов ванадия в слоях V–O кристаллов  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [32]. Сплошные линии – пути обменного взаимодействия между ионами ванадия, ● – магнитные ионы  $\text{V}^{4+}$ , ○ – немагнитные ионы  $\text{V}^{5+}$ , серые кружки обозначают ионы ванадия с прыгающими электронами,  $\Delta$  -вакансия Na (находится над или под слоем V–O). Стрелками обозначены возможные прыжки электронов, меняющие четность фрагментов. Пунктирные овалы обозначают димеризацию (альтернирование) цепочек

димеризованных цепочек спинов  $S = 1/2$  и приводят к сильному увеличению магнитной восприимчивости в области температур, где стехиометрические кристаллы практически немагнитны вследствие открывания спиновой щели. Однако эта ситуация отличается от описанных выше обычных обрывов спиновых цепочек тем, что электроны вблизи вакансии натрия могут менять свое положение и находиться справа или слева от дефекта.

С этой прыжковой степенью свободы мы связываем необычные кривые намагничивания, полученные при низкой температуре [32]. На рис.11 видно, что связанный с дефектами спин-щелевой фазы магнитный момент не выходит на насыщение в полях вплоть до 8 Тл, в то время как поле парамагнитного насыщения для спинов  $S=1/2$  при температуре данного эксперимента 77 мК составляет 0.5 Тл. Такое поведение намагниченности можно объяснить на основе учета баланса обменной и зеемановской энергии. Рассмотрение обменной энергии фрагмента цепочки спинов  $S = 1/2$  [33] показывает, что значение энергии, приходящейся на один спин для фрагментов, содержащих четное количество спинов, ниже, чем для фрагментов с нечетным количеством спинов. Прыжки электрона на один шаг меняют четность количества спинов во фрагменте цепочки. Поэтому в образце с дефицитом натрия в низкотемпературной фазе прыжки электронов должны приводить к тому, что будут преобладать “четные” фрагменты цепочек, несмотря на то, что вакансии натрия располо-

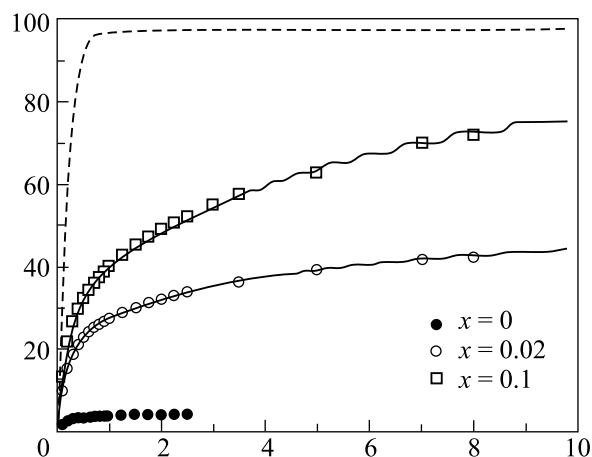


Рис.11. Кривые намагничивания образцов  $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре 77 мК [32]. Пунктир – кривая парамагнитного насыщения для образца с концентрацией свободных спинов  $x/2$  (половина фрагментов – нечетные) для  $x=0.02$ . Сплошные линии – расчет, учитывающий изменение четности фрагментов под действием магнитного поля

жены хаотически. Состояние “четных” фрагментов синглетно, и они не дают вклада в намагниченность. Однако в сильном магнитном поле, за счет выигрыша “нечетных” фрагментов в зеемановской энергии, электроны будут совершать прыжки так, чтобы преобладало количество “нечетных” фрагментов. Таким образом, процесс намагничивания зависит от изменения количества “четных” фрагментов. Кривые намагниченности, вычисленные в модели [32], принимающей во внимание разницу обменной энергии четных и нечетных фрагментов и случайный потенциал, приводящий к наличию затравочной концентрации нечетных обрывков, также показаны на рис.11.

Авторы благодарны Л. Н. Демьянец и А. Я. Шапиро за приготовление образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ , Х.-А. Круг фон Нидда (H.-A. Krug von Nidda) за многочисленные обсуждения, Т. Масуде (T. Masuda) и К. Учинокуре (K. Uchinokura) за предоставление образцов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  и обсуждение результатов, М. Исобе (M. Isobe) и Ю. Уеда (Y. Ueda) за предоставление образцов  $\text{Na}_{(1-x)}\text{V}_2\text{O}_5$ , Г. Даленну (G. Dhalenne) и А. Ревколевчи (A. Revcolevschi) за предоставление образцов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ , К. Полсену (C. Paulsen) за магнитные измерения при сверхнизких температурах. Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 00-02-17317, совместным грантом РФФИ-DFG # 01-02-40007, грантом CRDF # RP1-2097, и грантом INTAS # 99-0155.

1. H. Bethe, Z. Physik **71**, 205 (1931).
2. J. des Cloizeaux and J. J. Pearson, Phys. Rev. **128**, 2131 (1962).
3. F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
4. S. V. Meshkov, Phys. Rev. **B48**, 6167 (1993).
5. Л. Н. Булаевский, ФТТ **11**, 1132. (1969).
6. A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 745 (1997).
7. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
8. E. Pytte, Phys. Rev. **B10**, 4637 (1974).
9. E. Dagotto and T. M. Rice, Science **271**, 618 (1996).
10. H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
11. H. Fukuyama, T. Tanimoto, and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1182 (1996).
12. S. Miyashita and S. Yamamoto, Phys. Rev. **B48**, 913 (1993).
13. E. F. Shender and S. A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **66**, 2384 (1991).
14. L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhaleme, and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995).
15. Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 632 (1999).
16. A. Oosawa, T. Ono, and H. Tanaka Phys. Rev. **B66**, 020405 (2002).
17. M. Honda, T. Shibata, K. Kindo et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 691 (1996).
18. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, O. A. Petrenko et al., J. Phys.: Condens. Matt. **10**, 7879 (1998).
19. М. И. Белинский, В. С. Цукерблат, А. В. Аблов, ФТТ **16**, 989 (1974).
20. В. Н. Глазков, А. И. Смирнов, Г. Даленн, А. Ревколевчи, ЖЭТФ **120**, 164 (2001).
21. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).
22. M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 3181 (1990).
23. T. Kennedy, J. Phys. Condens. Matter. **2**, 5737 (1990).
24. С. А. Альтшулер и Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений переходных групп*, М.: Наука, 1972.
25. A. I. Smirnov, V. N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. **B65**, 174422 (2002).
26. A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada et al., Phys. Rev. **B62**, 8921 (2000).
27. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, K. Uchinokura, and T. Masuda, Phys. Rev. **B65**, 144427 (2002).
28. V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, Adv. Phys. **20**, 325 (1971).
29. C. Yasuda, S. Todo, M. Matsumoto, and H. Takayama, Phys. Rev. **B64**, 092405 (2001).
30. M. V. Mostovoy and D. I. Khomsky, Solid State Commun. **113**, 159 (2000).
31. S. Grenier, A. Toader, J. E. Lorenzo et al., Phys. Rev. **B65**, 180101(R) (2002).
32. A. I. Smirnov, S. S. Sosin, R. Calemczuk et al., Phys. Rev. **B63**, 014412 (2001).
33. J. Bonner and M. Fisher, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).