

24. Mukhin A et al. *Phys. Rev. B* **63** 214411 (2001)
25. *Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела* (Труды ИОФАН, Т. 25, Под ред. Г В Козлова) (М.: Наука, 1990)
26. Kozlov G V, Volkov A A, in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Topics in Appl. Phys., Vol. 74, Ed. G Grüner) (Berlin: Springer, 1998) p. 51
27. Dressel M et al., *cond-mat/0110340* (v1)
28. Sessoli R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115** 1804 (1993)
29. Born M, Wolf E *Principles of Optics* 7th ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999)
30. Park K et al. *Phys. Rev. B* **65** 014426 (2002); Hill S et al. *Phys. Rev. B* **65** 224410 (2002)
31. *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Hole Burning and Related Spectroscopies* (Ed. J-P Galaup); *J. Lumin.* **86** (2000)
32. Garanin D A, Chudnovsky E M *Phys. Rev. B* **56** 11102 (1997)
33. Leuenberger M N, Loss D *Phys. Rev. B* **61** 1286 (2000)
34. Pohjola T, Schoeller H *Phys. Rev. B* **62** 15026 (2000)

PACS numbers: 75.10.Jm, 75.50.Ee

Дефекты спин-щелевых магнетиков: многоспиновые кластеры

А.И. Смирнов, В.Н. Глазков

1. Введение

Одномерные спиновые цепочки с гейзенберговским антиферромагнитным обменом обладают синглетным основным состоянием с сильными квантовыми спиновыми флуктуациями, при этом магнитный порядок отсутствует и среднее значение проекции спина на узле равно нулю. Основное состояние цепочки из спинов "единица" отделено от возбужденных триплетных состояний энергетической щелью (так называемая "халдейновская" щель) [1]. Однородная цепочка спинов "одна вторая" обладает бесщелевым спектром [2], а димеризованная (альтернированная) цепочка обладает спиновой щелью [3]. Магнитная длина корреляции в спин-щелевых системах конечна. Спин-щелевые состояния устойчивы по отношению к слабому мецепочечному обмену или анизотропии, в то время как цепочки с бесщелевым спектром упорядочиваются под действием слабого мецепочечного обмена. Спиновые цепочки реализуются в кристаллах, содержащих магнитные ионы, расположенные таким образом, что обменное взаимодействие вдоль цепочек значительно превосходит обмен в поперечных направлениях. Димеризация спиновых цепочек может быть обусловлена кристаллической структурой, а также может самопроизвольно возникать вследствие спин-пайерлсовского перехода в кристаллах, содержащих цепочки спинов $S = 1/2$. Ниже температуры спин-пайерлсовского перехода димеризация возникает вследствие выигрыша в обменной энергии [4]. При низких температурах магнитная восприимчивость спин-щелевых систем "вымерзает", и эти кристаллы, содержащие магнитные ионы в каждой ячейке, становятся практически немагнитными.

Введение примесей в квантово-разупорядоченную магнитно-одномерную систему приводит к локальному разрушению синглетного спин-щелевого состояния вблизи атомов примеси и восстановлению в окрестности дефекта локального антиферромагнитного порядка. Таким образом, в окрестности дефекта возникает кластер из антиферромагнитно-коррелированных спинов основной матрицы. Внутри кластера существуют нену-

левые средние проекции спинов магнитных ионов, и кроме того, кластер имеет полный магнитный момент. Вдали от атомов примеси, на расстоянии, превышающем несколько длин корреляции, локальные моменты уменьшаются, и антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. Таким образом, при малых концентрациях примеси и достаточно высокой температуре спиновые кластеры оказываются изолированными друг от друга разупорядоченными областями слабозмущенной спин-щелевой матрицы. При достаточно низкой температуре в спин-щелевых системах с примесями устанавливается дальний антиферромагнитный порядок за счет перекрытия крыльев кластеров и слабого мецепочечного обмена [5–8]. О многоспиновой природе магнитных дефектов, образующихся вблизи атомов примеси, свидетельствует, например, аномальное значение g -фактора спиновых кластеров, образующихся в спин-пайерлсовском магнетике CuGeO_3 при замещении небольшого количества магнитных ионов Cu^{2+} ионами Ni^{2+} [9, 10]. Аномалия g -фактора объясняется на основе многоспиновой природы магнитного дефекта. Индуцированный примесями антиферромагнитный порядок интенсивно изучался для спин-пайерлсовского соединения CuGeO_3 (см., например, [11, 12]) и недавно был обнаружен в диамагнитно-разбавленном халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [13]. В данной работе мы приводим результаты экспериментального исследования спиновых кластеров, образующихся при замещении магнитных ионов диамагнитными в халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, а также о фазовом расслоении, возникающем при индуцированном примесями упорядочении в спин-пайерлсовском и халдейновском магнетиках.

2. Спиновые кластеры в диамагнитно-разбавленном халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Интерес к дефектам, образующимся в халдейновском магнетике при диамагнитном разбавлении, которое эквивалентно появлению обрывов спиновых цепочек, связан не только с многоспиновым характером дефектов, но и с гипотезой об эффективном спине кластера, равном $S = 1/2$ [14]. Данная гипотеза наглядно иллюстрируется численным моделированием Мияшиты и др. [15], которое показало, что ненулевые средние значения проекций спинов во фрагменте спиновой цепочки спинов $S = 1$ сосредоточиваются вблизи концов фрагмента, значения проекций спинов вблизи обрыва практически не зависят от состояния второго конца фрагмента достаточно длинной цепочки, и сумма проекций спинов, находящихся вблизи конца фрагмента, составляет $1/2$. Достаточно длинные отрезки спиновых цепочек обладают двумя экспоненциально близкими уровнями энергии, один из которых синглетный, а второй — триплетный. Таким образом, как по кратности вырождения, так и по возможным значениям проекции полного спина, длинный отрезок цепочки спинов $S = 1$ должен быть эквивалентен двум степеням свободы со спином $S = 1/2$. Концепция эффективного спина $1/2$ на концах оборванных халдейновских цепочек интенсивно обсуждается и в настоящее время (см., например, обзор [16]).

Изучение спектров парамагнитного резонанса позволяет определить эффективный спин магнитного объекта, поскольку при наличии кристаллографической анизотропии спектр ЭПР оказывается расщепленным для эффек-

тивного спина $S = 1$ и нерасщепленным для $S = 1/2$ (см., например, [17]).

На рисунке 1 показаны линии магнитного резонанса керамического образца халдейновского магнетика $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, в котором произведено замещение части магнитных ионов Ni^{2+} на немагнитные ионы Mg^{2+} . Из данных, представленных на рисунке, следует, что введение немагнитных ионов приводит к увеличению магнитного отклика образца, в данном случае — интенсивности парамагнитного резонанса. Измерение подобных спектров в диапазоне частот 9–110 ГГц позволяет получить зависимость частоты парамагнитного резонанса от магнитного поля. Эта зависимость для всех образцов оказалась идентичной; она изображена на рисунке 2. Зависимость резонансной частоты от поля с хорошей точностью оказывается линейной и проходит через начало координат. Таким образом, эти данные свидетельствуют об отсутствии начального расщепления, превышающего 0,5 ГГц. Начальное расщепление спектра ЭПР изолированного спина $S = 1$ определяется слагаемым спинового гамильтониана $D(S_i^z)^2$, где D — константа одноионной анизотропии, определяемая спин-орбитальным взаимодействием. Порядок величины начального расщепления можно определить, воспользовавшись величиной $D = -0,23$ мЭв, определенной из измерений спектра магнитных возбуждений в экспериментах по рассеянию нейтронов [13]. Приведенная величина константы одноионной анизотропии соответствует величине начального расщепления парамагнитного резонанса спина $S = 1$ порядка 50 ГГц. При таком начальном расщеплении мы должны были бы наблюдать в керамическом образце чрезвычайно широкую полосу поглощения, несовместимую с наблюдаемыми резонансными линиями, показанными на рис. 1. Таким образом, резонансные линии без начального расщепления, изображенные на рис. 1, свидетельствуют об эффективном спине $S = 1/2$, возникающем на концах оборванных спиновых

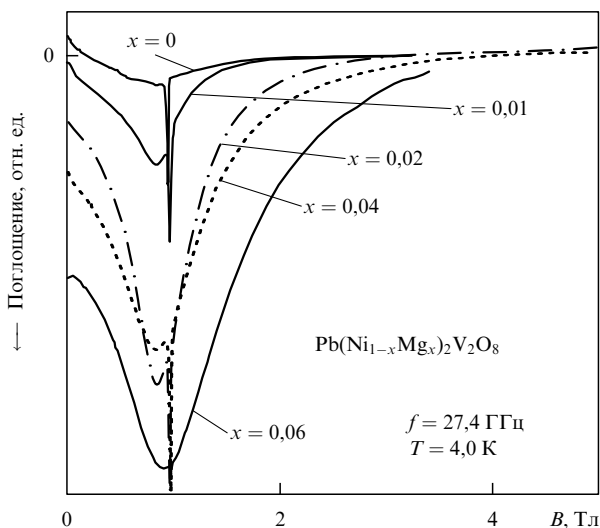


Рис. 1. Спектры ЭПР керамических образцов $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ для $0 \leq x \leq 0,06$ на частоте 27,4 ГГц при температуре $T = 4$ К. Данное значение температуры превышает максимальное значение температуры Нееля 3,5 К для всех исследованных образцов $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ (см. [20]). Узкие резонансные линии представляют собой метки ДФПГ, соответствующие $g = 2,0$. Сигнал поглощения нормирован на единицу веса.

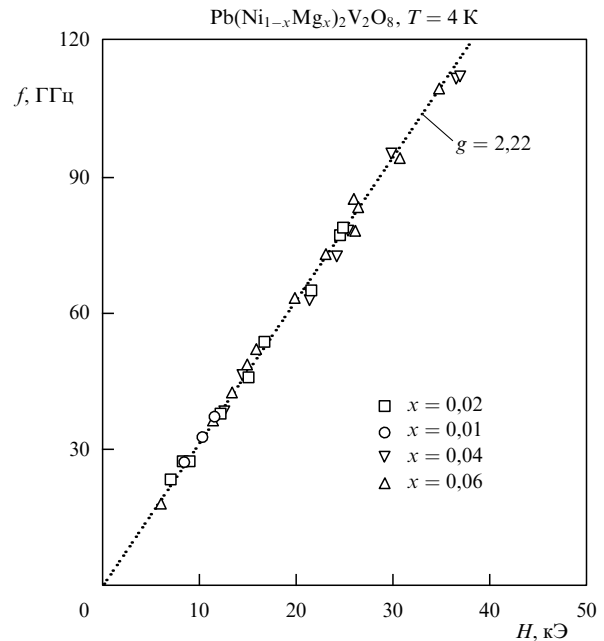


Рис. 2. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля для керамических образцов $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ в парамагнитной фазе.

цепочек в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Данные рис. 1 свидетельствуют также о значительном увеличении ширины линии при увеличении концентрации дефектов: ширина линии при концентрации дефектов 0,02 на один ион никеля на 0,5 Тл больше, чем при концентрации 0,01. Такое значительное увеличение ширины линии не может быть связано с дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием (соответствующие локальные поля имеют порядок величины 0,01 Тл). Принимая во внимание многоспиновый характер магнитных дефектов, это уширение линии можно связать со взаимным касанием кластеров. Величина уширения может быть использована для оценки размера кластера. Принимая размер кластера равным длине спин-спиновой корреляции ξ , получим, что касание кластеров происходит в обрывках цепочек, длина которых порядка 2ξ . Доля таких цепочек равна примерно $2x\xi$, где x — концентрация примесей, а ξ измеряется в межспиновых расстояниях. Таким образом получаем, что касание краев значительной доли кластеров при $x = 0,02$ будет происходить при $\xi \approx 10$.

Следует отметить, что само по себе обменное взаимодействие гейзенберговского типа не приводит к уширению линии, однако наличие одноионной анизотропии (константа D) приводит к так называемому анизотропному обменному взаимодействию, уширяющему линии магнитного резонанса.

3. Фазовое разделение

в точке индуцированного примесями упорядочения

При фазовом переходе в антиферромагнитное состояние сигнал магнитного резонанса обычно трансформируется из сигнала парамагнитного резонанса в сигнал антиферромагнитного резонанса. Частота парамагнитного резонанса определяется свойствами изолированных магнитных ионов, а частота антиферромагнитного резонанса 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 предыдущих исследованиях магнитного резонанса при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении спиновой системы спин-пайерлсовского магнетика изучались образцы с достаточно большой (более 3%) концентрацией примеси. При этом кластеры расположены друг к другу близко, на расстояниях порядка длины корреляции ξ . При таких концентрациях переход в антиферромагнитное состояние оказался аналогичным фазовому переходу обычных трехмерных антиферромагнетиков. В данном сообщении мы проведем сравнение спектров магнитного резонанса, получаемых в окрестности точки фазового перехода при различных концентрациях примеси. Особый интерес представляют малые концентрации, когда расстояние между примесными атомами в цепочках превосходит длину ξ и спиновые кластеры разделены остатками синглетной матрицы.

На рисунке 3 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 $x = 0,017$. Видно, что при понижении температуры линия парамагнитного резонанса расщепляется на две. Одна линия соответствует парамагнитному резонансу: значение резонансного поля не зависит от температуры и совпадает с резонансным полем парамагнитной фазы. Положение второй линии зависит от температуры, зависимость частоты от поля для нее (см. [18]) соответствует спектру антиферромагнитного резонанса двухосного антиферромагнетика. Существует область температур, в которой одновременно наблюдаются две линии — антиферромагнитного и парамагнитного резонанса. Температурные зависимости интенсивности обеих спектральных компонент показаны на рис. 4. Контроль одно-

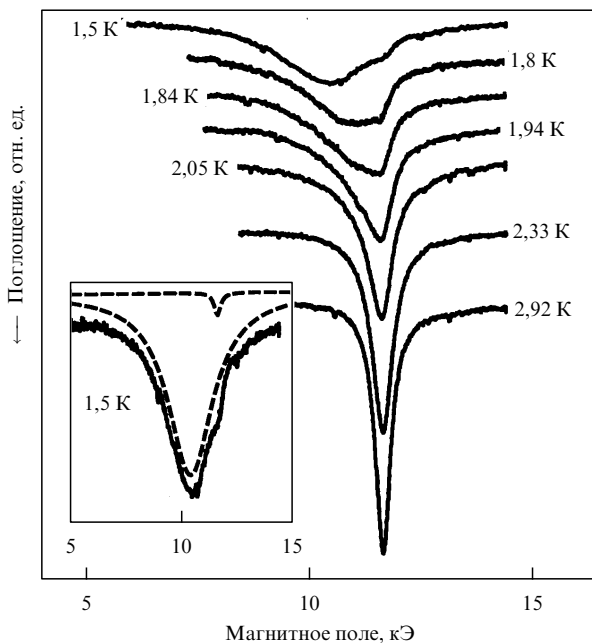


Рис. 3. Эволюция спектра электронного спинового резонанса образца $\text{Cu}_{0,983}\text{Mg}_{0,017}\text{GeO}_3$ при переходе через точку Нееля ($T_N = 2,25$ К). Измерения выполнены на частоте 36 ГГц при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. На вставке показана линия резонанса при $T = 1,5$ К и ее представление в виде двух лоренцевских линий.

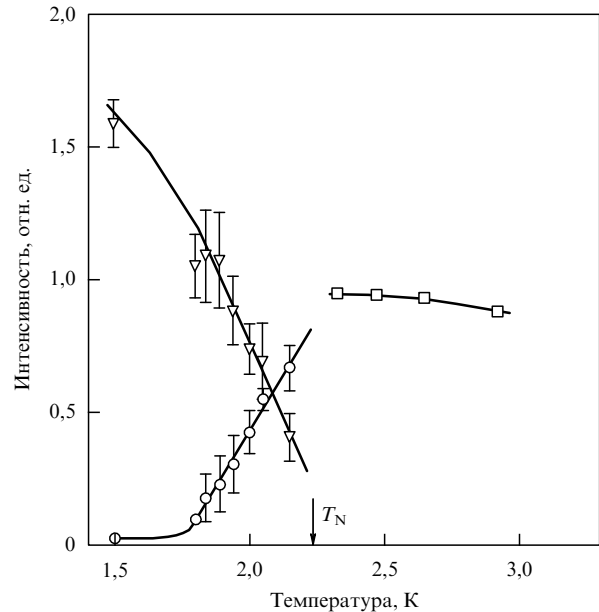


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей парамагнитной (кружки) и антиферромагнитной (треугольники) компонент спектра магнитного резонанса для образца $\text{Cu}_{0,983}\text{Mg}_{0,017}\text{GeO}_3$. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР в парамагнитной фазе показана квадратами.

родности распределения примесей по образцу и малый температурный 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: антиферромагнитной фазе соответствуют колебания параметра порядка, исключающие парамагнитную моду резонанса и, более того, парамагнитная фаза 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 локальный антиферромагнитный порядок существует в области размера L , удовлетворяющего соотношению

$$k_B T = JS^2 \exp\left(-\frac{2L}{\xi}\right). \quad (1)$$

Здесь J — обменный интеграл вдоль цепочек. На расстояниях, больших чем L , антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. Будем считать также, что в поперечных направлениях антиферромагнитные корреляции распространяются на расстояния, пропорциональные обменным интегралам в соответствующих направлениях. Так мы приходим к упрощенной модели (рис. 5), в которой в окрестности каждого примесного центра существует антиферромагнитная область эллиптической формы. Длина эллипса вдоль цепочек определяется уравнением (1), в поперечных направлениях она уменьшена в соответствии с отношениями обменных интегралов. При высокой температуре (рис. 5а) области локального антиферромагнитного порядка не касаются друг друга, параметры порядка в них некоррелированы и дальний антиферромагнитный

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 (рис. 5б), что приводит к возникновению более протяженных областей с когерентным антиферромагнитным порядком, охватывающих несколько примесных атомов. Наконец, как показано на рис. 5в, возникает область антиферромагнитного порядка, "протекающая" через весь образец. Возникновение такой области соответствует порогу протекания в задаче о перколяции взаимодействующих сфер [19]. При этом значении L , а также вблизи него, в образце еще имеются (рис. 5в) одиночные кластеры, обладающие магнитным моментом и изолированные от больших антиферромагнитных областей остатками синглетной матрицы. Свободные спины этих кластеров продолжают давать сигналы парамагнитного резонанса, так же, как и выше точки перехода. Отметим,

что протекание происходит не по примесным атомам, а по окружающим примесные атомы областям локального антиферромагнитного порядка. Таким образом, в окрестности точки Нееля в образце имеются три типа областей: 1) области с локальным антиферромагнитным порядком достаточно большого размера, дающие сигналы антиферромагнитного резонанса; 2) области синглетной матрицы, не имеющие магнитного отклика; 3) одиночные кластеры, отделенные от антиферромагнитных областей остатками синглетной матрицы, дающие парамагнитный отклик.

Аналогичное сосуществование сигналов антиферромагнитного и парамагнитного резонанса было обнаружено нами и при изучении стимулированного примесными антиферромагнитного упорядочения в халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [20].

Полученная картина микроскопического фазового расслоения находится в соответствии с двумерным численным моделированием, выполненным методом Монте-Карло для основного состояния спин-пайерлсовских и халдейновских систем с примесями [8]. В этой работе при учете малых межпечечных 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 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 топологической эквивалентности, полученной точным моделированием структуры и описанной выше качественной перколяционной модели.

Авторы благодарны Л.Н. Демьянец и А.Я. Шапиро за приготовление образцов $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, а также Т. Masuda и К. Uchinokura за предоставление образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ и обсуждение результатов. Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 00-02-17317.

Список литературы

1. Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **50** 1153 (1983)
2. des Cloizeaux J, Pearson J J *Phys. Rev.* **128** 2131 (1962)
3. Булаевский Л Н *ФТТ* **11** 1132 (1969)
4. Pytte E *Phys. Rev. B* **10** 4637 (1974)
5. Shender E F, Kivelson S A *Phys. Rev. Lett.* **66** 2384 (1991)
6. Fukuyama H, Tanimoto T, Saito M *J. Phys. Soc. Jpn* **65** 1182 (1996)
7. Khomskii D, Geertsma W, Mostovoy M *Czech. J. Phys. Suppl.* **46** (S6) 3239 (1996)
8. Yasuda C et al. *Phys. Rev. B* **64** 092405 (2001)
9. Glazkov V N et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 7879 (1998)
10. Смирнов А И *УФН* **170** 692 (2000)
11. Regnault L P et al. *Europhys. Lett.* **32** 579 (1995)
12. Masuda T et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 4566 (1998)
13. Uchiyama Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 632 (1999)
14. Hagiwara M et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 3181 (1990)
15. Miyashita S, Yamamoto S *Phys. Rev. B* **48** 913 (1993)
16. Katsumata K *J. Phys.: Condens. Matter* **12** R589 (2000)
17. Альтшулер С А, Козырев Б М *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп 2-е изд.* (М.: Наука 1972)
18. Glazkov V N et al. *Phys. Rev. B* **65** 144427 (2002); *cond-mat/0105246*
19. Shante V K S, Kirkpatrick S *Adv. Phys.* **20** 325 (1971)
20. Smirnov A I et al., *cond-mat/0112443*

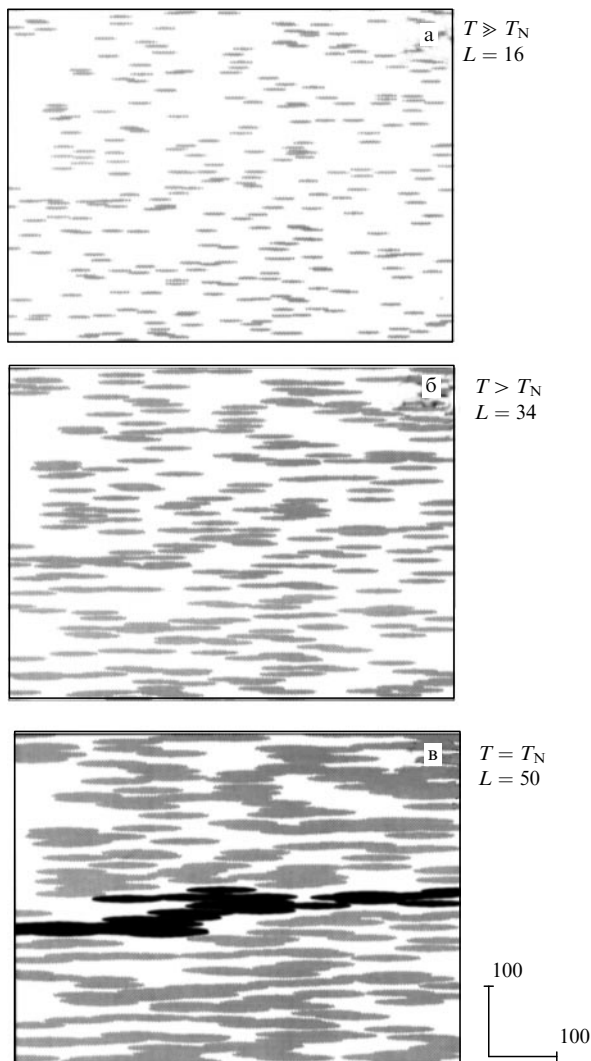


Рис. 5. Упрощенная двумерная геометрическая модель индуцированного примесями фазового перехода. Серым показаны области локального антиферромагнитного порядка, белым — остаточные области синглетной матрицы, черным показана область с локальным антиферромагнитным порядком наибольшего размера.