

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО СОЕДИНЕНИЯ CuGeO_3

А.И.Смирнов¹⁾, А.Н.Васильев*, Л.И.Леонюк*

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

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

Поступила в редакцию 9 октября 1996 г.

В чистом монокристалле CuGeO_3 исследовано влияние электрического поля на магнитную восприимчивость в микроволновом диапазоне частот. В спин-пайерлсовском состоянии при температуре ниже 5 К наблюдается квадратичное влияние электрического поля на магнитную восприимчивость, растущее с понижением температуры. Обнаруженный эффект предположительно связывается с остаточным магнетизмом, обусловленным искажениями регулярной димеризованной структуры на границах доменов с различными значениями фазы димеризации, и влиянием электрического поля на междолинное обменное взаимодействие.

PACS: 75.30.-m, 76.30.-v

1. Введение. Неорганическое соединение CuGeO_3 , содержащее квазиодномерные магнитные цепочки атомов меди со спином $1/2$, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием, интенсивно изучается в последнее время в связи с наблюдением в нем перехода в спин-пайерлсовское состояние. В этом состоянии период решетки удваивается, атомы меди в цепочках попарно димеризуются, и основное состояние оказывается синглетным. Возбужденные состояния отделены от него энергетической щелью, величина которой определяется вариацией обменного взаимодействия внутри димеризованной цепочки.

Экспериментально наблюдается резкое уменьшение восприимчивости ниже температуры перехода $T_{SP}=14.5\text{ К}$ [1], сопровождающееся димеризацией решетки и удвоением периода в двух направлениях [2], измерено значение энергетической щели при низких температурах $\Delta_{SP}=2.1\text{ мэВ}$ [2].

Теоретически магнитная восприимчивость при температуре, много меньшей T_{SP} , должна быть близкой к нулю. В экспериментальных исследованиях восприимчивость при понижении температуры ниже T_{SP} уменьшается примерно в 10 раз, достигает минимума при температуре 5 К и затем, при дальнейшем понижении температуры, возрастает в 1.5 раза [3–5]. Эту остаточную восприимчивость можно было бы приписать наличию примесей, однако величина этой восприимчивости соответствует концентрации парамагнитных примесей порядка 2%, что значительно превышает допустимый хорошим качеством образцов уровень концентрации примесей и дефектов.

Магнитная подсистема CuGeO_3 не является идеально одномерной, междолинные обмены достаточно велики. По данным работы [2], обменный интеграл внутри цепочки $2J_c=10.6\text{ мэВ}$, $J_b/J_c=0.1$, $J_a/J_c=0.01$; здесь J_c , J_b и J_a -

¹⁾e-mail: smirnov@kapitza.ras.ru

обменные интегралы в направлениях осей c , b , a . Величина J_b оказывается порядка Δ_{SP} . 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 [6] это соединение становится антиферромагнетиком с температурой Нееля около 4 К, а T_{SP} понижается до 11 К. При этом вплоть до самых низких температур спин-пайерлсовская димеризация и дальний порядок неелевского типа сосуществуют, а квазичастицы типа магнонов в антиферромагнетике и соответствующая магнитная восприимчивость наблюдаются и при температурах выше температуры Нееля [7]. Теоретически сосуществование димеризации и дальнего антиферромагнитного порядка объясняется тем, что вблизи дефектов решетка напряжена или обменное взаимодействие нарушено и димеризирующее сближение атомов затруднено [8]. Тогда вследствие обмена между цепочками, вблизи дефектов устанавливается антиферромагнитный порядок. Антиферромагнитные корреляции затухают по мере удаления от дефектов, однако при концентрации дефектов порядка десятых долей процента этого оказывается достаточно для установления дальнего антиферромагнитного порядка.

В работе [5] изучался сигнал парамагнитного резонанса в области температур, соответствующей остаточной восприимчивости, в чистых образцах различного качества. При этом было обнаружено, что сигнал магнитного резонанса в этой области температур содержит четыре компонента, интенсивность одной из них меняется от образца к образцу, а остальные три компонента характерны для всех монокристаллов, выращенных в трех различных лабораториях. На основании этих экспериментов был сделан вывод о том, что чистые монокристаллы CuGeO_3 обладают присущими им, не связанными с дефектами роста или примесями, искажениями структуры, например в виде модуляции простой тетрагональной структуры. Эти искажения приводят к остаточной магнитной восприимчивости, как и дефекты примесного типа в области температур выше перехода в состояние с дальним антиферромагнитным порядком. Температура Нееля, по-видимому, находится при этом ниже температур, при которых производились измерения, то есть ниже 1.2 К.

В настоящем исследовании мы ставили целью изучить влияние электрического поля на магнитную восприимчивость и магнитный резонанс, чтобы проследить за возможностью влиять на спин-пайерлсовский переход и спин-пайерлсовское состояние через решеточные степени свободы в области температур вблизи спин-пайерлсовского перехода и в области остаточной восприимчивости.

2. Методика и образцы. Образцы чистого CuGeO_3 , выращивались из реактивов высокой чистоты из расплава методом спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении. В данной работе использовались образцы, спектры магнитного резонанса в которых были изучены в работе [5]. Все эти образцы обладают температурой спин-пайерлсовского перехода $T_{SP} = 14.5 \pm 0.2$ К, определяемой по температуре излома на температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Для изучения слабого влияния электрического поля на СВЧ магнитную восприимчивость в резонаторе спектрометра магнитного резонанса располагалась медная полоска, на которую подавалось электрическое напряжение частотой $f_{ac}=2.1$ кГц относительно стенок резонатора. Размеры и расположение полоски выбиралось так, чтобы конфигурация моды электромагнитных колебаний TE_{014} не подвергалась бы существенному искажению. Образец размещался между полоской и стенкой резонатора в пучности СВЧ магнитного поля. Изменение мнимой или вещественной частей магнитной восприимчивости под действием электрического поля проявляется в изменении соответственно добротности или собственной частоты резонатора. Эти изменения приводят к появлению переменной составляющей частоты f_{ac} или ее гармоник в СВЧ сигнале U , проходящем через резонатор. Если зависимость восприимчивости от электрического поля линейна, то отлична от нуля амплитуда составляющей с частотой f_{ac} , если влияние электрического поля квадратично, то в проходящем сигнале имеется составляющая с частотой $2f_{ac}$. Переменная составляющая сигнала δU СВЧ сигнала определялась с помощью фазочувствительного усилителя. Собственная частота резонатора f_0 равна 35.4 ГГц, его добротность $Q=1200$.

Измерения при различных значениях частоты СВЧ генератора f вблизи f_0 позволяют выделить изменения под действием электрического поля величины $\delta\chi'$ и $\delta\chi''$ соответственно вещественной и мнимой частей магнитной восприимчивости [9]. При точной настройке на резонансную частоту изменение прошедшего сигнала δU будет связано с изменением $\delta\chi''$. При настройке на крылья резонансной кривой величина δU обусловлена обеими величинами $\delta\chi'$ и $\delta\chi''$. Указанные величины можно определить, пользуясь соотношениями, полученными для колебаний TE - типа в прямоугольном резонаторе:

$$\delta\chi' = \frac{\delta U(\Delta_{-1/2}) - \delta U(\Delta_{+1/2})}{U} \frac{1}{16\pi Qv/V}, \quad (1)$$

$$\delta\chi'' = - \frac{\delta U(0)}{U} \frac{1}{8\pi Qv/V}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta_{\pm 1/2} = \pm f_0/2Q$ – положительное и отрицательное значения расстройки $f - f_0$, соответствующие "полувысоте" резонансной кривой резонатора, v и V – соответственно объемы образца и резонатора.

3. Результаты. Эксперименты показали, что электрическое поле оказывает влияние на высокочастотную магнитную восприимчивость. Это влияние квадратично по напряженности поля E и наблюдается при температуре ниже 5К. Действие электрического поля увеличивает восприимчивость.

На рис.1 показана зависимость квадратичного (на частоте $2f_{ac}$) магнитоэлектрического отклика образца δU от расстройки частоты при температуре $T = 1.2$ К в нулевом магнитном поле. В соответствии с формулами (1), (2) можно отметить, что магнитоэлектрический сигнал δU обусловлен в основном изменением вещественной части восприимчивости. Изменение мнимой части восприимчивости также присутствует, ему соответствует величина $\delta U(\Delta = 0)$. Электрическое поле напряженностью 3 кВ/см при этом направлено вдоль оси b . СВЧ магнитное поле, по отношению к которому определяется восприимчивость, направлено вдоль оси a .

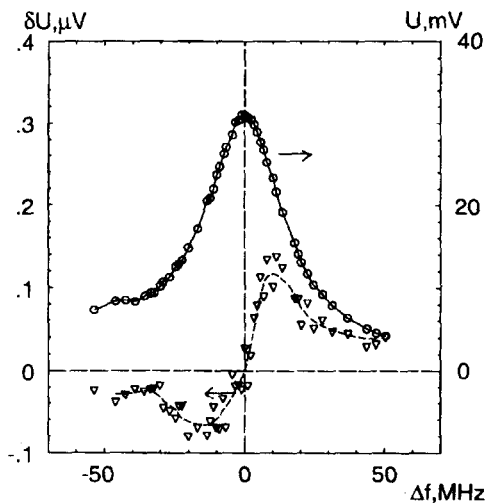


Рис.1. Зависимость магнитоэлектрического отклика на частоте $2f_{ac}$ от расстройки СВЧ генератора относительно собственной частоты резонатора. Треугольниками обозначены значения δU , им соответствует левая шкала. Кружки - сигнал СВЧ мощности, прошедшей через резонатор, правая шкала. $T = 1.2\text{ K}$, $H = 0$, $E_b = 3\text{ кВ/см}$

На рис.2 показана зависимость амплитуды переменной составляющей СВЧ сигнала δU на частоте $2f_{ac}$ от температуры в нулевом магнитном поле, при настройке на максимум δU . При такой настройке эта зависимость практически соответствует зависимости $\delta\chi(H)$. Эти данные показывают, что максимальное влияние электрического поля имеется при самой низкой из доступных в данном эксперименте температур 1.2 К, а при повышении температуры это влияние исчезает примерно при 5 К.

Отметим, что температурная зависимость наблюдаемой величины изменения восприимчивости в электрическом поле аналогична температурной зависимости интенсивности линий магнитного резонанса, характерных для чистых кристаллов CuGeO_3 в области остаточной восприимчивости.

На рис.3 показана зависимость изменения δU в том же электрическом поле от внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси c .

Линейного влияния электрического поля на магнитную восприимчивость (сигнала детектора на частоте f_{ac}), превышающего уровень шума, мы не обнаружили.

4. Обсуждение. Вопреки нашим ожиданиям, влияние электрического поля на магнитную восприимчивость оказалось заметным не вблизи температуры спин-пайерлсовского перехода, где происходит наиболее быстрое изменение кристаллической структуры и изменение магнитной восприимчивости, а в области низких температур, где в соответствии с теорией магнитная восприимчивость спин-пайерлсовского магнетика должна обращаться в нуль.

Как было показано в работе [5], в области низких температур чистые монокристаллические образцы обладают некоторой остаточной магнитной восприимчивостью, не связанной с магнитными дефектами, а связанной предположительно с искажениями или модуляцией структуры, присущими данным кристаллам. Такими дефектами в чистых кристаллах могут быть границы кристаллографических доменов, на которые образец с неизбежностью разбивается при переходе в спин-пайерлсовское состояние. На такой доменной границе происходит сбой фазы димеризации. Например, по одну сторону от

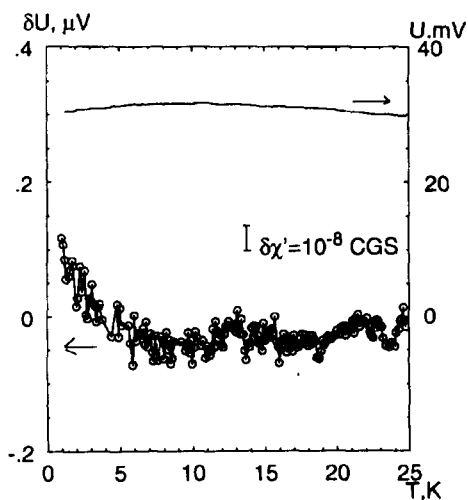


Рис.2. Зависимость магнитоэлектрического отклика на частоте $2f_{ac}$ (кружки) и прошедшей СВЧ мощности (сплошная линия) от температуры в нулевом магнитном поле. Вертикальный отрезок соответствует величине δU , обусловленной изменением действительной части восприимчивости 10^{-8} CGS

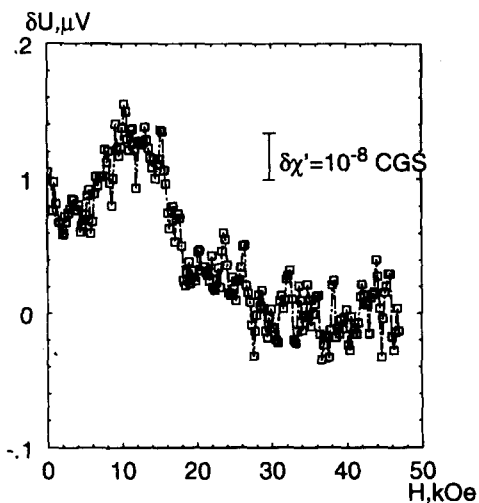


Рис.3. Зависимость магнитоэлектрического отклика на частоте $2f_{ac}$ от магнитного поля при температуре 1.2K. Вертикальный отрезок соответствует величине δU , обусловленной изменением действительной части восприимчивости 10^{-8} CGS

границы атомы, пронумерованные в цепочке по порядку, объединены в димеры по схеме: (1,2) (3,4) (5,6), а по другую сторону - (8,9) (10,11) (12,13) и т.д. Таким образом вблизи плоскости, проходящей через атом 7 перпендикулярно цепочкам, регулярная структура нарушается. Такая конфигурация аналогична застывшему солитону димеризации, который представляет собой элементарное возбуждение спин-пайерлсовского магнетика [10]. Очевидно, такое нарушение дальнего спин-пайерлсовского порядка является магнитным дефектом и, согласно теоретической модели [8] или солитонной модели [10], может быть причиной возникновения дальнего антиферромагнитного порядка при достаточно низкой температуре. Элементарные возбуждения, соответствующие флуктуациям антиферромагнитного параметра порядка, существуют и при температуре выше температуры Нееля [7]. Энергетическая щель этих возбуждений, характерных для антиферромагнетика, мала по сравнению с Δ_{SP} и это приводит к наличию добавочной восприимчивости.

Таким образом, внутренне присущие монокристаллам кристаллографические домены, на которые разбивается образец при спин-пайерлсовском переходе, могут приводить к остаточной магнитной восприимчивости.

В рамках этих представлений, наблюдаемое квадратичное влияние электрического поля на магнитную восприимчивость в области низких температур можно объяснить влиянием электрического поля на координатную часть волновой функции электронов в ионах меди и кислорода, что приводит к слабой модуляции обменного взаимодействия и связанных с ним антиферромагнитных корреляций. Межцепочечное обменное взаимодействие, происходящее через два

иона кислорода по пути $\text{Cu} - \text{O} - \text{O} - \text{Cu}$ [11], по-видимому, более подвержено влиянию электрического поля, чем внутривещное по пути $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$. Это объясняет заметную величину эффекта в области низких температур, где существенное влияние на магнитную структуру оказывает именно междолинное взаимодействие, ответственное за установление трехмерного неелеевского порядка при наличии дефектов.

Зависимость эффекта от магнитного поля может быть обусловлена динамическим характером восприимчивости вблизи частоты парамагнитного резонанса и эффектом насыщения остаточной намагниченности в полях выше парамагнитного насыщения.

В связи с высказанными предположениями, актуальными являются исследования чистых монокристаллов и их магнитных свойств, в частности, поиска перехода в антиферромагнитное состояние при температурах ниже 1 К. В настоящее время такие данные пока отсутствуют.

Авторы благодарны И.А.Зализняку за содержательные дискуссии.

Работа поддержана грантами организации INTAS (94-968), Российского фонда фундаментальных исследований (95-02-04555-а и 96-02-19474-а) и программой "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. А.И.Смирнов, В.Н.Глазков, А.Н.Васильев и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 277 (1996).
 6. J.G.Lussier, S.M.Coad, D.F.McMorrow et al., *J. Phys: Condens. Matter* **7**, L325 (1995).
 7. L.-P.Regnault, J.-P.Renard, G.Dhallenge, and A.Revcholevschi, *Europhys. Lett.* **32**, 579 (1995).
 8. H.Fukuyama, T.Tanimoto, and M.Saito, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1182 (1996).
 9. А.И.Смирнов, И.Н.Хлюстикова, ЖЭТФ **108**, 706 (1995).
 10. D.Khomsky, W.Geertsma, and M.Mostovoy, *Elementary excitations, exchange interaction and spin-Peierls transition in CuGeO₃*, Invited talk at the XXI Intern. Conf. on Low Temperature Physics, Prague 8-14 August 1996. To be published in *Czech. J. Physics*.
 11. M.Braden, G.Wilkendorf, J.Lorenzana et al., *Phys. Rev. B* **54**, 1105 (1996).