

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЧИСТОМ И ДИАМАГНИТНО РАЗБАВЛЕННОМ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОМ СОЕДИНЕНИИ CuGeO_3

А.И.Смирнов^{1,2)}, В.Н.Глазков²⁾, А.Н.Васильев*²⁾, Л.И.Леонюк*²⁾,
С.Коад^{†2)}, Д.Мак Пол^{†2)}, Г.Дален^{#2)}, А.Ревколеви^{#2)}

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

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия*

*† Department of Physics, University of Warwick
Coventry CV4 7AL, UK*

*# Laboratoire de Chimie des Solides, Université Paris-Sud
91405 Orsay Cédex, France*

Поступила в редакцию 18 июля 1996 г.

В чистом монокристаллическом CuGeO_3 исследован магнитный резонанс на частотах 22–75 ГГц в диапазоне температур 1.2–25 К. При температуре ниже 4 К обнаружено расщепление линии парамагнитного резонанса на четыре спектральные компоненты. Линия, близкая к ЭПР парамагнитной фазы, связана с примесями или дефектами, остальные три линии имеют одинаковую интенсивность в различных образцах и, по-видимому, характерны для чистых монокристаллов при низкой температуре. В образце с диамагнитным разбавлением спиновой подсистемы с составом $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$, обладающим неелевским магнитным порядком, обнаружен и исследован антиферромагнитный резонанс с двумя ветвями резонансного поглощения и спектром, характерным для антиферромагнетика с легкой, средней и трудной осями анизотропии.

PACS 75.10.Jm, 75.40.Gb, 76.50.+g

Неорганическое соединение CuGeO_3 , обладающее магнитными и кристаллографическими свойствами, характерными для спин-пайерлсовских соединений, интенсивно изучается в последнее время различными методами. Обнаружено резкое падение магнитной восприимчивости χ при температуре ниже $T_{SP} \simeq 14$ К [1] с одновременным смещением атомов кристаллической структуры, сопровождающимся удвоением периода решетки в двух направлениях [2]. При этом изменение магнитных свойств связывается с образованием димеров из магнитных атомов, составляющих одномерные цепочки спинов 1/2 вдоль кристаллографической оси c . Расстояние между атомами в димере меньше, а обменный интеграл больше, чем в исходном состоянии при $T > T_{SP}$. Обменный интеграл внутри цепочки принимает значения $J_c \pm \delta J$ для взаимодействия спина с двумя различными ближайшими соседями по цепочке. Для идеальной одномерной цепочки основное состояние в димеризованной фазе синглетно и восприимчивость должна быть равной нулю. Возбужденные состояния цепочки отделены от основного состояния энергетической щелью Δ . Значения щели

¹⁾ e-mail: smirnov@kapitza.ras.ru

²⁾ A.I.Smirnov, V.N.Glaskov, A.N.Vasil'ev, L.I.Leonyuk, S.M.Coad, D.McK Paul, G.Dhalenne, A.Revcolevschi

определяются разностью δJ . Величины $\Delta(T = 0)$ и T_{SP} в энергетических единицах значительно меньше обменного взаимодействия внутри цепочки J_c .

Данные измерений магнитной восприимчивости [1, 3], исследований магнитной и кристаллографической структур [2], изучения спектров возбуждений и магнитного резонанса [4–7] показывают, что представление о спин-пайерлсовском переходе приводит к правильному качественному описанию магнитных и решеточных свойств CuGeO_3 . Одно из отличий поведения реальных образцов от предсказаний теории состоит в том, что восприимчивость при $T < T_{SP}$ не падает до нулевого значения. При понижении температуры χ уменьшается примерно в 10 раз (есть некоторый разброс данных различных работ), достигая минимума при температуре около 5 К и при дальнейшем понижении температуры возрастает в примерно в 1.5 раза [1, 3, 4]. Эту остаточную восприимчивость можно приписать наличию примесей или оборванных концов цепочек, однако величина этой восприимчивости соответствует концентрации парамагнитных примесей около 2%, что превышает допускаемую хорошим качеством образцов концентрацию примесей и дефектов.

Магнитная подсистема CuGeO_3 не является идеально одномерной, междоцепочечные обмены достаточно велики. По данным работы [2] $J_b/J_c = 0.1$, $J_a/J_c = 0.01$, здесь J_b и J_a - обменные интегралы в направлениях осей b, a . Величина J_b оказывается порядка $\Delta(0)$. Тем не менее, спин-пайерлсовское состояние в чистом соединении оказывается более выгодным, чем трехмерно упорядоченный антиферромагнетик.

Однако, при введении в кристалл примесей температура спин-пайерлсовского перехода понижается, а при еще более низкой температуре реализуется трехмерное антиферромагнитное упорядочение. Например, при введении 0.07% Si [3] или 4% Zn [8] это соединение становится антиферромагнетиком с температурой Нееля около 4К, а T_{SP} понижается до 11 К.

В настоящей работе изучен спектр магнитного резонанса чистого монокристаллического CuGeO_3 в области остаточной магнитной восприимчивости, а также обнаружен и исследован антиферромагнитный резонанс (АФМР) в образце, содержащем 2% Zn.

Образцы чистого CuGeO_3 , выращивались из реактивов высокой чистоты в трех лабораториях: образец 1 выращен в МГУ из расплава методом спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении. Образцы 2 и 3 выращены методом плавающей зоны в Университете Пари-Зюд и в Университете Варвика. Монокристаллический образец 4, в котором 2% атомов Cu заменены на Zn, был выращен в Университете Варвика. Этот образец изучался с помощью рассеяния нейтронов [9], при этом ниже температуры 4К в нем было обнаружено трехмерное антиферромагнитное упорядочение.

Линии магнитного резонанса записывались как зависимости сигнала СВЧ мощности, прошедшей через резонатор с образцом, от магнитного поля. Измерения выполнены в диапазоне частот 22–75 ГГц, при температурах 1.2–25 К, в магнитных полях до 60 кЭ.

На рис.1 изображены линии магнитного резонанса для образца 2, записанные при различных температурах и $\mathbf{H} \parallel c$. Интегральная интенсивность I линий ЭПР для образцов 1–3 резко падает при температуре ниже 14К. Минимум интенсивности достигается при температуре 5 К и составляет 0.06, 0.1 и 0.15 от интенсивности при 15 К соответственно для образцов с номерами от 1 до 3. При понижении температуры от 5 до 1.2К на фоне широкой линии

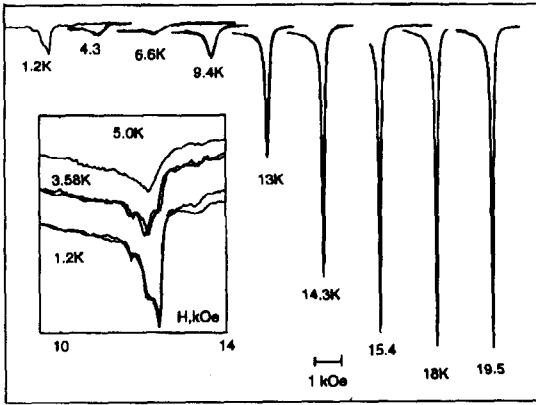


Рис.1

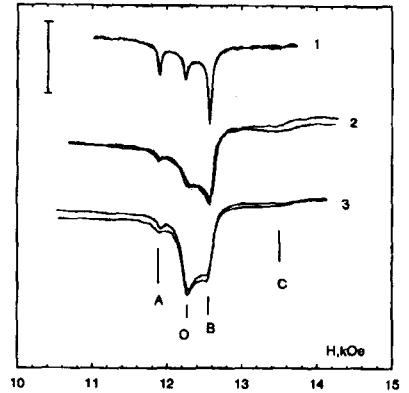


Рис.2

Рис.1. Линии магнитного резонанса образца 2 при различных температурах на частоте 35 ГГц

Рис.2. Линия магнитного резонанса чистых образцов при температуре 1.2 К на частоте 35 ГГц. Все линии нормированы на амплитуду сигнала при 15 К, вертикальный отрезок изображает 0.1 амплитуды линии ЭПР при 15 К. Цифры означают номера образцов

появляется четыре узких спектральных компоненты, как показано на вставке рис.1 и рис.2.

Из данных, приведенных на рис.1 и измерений магнитной восприимчивости в малых полях следует, что зависимость $I(T)$ аналогична зависимости $\chi(T)$: интенсивность быстро падает при уменьшении температуры от 14 до 5 К и затем несколько возрастает при понижении температуры до 1.2 К.

Линии магнитного резонанса, полученные при температуре 1.2 К для образцов 1–3 показаны на рис.2. Спектральные компоненты сигнала ЭПР отмечены вертикальными линиями A, B, C, O. Положение всех четырех пиков одинаково для всех образцов. Образцы отличаются друг от друга интенсивностью компоненты, ближайшей к линии ЭПР в парамагнитной фазе. На рисунке она отмечена O. Интенсивность этой "нулевой" линии больше в образцах с большой величиной остаточной магнитной восприимчивости (или остаточной интенсивностью ЭПР). Интенсивность дополнительных линий A, B, C примерно одинакова для всех образцов чистого CuGeO_3 .

Частоты всех компонент спектра пропорциональны магнитному полю в диапазоне частот 22–75 ГГц. При отклонении магнитного поля от направления оси c в плоскости bc ширина спектральных компонент увеличивается и при повороте поля на угол более 30° , линия приобретает форму с одним максимумом.

Для образца с примесью Zn линия парамагнитного резонанса выше 15 К имеет примерно такую же интенсивность и ширину, как и для чистого образца. Падение интенсивности парамагнитного резонанса наблюдается ниже температуры 11 К, что коррелирует с данными по T_{SP} , полученными из рассеяния нейтронов [9]. Минимум интенсивности наблюдается при 3.5 К, при этом $I_{min}/I(15\text{ K}) = 0.7$. При понижении температуры ниже 3.5 К происходит существенная трансформация формы линии магнитного резонанса.

При $H \parallel c$ на частотах в интервале 34-52 ГГц наблюдается три линии резонансного поглощения, как показано на рис.3а. Расстояние между линиями здесь значительно больше, чем для линий *A, B, C* чистого образца. Линия, соответствующая меньшему значению поля, на частотах ниже 30 ГГц сильно уширяется, а на частотах выше 55 ГГц не видна.

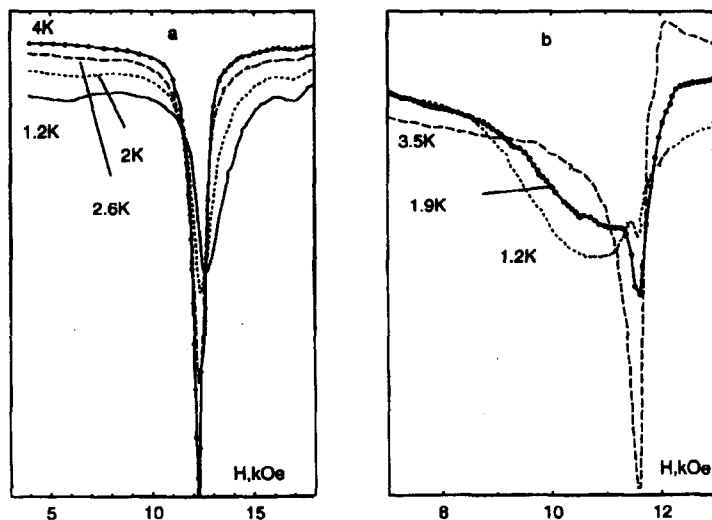


Рис.3. Линия магнитного резонанса образца допированного 2% Zn: а) при $H \parallel c$, $f=34.7$ ГГц б) при $H \parallel b$, $f=34.0$ ГГц

На рис.3б показано изменение линии магнитного резонанса с температурой при $H \parallel b$. Для этой ориентации магнитного поля при $T=1.2$ К наблюдается только одна линия резонанса слева от положения линии ЭПР. Здесь важно отметить, что с понижением температуры интенсивность линии парамагнитного резонанса перераспределяется между узкой парамагнитной линией и более широкой и сдвинутой влево линией АФМР. При температуре 1.2К от узкой парамагнитной линии остается лишь небольшой след. Сосуществование парамагнитного сигнала ЭПР, характерного для спин-пайерлсовской фазы и сигнала АФМР с нелинейной зависимостью $f(H)$ указывает на сосуществование в одном и том же объеме двух типов упорядочения, спин-пайерлсовского и антиферромагнитного. Сосуществование этих двух сигналов не может быть объяснено разделением образца на области с антиферромагнитным и спин-пайерлсовским порядком, поскольку, как следует из результатов предыдущего раздела, в чистом образце со спин-пайерлсовским упорядочением сигнал парамагнитного резонанса не исчезает вплоть до самых низких температур.

На рис 4. представлены экспериментальные значения частот наблюдаемых линий резонансного поглощения и соответствующих им магнитных полей при $T=1.2$ К. Здесь же сплошными и штриховыми линиями показаны теоретические зависимости $f(H)$ для двух ветвей спектра АФМР в антиферромагнетике с анизотропией, описываемой легкой, средней и трудной осями [10, 11]. Имеется качественное соответствие наблюдаемых в $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ частот резонанса и спектра АФМР в кристалле указанного типа: наличие двух щелей, ограниченная область частот поглощения в полях до поля опрокидывания ~ 7 кЭ, разный характер зависимости $f(H)$ для $H \parallel c$ и $H \parallel a, b$. Однако есть

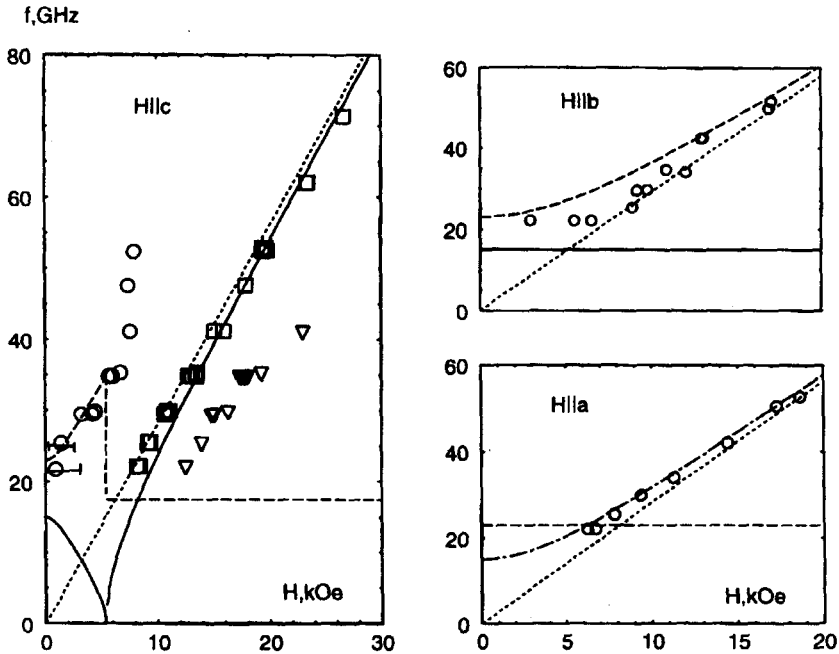


Рис.4. Спектр АФМР в $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$. Штриховые и сплошные линии соответствуют теоретическим зависимостям [10,11] АФМР при $T = 0$ в антиферромагнетике с двумя константами анизотропии и значениями щелей $f_1 = 23$ ГГц, $f_2 = 15$ ГГц. Точечные линии – спектр ЭПР

и существенные различия: в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ превышающем поле опрокидывания, частота АФМР не постоянна, а зависит от магнитного поля.

Данные описанных экспериментов для чистых образцов показывают, что остаточной концентрации парамагнитных примесей или дефектов соответствует интенсивность "нулевой" спектральной компоненты линии ЭПР. Интенсивность этой линии меняется от образца к образцу и коррелирует с величиной остаточной интенсивности $I_{\min}/I(15\text{K})$. Остальные три компонента спектра парамагнитного резонанса наблюдаются с одинаковой интенсивностью для образцов с различным $I_{\min}/I(15\text{K})$. Температурная зависимость интенсивности узких компонент не характерна для парамагнитных примесей: при повышении температуры их интенсивность убывает быстрее зависимости вида $1/T$. При добавлении примесей Zn эти линии исчезают, что также свидетельствует о непримесном их происхождении.

Эти результаты позволяют сделать предположение о том, что линии A, B, C характерны для чистых монокристаллических образцов. По-видимому, даже чистые монокристаллы CuGeO_3 содержат регулярные искажения структуры. Эти искажения, действуя как дефекты идеальной периодической структуры, могут приводить к появлению при низких температурах антиферромагнитного упорядочения, сосуществующего со спин-пайерлсовской димеризацией [12, 13],

а при более высокой температуре – к остаточной магнитной восприимчивости и сигналу магнитного резонанса.

Расщепление линии магнитного резонанса в чистом образце при низких температурах наблюдалось также в работе [7] на частоте 9 ГГц, однако там относительное расщепление поля магнитного резонанса составляло примерно вдвое большую величину. В работе [6] на частотах вблизи 300 ГГц в сильных магнитных полях наблюдалось расщепление линии ЭПР, связанное с переходами из основного состояния и между возбужденными состояниями.

Наблюдение АФМР в образце, содержащем 2% Zn позволяет указать вероятную магнитную структуру антиферромагнитной фазы и предсказать наличие спин-переориентационного перехода типа спин-флопа в магнитном поле $H \parallel c$. Сосуществование сигналов магнитного резонанса от спин-пайерлсовской фазы и антиферромагнитной фазы с переходом интенсивности из одного сигнала в другой подтверждает данные о сосуществовании димеризации и дальнего антиферромагнитного порядка при наличии дефектов, в соответствии с теоретической моделью [13]

Приведенный на рис.4 вид спектра соответствует неелевскому упорядочению спинов вдоль оси c . Наблюдаемый спектр АФМР указывает также, что при наложении магнитного поля вдоль оси c происходит опрокидывание подрешеток вдоль оси a , ось b оказывается трудной.

Авторы благодарны О.А.Петренко за активное содействие в работе и обсуждение.

Работа поддержана грантами организации INTAS (N 94-968) и Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 95-02-04555-а, 96-02-19474) и программой "Физика. Университеты России".

-
1. M.Hase, I.Terasaki, and K.Uchinokura Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
 2. L.-P.Regnault, M.Ain, B.Hennion et al., Phys. Rev. B **53**, 5579 (1996).
 3. J.-P.Renard, K.Le Dang, P.Veillet et al., Europhys. Lett. **30**, 475 (1995).
 4. S.Oseroff, S-W.Cheong, A.Fondado et al., J. Appl. Phys. **75**, 6819 (1994).
 5. W.Palme, G.Ambert, J.P.Boucher et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4817 (1996).
 6. T.M.Brill, J.P.Boucher, J.Voiron et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 1545 (1994).
 7. M.Honda, T.Shibata, K.Kindo et al., J. Phys. Soc. Jap. **65**, 691 (1996).
 8. J.-G.Lussier, S.M.Coad, D.F.McMorrow et al., J. Phys: Condens. Matter **7**, L325 (1995).
 9. S.M.Coad and D.McK Paul, Submitted to J.Phys: Condens. Matter June 1996.
 10. С.В.Петров, М.А.Попов, Л.А.Прозорова, ЖЭТФ **62**, 1884 (1972).
 11. T.Nagamiya, K.Yosida, and R.Kubo, Advances in Physics **4**, 1 (1996).
 12. L.-P.Regnault, J.-P.Renard, G.Dhallenge, and A.Revcholevschi, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995).
 13. H.Fukuyama, T.Tanimoto, and M.Saito, J. Phys. Soc. Jap. **65** 1182 (1996).