

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

На правах рукописи

УДК 538.22

Сосин Сергей Сергеевич

МАГНИТНЫЕ ДЕФЕКТЫ
В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Специальность 01.04.09 — физика низких температур
и криогенная техника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Л. А. Прозорова

Москва, 2000

Содержание

Введение	3
1 Представления автора о физике одномерных магнетиков	6
1.1 Основное состояние и спектр возбуждений одномерной спиновой цепочки	6
1.2 Магнитные дефекты в квазиодномерных спиновых структурах	9
2 Экспериментальная методика и образцы	13
2.1 Установка для исследования электронного спинового резонанса (ЭСР)	13
2.2 Методика выращивания образцов	17
2.3 Кристаллические и магнитные свойства соединений типа CsNiCl_3 ..	18
3 Немагнитные дефекты в квазиодномерном антиферромагнетике CsNiCl_3	24
3.1 Антиферромагнитный резонанс в $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$	24
3.2 Статические магнитные свойства $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$	29
3.3 Обсуждение результатов эксперимента. Магнитные дефекты в упорядоченном квазиодномерном антиферромагнетике	33
4 Диамагнитное разбавление треугольного антиферромагнетика RbNiCl_3	40
4.1 Резонансные свойства $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$	40
4.2 Измерения статической намагниченности на вибромагнетометре ...	45

5	Феноменологическое описание статических и резонансных свойств разбавленного RbNiCl_3	50
6	Тепловые и магнитные свойства дефектов в спин-щелевом магнетике NaV_2O_5	56
6.1	Кристаллические и магнитные свойства NaV_2O_5	56
6.2	Экспериментальная установка для исследования теплоемкости при низких температурах	61
6.3	Исследование ЭСР	67
6.4	Измерение теплоемкости	70
6.5	Магнитостатические измерения	73
6.6	Обсуждение результатов эксперимента. Модель подвижных дефектов	73
	Заключение	83

В наше время главный недостаток, отзывающийся во всех почти ученых произведениях, есть отсутствие труда. Редко случается критике указывать на плоды долгих изучений и терпеливых разысканий. Что же из того происходит? Наши так называемые *ученые* принуждены заменять существенные достоинства изворотами более или менее удачными: порицанием предшественников, новизною *взглядов*, приноровлением модных понятий к старым давно известным предметам и пр. Таковые средства (которые, в некотором смысле, можно назвать шарлатанством) не подвигают науки ни на шаг, поселяют жалкий *дух сомнения и отрицания* в умах незрелых и слабых и печалят людей истинно ученых и здравомыслящих [1].

Введение

Одной из наиболее важных задач современной физики магнитных явлений является отыскание основного состояния антиферромагнетика. Известно, что нееелевское упорядочение не является собственным состоянием для системы с гейзенберговским гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

что приводит ко многим интересным последствиям, особенно для магнетиков с низкой размерностью обменной структуры, т.е. таких, в которых обменное взаимодействие между спинами вдоль одного или двух направлений много больше взаимодействия в остальных направлениях. При попытке приписать антиферромагнетику классическое основное состояние приходится учитывать поправки, обусловленные наличием нулевых колебаний в гармоническом приближении. Энергия спиновой волны $\varepsilon(\mathbf{k})$ пропорциональна квадрату градиента параметра порядка: $\varepsilon(\mathbf{k}) \sim (\nabla l)^2 \sim (k\theta)^2$ (θ - малый угол отклонения параметра порядка). Проквантовав эту энергию $\varepsilon(\mathbf{k}) = n_k \varepsilon_k$, получим соотношение $\theta_k^2 \sim (n_k \varepsilon_k)/k^2$. Для получения полного отклонения параметра порядка от классической величины l следует просуммировать его по всем \mathbf{k} :

$$\delta l \sim \sum_k \theta_k^2 \sim \sum_k \frac{n_k \varepsilon_k}{k^2} = \frac{V}{(2\pi)^N} \int \frac{n(\varepsilon_k) \varepsilon_k}{k^2} d^N k, \quad (2)$$

Для нулевых колебаний функция распределения $n(\varepsilon_k) = 1/2$, и при $N = 1$ для линейного спектра $\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha \mathbf{k}$ получается интеграл, расходящийся на $\mathbf{k} = 0$, что свидетельствует об отсутствии порядка в основном состоянии одномерного антиферромагнетика даже при $T = 0$ [2]. Для квадратичного спектра возбуждений в ферромагнетике эта расходимость устраняется в согласии с тем, что ферромагнитное состояние является собственным для гейзенберговского гамильтониана.

По этой причине низкоразмерные антиферромагнитные системы представляют собой уникальный объект для исследований, ставший чрезвычайно популярным в последние два десятилетия. Особый интерес к этой проблеме возник после опубликования Халдейном гипотезы о существенном различии влияния нулевых колебаний на одномерные цепочки с целым и полуцелым спином [3].

Не менее интересными с этой точки зрения являются цепочки с неоднородным обменным взаимодействием. Периодическая модуляция обмена приводит (как и в халдейновской цепочке) к образованию синглетного основного состояния с короткой корреляционной длиной, отделенного от спектра элементарных возбуждений щелью [4].

Рассматриваемые в данной работе магнитные дефекты в квазиодномерных антиферромагнетиках служат одним из эффективных способов изучения перечисленных выше явлений, поскольку их свойства и характер влияния на исходные системы во многом определяются устройством идеальной обменной структуры. Сами дефекты в различных магнитных матрицах также обладают многими нетривиальными свойствами, имеющими самостоятельный интерес для экспериментатора.

Кроме того, треугольные антиферромагнетики, исследованию которых посвящена первая часть работы, обладают высокой обменной симметрией при фрустрированном взаимодействии между спинами. Это обстоятельство повышает интерес к изучению влияния дефектов не только на халдейновское,

но и на упорядоченное антиферромагнитное состояние таких систем.

Настоящая диссертация посвящена исследованию влияния немагнитных примесей на свойства квазиодномерных неколлинеарных антиферромагнетиков CsNiCl_3 и RbNiCl_3 , а также изучению тепловых и магнитных свойств дефектов, обусловленных вакансиями Na, в спин-щелевом магнетике NaV_2O_5 . В главе 1 изложены основные представления физики одномерных спиновых цепочек и квазиодномерных антиферромагнетиков, а также рассмотрено влияние магнитных дефектов на свойства квазиодномерных систем. В Главе 2 описана установка и методика экспериментального исследования спинового резонанса, а также основные кристаллические и магнитные свойства изучаемых образцов. В третьей и четвертой главах приведены результаты экспериментов по исследованию статических и резонансных свойств разбавленных антиферромагнетиков $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ и $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ с различным количеством примеси. Обсуждаются физические причины наблюдаемых явлений. Глава 5 посвящена феноменологическому описанию эффектов, связанных с усилением роли релятивистских взаимодействий в разбавленных кристаллах и проводится сравнение полученных результатов с экспериментом. Наконец, в Главе 6 содержится описание методики измерения теплоемкости при низких температурах и приведены результаты по исследованию теплоемкости, намагниченности и спинового резонанса в спин-щелевом квазиодномерном антиферромагнетике NaV_2O_5 с дефектами, обусловленными небольшим количеством вакансий Na. Предложена модель подвижных дефектов, объясняющая полученные данные. В заключении диссертации кратко сформулированы основные результаты и выводы работы.

1 Представления автора о физике одномерных магнетиков

1.1 Основное состояние и спектр возбуждений одномерной спиновой цепочки

Во введении было отмечено, что неелевское состояние не является собственным для системы спинов с гейзенберговским обменным взаимодействием. Кроме того было продемонстрировано, что отклонение антиферромагнитного параметра порядка от классического значения зависит от размерности N спиновой системы. В частности, дальний антиферромагнитный порядок одномерной цепочки невозможен при любой конечной температуре [5] и даже при $T = 0$.

Реальное основное состояние, реализующееся в одномерной цепочке с однородным обменным взаимодействием, и ее спектр возбуждений существенно зависят от кратности спина. Решение в случае полуцелого спина, найденное Бете в 1931 году [6] для $S = 1/2$, состоит в том что при $T = 0$ вместо дальнего антиферромагнитного порядка в цепочке имеется основное состояние с энергией $E_0 = -0.886J$ (численное значение - результат более позднего расчета [7], J - константа гейзенберговского обмена) и убывающими по степенному закону динамическими корреляциями $\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle \sim (-1)^n/n$. Спектр возбуждений такой цепочки оказывается бесщелевым как на границах зоны Бриллюэна $\mathbf{q} = \pm 1$ (в единицах π/a , a - параметр решетки), так и в ее центре $\mathbf{q} = 0$, однако на границах он размыт в континуум состояний шириной порядка $3J$. Магнитная восприимчивость цепочки ведет себя по закону, полученному в работе [7]: в области высоких температур $T \gg J$ является парамагнитной, при понижении температуры начинает отклоняться от закона Кюри за счет возникновения коротких обменных корреляций, проходит пологий пологий максимум при $T \sim J$ и при $T \rightarrow 0$ стремится к конечному значению (см. верхние графики на рис. 1).

Задача о свойствах цепочки с целочисленными спинами была рассмотрена в работе [3] Халдейном, доказавшим, что основное состояние гейзенбергов-

ской цепочки с $S = 1$ неупорядочено и немагнитно, а в изотропном случае является синглетом полного спина цепочки $\mathbf{S}_{\text{tot}}^2 = 0$. Динамические корреляции между спинами в цепочке убывают экспоненциально от расстояния $\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle \sim (-1)^n e^{-n/n_0} / \sqrt{n}$, где $n_0 \sim 7$ по результатам численных экспериментов. Элементарные возбуждения (триплеты, соответствующие состоянию $S_{\text{tot}} = 1$), отделены от основного состояния щелью, принимающей минимальное значение $\Delta \sim e^{-\pi S}$ при $\mathbf{q} = \pi$. Восприимчивость такой системы при высоких температурах ведет себя аналогично предыдущему случаю, однако при $T \ll J$ экспоненциально стремится к нулю (см. рис. 1, графики посередине).

Свойства цепочек $S = 1/2$ с периодической модуляцией (альтернированием) гейзенберговского обмена $J_{i,i+1} = J(1 + (-1)^i \delta)$ кардинально отличаются от поведения однородных цепочек. В работе [4] на основании приближения Хартри-Фока показано, что вариация обмена приводит к возникновению димеризованного немагнитного основного состояния, отделенного от континуума триплетных возбуждений щелью $\Delta \sim \delta J$ по краям уменьшенной вдвое зоны Бриллюэна (см. рис. 1 внизу слева). Это состояние обладает короткой корреляционной длиной $\xi_0 \sim a(J/\delta J)$ и экспоненциально убывающими динамическими корреляциями между спинами $\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle \sim (-1)^n e^{-na/\xi_0} / \sqrt{n}$. Энергия этого основного состояния ниже чем у однородной цепочки на величину $\sim \delta^2 \ln(\delta)$. Восприимчивость такой цепочки ведет себя аналогично случаю Халдейновской системы.

При рассмотрении магнитных свойств альтернированной цепочки не обсуждались причины возникновения периодических вариаций обмена, которые могут быть довольно разнообразными и представляют отдельный интерес. Существуют химические соединения, в которых вариация обменного взаимодействия является следствием изначального удвоения периода решетки в направлении цепочки магнитных ионов (например, известное ванадиевое соединение $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$). Однако в некоторых случаях удвоение возникает в результате фазового перехода при некоторой температуре. Наиболее известное из таких явлений – спин-Пайерлсовский переход, состоящий в периодическом линейном смещении магнитных ионов решетки $x_N = Na(1 + (-1)^N \delta)$. Про-

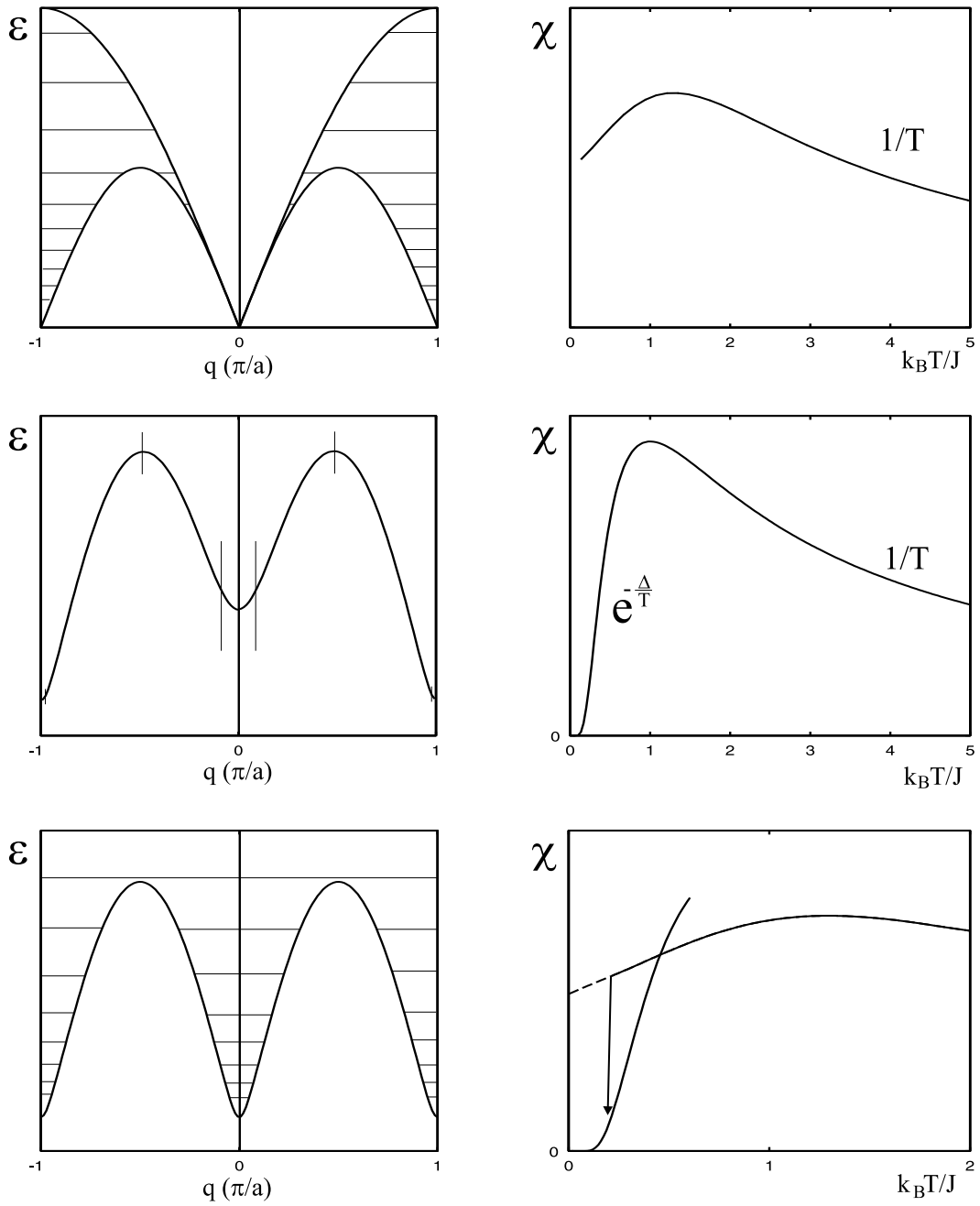


Рис. 1: Спектр возбуждений и магнитная восприимчивость одномерных спиновых цепочек разного типа: верхние графики - однородная цепочка со спином $S = 1/2$, посередине - $S = 1$, снизу - альтернированная цепочка $S = 1/2$ с возникновением вариации обмена в результате фазового перехода.

игрыш в упругой энергии при таком смещении пропорционален δ^2 . Однако возникающая при этом вариация обменного взаимодействия между спинами магнитных ионов обуславливает возможность выигрыша в обменной энергии при альтернировании (см. выше). В результате взаимодействия упругой и магнитной подсистем возможен фазовый переход, наблюдавшийся в органических структурах [8], а в 1993 году впервые открытый в неорганическом соединении CuGeO_3 [9]. Характерной особенностью данного перехода является резкое падение восприимчивости ниже $T = T_c$, связанное с открытием щели, величина которой в узком интервале температур возрастает до $\Delta \sim 1.5T_c$. При дальнейшем понижении температуры восприимчивость уменьшается экспоненциально, как для случая обычной щелевой системы (см. рис. 1 внизу справа).

Существует еще одно неорганическое соединение NaV_2O_5 , в котором наблюдался переход по температуре в спин-щелевое состояние, сопровождавшийся удвоением периода решетки и первоначально принятый за спин-Пайерлсовский [10]-[11]. Однако дальнейшие исследования позволили утверждать, что данный переход обусловлен другими причинами [12], которые подробно изложены в Главе 6.

1.2 Магнитные дефекты в квазиодномерных спиновых структурах

Применительно к данной работе наибольший интерес вызывает вопрос о влиянии магнитных дефектов на обменные системы, находящиеся в перечисленных выше состояниях. Для Халдейновского антиферромагнетика это прежде всего связано с вопросом о микроскопическом устройстве щелевого состояния, в частности с предложенной в работе [13] точно решаемой моделью цепочки $S = 1$ с добавочным биквадратным обменом $J/3 \sum_i (\vec{S}_i \vec{S}_{i+1})^2$. Ее основное состояние "valence bond solid" (VBS) строится следующим образом. Волновая функция каждого спина $S=1$ представляется в виде симметризованного произведения волновых функций двух спинов $S = 1/2$. После этого между соседними спинами $S = 1$ вводятся "валентные связи", т.е. волновая

функция системы антисимметризуется по парам индексов, относящихся к спинам $S = 1/2$ на соседних узлах. Эта модель обладает синглетным основным состоянием с короткой корреляционной длиной $1/\ln 3$ и щелевым спектром возбуждений, т.е. является примером Халдейновской системы. Однако, несмотря на простоту формального построения VBS состояния, его физическая интерпретация связанная с выделением исходных спинов электронов $S = 1/2$ на каждом узле представляется неправильной, т.к. энергия, связывающая их в $S = 1$ внутри одной электронной орбитали, несравнимо больше энергии обменного взаимодействия между соседними ионами.

Тем не менее, простота подхода сделала его весьма привлекательным для экспериментальной проверки. В частности, было замечено, что фактически, четырехкратно вырожденное основное состояние конечной цепочки спинов $S = 1$ в такой модели можно представлять в виде "разорванных валентных связей" на ее концах.¹ Исследования ЭПР [15, 16] показали наличие расщепленных парамагнитных линий в образцах Халдейновского антиферромагнетика NENP, допированного небольшим количеством $\sim 0.5\%$ различных примесей (предположительно замещающих Ni в $S = 1$ цепочках), которые согласовывались с присутствием степеней свободы $S = 1/2$ на концах. Однако многочисленные исследования намагниченности в разбавленном NENP и других известных Ni-органических Халдейновских системах (NiNO, TMNIN) [17], которые подтвердили появление парамагнитного вклада, растущего с концентрацией примеси, показали, что его абсолютная величина обычно оказывается существенно меньше рассчитанной для модели свободных спинов $S = 1/2$ на концах каждой цепочки. Исследование магнитного вклада в теплоемкость [53] допированного Zn неорганического Халдейновского антиферромагнетика Y_2BaNiO_5 , определенно отвергает модель свободных спинов $S = 1/2$ в пользу равной заселенности конечными цепочками триплетных и синглетных состояний.

¹Четырехкратное вырождение связано с тем, что у цепочки из четного количества спинов $S = 1$ основным состоянием является синглет, а из нечетного - триплет (теорема [14]). В термодинамическом пределе эти состояния совпадают, а экспоненциально убывающая с длиной разница в их энергиях $E_1(N) - E_0(N) \sim (-1)^L \exp(-L/\xi)$ для цепочек из 14 и более спинов, исследованных в данной работе, составляет менее $0.07J$.

Наличие обмена между цепочками в реальных квазиодномерных соединениях с $S = 1$ может привести к их упорядочению при конечной температуре. Разрыв цепочек примесями в такой упорядоченной системе приводит к появлению не свободных, а слабо связанных с остальными спинами (образующими в среднем Неелевский порядок) магнитных дефектов. Естественно ожидать, что наличие магнитного момента у конечных цепочек может быть очень существенным фактором, определяющим процесс и свойства магнитного упорядочения. В предположении одинаковой заселенности обрывками изолированных цепочек триплетных и синглетных состояний квантовый случай $S = 1$ становится аналогичен случаю классических спинов, рассмотренному в [19] в рамках теории спиновых волн. В частности, должно наблюдаться "квазиодномерное усиление" влияния концентрации примеси, приводящее к большим изменениям наблюдаемых величин вдали от классического перколяционного предела.

В первой части данной работе проведено экспериментальное исследование диамагнитно разбавленных соединений CsNiCl_3 и RbNiCl_3 , которые выше температуры трехмерного антиферромагнитного упорядочения демонстрируют свойства, характерные для Халдейновской системы с синглетным основным состоянием. В этом случае появляется возможность исследовать магнитные дефекты, образованные конечными цепочками с $S = 1$ как в свободном, так и в связанном с антиферромагнитно упорядоченной системой состоянии.

Влияние дефектов на димеризованную матрицу будет подробно рассмотрено в Главе 6. Здесь уместно лишь заметить, что введение немагнитных примесей возмущает такую матрицу, приводя к образованию локальных областей с антиферромагнитным параметром порядка [20]-[22]. Эти области являются мезоскопическими спиновыми структурами с микроскопическим полным спином в основном состоянии, что само по себе имеет немалый интерес для исследования. Кроме того, при некоторой температуре, зависящей от концентрации дефектов, наступает перекрытие этих областей, что при наличии трехмерного обменного взаимодействия между цепочками приводит к образованию дальнего антиферромагнитного порядка. Данный эффект на-

блюдался и был хорошо изучен в спин-Пайерлсовском антиферромагнетике CuGeO_3 (см., например, [23]), что явилось одним из стимулов для проведения эксперимента, описанного в главе 6.

2 Экспериментальная методика и образцы

2.1 Установка для исследования электронного спинового резонанса (ЭСР)

Большинство экспериментов данной работы было связано с исследованиями ЭСР в широком диапазоне частот, полей и температур. Измерение поглощения в образцах производилось на установке, блок-схема которой представлена на рис. 2.

Основной частью установки является спектрометр прямого усиления, состоящий из поглощающей ячейки - резонатора с образцом (1), входного и выходного волноводов (15). Эксперименты проводились на различных спектрометрах, рабочие частоты которых перекрывали диапазон от 3 до 80 ГГц. Для работы на частотах 18 - 80 ГГц применялись цилиндрические и прямоугольные резонаторы, добротность которых на основных модах H_{01} при гелиевых температурах составляла 2000 - 10000. Передача СВЧ-сигнала осуществлялась по прямоугольным волноводам соответствующего размера (с большой стороной 1.5 см и 8 мм). Измерения в диапазоне частот 9 - 12 ГГц осуществлялись также на прямоугольном резонаторе с добротностью около 1000. В качестве волноводов использовались коаксиальные кабели.

При дальнейшем понижении частоты применение объемных резонаторов становится невозможным, поэтому в работе использовались квазиторoidalные резонаторы, чертеж которых приведен на рис. 3. Переменное магнитное поле в таком резонаторе направлено вдоль оси отверстий длиной L и диаметра D , электрическое поле сосредоточено внутри тонкого зазора толщиной d , ширина которого равняется l . Его резонансная частота вычисляется по формуле для обычного колебательного контура, в котором роль емкости играет зазор, а катушки индуктивности - отверстия:

$$C = \frac{\varepsilon Ll}{4\pi d}; \quad \mathcal{L} = \frac{\pi^2 D^2}{cL}; \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\mathcal{L}C}} = \frac{c}{\pi D} \sqrt{\frac{d}{\pi \varepsilon l}}, \quad (3)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды в зазоре. Были изготовлены

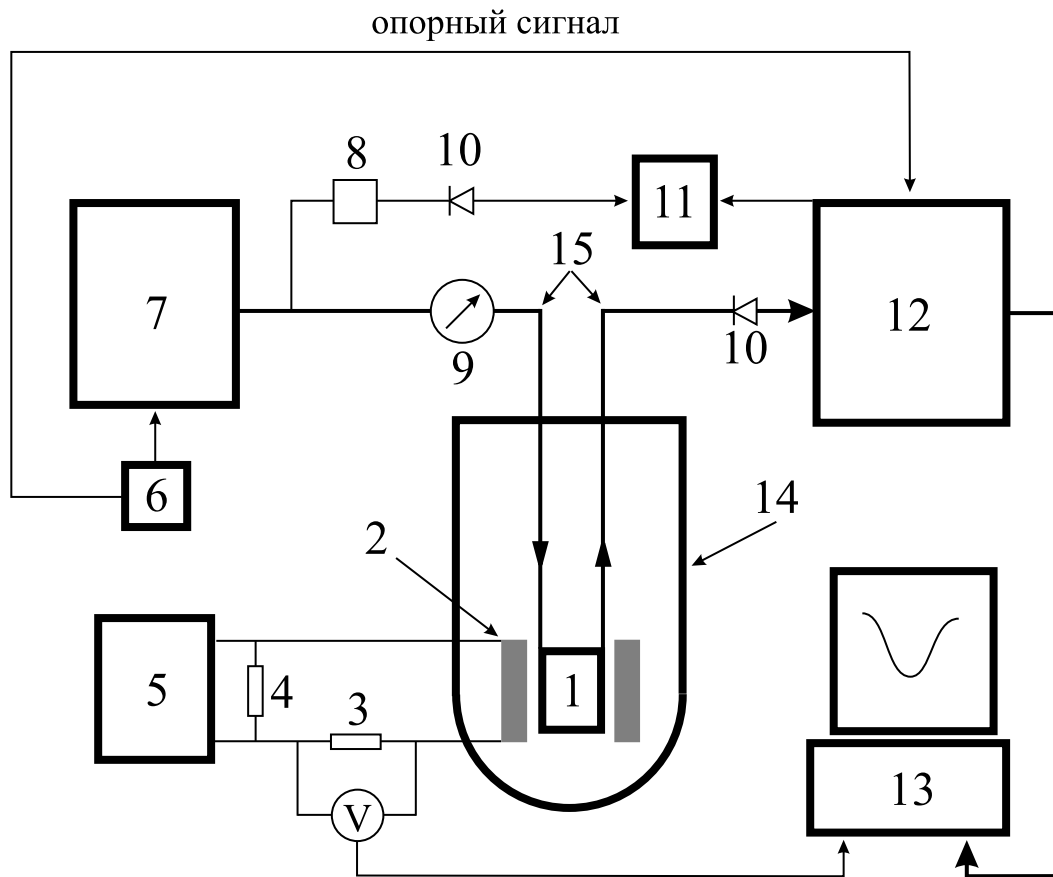


Рис. 2: Блок-схема экспериментальной установки - спектрометра прямого усиления. 1 - поглощающая ячейка, 2 - сверхпроводящий соленоид, 3 - калиброванное сопротивление, 4 - шунт, 5 - источник тока, 6 - звуковой генератор, 7 - СВЧ-генератор, 8 - волномер, 9 - аттенюатор, 10 - СВЧ-диод, 11 - осциллограф, 12 - фазочувствительный усилитель (lock-in) SR530, 13 - компьютер, 14 - сосуд Дьюара, 15 - волноводы

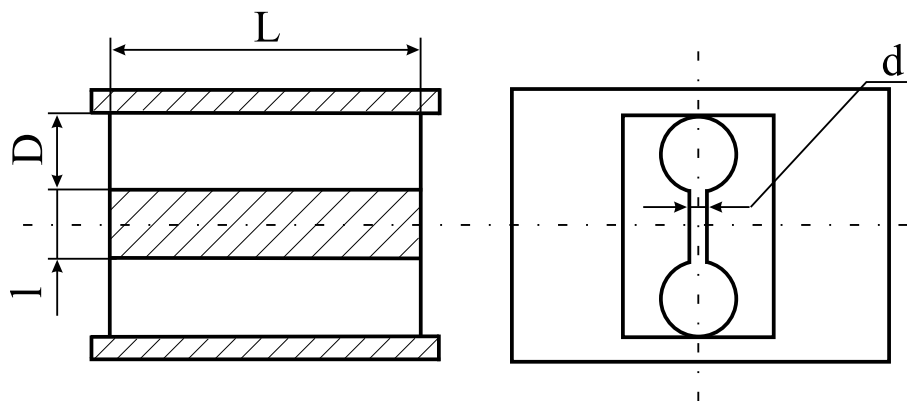


Рис. 3: Квазиторoidalный резонатор.

два резонатора такого типа с собственными частотами 5.6 ГГц и 7.2 ГГц. Их характерный линейный размер L составляет всего около 20 мм. Кроме того, имелась возможность изменять резонансные частоты за счет введения в зазор пластин различной толщины с разной диэлектрической проницаемостью (например, кварцевых стекол). Диапазон изменения собственной частоты первого резонатора в наших экспериментах составлял 3.2 - 5.6 ГГц, второго – 5.5 - 7.2 ГГц.

Источниками СВЧ-мощности служили несколько генераторов разного типа: Г4-141 и Г4-142, работающие на лампах обратной волны и перекрывающие диапазон 36 - 80 ГГц, Г4-155 и Г4-156 на диодах Гана с частотами 17 - 37 ГГц, а также клистронные генераторы Г4-109, Г4-82 и Г4-80 с частотами 9 - 12 ГГц, 2.5 - 4.5 ГГц и 5.5 - 7.5 ГГц соответственно. Во всех генераторах имелась как внутренняя, так и внешняя амплитудная модуляция выходной мощности, встроенные измерители частоты и регулятор мощности выходного сигнала.

Выходной сигнал СВЧ-генератора (7) модулировался по амплитуде меандром с частотой 100 - 1000 Гц от звукового генератора (6) и подавался через входной волновод в поглощающую ячейку. Часть сигнала ответвлялась и пропусклась через волномер (8), детектировалась СВЧ-диодом (10) и подавалась на один из входов осциллографа (11). Таким образом осуществлялся контроль, а при необходимости и прецизионное измерение частоты

СВЧ-сигнала с точностью 10 МГц. Для развязки генератора и тракта с поглощающей ячейкой использовался аттенюатор (9), а при работе с генераторами Г4-155, Г4-156 на их выходе также устанавливался СВЧ-вентиль.

Прошедший сигнал выпрямлялся установленным на конце выходного волновода СВЧ-диодом (10), после чего детектировался фазочувствительным усилителем (12) на частоте, равной частоте меандра амплитудной модуляции генератора. Это значительно снижало уровень шумов регистрируемого сигнала и позволяло надежно измерять поглощение на уровне 10^{-4} от полной мощности.

Большинство экспериментов проводилось при гелиевых температурах. Минимальная температура эксперимента определялась откачкой насыщенных паров над поверхностью ${}^4\text{He}$ в сосуде Дьюара (14) и составляла 1.2 - 1.3 К. В большей части вставок поглощающие ячейки помещались внутрь вакуумной рубашки, где также находились полупроводниковый термометр и нагреватель. Это позволяло варьировать температуру образца в ходе эксперимента в интервале от 1.2 до 40 К с точностью ± 0.1 К. Вставки с прямоугольными резонаторами были оснащены устройством для вращения образца извне дьюара, состоящим из длинного штока с червячной передачей на конце. При этом образцы приклеивались к шестеренке, вставленной в боковую стенку резонатора. Точность установки ориентации образца составляла $\pm 1^\circ$.

Внешнее магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом (2), подключенным к источнику постоянного тока П-138 или СТС-60 (5). Оба источника позволяли плавно разворачивать ток со скоростью 1 - 10 А/мин до величины 60 А. Критическое поле перехода соленоида в нормальное состояние составляло 60 - 65 кЭ. Величина магнитного поля в середине соленоида измерялась по напряжению на калиброванном сопротивлении (3), включенном последовательно в цепь источника и соленоида. Первоначальная калибровка и периодический контроль за величиной поля проводился при помощи измерения ЭПР в соединении ДФПГ с g -фактором, равным 2. Калибровочная константа соленоида составляла 1.57 ± 0.03 кЭ/А. Для избежания перегрева соленоида при случайном переходе в нормальное состояние параллельно ему был включен шунт (4).

2.2 Методика выращивания образцов

Одной из важнейших частей данной работы являлось приготовление однородно разбавленных монокристаллов $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ и $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$, а также контроль за количеством содержащейся в них примеси. Все образцы были выращены С.В. Петровым по следующей методике: исходные порошкообразные вещества ACl , NiCl_2 и $\text{AMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A - Cs-Rb) смешивались в заданном стехиометрическом соотношении и помещались в кварцевую ампулу. Для обезвоживания карналлита через ампулу в течение 1 часа пропускался хлороводород при постепенном нагревании до температуры плавления смеси (800°C). Затем ампула откачивалась при температуре $150\text{-}200^\circ\text{C}$, отпаивалась и пропускалась через печь при 760°C со скоростью 1 мм/час . Полученные кристаллы отжигались в течение 7 - 10 дней при температуре около 400°C . Образцы $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ были прозрачными, темно-красного цвета размерами $\sim 1\text{ см}^3$ и легко кололись по бинарным плоскостям, что позволяло ориентировать их визуально. Выборочные рентгенографические исследования не обнаружили в пределах экспериментальной точности ($\sim 0.5\%$) никаких изменений параметров элементарной ячейки получаемых кристаллов по сравнению с чистым CsNiCl_3 . Следовательно можно предположить, что примесные ионы Mg^{2+} замещают ионы Ni^{2+} в кристаллической решетке, а близость параметров решетки CsNiCl_3 и CsMgCl_3 ($a = 7.17\text{ \AA}$, $c = 5.94\text{ \AA}$ и $a = 7.27\text{ \AA}$, $c = 6.19\text{ \AA}$ соответственно, [24]) малая концентрация и равномерное распределение примеси по объему кристалла не позволяют обнаружить изменение решетки таким способом. Образцы $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ отличались меньшими размерами, однако также были прозрачны и легко расщеплялись по бинарным плоскостям.

Концентрация магния в полученных монокристаллах проверялась методом γ -активационного анализа. Исследуемые кристаллы вместе с магниевой фольгой (стандартом) облучались на микротроне тормозным излучением электронов с энергией 26 МэВ в течение 10 мин. В результате фотоядерной реакции (γ, p) на ядрах ^{24}Mg образуется радиоактивный изотоп ^{23}Na , в спектре излучения которого имеется очень удобная для измерения γ -линия с энергией $E_\gamma = 2753\text{ кэВ}$ (период полураспада $T_{1/2} = 15\text{ часов}$). Это излучение

регистрировалось на полупроводниковом германиевом детекторе высокого разрешения через 15 - 20 часов после облучения (чтобы распались все другие короткоживущие нуклиды, создающие фон). Содержание магния определялось по интенсивности регистрируемого излучения от стандарта (I_{st}) и образца (I_{samp}) с учетом их масс m_{Mg}^{st} и m_{Mg} . Относительный разброс концентраций, определенных по результатам нескольких измерений, составляет $\sim 10\%$ от средней величины. Расчет массового содержания ρ_{Mg} проводился по формулам:

$$m_{Mg} = \frac{I_{samp}}{I_{st}} m_{Mg}^{st}, \quad \rho_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M},$$

где M - масса кристалла, откуда легко получить искомое молярное содержание x . Концентрация примеси в $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$, надежно определяемая по результатам этих измерений, всегда оказывалась приблизительно в два раза меньше исходного стехиометрического значения, что, по-видимому, объясняется особенностями диаграммы плавкости компонентов. Содержание Mg в $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ во всех образцах было примерно одинаковым и составляло примерно 1-2%, независимо от стехиометрического соотношения исходных реагентов. С учетом более низкого качества полученных кристаллов $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ можно предположить, что такая концентрация является предельной для монокристаллов с примесью, не вошедшей в кристаллическую решетку.

2.3 Кристаллические и магнитные свойства соединений типа CsNiCl_3

Данный раздел посвящен краткому описанию кристаллической структуры соединений типа CsNiCl_3 и их основных магнитных свойств. Данные соединения обладают простой гексагональной кристаллической структурой, которая описывается группой симметрии D_{6h}^4 , элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Ионы Cs или Rb и Cl образуют гексагональную плотно упакованную решетку, а магнитные ионы Ni^{2+} ($S = 1$, $L = 3$) находятся

внутри октаэдров из галоидных ионов в вершинах простой гексагональной решетки Браве. Эти октаэдры, соединяясь гранями, образуют вытянутые вдоль оси шестого порядка C_6 кристалла колонки (см. рис. 4).

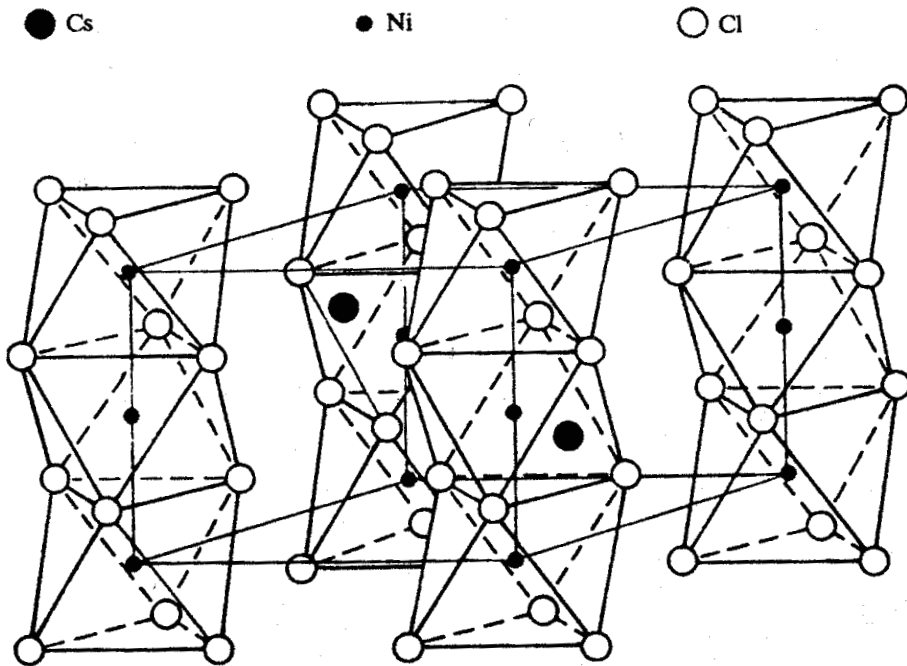


Рис. 4: Кристаллическая структура соединений типа ABX₃

Для большинства кристаллов этого типа осуществляется идеальная плотная упаковка, такая что октаэдры в колонках остаются неискаженными. Поэтому между параметрами ячейки с хорошей точностью выполняется соотношение $c/a = \sqrt{2/3} = 0.816$. Величины этих параметров для CsNiCl₃ приведены в предыдущем разделе, для RbNiCl₃ они составляют 6.95 Å и 5.90 Å соответственно.

Такая кристаллическая структура обуславливает магнитную квазиодномерность данных соединений. Обменный интеграл J , характеризующий взаимодействие между магнитными моментами вдоль оси C_6 на расстоянии $c/2$ друг от друга на один-два порядка превышает обменный интеграл J' , опи-

сывающий обменное взаимодействие соседних магнитных ионов в базисной плоскости. Малость константы J' связана, во-первых, с различием расстояний между магнитными ионами $c/2$ и a и, во-вторых, с косвенным характером обмена в плоскости Ni-Cl-Cl-Ni (см. рис. 5.) Поэтому магнитная система таких соединений может рассматриваться как совокупность слабо связанных между собой антиферромагнитных цепочек, вытянутых вдоль гексагональной оси кристалла.

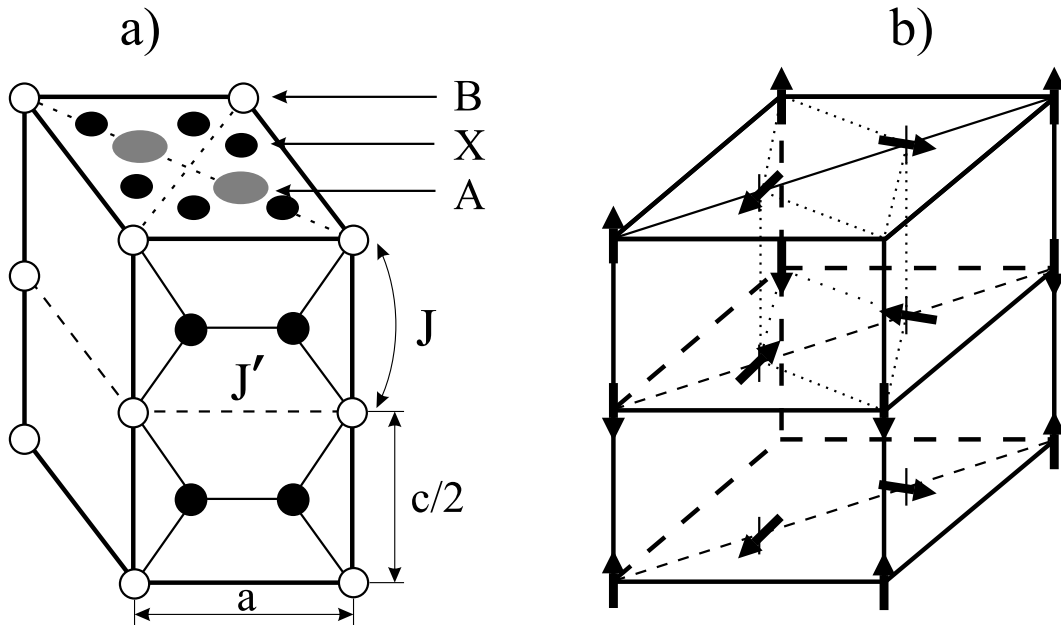


Рис. 5: Элементарная ячейка кристалла типа ABX_3 (a) и его магнитная структура с анизотропией типа легкая ось (b)

В первой работе по изучению магнитных свойств данных соединений [25] была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов $RbNiCl_3$ в диапазоне от 77 К до 4.2 К. На кривой $\chi(T)$ был обнаружен пологий максимум, характерный для одномерных магнитных структур. При достижении температуры около 11 К был зарегистрирован переход в упорядоченное состояние, сопровождавшийся уменьшением восприимчивости при $H \parallel C_6$, однако не до нуля, как в коллинеарном антиферромагнетике, а примерно до половины величины восприимчивости при $H \perp C_6$ (см. рис. 6-a).

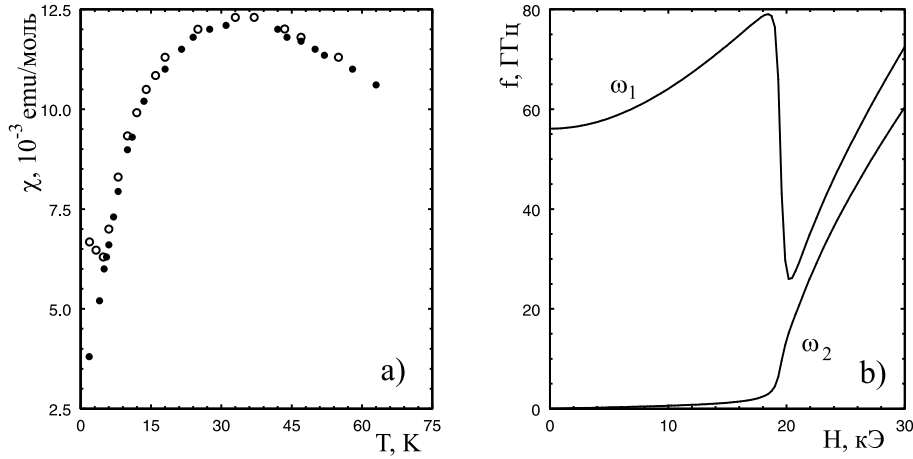


Рис. 6: Магнитные свойства антиферромагнетиков типа CsNiCl_3 : а) Зависимость восприимчивости от температуры при $H \parallel C_6$ (черные символы) и $H \perp C_6$ (открытые символы); б) Спектр АФМР при $H \parallel C_6$

Более подробные исследования перехода в неелевское состояние (см., например, [26]) показали, что в треугольных антиферромагнетиках с анизотропией типа легкая ось упорядоченная фаза возникает через два фазовых перехода, в одном из которых (при температуре T_{N_1}) происходит упорядочение только компонент спинов вдоль ЛО, а в другой T_{N_2} также и перпендикулярных компонент. Ширина промежуточной области $T_{N_2} < T < T_{N_1}$ зависит от соотношения энергии анизотропии и температуры упорядочения. В CsNiCl_3 при $H = 0$ $T_{N_1} = 4.85$ К, $T_{N_2} = 4.4$ К, а в RbNiCl_3 - 11.25 К и 11.1 К соответственно.

Гексагональность кристаллической решетки соединений данного типа обуславливает еще одну важную особенность их магнитных свойств - неколлинеарность обменного упорядочения. В базисной плоскости кристалла магнитные моменты ориентированы под углом приблизительно 120° друг к другу. Такая шестиподрешеточная структура, близкая к геликоидальной с волновым вектором $\mathbf{k} = (1/3, 1/3, 1)$, подтверждена в работах по неупругому рассеянию нейтронов [27]. В легкоосных структурах спиновая плоскость при $H = 0$ перпендикулярна базисной плоскости кристалла, причем две подрешетки направлены вдоль оси C_6 , а четыре другие отклонены от нее на углы

примерно $\pm 60^\circ$ и $\pm 120^\circ$. Именно это является причиной конечной величины восприимчивости системы в низкотемпературной области при $H \parallel C_6$. Действительно, не существует такого направления поля, при котором все три пары подрешеток были бы направлены вдоль него. Простой расчет в приближении среднего поля показывает, что независимо от направления H в плоскости спинов, восприимчивость системы в малых полях будет в два раза меньше, чем когда поле приложено перпендикулярно плоскости (в согласии с результатами эксперимента).

Как и в обычном коллинеарном легкоосном антиферромагнетике под действием поля, приложенного вдоль оси C_6 , происходит опрокидывание спиновой плоскости (спин-флоп), после которого спины оказываются практически в базисной плоскости. Поле H_c спин-флопа в обоих соединениях составляет 19.2 - 19.5 кЭ. Обменная структура может быть искажена за счет анизотропии, однако в CsNiCl_3 и RbNiCl_3 эти искажения достаточно малы. Величины обменных и релятивистских взаимодействий, выраженные в виде констант спинового Гамильтониана

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J' \sum'_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 - \gamma \mathbf{H} \sum_i \mathbf{S}_i, \quad (4)$$

приведены в таблице 1. Данные получены по результатам различных экспериментов, поэтому имеют достаточно большой разброс.

Таблица 1

	J, K	J', K	D, K
CsNiCl_3	15 - 20	0.3 - 0.4	0.03 - 0.05
RbNiCl_3	15 - 20	1 - 2	0.03 - 0.05

Треугольное обменное упорядочение обуславливает также ряд особенностей спектра однородных колебаний, состоящего из трех ветвей. Первая ветвь связана с колебаниями спиновой плоскости относительно легкой оси (на рис. 6-б обозначена ω_1). Вторая ветвь отвечает колебаниям плоскости спинов вокруг легкой оси (ветвь ω_2). В отсутствие анизотропии в базисной плоскости

кристалла это колебание является вырожденным при $H \parallel C_6$, $H < H_c$. Вырождение снимается после опрокидывания спиновой плоскости или при направлении поля перпендикулярно легкой оси. Спектр АФМР данного вида был экспериментально исследован в работах [28]. Теоретическое описание такого спектра, хорошо согласующееся с экспериментом было получено двумя способами: на основе симметричного подхода [29] в первой из работ [28], а также на основе подрешеточной модели в работе [30]. Третья ветвь АФМР связана с колебаниями спинов в плоскости, поэтому ее величина обусловлена искажениями идеальной обменной структуры за счет анизотропии и поля. Малость таких искажений в CsNiCl_3 и RbNiCl_3 не позволяет наблюдать эту ветвь в сантиметровом диапазоне частот, однако в легкоосных соединениях с сильной анизотропией (CsMnI_3 , CsNiBr_3) она достаточно хорошо исследована [31].

В заключение необходимо отметить, что выбор данных соединений для диамагнитного разбавления был сделан именно вследствие сочетания в них столь важных свойств как квазиодномерность и неколлинеарность. Основные особенности влияния дефектов на квазиодномерные магнитные структуры рассмотрены в предыдущей Главе. Внесение немагнитных примесей в треугольные антиферромагнетики также представляет значительный интерес по двум причинам:

1. Фрустрированность идеальной обменной структуры, благодаря которой изъятие некоторых магнитных ионов может приводить к искажениям, невозможным в обычных коллинеарных антиферромагнетиках
2. Высокая симметрия "треугольника", частичное нарушение которой даже за счет небольшого количества примесей может оказать серьезное влияние на однородность обменной структуры.

3 Немагнитные дефекты в квазиодномерном антиферромагнетике CsNiCl_3

Данная глава посвящена результатам экспериментального исследования различных магнитных свойств разбавленного квазиодномерного антиферромагнетика $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ при нескольких концентрациях примеси. Основные кристаллические и магнитные свойства исходной структуры - чистого CsNiCl_3 - описаны в предыдущей главе.

3.1 Антиферромагнитный резонанс в $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$

Основная часть работы состояла в исследовании спектра АФМР восьми кристаллов CsNiCl_3 с различным содержанием Mg ($0.0 < x < 0.075$) при температуре $T = 1.2$ К. Было обнаружено, что все линии поглощения, соответствующие различным ветвям спектра, заметно смещались уже при наименьшей концентрации примеси. В дальнейшем их положение продолжало существенно изменяться, так что величины резонансных полей при $x = 0.075$ отличаются от исходных в два-три раза в зависимости от вида ветви и ее зависимости от поля.

На рис. 7 (а, б) приведены записи линий поглощения в различных образцах на двух частотах. На них легко проследить и оценить смещение всех резонансных линий в зависимости от концентрации x . Кроме того, очевидно значительное уширение линий, в основном имевших правильную лоренцеву форму, связанное с особенностями возбуждения однородных колебаний в пространственно неоднородной системе. На рис. 8 приведены температурные зависимости ширины (полная ширина на полувысоте) линии резонансного поглощения, соответствующей при $T < T_N$ колебанию ω_1 , в кристаллах с различным содержанием примеси. Частоты измерений подобраны таким образом, чтобы в резонансном поле $H = H_{res}$ величина $\partial\omega/\partial H$ как можно слабее зависела от температуры (т.е. H_{res} находилось бы вдали от критического поля опрокидывания H_c). Более подробно вопрос о ширине линии поглощения по полю при нелинейном спектре $\omega(H)$ рассмотрен в главе 6.

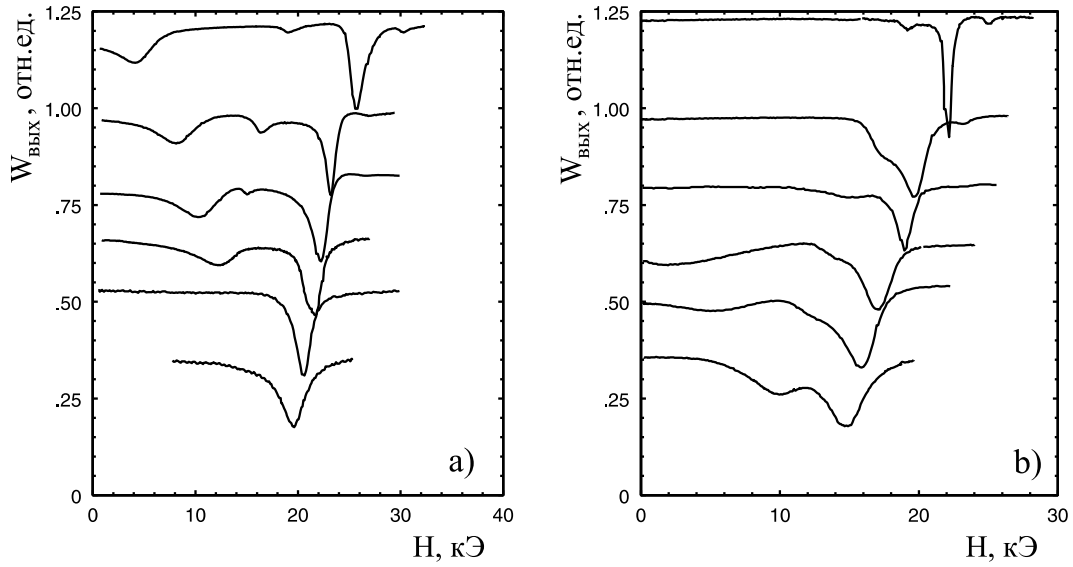


Рис. 7: Линии резонансного поглощения в образцах $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ на частотах 57 ГГц (а) и 41 ГГц (б) при $T = 1.2$ К; сверху вниз: $x = 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.045, 0.075$

На вставке рис. 8 приведены зависимости ΔH от концентрации при двух температурах, T_N и $T = 1.3$ К. Обе зависимости имеют линейный вид $\Delta H = \Delta H_0(1 + \alpha x)$, причем коэффициент α оказывается в обоих случаях одинаковым и равен 30 ± 1 . Поскольку $\alpha \gg 1$, можно сделать вывод об усилении роли примесей в затухании длинноволновых мод спектра квазиодномерных систем по сравнению с обычными "трехмерными" магнетиками. Однако, ширина линий поглощения при всех концентрациях остается значительно меньше их сдвига по полю (как и по частоте). Это означает, что наблюдаемые в спектре АФМР разбавленных образцов изменения не связаны с увеличением затухания на неоднородностях среды, т.е. все колебания по-прежнему можно считать однородными.

По результатам проведенных измерений были получены спектры АФМР во всем достижимом диапазоне частот. На рис. 9 приведены несколько таких спектров, на примере которых можно проследить все характерные изменения, происходящие при разбавлении. Основные эффекты состоят, во-первых, в значительном уменьшении релятивистской щели $\omega_1(0)$ (с 55 ГГц в чистом

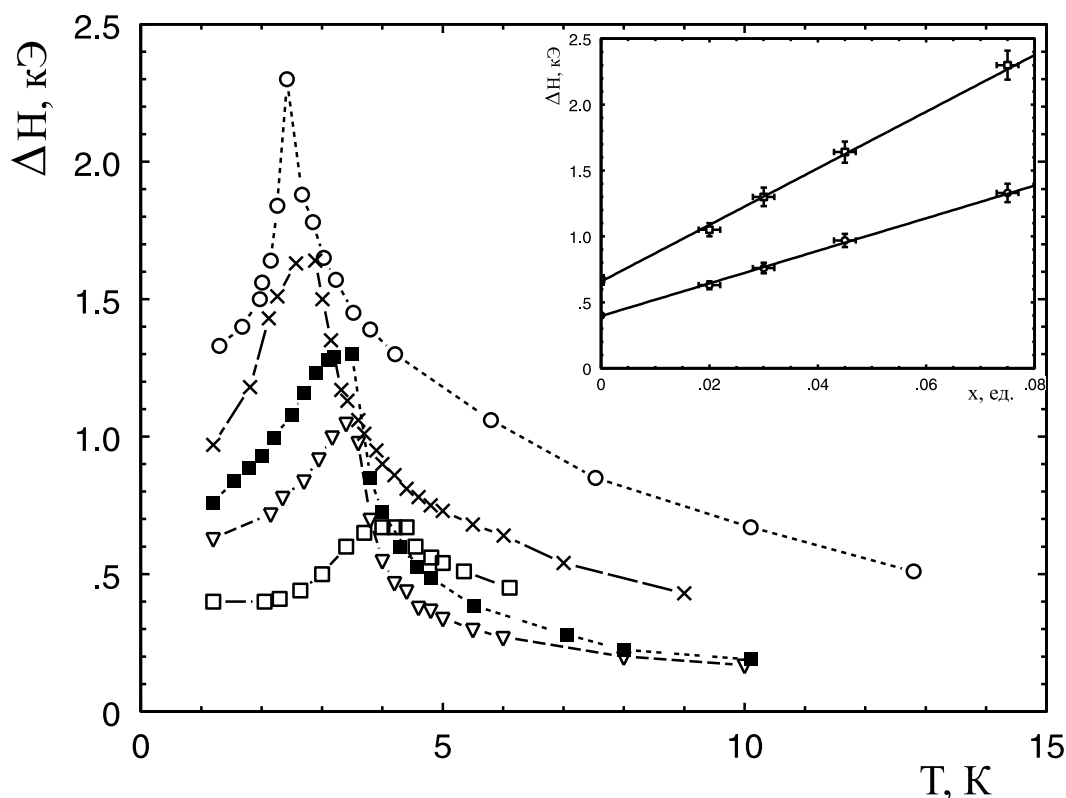


Рис. 8: Температурные зависимости ширины линии сигнала ЭСР в образцах $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$; на вставке - зависимости ширины линий при $T = T_N$ (верхние точки) и при $T = 1.3$ К (нижние точки) от x с линейной интерполяцией.

кристалле до 25 ГГц при $x \simeq 0.075$) и, во-вторых, в сдвиге поля спин-флопа H_c (соответственно с 19.5 кЭ до 9.5 кЭ). Кроме того, начиная с концентрации $x \sim 0.03$, полевые зависимости резонансных ветвей спектра АФМР искажаются таким образом, что их становится невозможно описать обычными формулами для треугольного антиферромагнетика с легкоосной анизотропией [28]. В частности, нарушается соотношение между величиной щели $\omega_1(0)$ и полем опрокидывания спиновой плоскости H_c при $H \parallel C_6$, а сам спин-флоп переход "размывается" по полю на величину $\sim 1 - 2$ кЭ. Кроме того, при больших концентрациях перестает возбуждаться ветвь ω_2 в полях больше H_c . Эти эффекты подробно обсуждаются далее.

В завершение экспериментов по АФМР, нами были изучены темпера-

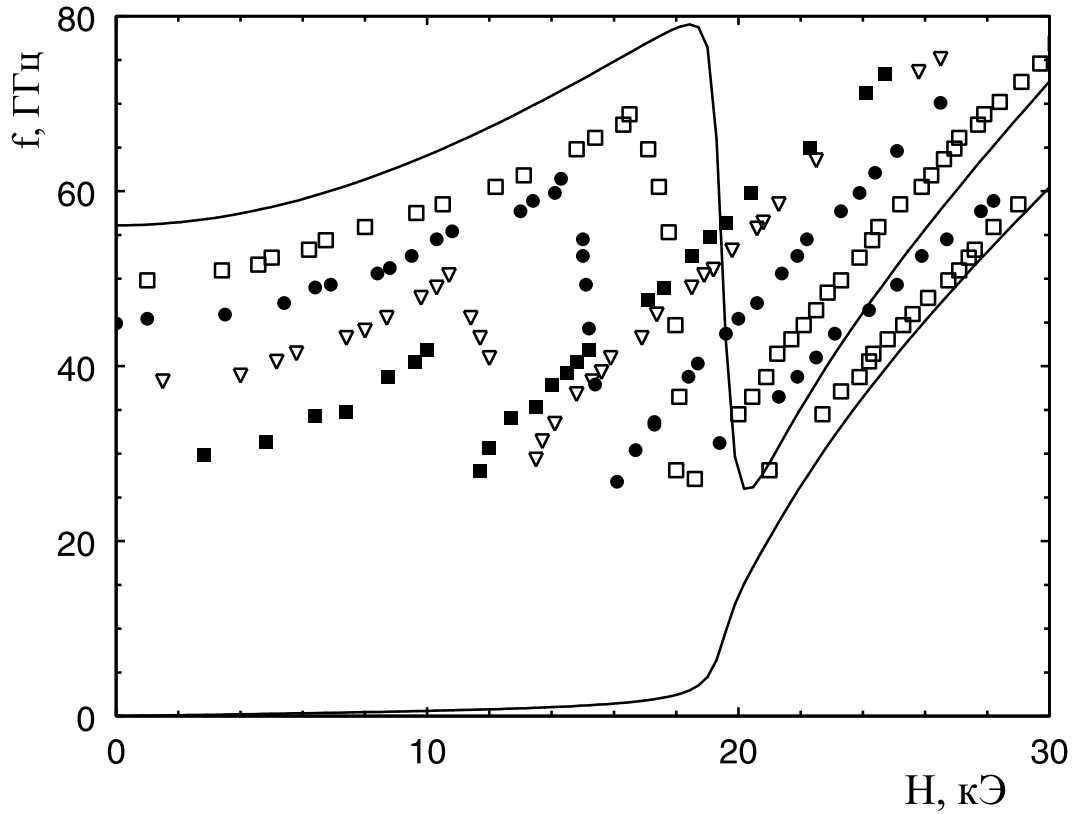


Рис. 9: Спектр АФМР при $H \parallel C_6$ образцов $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: \square – $x = 0.01$, \bullet – $x = 0.02$, ∇ – $x = 0.045$, \blacksquare – $x = 0.075$, сплошные линии – чистый образец.

турные зависимости резонанса вблизи точек перехода магнитной системы в трехмерно упорядоченное состояние. Эти измерения проводились с целью обнаружения возможных особенностей разбавленной магнитной системы в критической области и исследования зависимости температур Нееля от концентрации примеси. Как уже отмечалось в Главе 2, треугольное магнитное упорядочение в CsNiCl_3 и RbNiCl_3 осуществляется за два фазовых перехода при температурах T_{N_1} и T_{N_2} . Однако в области фазовой диаграммы, где производились измерения T_N ($H \parallel C_6$, $H > H_c$), перпендикулярные ЛО компоненты спинов отсутствуют (поскольку спиновая плоскость перпендикулярна C_6), и переход в упорядоченное состояние осуществляется при одной температуре T_N (см. рис. 13).

Одна из характерных последовательностей записей резонансного погло-

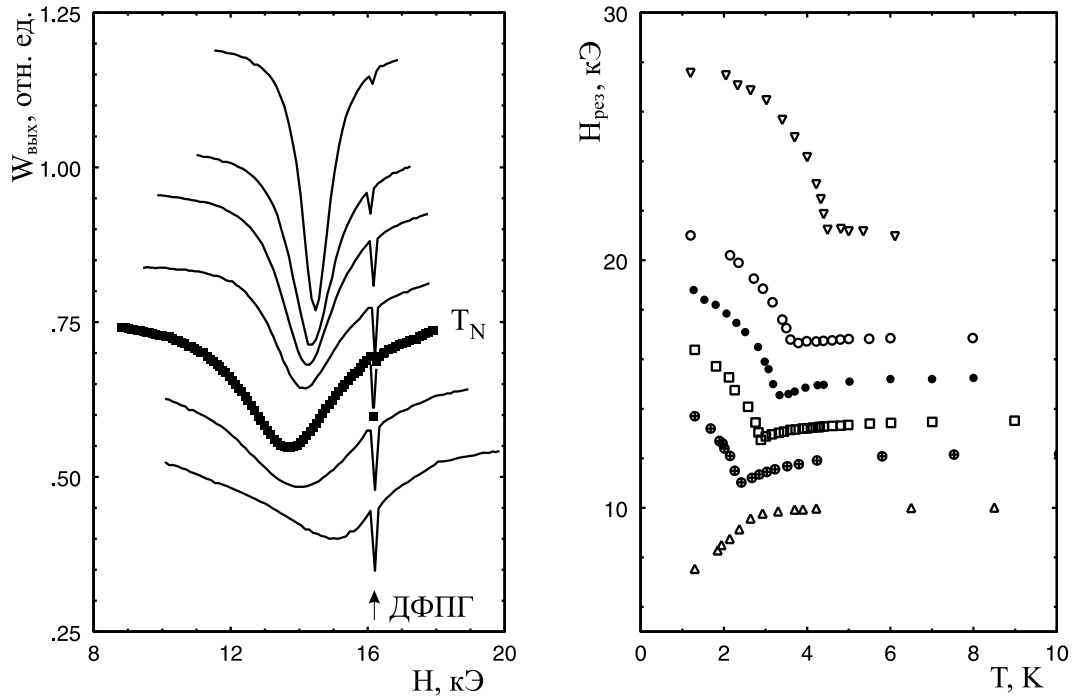


Рис. 10: Линии поглощения в образце $x = 0.045$ на частоте 45 ГГц ($H \parallel C_6$) при уменьшении температуры (сверху вниз), а также зависимости резонансного поля спектра ЭСР от температуры в различных образцах $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: ∇ — $x = 0.0$, \circ — $x = 0.01$, \bullet — $x = 0.02$, \square — $x = 0.045$, \oplus — $x = 0.075$, \triangle — $x = 0.15$.

щения в кристалле с концентрацией примеси $x = 0.045$ при переходе температуры через T_N приведена на рис. 10 слева. Сдвиг резонанса влево при уменьшении температуры в неупорядоченном состоянии означает увеличение эффективного g -фактора при возрастании трехмерных корреляций. После перехода через T_N резонанс становится антиферромагнитным и, если резонансное поле на данной частоте оказывается больше H_c , начинает смещаться вправо. Изменяя температуру с интервалом 0.1 К, можно добиться достаточной точности в определении точки перехода (соответствующие зависимости резонансного поля от температуры приведены на рис. 10 справа). Как видно, температура Нееля также значительно уменьшается с ростом концентрации примеси. Так при $x = 0.075$ она составляет около 2.5 К (в чистом CsNiCl_3 в данной области фазовой диаграммы $T_N = 4.5$ К). Интересно, что пробные из-

мерения кристалла с концентрацией $x = 0.15$, вообще не выявили перехода в антиферромагнитное состояние вплоть до минимальной температуры 1.2 К. Вместо этого наблюдалось увеличение эффективного g -фактора примерно на 20%.

К сожалению, это единственная область фазовой диаграммы $H(T)$ ($H \parallel C_6$, $H > H_c$), которую можно надежно исследовать таким способом. В остальных случаях резкие изломы зависимостей $H_{res}(T)$ в точках T_N отсутствуют, а искомые переходы определялись по особенностям на кривых намагничивания (см. следующий параграф).

3.2 Статические магнитные свойства $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$

Для выяснения природы описанных выше эффектов были проведены измерения статической намагниченности на SQUID-магнетометре Quantum Design в образцах с концентрацией примеси $x = 0.03$ (N1) и 0.07 (N2). Эксперимент проводился И. Зализняком в Гренобле, в Лаборатории сильных магнитных полей Комиссариата по Атомным Исследованиям. Были получены зависимости величины магнитного момента от поля \mathbf{M}/\mathbf{H} в двух основных ориентациях образцов ($H \parallel C_6$ и $\perp C_6$) при наиболее низкой возможной температуре 1.8 К и исследовано их температурное поведение в малых полях.

Результаты измерений $M(H)$ при $H \parallel C_6$ подтвердили наблюдавшееся в АФМР-эксперименте сильное уменьшение поля спин-флопа. В образце N1 это поле (определенное дифференцированием $M(H)$) составило примерно 14 кЭ, а в образце N2 - 10.5 кЭ. Кроме того, на рис. 11 видно, что в кристаллах с примесями существует большой дополнительный вклад в намагниченность, такой что восприимчивость первого образца в малых полях была приблизительно в 3 раза, а второго в 5 раз больше восприимчивости чистого кристалла. Эта добавка имеет два характерных свойства. Во-первых, она существенно нелинейна и насыщается в полях 20-25 кЭ и, во-вторых, обладает некоторой анизотропией, такой что магнитный момент при направлении поля вдоль легкой оси (при $H > H_c$) оказывается больше, чем когда поле направлено перпендикулярно C_6 . При этом следует учесть, что в исходной

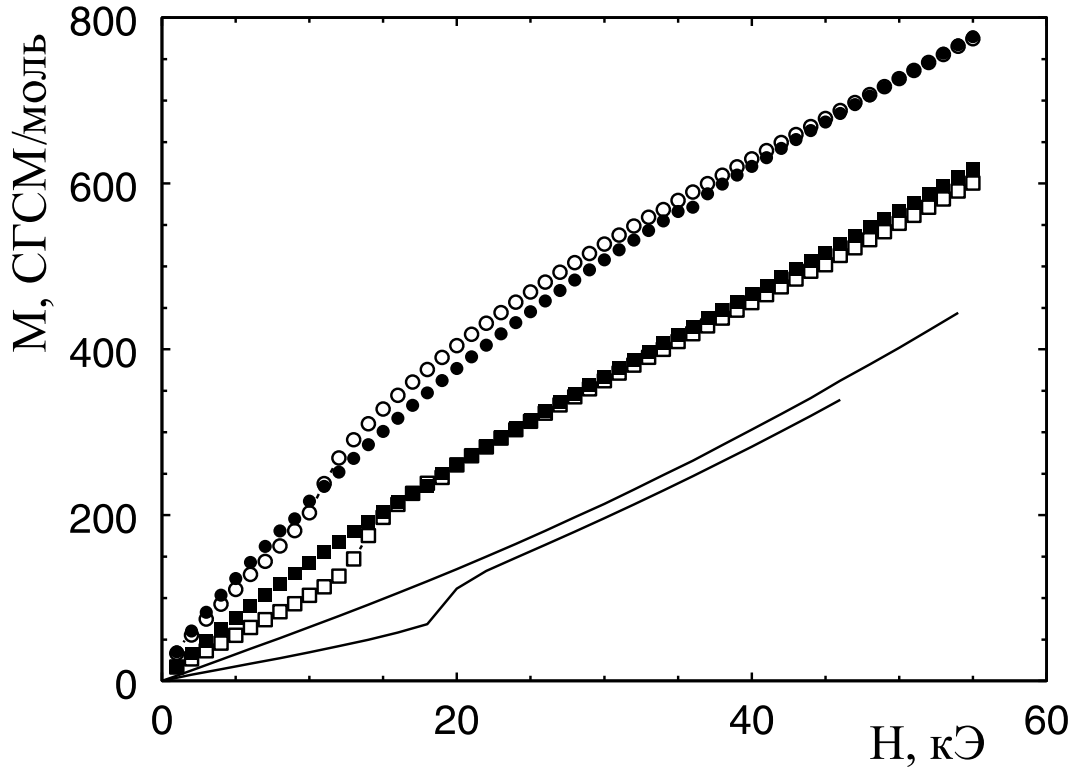


Рис. 11: Зависимость молярного магнитного момента при $T = 1.8$ К от поля при $H \parallel C_6$ (открытые символы) и $H \perp C_6$ (черные символы) образцов $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: \square – $x = 0.03$, \circ – $x = 0.07$; сплошные линии - чистый образец.

системе наблюдаются нелинейность и анизотропия противоположных знаков, возникающие за счет вклада в намагниченность нулевых колебаний [32]-[33]. Молярная намагниченность насыщения в пределах погрешности измерения концентрации примеси составляла $M_{sat} \simeq \frac{x}{2}g\mu_B N_A$.

Зависимость восприимчивости M/H при $H = 4$ кЭ от температуры для тех же образцов в двух ориентациях поля показана на рис. 12. Поле намагничивания должно быть выбрано таким образом, чтобы с одной стороны обеспечить монодоменное состояние образца ¹ а с другой - избежать попа-

¹В чистом CsNiCl_3 процесс монодоменизации, связанный с поворотом всех спинов, формировавшихся при $H = 0$ разные магнитные домены, в одну плоскость, и сопровождающийся нелинейным ростом намагниченности, в основном завершается в поле 5 кЭ.

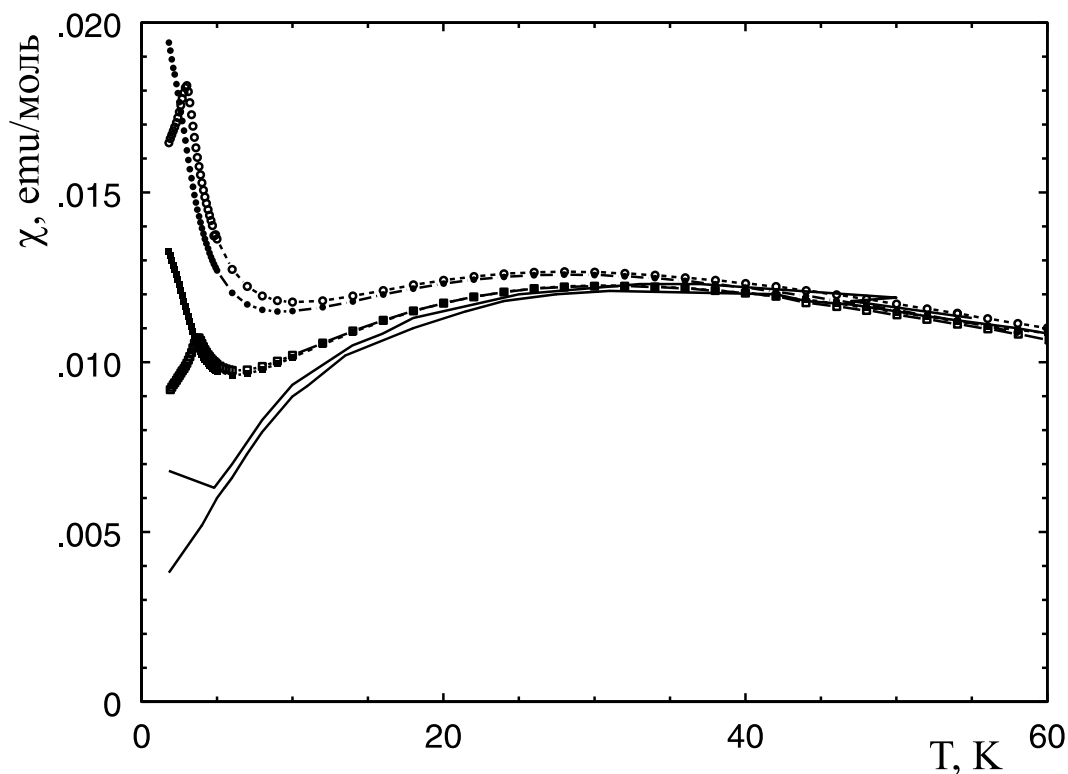


Рис. 12: Зависимость восприимчивости (M/H , $H = 4$ кЭ) от температуры при $H \parallel C_6$ (открытые символы) и $H \perp C_6$ (черные символы) образцов $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: \square — $x = 0.03$, \circ — $x = 0.07$; сплошные линии — чистый образец.

дания в область, где начинает сказываться процесс насыщения. Можно считать, что при выбранном нами значении $H = 4$ кЭ линейное соотношение $M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta$ не слишком нарушается вплоть до минимальной температуры, поэтому зависимости $M(T)$ и $\chi(T)$ практически эквивалентны. Из рисунка видно, что в обеих ориентациях наблюдаемая в упорядоченной фазе добавка к намагниченности проявляется уже при температуре 25-30 К, т.е. в области возникновения одномерных корреляций в цепочках. При дальнейшем понижении температуры она увеличивается приблизительно как $1/T$ вплоть до точки Нееля, постепенно приобретая анизотропию из-за наличия легкой оси. После перехода в трехмерно упорядоченное состояние восприимчивость в поле $H \parallel C_6$ испытывает излом и начинает уменьшаться, а восприимчивость

при $H \perp C_6$ имеет слабую особенность и продолжает расти. Таким образом при $T < T_N$ тензор восприимчивости $\chi_{\alpha\beta}$ приобретает вид, характерный для обменного неколлинеарного антиферромагнетика, однако величины χ_{\perp} , χ_{\parallel} и $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$ сильно возрастают по сравнению с исходными (в чистой системе)².

Кроме того, была произведена серия измерений зависимости намагниченности от температуры и поля вблизи критических точек с целью построения более полных фазовых диаграмм исследуемых образцов и сравнения их с данными по ЭСР.

Как видно из рис. 13, полученные границы фаз на фазовых диаграммах, определенные по изломам кривых намагниченности, хорошо согласуются с результатами ЭСР-измерений. Они также демонстрируют, что с ростом концентрации значительно расширяется промежуточная область температур $T_{N_2} < T < T_{N_1}$ (см. [34]). В чистом образце она составляет 0.4 К, при $x = 0.03$ не меньше 0.6 К, а при $x = 0.07$ уже как минимум 0.8 К, что свидетельствует об увеличении влияния анизотропии на формирование трехмерного упорядочения. Качественно полученные результаты совпадают с измерениями фазовой диаграммы кристалла $\text{CsNi}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Cl}_3$ из работы [35], однако наблюдавшийся в ней эффект был значительно меньше. Это расхождение можно объяснить допущенной авторами [35] ошибкой в определении концентрации примеси, вошедшей в кристалл. В наших экспериментах содержание примеси в изученных кристаллах измерялось методом γ -активационного анализа с точностью $\pm 0.5\%$ (см. предыдущую главу).

²В плоском неколлинеарном антиферромагнетике направление поля удобно связывать не с векторами антиферромагнетизма, лежащими в плоскости спинов, а с вектором, перпендикулярным этой плоскости. В результате обозначения χ_{\perp} и χ_{\parallel} меняются по смыслу (более подробно см. Главу 4)

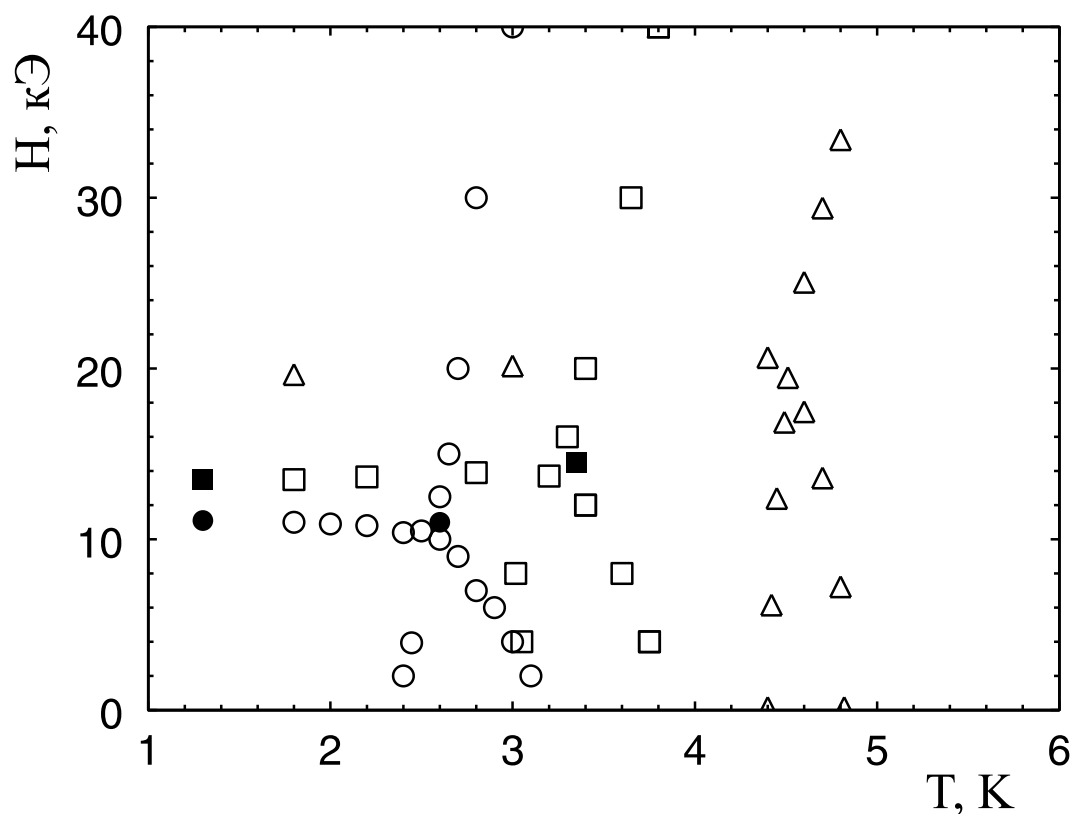


Рис. 13: Фазовая диаграмма при $H \parallel C_6$ образцов $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: Δ — $x = 0.0$, \square — $x = 0.03$, \circ — $x = 0.07$, черные символы — результаты ЭСР-измерений.

3.3 Обсуждение результатов эксперимента. Магнитные дефекты в упорядоченном квазиодномерном антиферромагнетике

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать несколько выводов о влиянии разбавления на квазиодномерные антиферромагнетики. Прежде всего, это относится к магнитной восприимчивости слабозаимодействующих цепочек спинов, разорванных немагнитными включениями.

Как обсуждалось в главе 1, в отсутствие трехмерного упорядочения (но при наличии одномерных корреляций, т.е. при $T_N \ll T \ll J$) поведение сегментов из конечного числа спинов можно описывать или как дополни-

тельные степени свободы $S = 1/2$ на концах [15, 16, 17], или как парамагнетизм половины отрезков, находящихся в триплетном состоянии (подобно случаю классических спинов, где он соответствует парамагнетизму кластеров из нечетного числа антиферромагнитно упорядоченных спинов [4]). В первом случае зависимость их восприимчивости от температуры должна иметь вид $\chi = 2xC_{1/2}/T$, а во втором $\chi = xC_1/(2T)$, где $C_{1/2}$, C_1 константы Кюри соответственно для спинов $S = 1/2$ и $S = 1$. К сожалению, в CsNiCl_3 необходимый интервал температур слишком узок для надежного экспериментального подтверждения какого-либо из этих подходов. Можно лишь утверждать, что второе значение константы при $1/T$ меньше отличается от экспериментального, чем первое, в согласии с результатами работы [18].

При возникновении трехмерного антиферромагнитного упорядочения дополнительные степени свободы магнитной системы, появляющиеся за счет разбавления, перестают быть независимыми, и все наблюдаемые явления должны приобрести коллективный характер. Магнитные свойства такой системы подробно рассмотрены в рамках классического приближения теории спиновых волн при $T = 0$ в работе [19]. Вычисленная в ней статическая восприимчивость разбавленного антиферромагнетика в первом и втором порядке теории возмущений определяется выражением:

$$\chi(x) \simeq \chi(0) \left(1 + \alpha x \sqrt{\frac{J}{J'}} + \beta x^2 \frac{J}{J'} \right), \quad (5)$$

где $\chi(0)$ - восприимчивость неразбавленной системы, α и β численные коэффициенты, зависящие от конфигурации спинов и числа ближайших соседей, J' константа междоузельного взаимодействия. Как видно, малым параметром возмущения является не просто концентрация примеси x , а $x\sqrt{J/J'}$, что находится в качественном согласии с нашими результатами (для CsNiCl_3 $J/J' \sim 50$).

Существует довольно простой способ качественно объяснить поведение магнитных дефектов на разорванных цепочках в рамках модели среднего поля. Как следует из нашего эксперимента, величина добавочной намагниченности в насыщении оказывается в точности равной $M_{sat} = g\mu_B N_A x/2$,

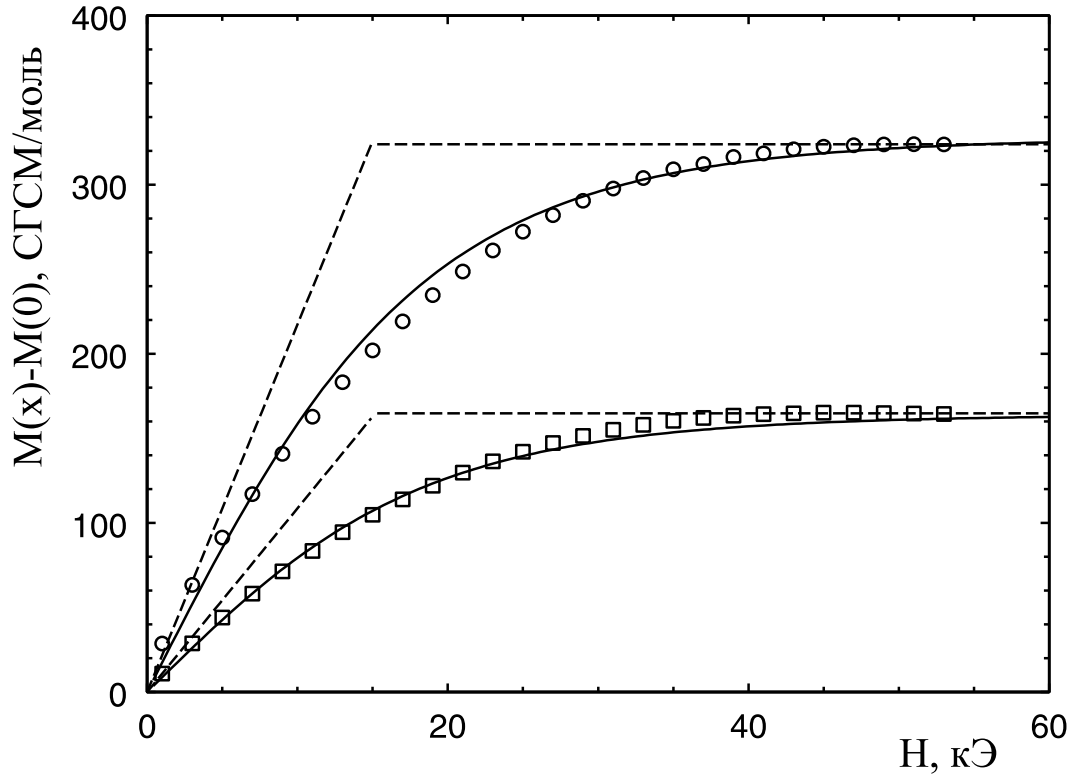


Рис. 14: Зависимость вклада дефектов в намагниченность от поля при $H \perp C_6$ образцов $CsNi_{1-x}Mg_xCl_3$: \square — $x = 0.03$, \circ — $x = 0.07$; пунктир - приближение среднего поля, сплошные линии - функции Бриллюэна при $T = 2$ К.

а добавочная восприимчивость в малых полях приблизительно пропорциональна x . Можно предположить, что в упорядоченной фазе магнитные дефекты находятся в некотором эффективном поле H'_e , возникающем за счет междоцепочечного обменного взаимодействия и не зависящем от концентрации. В этом случае полная восприимчивость системы при $T \approx 0$ в поле, направленном, например, перпендикулярно легкой оси будет определяться формулой типа:

$$\chi_{tot} = g\mu_B N_A \left(\frac{1}{H_e} + x \frac{1}{H'_e} \right). \quad (6)$$

где H_e - обменное поле внутри цепочки. Сравнивая выражения (5 и 6), можно

получить оценку $H'_e \sim \sqrt{JJ'}$, что с точностью до численного коэффициента совпадает с выражением для среднего поля, действующего на один спин в упорядоченном состоянии. Отсюда следует, что дополнительная восприимчивость разбавленного CsNiCl_3 связана с искажением междоузельного обменного упорядочения. Эта формула также позволяет объяснить существенную анизотропию добавочной восприимчивости. Например, по нашим экспериментальным данным полная восприимчивость $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ при концентрации примеси $x = 0.03$ примерно в 3 раза больше восприимчивости чистого CsNiCl_3 , откуда $H'_e \sim 0.015H_e \sim 15$ кЭ. Поэтому анизотропия, которой можно пренебречь по сравнению с H_e , оказывается весьма существенной при намагничивании в поле H'_e .

Парамагнитный характер зависимостей $M(H)$ на рис. 14 можно объяснить за счет слишком высокой температуры эксперимента ($T_{min}=1.8$ К), сравнимой с обменным полем H'_e . В результате этого добавочная намагниченность может испытывать медленные тепловые флуктуации, уменьшающие ее равновесную величину при статических измерениях и не влияющие на нее при измерениях на высоких резонансных частотах. Такое явление может быть аналогично суперпарамагнетизму малых частиц (см., например, [36]).¹

Значительное уменьшение температуры Нееля при разбавлении исходной системы также можно объяснить ее квазиодномерностью. В квазиклассическом приближении при разбиении бесконечных одномерных цепочек на отрезки длиной $1/x$ их возбужденные уровни становятся дискретными и отделены от основного состояния щелью $\Delta \simeq 2xJ$ [4]. Поскольку при возникновении объемного упорядочения эта щель должна быть подавлена, температура Нееля $T_N \sim \lambda\sqrt{JJ'}$ ($\lambda \sim 1$) уменьшается на величину $\sim \Delta$ и становится равной

$$T_N \sim T_{N_0} - \Delta \sim T_{N_0} \left(\lambda - 2x\sqrt{\frac{J}{J'}} \right) \quad (7)$$

Такой подход неплохо согласуется с результатами наших экспериментов

¹Автор благодарен А. Н. Бажану, обратившему внимание на эту аналогию.

вплоть до концентрации примеси ~ 0.03 , при которой наблюдаемый сдвиг T_N составляет примерно 1 К, а оценка для $\Delta \simeq 2 \cdot 0.03 \cdot 20 \simeq 1.2$ К.

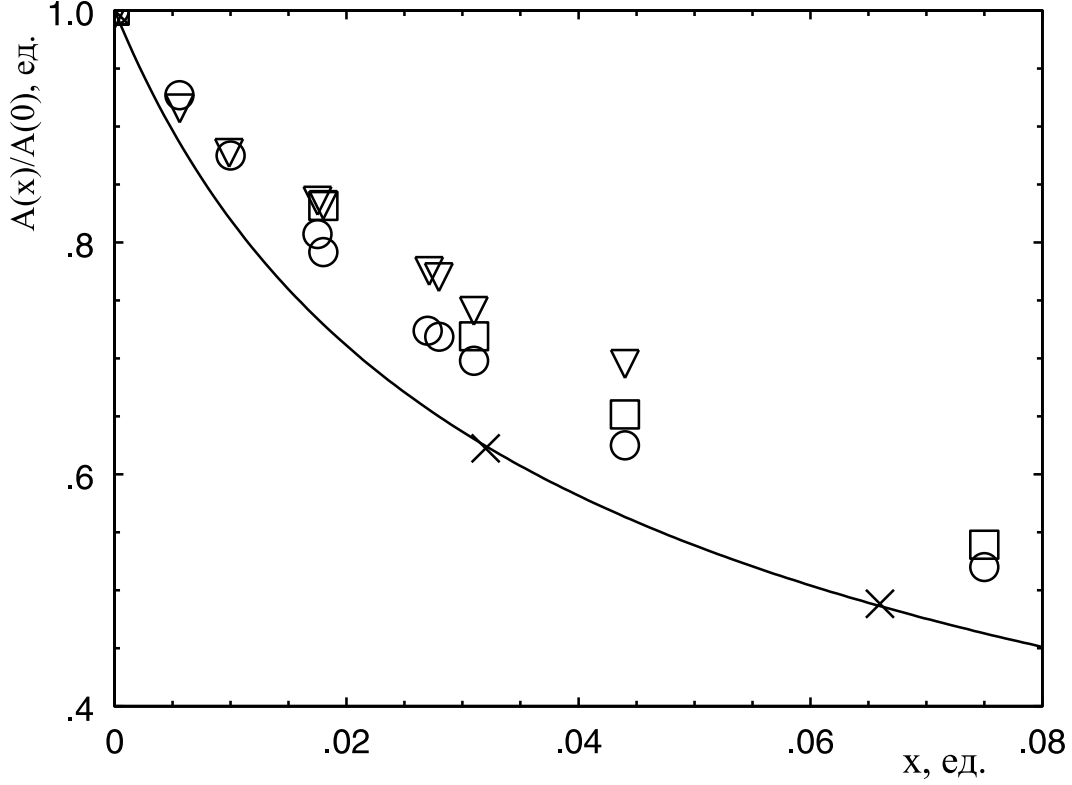


Рис. 15: Зависимость отношения параметров разбавленного и чистого CsNiCl_3 от концентрации примеси: ○ — H_c , ▽ — $\omega_1(0)$, □ — T_N , × — $\sqrt{1/\chi_{||}}$; сплошная линия проведена для наглядности по формуле (5).

Основываясь на представлении о коллективных свойствах магнитных степеней свободы в упорядоченной фазе, можно удовлетворительно объяснить и необычные резонансные свойства разбавленного CsNiCl_3 . Все основные параметры спектра АФМР и фазовой диаграммы кристаллов с различными концентрациями примеси собраны на рис. 15. Здесь же приведены значения параллельной восприимчивости в координатах $1/\sqrt{\chi_{||}}$, через которые для проведена кривая по формуле 5. Следует заметить, что эта зависимость служит лишь для наглядности, поскольку проведена с использованием двух свободных параметров α и β .

Считая, что вся намагниченность антиферромагнетика при низкой температуре связана с упорядоченной фазой и линейна по полю, легко получить следующие выражения для критического поля опрокидывания и верхней релятивистской щели спектра АФМР [29]:

$$H_c^2 = \frac{D}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}, \quad \left(\frac{\omega_1(0)}{\gamma} \right)^2 = \frac{D}{\chi_{\perp}}, \quad (8)$$

где D - константа анизотропии. В эти формулы следует подставлять реальные значения восприимчивостей, поэтому при увеличении χ_{\parallel} и χ_{\perp} в несколько раз по сравнению с исходной системой H_c и $\omega_1(0)$ должны существенно уменьшиться, что и наблюдалось в эксперименте.

К сожалению, существование большого нелинейного вклада в восприимчивость, насыщающегося в сравнительно малом поле, не позволяет корректно применить подход [29] для описания резонансных свойств разбавленного CsNiCl_3 . Приведенные выше формулы 8 пригодны лишь для качественной оценки величины наблюдаемых эффектов, а полевые зависимости спектров АФМР удастся описать по формулам из работы [28] лишь для самых малых концентраций примеси. Построение последовательной теории должно быть основано на учете локальных искажений обменной структуры вблизи дефектов магнитным полем и релятивистскими взаимодействиями. Как уже упоминалось, эти искажения являются причиной возникновения добавочной восприимчивости и, по всей вероятности, существенно влияют на вид спектра АФМР. Точный микроскопический расчет на основе спин-Гамильтониана с легкоосной анизотропией также представляется трудно выполнимой задачей, поэтому в настоящее время вопрос описания спектра АФМР разбавленных квазиодномерных антиферромагнетиков остается открытым.

Таким образом на основе имеющихся экспериментальных данных создается следующее представление о свойствах квазиодномерной антиферромагнитной системы с примесями. При разбиении бесконечных цепочек немагнитными включениями внутри них образуются степени свободы, причем у половины отрезков возникает дополнительная восприимчивость к магнитному полю. В интервале температур $T_N \ll T \ll J$ эта восприимчивость

является парамагнитной и зависит от температуры по закону Кюри. При возникновении бесконечных трехмерных корреляций ($T < T_N$) все отрезки цепочек связываются друг с другом, приобретая свойства единой магнитной системы. Однако вследствие квазиодномерности, переориентационные степени свободы отрезков цепочек в магнитном поле продолжают оказывать существенное влияние на коллективные статические и резонансные свойства. Как и в неупорядоченном состоянии, это прежде всего приводит к значительному увеличению статической восприимчивости, однако в этом случае вся она связана с упорядоченной обменной системой (т.е. является антиферромагнитной). Этим легко объясняется столь сильное уменьшение критического поля опрокидывания спинов и щели АФМР. В квазиклассическом подходе эффект квазиодномерности количественно проявляется в том, что малым параметром возмущения исходной системы оказывается не просто концентрация примеси x , а $x\sqrt{J/J'}$ (см. формулы (5), (8)). Это же относится и к изменению температуры Нееля (7). Отметим, что приведенный анализ не требует какого-либо изменения констант микроскопического спинового Гамильтониана, которое в случае слабого разбавления не имеет достаточных физических оснований.

4 Диамagnetное разбавление треугольного антиферромагнетика RbNiCl_3

Описанные в предыдущей Главе эффекты, связанные с влиянием немагнитной примеси на свойства антиферромагнетика CsNiCl_3 , были в значительной мере обусловлены квазиодномерностью его спиновой структуры. Не менее интересные возможности, возникающие при внедрении дефектов в высокосимметричную фрустрированную обменную систему оказались подавленными за счет сильного увеличения восприимчивости. Эти эффекты было целесообразно изучить на примере аналогичного соединения с меньшим отношением внутривагонного обмена к междвагонному. Для такого исследования больше всего подходит соединение RbNiCl_3 , аналогичное CsNiCl_3 во всем, кроме величины J/J' : в CsNiCl_3 $J/J' \sim 50$, в $\text{RbNiCl}_3 \sim 10$.

4.1 Резонансные свойства $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$

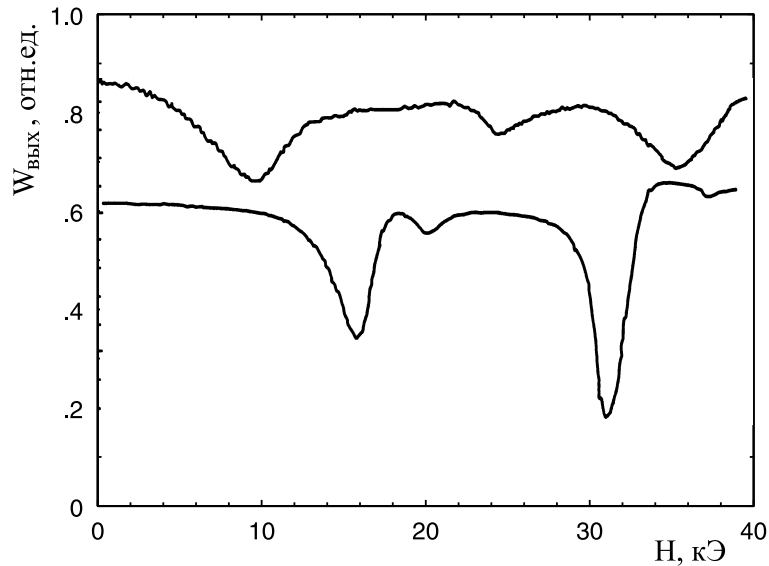


Рис. 16: Линии резонансного поглощения на частоте 72 ГГц при $H \parallel C_6$ в образце $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.02$) (верхняя запись) и в чистом RbNiCl_3 (нижняя запись).

В работе были изучены резонансные свойства двух серий разбавленных кристаллов $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ с концентрацией примеси $x \simeq 0.01 - 0.02$. Спектр АФМР исследовался в диапазоне частот от 3 ГГц до 80 ГГц в полях до 50 кЭ. Основные измерения проводились при температуре 1.2 К, однако также была изучена эволюция сигнала ЭСР в интервале до 15 К. В парамагнитной фазе наблюдалась узкая линия поглощения с линейным по полю спектром, обладающим небольшой анизотропией гиромагнитного отношения: $\gamma_{\perp} = 3.16 \pm 0.01$ ГГц/кЭ, $\gamma_{\parallel} = 3.10 \pm 0.01$ ГГц/кЭ. Переход в упорядоченную фазу осуществлялся при температуре около 11 К, обнаружить два фазовых перехода по зависимостям резонансного поля от температуры не удалось.

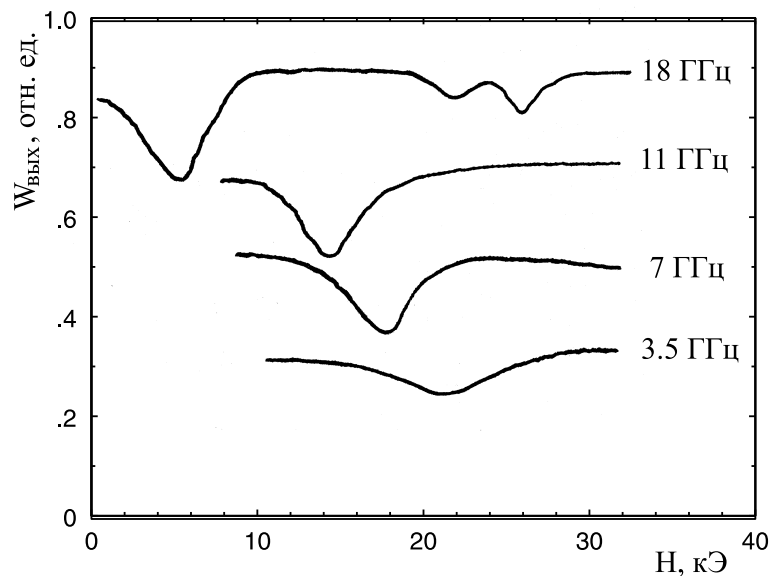


Рис. 17: Линии резонансного поглощения на низких частотах при $H \parallel C_6$ в образце $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.02$); в чистом образце в данном диапазоне частот поглощение не наблюдалось.

Ниже температуры Нееля спектр принимал обычный для треугольных антиферромагнетиков вид (см. предыдущие Главы). На рис. 16 приведена запись выходного сигнала при развертке магнитного поля на частоте 72 ГГц для разбавленного (верхняя линия) и чистого (нижняя линия) образцов RbNiCl_3 . Как видно, максимумы резонансного поглощения в разбавленном кристалле оказываются смещенными и уширенными. Интересно, что смеще-

ние оказывается противоположным тому, которое наблюдалось при разбавлении CsNiCl_3 . Самой большой неожиданностью стало появление в диапазоне частот 3 ГГц - 20 ГГц поглощения, резонансное поле которого увеличивалось с уменьшением частоты. Записи соответствующих проходов по полю приведены на рис. 17.

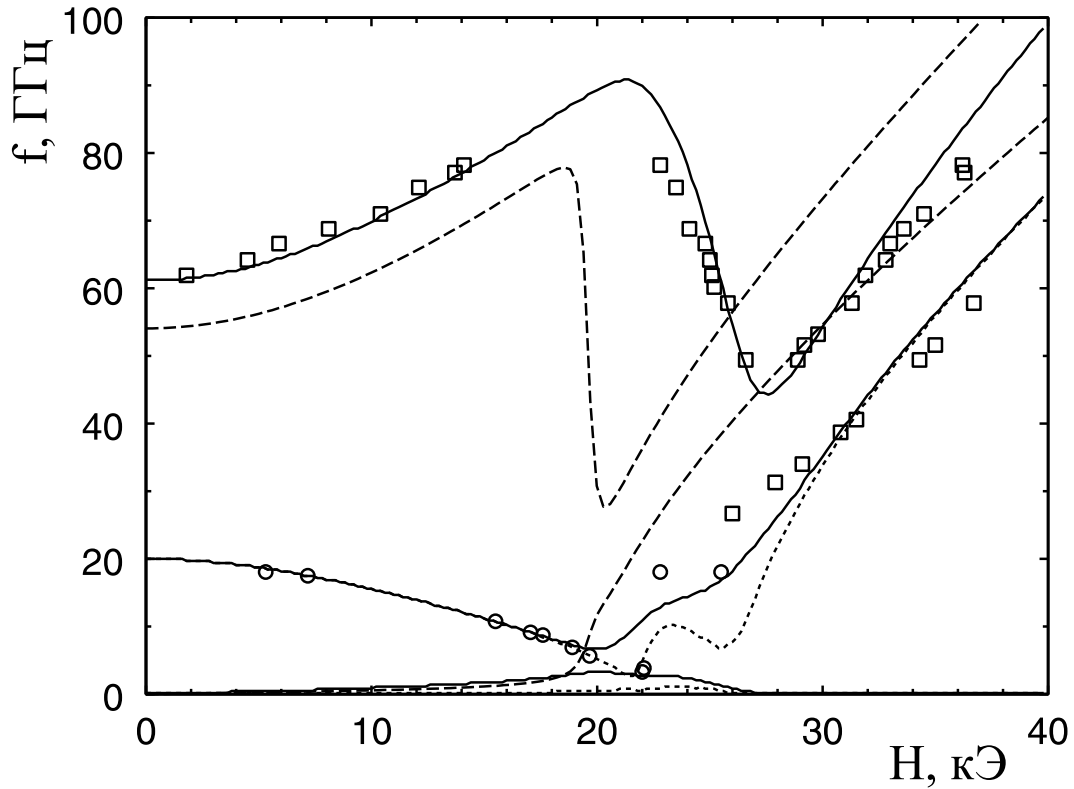


Рис. 18: Спектр АФМР $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.02 - 0.03$) при $H \parallel C_6$; пунктир - чистый образец; сплошные линии - расчет по формуле (17) (см. главу 5) при $\varphi = 2^\circ$, точечные - для нижней ветви при $\varphi = 0.5^\circ$.

Подробное исследование полученных спектров АФМР $f(H)$ при $H \parallel C_6$ выявило в них несколько существенных отличий от чистого RbNiCl_3 :

- Увеличение верхней релятивистской щели спектра $\omega_1(H = 0)$ приблизительно на 10% (с 55 до 61-62 ГГц) во всех образцах.
- В образцах первой серии: исчезновение резкого скачка частоты ветви $\omega_1(H)$, соответствующего опрокидыванию спиновой плоскости. Ушире-

ние переориентационной области по полю с 21 до 26 кЭ (вместо скачка при $H_c = 19.5$ кЭ) при угле разориентации между полем и осью C_6 , не превышающем 1° . В образцах второй серии этого эффекта не наблюдалось, критическое поле опрокидывания было увеличено примерно на 1 кЭ по сравнению с чистым $RbNiCl_3$.

- Во всех образцах: появление на низких частотах резонансной ветви, полевая зависимость которой напоминает поведение нижней релятивистской ветви спектра АФМР треугольных антиферромагнетиков, обусловленной искажением обменной структуры.

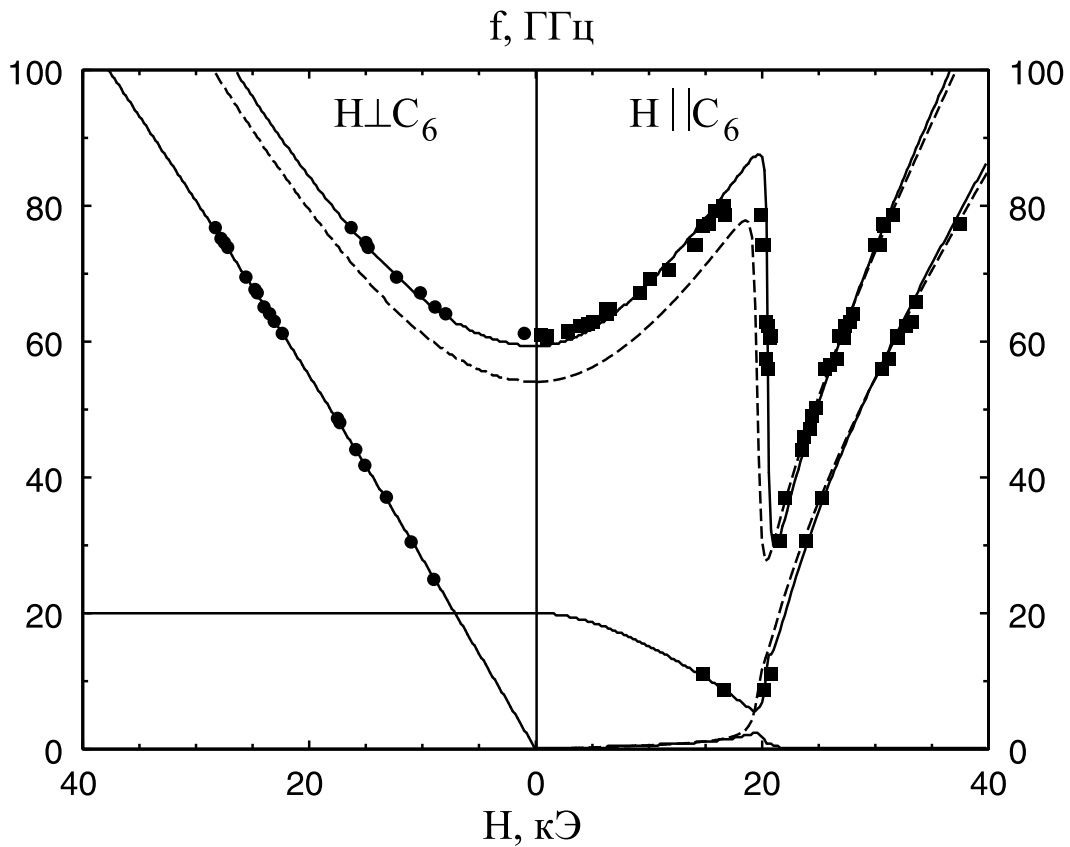


Рис. 19: Спектр АФМР образцов $RbNi_{1-x}Mg_xCl_3$ второй серии при $H \parallel C_6$ и $H \perp C_6$; пунктир - чистый образец; сплошные линии - расчет по формуле (19) при $\varphi = 1^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$.

Поскольку данная ветвь никогда не наблюдалась в чистом RbNiCl_3 , а расчетное значение ее щели, исходя из известных констант спин-Гамильтониана, составляет примерно 0.5 ГГц, была выполнена серия проверочных измерений зависимости положения максимума резонансного поглощения от угла между полем и осью C_6 на фиксированной частоте. Подобное исследование было впервые выполнено в работе [31], посвященной исследованию этой ветви в CsMnI_3 - легкоосном треугольном антиферромагнетике с сильной анизотропией.

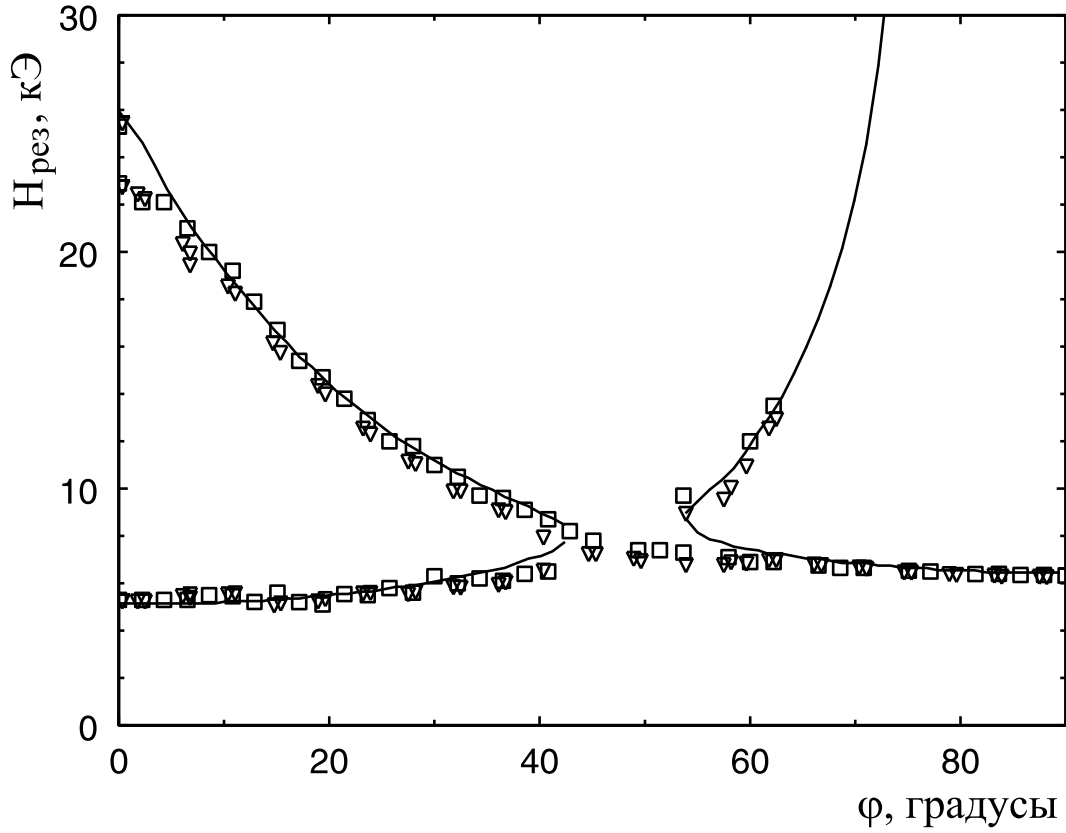


Рис. 20: Угловая зависимость резонансного поля на частоте 18.1 ГГц в образце $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.02$); сплошные линии - расчет по формуле (17)

При увеличении угла разориентации наблюдалось характерное для данной ветви смещение резонансного максимума в сторону больших полей, поскольку при $H \perp C_6$ данная ветвь не должна зависеть от величины поля (см. рис. 20). Второй резонанс, соответствующий ветви ω_2 , смещался в про-

тивоположную сторону, т.к. в перпендикулярной ориентации эта ветвь имеет практически линейную зависимость от поля с коэффициентом близким к гиромагнитному отношению γ .

Резонансные измерения в перпендикулярной ориентации поля $H \perp C_6$ не выявили никаких существенных отличий от спектра АФМР чистого RbNiCl_3 , естественно, за исключением соответствующего роста щели ω_1 .

4.2 Измерения статической намагниченности на вибромагнетометре

Помимо исследования резонансных свойств $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$, была выполнена серия статических измерений на двухкоординатном вибрационном магнетометре с целью обнаружения особенностей намагниченности в области критических полей в образцах первого типа. Данный эксперимент проводился под руководством А.Н. Бажана на его установке. Принцип работы этого прибора состоит в следующем: образец, помещенный во внешнее магнитное поле, колеблется с определенной частотой, наводя в измерительных катушках сигнал, пропорциональный величине его магнитного дипольного момента, который затем детектируется на частоте колебаний образца. Конструкция установки подробно описана в работе [37], поэтому здесь имеет смысл остановиться лишь на вопросе взаимной ориентации исследуемого образца, магнитного поля и измерительных катушек, реализуемой в ходе эксперимента. Данная схема приведена на рис. 21

Измерительные катушки регистрировали сигнал от компонент магнитного момента, направленных вдоль оси x и y . Внешнее магнитное поле было приложено вдоль направления x . Образец приклеивался на держатель таким образом, что его бинарная плоскость, содержащая ось шестого порядка C_6 (см. Главу 2) лежала примерно в плоскости (xy) . Угол между осью C_6 и плоскостью (xy) (на схеме $\angle\xi$) принадлежал к числу учитываемых методических погрешностей эксперимента. Угол между проекцией C_6 на (xy) и осью x ($\angle\theta$) варьировался в ходе эксперимента. Основное преимущество данной установки обусловлено возможностью измерять магнитный момент образца

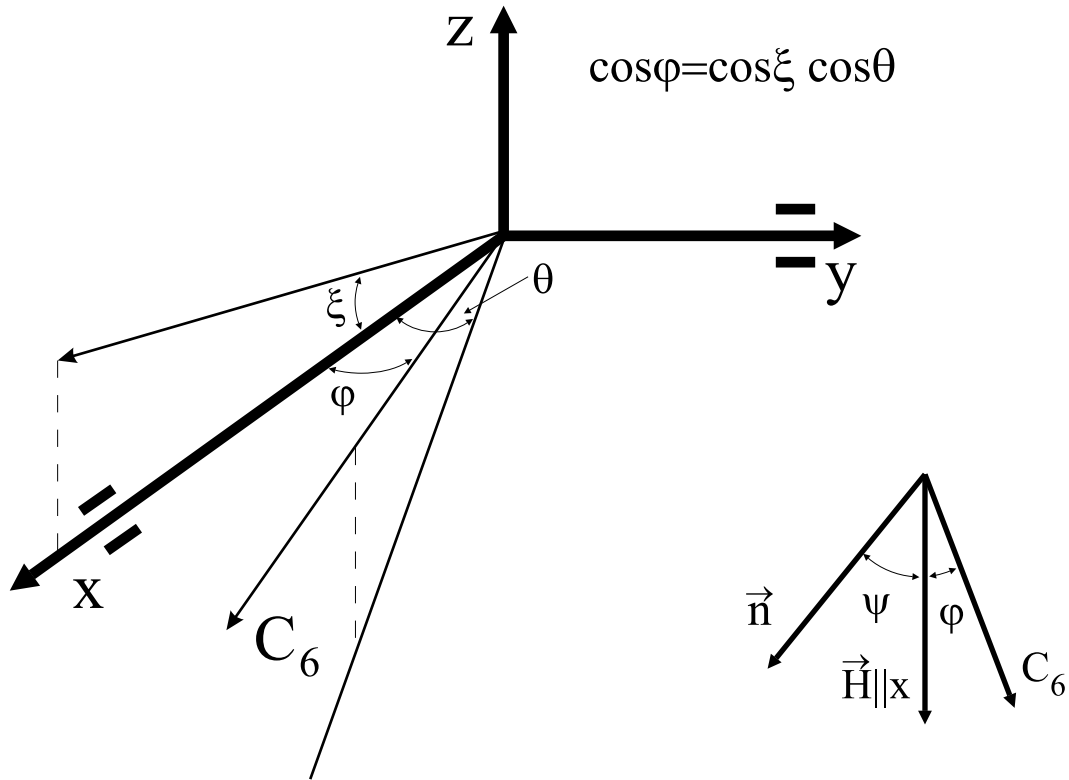


Рис. 21: Взаимная ориентация образца, поля и осей вибромагнетометра при измерении намагниченности

не только в направлении по полю, но и в перпендикулярном направлении.

В Главе 2 упоминалось, что восприимчивость магнитной структуры исследуемого образца при приложении поля перпендикулярно спиновой плоскости (вдоль вектора нормали к ней \mathbf{n}) χ_{\parallel} приблизительно в два раза больше восприимчивости χ_{\perp} при $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$. Магнитный момент такой системы определяется выражением

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \mathbf{n}(\mathbf{nH}). \quad (9)$$

Зная угол ψ равновесного положения вектора \mathbf{n} относительно оси C_6 , можно легко вычислить компоненты магнитного момента в обоих направлениях:

$$\begin{aligned}
M_x &= \chi_{\perp} H + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) H \cos^2(\psi - \varphi) \\
M_y &= \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) H \sin 2(\psi - \varphi) \cos \xi \sin \theta}{2 \sin \varphi}
\end{aligned} \tag{10}$$

Из последней формулы видно, что компонента M_y отлична от нуля только тогда, когда угол между направлением вектора \mathbf{n} и полем отличен от 0 и $\pi/2$, а угол θ не равен нулю. Отсюда следуют два основных преимущества измерений компоненты M_y . Во-первых, они позволяют точно сориентировать образец по углу θ , определяемому условием $M_y = 0$ во всем интервале полей, и затем проводить измерения основной компоненты M_x с минимальной погрешностью по углу разориентации. Во-вторых, измерение M_y особенно удобно для изучения переориентационных процессов в спиновой системе, поскольку при малом угле φ разориентации между полем и осью C_6 ее величина существенно отлична от 0 только при промежуточном положении вектора \mathbf{n} .

Эксперимент проводился при температуре 1.8 К в полях до 60 кЭ. Измерение полевой зависимости компоненты намагниченности M_x при $H \parallel C_6$ ($\angle\theta = 0$, $\angle\xi \leq 1^\circ$) показало наличие небольшого (до 30 %) непостоянного анизотропного вклада дефектов в восприимчивость, насыщающегося в поле 40-50 кЭ, а также подтвердили результат предыдущего эксперимента по исчезновению спин-флопа (рис. 22 сверху). На графике отсутствовал резкий скачок намагниченности, соответствующий опрокидыванию спиновой плоскости, вместо которого наблюдалось плавное увеличение восприимчивости от χ_{\perp} до χ_{\parallel} в интервале полей приблизительно 5 кЭ. Для сравнения на этом же рисунке приведены полевые зависимости намагниченности в чистом RbNiCl_3 , полученные на SQUID-магнетометре Quantum Design.

Кроме того, была исследована полевая зависимость перпендикулярной компоненты M_y . Предварительные измерения позволили определить правильную ориентацию образца, соответствующую условию $\angle\theta = 0$ (в которой затем проводились измерения M_x), после чего зависимость $M_y(H)$ изучалась при нескольких известных углах θ (1° , 2° , 3°). Такие измерения позволяют также определить величину угла ξ и скорректировать полученные результаты с учетом этой неустраняемой разориентации. Подгонка зависимостей обоих

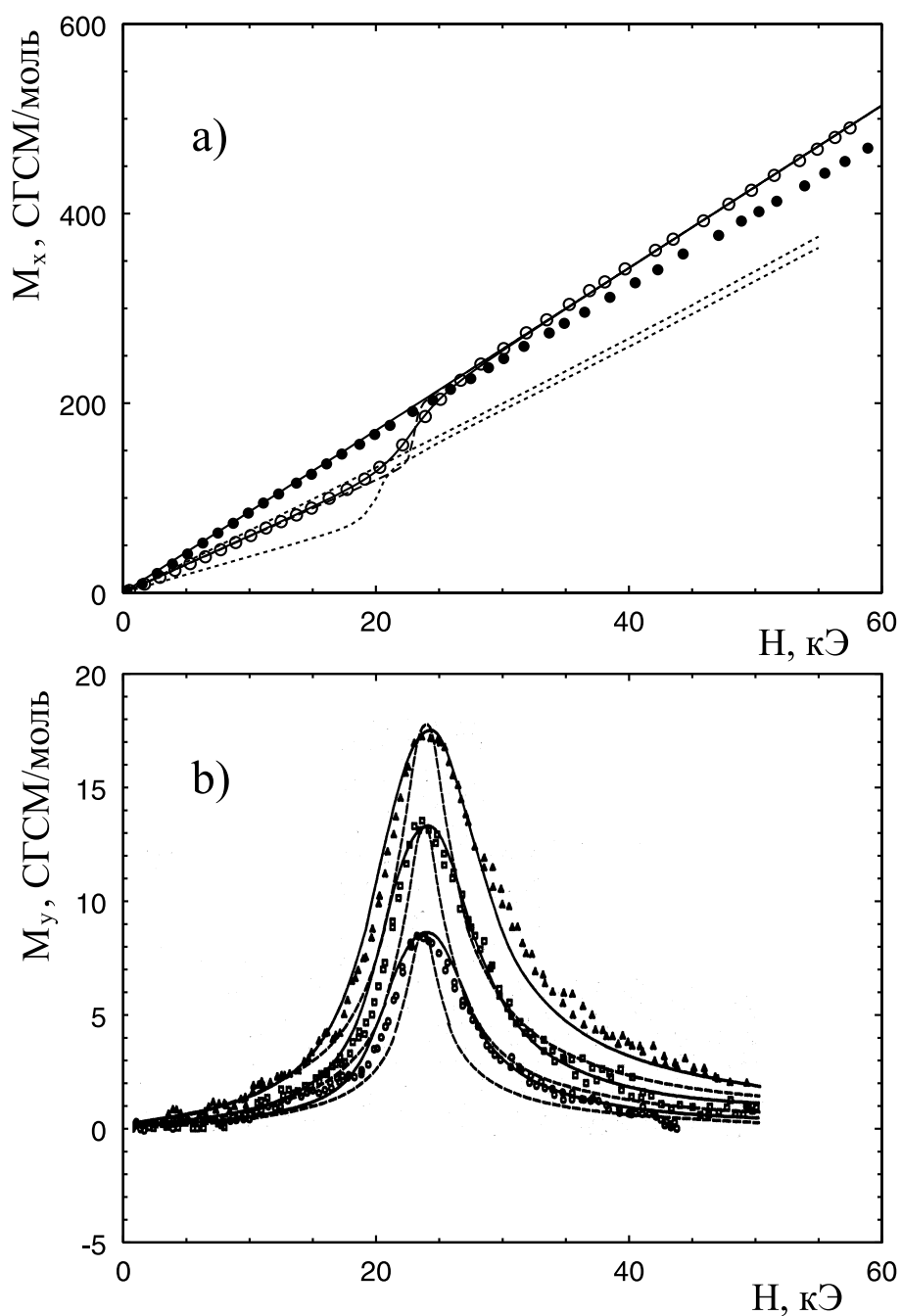


Рис. 22: а) Зависимость продольной компоненты намагниченности M_x образца $RbNi_{1-x}Mg_xCl_3$ от поля при $H \parallel C_6$ (открытые символы) и $H \perp C_6$ (черные символы), точечные линии - чистый $RbNiCl_3$ (данные получены И. Зализняком на SQUID-магнетометре); б) Зависимость поперечной компоненты M_y от поля при трех углах $\theta = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ (см. схему); сплошные линии - теоретический расчет (см. главу 5), пунктир - расчет со спин-флопом.

компонент от поля проводилась по формулам 10, причем угол ψ определялся из равновесных условий, полученных в Главе 5. На нижнем графике а рис. 22 видно, что переориентационная область, в которой M_y существенно отлична от нуля, оказывается уширенной по сравнению с аналогичными зависимостями, рассчитанными аналитически для чистого RbNiCl_3 по формулам (16) в следующей Главе.

5 Феноменологическое описание статических и резонансных свойств разбавленного RbNiCl_3

В предыдущей Главе описаны данные экспериментального исследования магнитных свойств треугольного антиферромагнетика RbNiCl_3 , разбавленного небольшим количеством диамагнитной примеси. Вследствие того, что обменная система этого соединения обладает не столь большим отношением обменов J/J' , влияние на нее дефектов оказались ослабленным по сравнению с CsNiCl_3 . Вместо этого наблюдались эффекты, по-видимому, обусловленные усилением роли релятивистских взаимодействий в системе с локальными искажениями спиновой структуры. В результате, спектр АФМР и полевые зависимости магнитного момента в разбавленном RbNiCl_3 оказалось невозможно описать формулами, впервые полученными в работе [28] для идеальной системы. В данной Главе продемонстрирован расчет, основанный на том же симметричном подходе [29], однако учитывающий релятивистские взаимодействия в более общем виде.

Обменная симметрия планарной спиновой структуры типа CsNiCl_3 задается двумя единичными ортогональными векторами \mathbf{l}_1 и \mathbf{l}_2 , преобразующимся по неприводимому представлению:

$$\mathbf{S} \sim \mathbf{l}_1 \cos \mathbf{k}\mathbf{r} + \mathbf{l}_2 \sin \mathbf{k}\mathbf{r}, \quad (11)$$

где $\mathbf{k} = (2\pi/3a, 2\pi/3a, \pi/c)$ - волновой вектор, определяемый путем минимизации обменной энергии (a и c - параметры решетки). В отсутствие магнитного поля все спины лежат в плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \mathbf{l}_2]$.

Динамика системы определяется Лагранжианом

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_{\alpha\beta}}{2} (\Omega + H)_\alpha (\Omega + H)_\beta - U_a, \quad (12)$$

где $\chi_{\alpha\beta} = \chi_\perp \delta_{\alpha\beta} + (\chi_\parallel - \chi_\perp) n_\alpha n_\beta$ - тензор восприимчивости обменной системы,

Ω - угловая скорость вращения в спиновом пространстве, U_a - потенциальная энергия анизотропии. Гиромагнитное отношение полагается равным 1. Для описания спектра исходного соединения RbNiCl_3 в энергии анизотропии было достаточно учесть инвариант 1-го порядка по $(v/c)^2$ $(\alpha/2)n_z^2$ ($\alpha > 0$), снимающий вырождение спиновой плоскости относительно оси шестого порядка. Наблюдаемые при разбавлении эффекты можно описывать введением дополнительных инвариантов более высокого порядка, удовлетворяющих группе обменной симметрии системы:

$$U_a = \frac{\alpha}{2}n_z^2 + \frac{\beta}{4}n_z^4 + \frac{g}{6}(l_{1z}^6 - 15l_{1z}^4 l_{2z}^2 + 15l_{1z}^2 l_{2z}^4 - l_{2z}^6). \quad (13)$$

Второй член в выражении (13) необходим для описания процесса переориентации спинов, а третий снимает вырождение спиновой структуры в плоскости и описывает появление ветви ω_3 . Введение релятивистских взаимодействий в такой виде основано на формальном требовании сохранения обменной симметрии системы при разбавлении, которое исключает учет каких-либо искажений, приводящих к ее нарушению. Поскольку такие искажения могут играть существенную роль в системе с высокой обменной симметрией, вопрос об адекватности приведенного ниже теоретического описания выходит за рамки простого сравнения его результатов с экспериментом.

Равновесная ориентация спиновой плоскости (угол $\angle(C_6, \mathbf{n}) = \psi$) определяется из максимума Лагранжиана (12) при $\Omega \equiv 0$. При $H \parallel C_6$ и $\beta > 0$ получаем (пренебрегая третьим членом в U_a):

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{\pi}{2}; & H^2 < \frac{\alpha}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}} = H_{c_1}^2 \\ \psi &= 0; & H^2 > \frac{\alpha + \beta}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}} = H_{c_2}^2 \\ \psi &= \arccos \sqrt{\frac{H^2 - H_{c_1}^2}{H_{c_2}^2 - H_{c_1}^2}}; & H_{c_1}^2 \leq H^2 \leq H_{c_2}^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Как видно, учет инварианта $(\beta n_z^4)/4$ приводит к исчезновению спин-флопа и возникновению промежуточной области полей между двумя фазовыми пе-

реходами 2-го рода при $H = H_{c1}$ и $H = H_{c2}$, в которой плоскость спинов поворачивается из положения $\mathbf{n} \perp C_6$ в положение $\mathbf{n} \parallel C_6$.

Выражение для магнитного момента $\mathbf{M} = \partial\mathcal{L}/\partial\mathbf{H}$ имеет вид:

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp}\mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})\mathbf{n}(\mathbf{nH}), \quad (15)$$

откуда по формулам поворота легко получить выражения для M_x и M_y , измеряемых на вибромагнетометре. Такой расчет при произвольном угле φ между полем и осью C_6 можно выполнить аналитически только при $\beta = 0$:

$$\begin{aligned} M_x &= \chi_{\perp}H + \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})H}{2} \frac{H^2 - H_c^2 \cos 2\varphi}{\sqrt{H^4 - 2H^2H_c^2 \cos 2\varphi + H_c^4}} \\ M_y &= \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})HH_c^2}{2\sqrt{H^4 - 2H^2H_c^2 \cos 2\varphi + H_c^4}} \cos^2 \xi \sin 2\theta \end{aligned} \quad (16)$$

При $\beta \neq 0$ расчет производился численно, а его результаты для M_x и M_y с параметрами $H_{c1} = 21.5$ кЭ, $H_{c2} = 26$ кЭ, $\xi = 1^\circ$ приведены на рис. 22 сплошными линиями. Пунктирными линиями на этом же рисунке показан расчет по формулам (16). Как видно, расчет с двумя фазовыми переходами значительно лучше согласуется с экспериментом, однако это еще не является критерием правильности подхода. Для его подтверждения необходимо рассчитать с теми же параметрами соответствующий спектр АФМР и убедиться в его адекватности экспериментальным данным.

Для получения линеаризованных уравнений движения необходимо разложить входящие в (12) переменные \mathbf{l}_1 , \mathbf{l}_2 и Ω до членов второго порядка по малому углу отклонения от равновесия θ . Варьируя Лагранжиан, получаем секулярное уравнение на собственные частоты:

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \eta P - W & \omega(1 - \eta)H \cos(\psi - \varphi) & (1 + \eta)\Delta^2 \sin^5 \psi \cos psi \\ -\omega(1 - \eta)H \cos(\psi - \varphi) & \omega^2 - \eta Q + W & \omega(1 + \eta)H \sin(\psi - \varphi) \\ \Delta^2 \sin^5 \psi \cos psi & -\omega H \sin(\psi - \varphi) & \omega^2 - \Delta^2 \sin^6 \psi \end{vmatrix} = 0,$$

$$\begin{aligned}
P &= H^2 \cos^2(\psi - \varphi) - H_{c_1}^2 \cos^2 \psi - (H_{c_2}^2 - H_{c_1}^2) \cos^4 \psi \\
Q &= H^2 \cos 2(\psi - \varphi) - H_{c_1}^2 \cos 2\psi + (H_{c_2}^2 - H_{c_1}^2) \cos^2 \psi (3 - 4 \cos^2 \psi) \\
W &= 5/6(1 + \eta) \Delta^2 \sin^4 \psi \cos^2 \psi
\end{aligned}
\tag{17}$$

где $\eta = \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_{\perp}}$, $\Delta^2 = \frac{6g}{\chi_{\perp}(1+\eta)}$. Угол ψ определяется из равновесного условия при заданном угле φ , феноменологические параметры η , H_{c_1} и H_{c_2} следует брать из измерений намагниченности, а Δ подгоняется по величине щели $\omega_3(H = 0)$. Полученные формулы с параметрами $\eta = 0.8$, $H_{c_1} = 21.5$ кЭ, $H_{c_2} = 26$ кЭ, $\Delta = 20$ ГГц находятся в хорошем согласии с экспериментом (см. рис. 18).

При исследовании резонансных свойств образцов разбавленного RbNiCl_3 , выращенных из расплавов с различным стехиометрическим отношением исходных компонентов, наблюдался спектр АФМР двух разных видов. Описание первого из них было только что получено в согласованной с магнитостатическими измерениями форме. В спектре второго типа отсутствовало "размытие" поля спин-флопа в широкую переориентационную область, т.е. наблюдался резкий скачок ветви $\omega_1(H)$, соответствующий опрокидыванию спиновой плоскости. Однако соотношение между щелью этой ветви и полем спин-флопа оказалось нарушенным по сравнению с чистым RbNiCl_3 , вследствие чего спектр было по-прежнему невозможно описать формулами из работы [28]. Нижняя ветвь спектра оказалась такой же, как и в образцах первого типа.

Для описания данного спектра можно ввести те же инварианты, что и в предыдущем случае, только константу при инварианте n_z^4 взять отрицательной. Учет такого инварианта не приводит к появлению двух фазовых переходов, поскольку промежуточная фаза оказывается невыгодной по сравнению с крайними положениями вектора \mathbf{n} . Равновесные значения угла ψ при $H \parallel C_6$ следующие:

$$\begin{aligned}
\psi &= \frac{\pi}{2}; & H^2 &< \frac{\alpha - \beta/2}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}} = H_0^2 \\
\psi &= 0; & H^2 &> H_0^2.
\end{aligned} \tag{18}$$

Как видно, опрокидывание происходит в фиксированном поле H_0 , меньшем H_c . Спектр в этом случае вычисляется описанным выше способом и дает секулярное уравнение на частоты, аналогичное предыдущему с той лишь разницей, что выражения для P и Q принимают вид:

$$\begin{aligned}
P &= H^2 \cos^2(\psi - \varphi) - H_c^2 \cos^2 \psi + H_1^2 \cos^4 \psi \\
Q &= H^2 \cos 2(\psi - \varphi) - H_{c1}^2 \cos 2\psi - H_1^2 \cos^2 \psi (3 - 4 \cos^2 \psi),
\end{aligned} \tag{19}$$

где $H_1^2 = 2(H_c^2 - H_0^2)$. Равновесное значение угла ψ по-прежнему определяется из условия максимума Лагранжиана (12). Результаты расчета спектра по этим формулам в двух ориентациях поля приведены на рис. 19 сплошными линиями. Величины феноменологических параметров следующие: $\eta = 0.8$, $H_0 = 20.5$ кЭ, $H_c = 21.5$ кЭ, $\Delta = 19.5$ ГГц. Видно, что и в этом случае удастся достичь хорошего согласия полученных теоретических зависимостей с экспериментальными данными. Для иллюстрации можно также использовать эти формулы для описания спектров АФМР в разбавленном CsNiCl_3 , чьи полевые зависимости были также искажены. На рис. 23 по-отдельности приведены спектры АФМР образцов с концентрациями примеси $x = 0.01$, 0.02 , 0.045 и 0.075 , собранные в Главе 3 на рис. 9.

Каждый из них можно описать по формуле (19), причем степень отличия полевой зависимости спектра от неискаженной (выражаемая величиной H_1^2/H_c^2) увеличивается с ростом концентрации примеси: $H_0 = 17.5$ кЭ, $H_c = 17.6$ кЭ при $x = 0.01$; $H_0 = 15.0$ кЭ, $H_c = 15.6$ кЭ при $x = 0.02$; $H_0 = 11.5$ кЭ, $H_c = 13.5$ кЭ при $x = 0.045$ и $H_0 = 9.5$ кЭ, $H_c = 12.0$ кЭ при $x = 0.075$. Полезно еще раз подчеркнуть, что такое описание может не иметь никакого отношения к реальным физическим причинам наблюдаемых в спектре изменений.

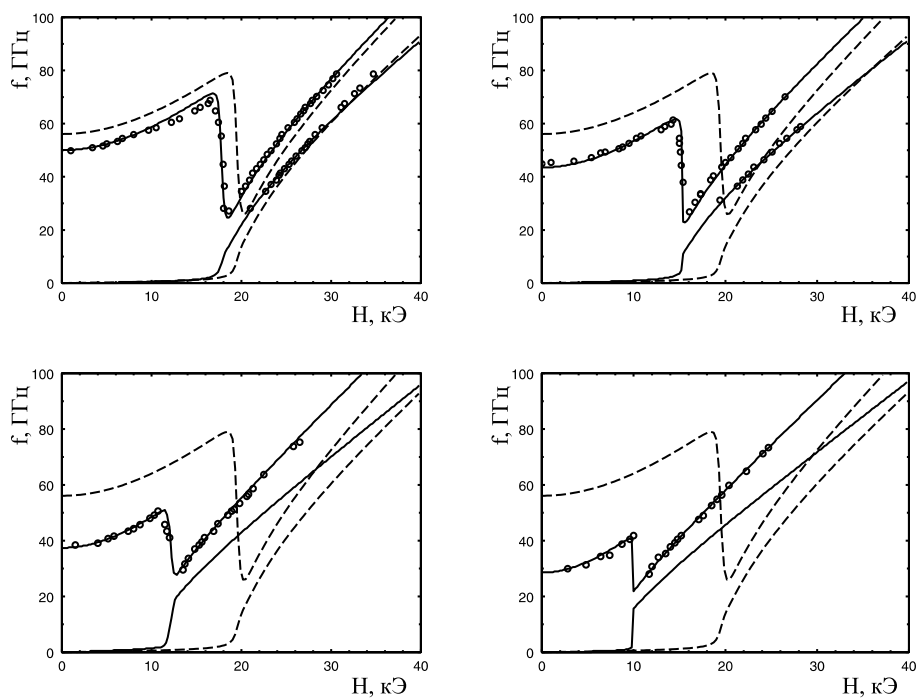


Рис. 23: Спектр АФМР разбавленного CsNiCl_3 при нескольких концентрациях примеси (см. рис. 9) с подгонкой по формуле (19); пунктир - чистый образец

В целом весь продемонстрированный подход является лишь попыткой феноменологически описать наблюдаемые в спектре АФМР значительные изменения не выходя за рамки симметричных ограничений, справедливых для исходной структуры. Однако его успех применительно к описанию статических и резонансных свойств разбавленного RbNiCl_3 позволяет надеяться на то, что он станет основой для дальнейших теоретических исследований.

6 Тепловые и магнитные свойства дефектов в спин-щелевом магнетике NaV_2O_5

6.1 Кристаллические и магнитные свойства NaV_2O_5

Как уже отмечалось в Главе 1, внедрение дефектов в идеальную димеризованную магнитную матрицу имеет несколько нетривиальных следствий. Прежде всего, вокруг немагнитных примесей или ионов, обладающих отличными от основных магнитных элементов спинами, могут образовываться антиферромагнитно упорядоченные кластеры, включающие в себя несколько соседних с дефектами магнитных моментов [20]-[22]. Подобные мезоскопические объекты в основном состоянии обладают, тем не менее, микроскопическим полным спином, что само по себе представляет большой интерес для исследования. Например, многоспиновая природа таких кластеров была подтверждена в эксперименте по исследованию ЭСР в допированном никелем спин-Пайерлсовском соединении CuGeO_3 [23]. Одна из наблюдаемых в работе ветвей спектра имела аномально малый g -фактор, что удалось объяснить, исходя из модели кластера, состоящего из нескольких спинов с антисимметричным обменным взаимодействием. Однако явление проникновения антиферромагнитных корреляций от дефектов внутрь находящейся в немагнитном основном состоянии спиновой системы интересно еще по одной причине. При любой сколь угодно малой концентрации дефектов существует температура, при которой короткие корреляции внутри кластеров начнут перекрываться вдоль цепочек. При наличии антиферромагнитного взаимодействия в двух других направлениях это может привести к образованию дальнего нееевского порядка во всем объеме кристалла. Явление индуцированного примесями упорядочения наблюдалось в димеризованной фазе CuGeO_3 [38], а также в Халдейновском соединении $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [39]. Данная глава посвящена изучению тепловых и магнитных свойств дефектов при низких температурах в еще одном спин-щелевом магнетике NaV_2O_5 . Значительный интерес представляют необычность исследуемых дефектов (вакансий Na), обсуждаемая ниже, а также особый характер перехода NaV_2O_5 в димеризованное состояние.

Для начала кратко опишем современные представления об основных кристаллических и магнитных свойствах исходной структуры. Кристаллы NaV_2O_5 состоят из вытянутых вдоль направления b (см. рис. 24) цепочек кислородных пирамид, внутри которых находятся магнитные ионы ванадия. Анализ траекторий перескоков и обменных взаимодействий между $3d$ -электронами ванадия позволяет сделать вывод, что эти ионы формируют так называемую лестничную структуру [40]-[43]. Они находятся в узлах попарно объединенных цепочек, направленных вдоль b , ступеньки которых направлены вдоль направления a . Соседние лестницы смещены друг относительно друга на половину расстояния между ступеньками. Цепочки ионов Na расположены над лестницами таким образом, что каждый ион оказывается посередине между соседними ступеньками. Обменное взаимодействие между спинами вдоль лестницы осуществляется косвенным образом через орбитали находящихся между ними ионов кислорода, в то время как обмен между ионами на соседних лестницах является результатом слабого перекрытия собственных электронных орбиталей ванадия. В результате обмен в направлении b оказывается много больше обмена в двух других направлениях, что и обуславливает квазиодномерность магнитной структуры NaV_2O_5 .

Валентная структура формульной единицы $\text{Na}^{+1}\text{V}_2^{+9}\text{O}_5^{-10}$ такова, что на два иона V , образующих ступеньку лестницы, приходится один "магнитный" $3d$ -электрон. В высокотемпературной фазе (ВТ) его волновая функция симметрична относительно обоих ионов, так что все ионы в кристалле оказываются эквивалентными и имеют средний заряд $+4.5$ [44]. При этом NaV_2O_5 демонстрирует зависимость восприимчивости от температуры, характерную для квазиодномерных антиферромагнетиков.

При понижении температуры до критического значения $T_c \simeq 35$ К в NaV_2O_5 происходит структурный фазовый переход, связанный с зарядовым упорядочением $3d$ -электронов. Он сопровождается удвоением периода решетки в направлениях b и a , и по последним данным [45] учетверением периода в направлении c . Кроме того, данный переход сопровождается кардинальным изменением магнитных свойств системы. При температуре ниже T_c в спектре магнитных возбуждений открывается щель, а основное состояние

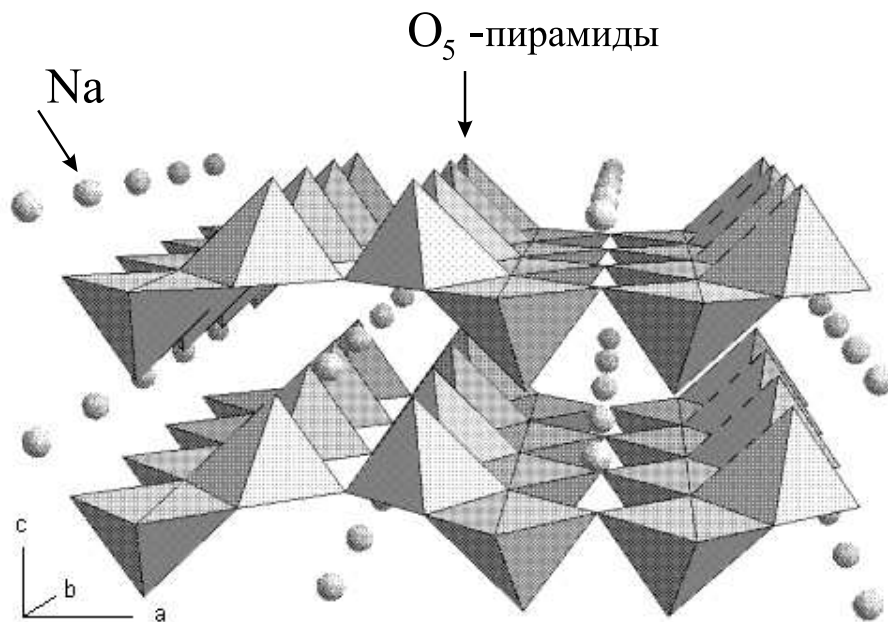


Рис. 24: Кристаллическая структура NaV_2O_5 ; ионы ванадия (на рисунке не показаны) находятся внутри кислородных пирамид.

становится синглетным (немагнитным), что приводит к экспоненциальному уменьшению магнитной восприимчивости [10]-[11] и магнитной части теплоемкости. Поначалу, это явление было принято за открытие нового спин-Пайерлсовского перехода (как в CuGeO_3), однако дальнейшие экспериментальные и теоретические изыскания в этой области [12]-[47] заставили отказаться от подобного предположения. На сегодняшний день предложено два варианта зарядового упорядочения, способных привести к возникновению спиновой димеризации.

Первая модель, предложенная в работе [12], предполагает, что Кулоновское отталкивание электронов на соседних ступеньках приводит к смещению их зарядовой плотности в сторону одного из ионов таким образом, что вдоль лестниц формируется зигзагообразное зарядовое упорядочение. В соседних по направлению a парах лестниц заряды смещаются в противоположные стороны, что, как показано на рис. 25 сверху, влечет за собой модуляцию обменного взаимодействия вдоль лестниц. Действительно, в отличие от ионов 1-2, ионы 2-3 испытывают влияние электронных плотностей с соседних лестниц,

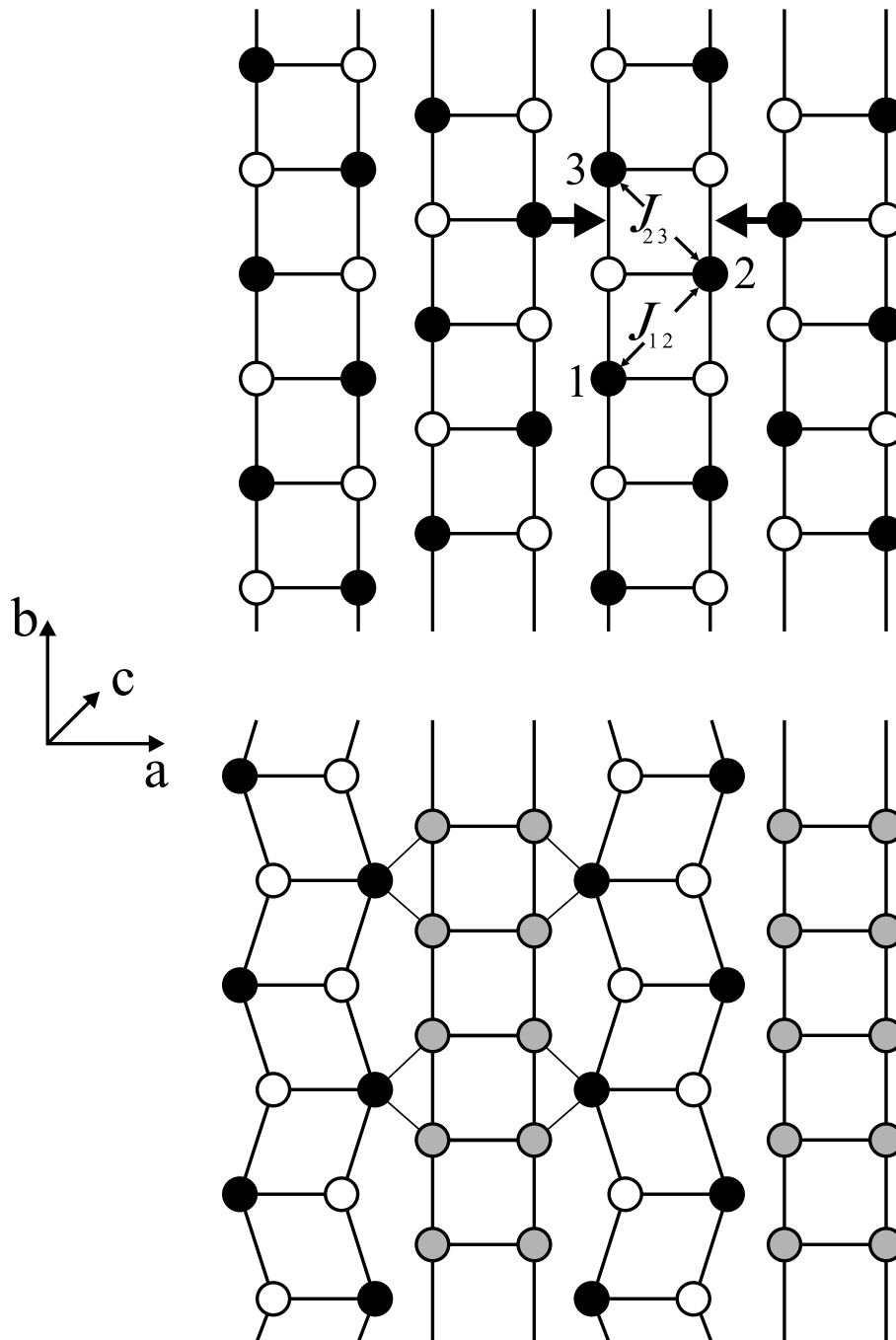


Рис. 25: Две модели зарядового упорядочения в низкотемпературной фазе NaV_2O_5 : сверху - [12], снизу - [45]; черными кружками обозначены ионы в состоянии V^{4+} , белыми V^{5+} , серыми - в промежуточном состоянии $V^{4.5+}$.

поэтому величина обмена J_{23} будет отличаться от J_{12} . Такая периодическая вариация (альтернирование) обмена в спиновых цепочках и является, согласно вычислениям [4], причиной образования синглетного основного состояния и щели в спектре магнитных возбуждений.

Сравнительно недавно были получены новые рентгеноструктурные данные для низкотемпературной фазы [45], свидетельствующие о чередовании лестниц с модулированной и исходной (характерной для ВТ-фазы) зарядовой структурой. При этом ионы ванадия в модулированной структуре периодически смещены в сторону соседних лестниц (в направлении a). На основе этих данных обсуждается другая модель образования синглетного основного состояния в NaV_2O_5 , согласно которой зигзагообразное зарядовое упорядочение предполагается только на половине лестниц (модулированных). Ионы ванадия на второй половине остаются эквивалентными ($V^{4.5+}$). За счет того, что эффективный ионный радиус ионов V^{4+} в модулированных лестницах больше, чем у ионов V^{5+} , они оказываются ближе к соседним лестницам. Эти зигзагообразные смещения приводят к удвоению периода решетки вдоль оси b , что снова обуславливает альтернирование обмена. Предположительно, синглетное основное состояние в такой системе может образоваться на основе не просто "димеров", а кластеров, состоящих из пар сильносвязанных спинов в немодулированных лестницах и пар ближайших к ним спинов с соседних лестниц (см. рис. 25) [48]. Естественно, что как и димеры в альтернированной цепочке, эти кластеры взаимодействуют между собой, поэтому их четырехчастичные волновые функции будут лишь базисом для представления основного состояния всей системы. Однако, данная модель, удовлетворяющая уточненным рентгеноструктурным данным [45], противоречит результатам ЯМР-эксперимента [44], в котором выявлено наличие двух, а не трех неэквивалентных позиций ионов ^{51}V в низкотемпературной фазе. Это противоречие по-прежнему оставляет вопрос о характере зарядового упорядочения открытым. Все выводы, предложенные в настоящем исследовании, будут основаны на более простой, первой, модели, и впоследствии могут быть модифицированы с учетом новых представлений.

В данной работе изучались образцы NaV_2O_5 с дефектами, обусловленны-

ми небольшим количеством вакансий NaV_2O_5 в кристаллической решетке. Отсутствие атома Na в ячейке приводит к тому, что кислородное окружение притягивает последний $3d$ -электрон ионов ванадия на ступеньке, в результате чего она становится немагнитной. Очевидно, наличие вакансии Na в структуре NaV_2O_5 во многом эквивалентно обычному разбавлению спиновой цепочки диамагнитной примесью. Однако, следует отметить две существенные особенности такого дефекта. Во-первых, он расположен симметрично относительно двух соседних ступеней, и, во-вторых, его положение не фиксировано в кристаллической решетке, как в случае замены магнитных ионов на немагнитные.

6.2 Экспериментальная установка для исследования теплоемкости при низких температурах

Данный раздел посвящен описанию различных экспериментальных методик, применявшихся при изучении тепловых свойств образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в диапазоне температур 0.3 - 8 К. Все эксперименты проводились в Гренобле, Франция, в лаборатории Низких Температур Комиссариата по Атомным Исследованиям на установке, созданной Р. Калемчуком. Принципиальная схема этой установки изображена на рис. 26.

Внутри вакуумной рубашки расположены камеры с ^4He и ^3He , откачанными до температуры 1.2 К и 0.3 К соответственно. Камера ^3He находилась в тепловом контакте с массивным медным кольцом (5). Исследуемый образец (1) прикреплялся к держателю (2) при помощи небольшого количества вакуумной смазки. Держатель был подвешен к кольцу (5) на тонких теплоизолирующих нитях (3). Снизу держателя был приклеен нагреватель (4) с прокалиброванным по температуре сопротивлением. На кольце был установлен термометр (6). Тепловой контакт держателя с кольцом осуществлялся через термопару Au-(Au-Fe) (7). В цепь термопары была включена катушка (8). При нагревании держателя на термопаре возникала разность температур ΔT , индуцирующая в цепи ток. Возникающее в катушке магнитное поле измерялось SQUID-магнетометром (9), сигнал от которого минимизи-

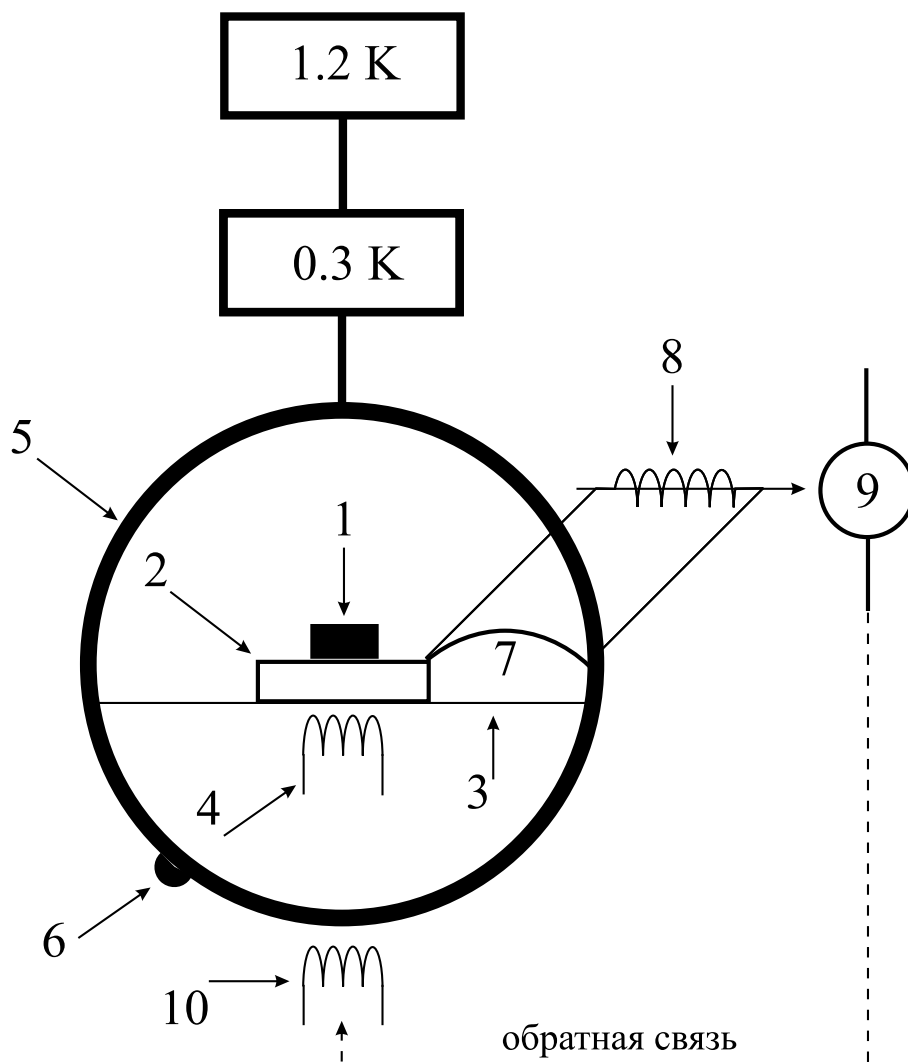


Рис. 26: Схема измерения теплоемкости методом квазистационарного нагрева: 1 - образец, 2 - сапфировый держатель, 3 - крепежные нити, 4 - нагреватель держателя, 5 - внешнее кольцо, 6 - термометр, 7 - термопара, 8 - катушка, 9 - SQUID, 10 - нагреватель кольца.

ровался через цепь обратной связи, выдававшей напряжение питания нагревателя кольца (10). Таким образом между держателем и кольцом постоянно поддерживалось тепловое равновесие ($\Delta T = 0$), что позволяло измерять температуру держателя с образцом при помощи термометра, установленного на кольце. Адиабатическое измерение температуры в реальном времени при заданной мощности нагрева дает возможность непосредственно определять полную теплоемкость держателя, образца и смазки $C_{tot} = P/\dot{T}$. Подробное описание установки и методики эксперимента можно найти в работе [50].

Основная трудность измерения таким методом состоит в учете паразитного теплоподвода к образцу при самых низких температурах и неконтролируемого теплоотвода за счет излучения при нагревании. Характерная мощность контролируемого нагрева в диапазоне 0.3 - 1 К составляет $3 \cdot 10^{-10} - 10^{-9}$ Вт, а паразитный теплоподвод может достигать величины 10^{-10} Вт. При повышении температуры мощность нагрева увеличивается (за счет роста теплоемкости) до $10^{-8} - 10^{-7}$ Вт, однако одновременно возникает тепловое излучение образца и, особенно, большего по площади держателя, достигающее $10^{-9} - 10^{-8}$ Вт. Таким образом, во всем диапазоне температур необходимо учитывать отличие реального теплоподвода от мощности, выделяемой на нагревателе. Эта проблема решается путем периодического отключения нагревателя с интервалом 1-1.5 К для измерения температурного хода, определяемого перечисленными выше причинами. После каждого отключения мощность нагрева увеличивается. Получаемые при этом зависимости показаны на рис. 27 слева.

Нижняя кривая, имеющая точки разрыва, представляет собой зависимость P/\dot{T} при разных режимах нагрева: $P = 0 - 3 \cdot 10^{-10}$ Вт - 0 - $1.3 \cdot 10^{-9}$ Вт. Верхняя зависимость получена из нижней преобразованием $(P + \Delta P)/\dot{T}$ с величиной $\Delta P = 9 \cdot 10^{-11}$ Вт. Принципиально важно, чтобы разрывы справа и слева от точек с $P = 0$ можно было устранить добавлением одного и того же ΔP , т.е. оно являлось бы решением системы уравнений

$$\frac{P_1 + \Delta P}{\dot{T}(T)} = \frac{\Delta P}{\dot{T}(T)} = \frac{P_2 + \Delta P}{\dot{T}(T)}.$$

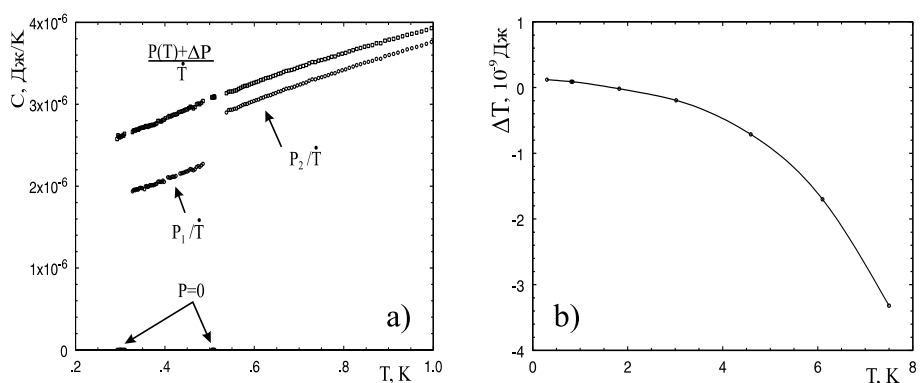


Рис. 27: Методика учета паразитного теплоподвода при измерении теплоемкости квазистатическим методом (а) и его зависимость от температуры (b); сплошная линия - компьютерная интерполяция, используемая при обработке данных.

Существование такого решения свидетельствует о выполнении условия квазистатичности нагрева $\dot{T} \ll T/\tau$, где τ - характерная постоянная времени установления теплового равновесия в системе образец-держатель (см. ниже). Аналогично определив величины ΔP при других температурах, получаем зависимость, характерный вид которой показан на рис. 27 справа. Для окончательной коррекции используется компьютерная интерполяция полученных точек, показанная на рисунке сплошной линией.

Для получения теплоемкости образца из полной теплоемкости необходимо вычесть вклад держателя и смазки, определяемый с высокой точностью по калибровочным измерениям на образцах меди. Удельная теплоемкость используемой в работе вакуумной смазки составляет $C_{gr} = 3.5 \cdot 10^{-8} T^3$ Дж/(К·гр), а полная теплоемкость держателя в данном диапазоне температур хорошо описывается известным полиномом 5-й степени от T .

Описанная выше установка позволяет производить измерения теплоемкости еще одним способом. Отключив цепь обратной связи и подавая на нагреватель держателя переменное напряжение, можно детектировать сигнал от SQUID'а фазочувствительным усилителем на удвоенной частоте питания нагревателя. В этом случае система нагреватель-термопара-держатель-смазка-

образец превращается в тепловой контур, эквивалентная схема которого приведена на рис. 28 слева.

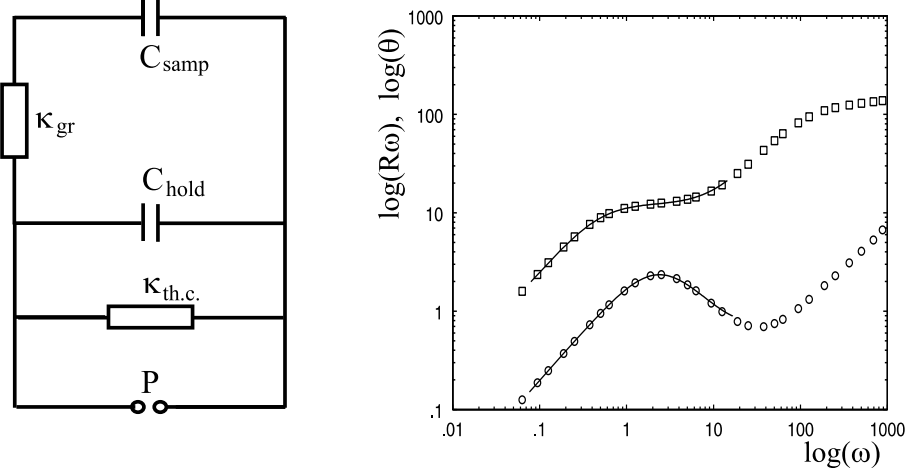


Рис. 28: а) Эквивалентная схема нагрева держателя с образцом и термопарой: C_{samp} и C_{hold} - теплоемкость образца и держателя, $\kappa_{th.c.}$ и κ_{gr} - теплопроводность термопары и слоя смазки между образцом и держателем, P - нагрев (эквивалент источника тока); б) частотная характеристика контура: \square - произведение модуля сигнала (пропорционального термоЭДС) и частоты, \circ - разность фаз между напряжением нагрева и сигналом.

Амплитудно-фазовый отклик такого контура на переменную компоненту мощности \tilde{P} , снимаемый с термопары, определяется выражением:

$$\Delta\tilde{T} = \frac{\tilde{P}}{\kappa_{th.c.} + i\omega C_{hold} + \frac{i\omega\kappa_{gr}C_{samp}}{\kappa_{gr} + i\omega C_{samp}}}, \quad (20)$$

где ω - удвоенная частота напряжения питания нагревателя. Из этой формулы видно, что при условии $\kappa_{gr} \gg \omega C_{samp}$, выполняемом в большей части рабочего диапазона температур, амплитудно-фазовая характеристика этого контура определяется временной постоянной $\tau = (C_{samp} + C_{hold})/\kappa_{th.c.}$. Однако при низких температурах, где становится существенным скачок Капицы на границах между различными средами, или на высоких частотах теплопроводность смазки необходимо считать конечной величиной и учитывать

при проведении эксперимента как в переменном, так и в квазистационарном режиме.

Сигнал от SQUID'а пропорционален разности температур на термопаре:

$$\tilde{V}_{SQUID} = \frac{\mu \Delta \tilde{T}}{\alpha R_{th.c.}} = R e^{i(\theta + \omega t)}, \quad (21)$$

где μ - термоЭДС термопары (известная функция температуры), $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$ А/В - передаточная константа SQUID'а, $R_{th.c.} \simeq 3 \cdot 10^{-2}$ Ом - электрическое сопротивление термопары, R и θ - измеряемые усилителем амплитуда и фаза сигнала, в которую входят оба теплосопровитвления и обе теплоемкости.

Нагревая внешнее кольцо, можно измерять величины R и θ в зависимости от температуры образца с держателем. Данный метод особенно удобен для отыскания особенностей на кривых теплоемкости, поскольку позволяет с высокой за счет фазового детектирования точностью измерять зависящие от теплоемкости параметры. Типичные зависимости амплитуды и фазы сигнала от температуры изображены на рис. 29. Измерение проводилось с целью калибровки установки на образце меди.

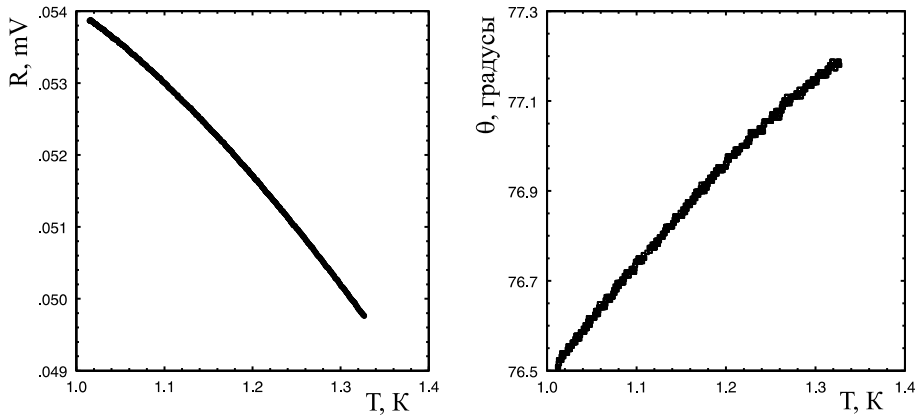


Рис. 29: Температурная зависимость модуля сигнала SQUID'а (а) и разности фаз между сигналом и подаваемой на нагреватель переменной мощностью (б)

Данным методом также возможно определить температурную зависи-

мость абсолютной величины теплоемкости образца. На рис. 28 справа приведены амплитудно-фазовые частотные характеристики данного контура при $T = 1$ К, измеренные на том же образце меди. Подгонка частотных зависимостей произведения $R\omega(\omega)$ и $\theta(\omega)$ по формулам, получаемым из выражений (20)-(21), позволяет по отдельности определить все необходимые параметры эксперимента ($\kappa_{th.c.}$, C_{hold} и κ_{gr}) при данной температуре. Произведя аналогичные измерения при нескольких T , можно построить зависимости этих величин от температуры и непрерывно проинтерполировать их. После этого зависимость теплоемкости образца и смазки легко извлекается из имеющихся функций $R(T)$ и $\theta(T)$. Однако точность этой методики не слишком высока, поэтому динамические измерения применяются, в основном, для обнаружения фазовых переходов с небольшой энтропией.

6.3 Исследование ЭСР

Эксперименты по изучению свойств $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ начались с исследования температурной эволюции сигнала ЭСР образцов с $x = 0.98$ и 0.97 в интервале температур 1.2 - 40 К. Работа проводилась на установке, описанной в Главе 2. Было обнаружено, что во всем диапазоне спектр спинового резонанса имел линейную зависимость от поля $\omega_{res} = g\mu_B H$ с величиной g -фактора близким к 2.

Основное внимание было уделено исследованию интегральной интенсивности и ширины линии наблюдаемого резонансного поглощения. Первая величина несет в себе информацию о статических свойствах системы. Действительно, резонансное поглощение образцом СВЧ-поля в резонаторе, обусловленное появлением возбуждений с $\mathbf{q} = 0$ (во внешнем поле $H = H_0$), определяется мнимой частью его динамической восприимчивости $\chi''(\omega, H_0, \mathbf{q} = 0)$, интегрирование которой по всему спектру поглощения, согласно соотношению Крамерса-Кронига (см., например, [51]), дает статическую восприимчивость:

$$\chi_{st} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega, H_0)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega} \frac{\chi''(\omega_{res}(H_0)) \Delta\omega^2}{(\Delta\omega^2 + (\omega - \omega_{res}(H_0))^2)} d\omega \simeq \chi''(\omega_{res}(H_0)) \frac{\Delta\omega}{\omega_{res}}, \quad (22)$$

где $\Delta\omega$ - ширина Лоренцовой линии поглощения (интеграл берется в смысле главного значения). Последнее равенство справедливо при $\Delta\omega \ll \omega_{res}$. В эксперименте измеряется величина интегральной интенсивности сигнала по полю на фиксированной частоте $\omega = \omega_0$

$$W = \int_0^{H_{max}} \chi''(\omega_0, H) dH = \int_0^{H_{max}} \frac{\chi''(H_{res}(\omega_0)) \Delta\omega^2}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 - \omega_{res}(H))^2} dH. \quad (23)$$

Легко видеть, что при малой ширине линии по полю выражения (22) и (23) связаны простым соотношением

$$\chi_{st} = \frac{W}{\pi\omega_0} \left(\frac{\partial\omega}{\partial H} \right)_{H=H_{res}}, \quad (24)$$

что для линейного спектра $\omega_{res} = \gamma H$ приводит к выражению $\chi_{st} = (\gamma W)/(\pi\omega_0)$.

При уменьшении дисперсии $\partial\omega/\partial H$ и отклонении спектра от линейного закона, например, вследствие появления антиферромагнитной щели, соотношение (24) перестает выполняться. В этом случае необходимо численно подгонять полученные линии поглощения подинтегральной функцией (23), определять параметры $\chi''(H_{res}(\omega_0))$ и $\Delta\omega$, после чего подставлять их в (22).

Исследование ширины линии имеет еще один, более важный смысл, поскольку она резко увеличивается при возникновении в системе критических флуктуаций, связанных с переходом в упорядоченное состояние. Это позволяет определять точки фазовых переходов, измеряя температурную зависимость $\Delta H(T)$.

Как и в идеальном соединении, ниже температуры перехода наблюдалось уменьшение интегральной интенсивности поглощения, связанное с возникно-

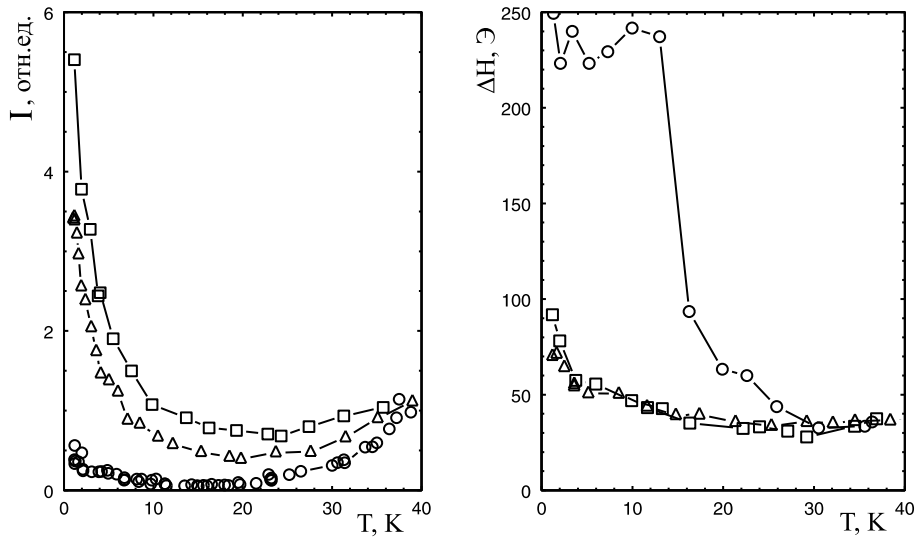


Рис. 30: Зависимость интегральной интенсивности (а) и ширины линий сигнала ЭСР (b) от температуры для образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$: \bigcirc - $x = 1.00$, \triangle - 0.98, \square - 0.97.

вением щели, отделяющей основное состояние от спектра триплетных возбуждений. Оцененные по этим данным температуры перехода в немагнитное состояние оказались на 2-3 К меньше, чем в идеальном NaV_2O_5 . Из-за наличия добавочного парамагнитного вклада в восприимчивость от дефектов уменьшение интенсивности поглощения в образцах $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ниже T_c было не столь сильным, как в идеальном кристалле [11], и составило в минимуме 30-50 % исходного сигнала, а при дальнейшем понижении температуры интенсивность возрастала примерно как $1/T$.

Кроме того, было обнаружено, что, начиная с температуры около 12 К, ширина обусловленной дефектами линии ЭСР в образцах $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ уширяется, и это уширение продолжается вплоть до минимальной достижимой в эксперименте температуры 1.2 К. На основании этих данных было сделано предположение о близости фазового перехода системы в индуцированное дефектами антиферромагнитное состояние. В отличие от этого, ширина слабой линии ЭПР в образце NaV_2O_5 (вероятно, связанной с наличием собственных остаточных дефектов) резко возрастает в окрестности 15 К и далее остается постоянной. Отсюда можно сделать вывод о различии природы собственных

и привнесенных дефектов структуры NaV_2O_5 .

6.4 Измерение теплоемкости

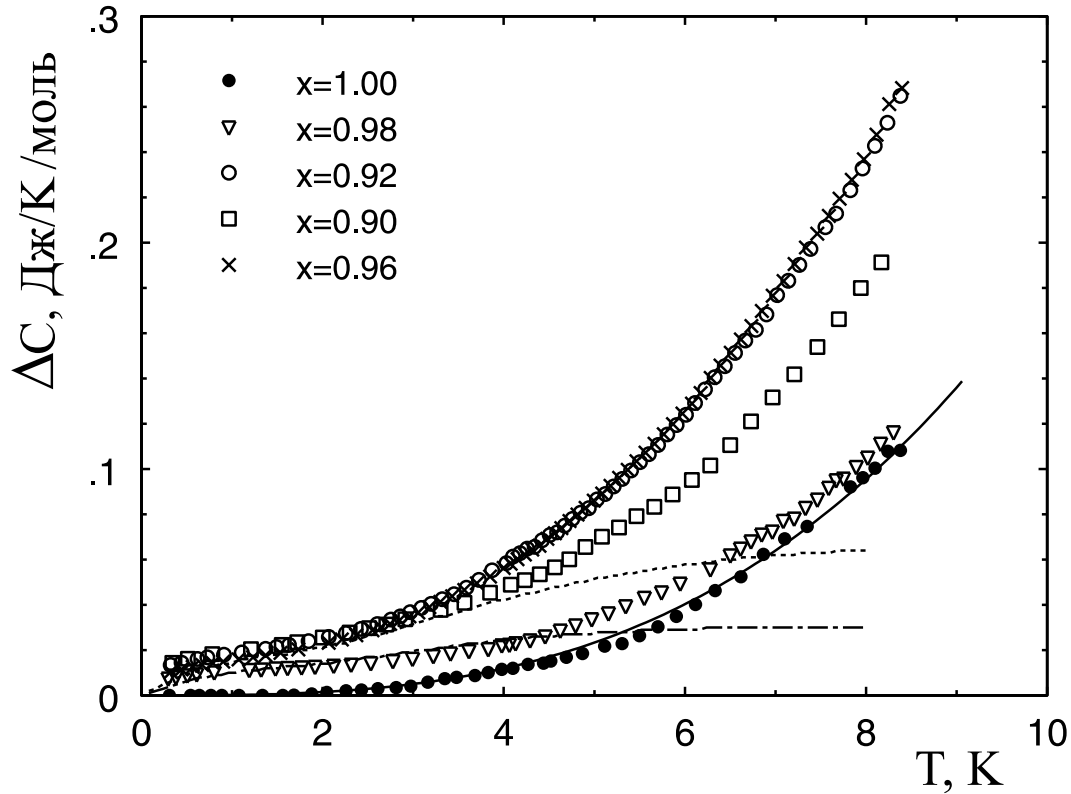


Рис. 31: Разность теплоемкости нескольких образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и идеально-го образца от температуры; ● - вычитаемая теплоемкость с подгонкой T^3 (сплошная линия); пунктирная и штрих-пунктирная линии - расчет по формуле (26) для $x = 0.98$ и 0.96 соответственно.

Далее были произведены измерения теплоемкости монокристаллов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с различным содержанием Na (от 1.00 до 0.90) при температурах 0.3 - 8 К, т.е. много ниже перехода в димеризованное состояние. Было обнаружено, что теплоемкость идеального образца в исследуемом интервале температур имеет кубическую зависимость от температуры (в согласии с более ранними результатами [52]), что свидетельствует о наличии только решеточного вклада. В образцах с дефицитом Na наблюдался дополнительный вклад в тепло-

емкость, который не стремился к нулю вплоть до температуры 0.3 К, а при повышении температуры возрастал степенным образом, примерно пропорционально T^2 . Такая зависимость может соответствовать наличию локальных мод и корреляций между дефектами в слоях V-O. В низкотемпературной области этот вклад монотонно возрастал с концентрацией дефектов (т.е. с величиной $1 - x$), а степенная часть возрастала до концентрации около 0.04, а после оставалась примерно постоянной (см. рис. 31, 32) .

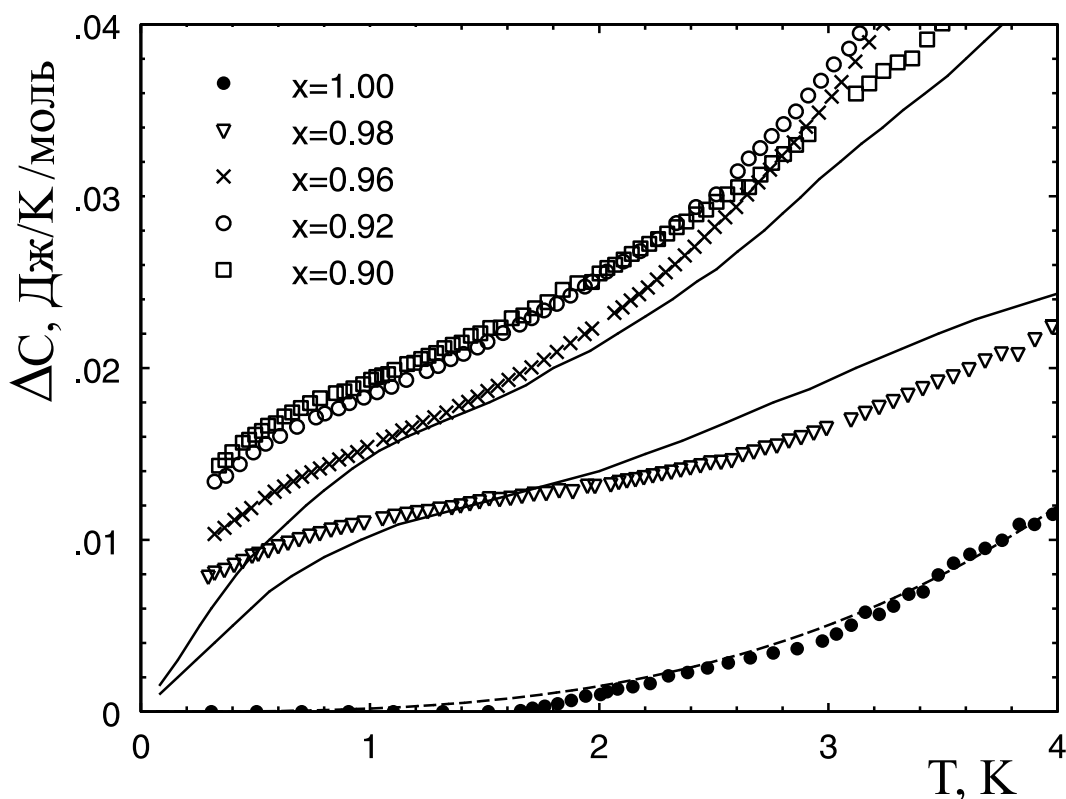


Рис. 32: Разность теплоемкости образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и идеального образца от температуры при $T < 4$ К; ● с пунктиром - чистый образец и подгонка T^3 , сплошные линии - расчет по формуле (26).

Приращение вклада дефектов в энтропию определялось численным интегрированием $E = \int_{0.3}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$. Зависимость его величины, деленной на энтропию одного моля двухуровневых систем $R \ln 2$, от температуры приведена для нескольких образцов на рис. 33. Следует отметить, что энтропия дефек-

тов в образцах с $x \leq 0.96$ была примерно одинаковой, а в образце $x = 0.98$ оказалась вдвое меньше. Возможно, это означает, что начиная с некоторой концентрации вакансий Na в системе дефектов образуется коллективное состояние.

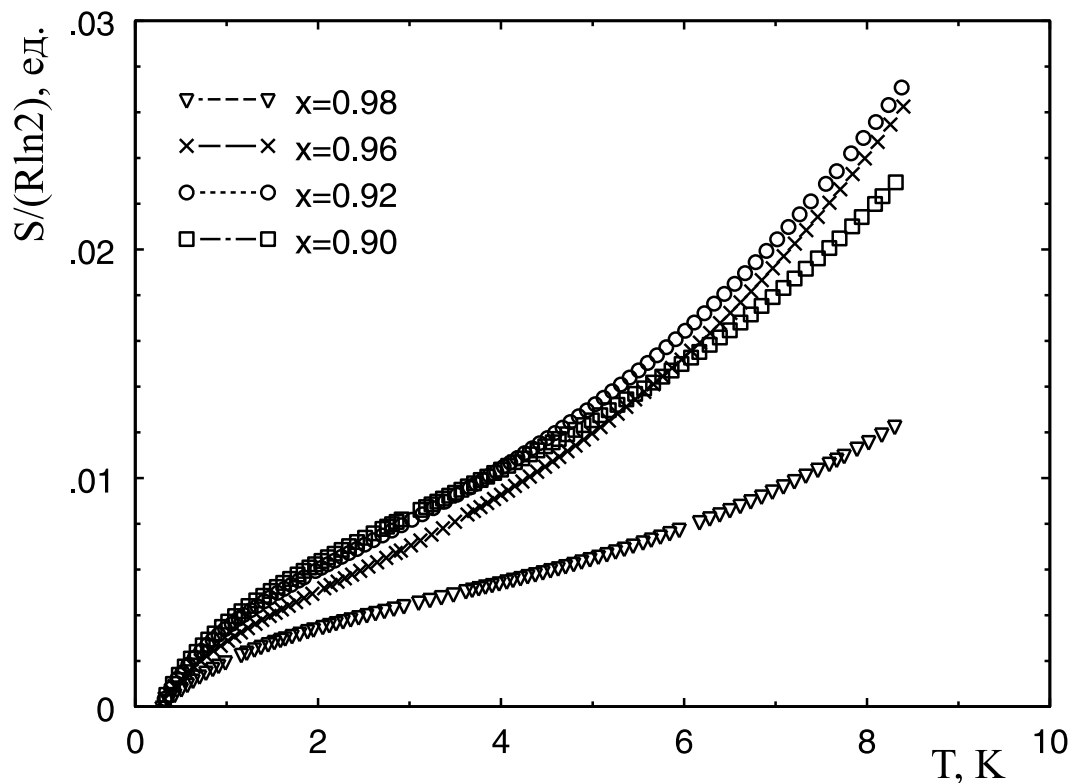


Рис. 33: Температурная зависимость приращения молярной энтропии дефектов в $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, выраженный в единицах $R \ln 2$.

Кроме того, для всех образцов (включая $\text{Na}_{0.90}\text{V}_2\text{O}_5$) были проделаны тщательные измерения теплоемкости динамическим методом в интервале температур ниже 1.2 К с целью отыскания возможного фазового перехода в упорядоченное состояние. Точность и надежность данного метода позволяют сделать определенный вывод об отсутствии каких-либо особенностей на кривых теплоемкости в данном диапазоне температур, энтропия которых превышала бы $10^{-5}R$.

6.5 Магнитостатические измерения

В этом параграфе содержится описание результатов измерения статической намагниченности образцов с $x = 1.00$, $x = 0.98$ и $x = 0.90$ при температурах 0.07 - 4.2 К в полях до 80 кЭ. Эксперимент проводился на SQUID-магнетометре, оборудованном миниатюрным криостатом растворения. Были измерены зависимости намагниченности всех образцов в поле 500 Э от температуры и полевые зависимости намагниченности при температуре 77 мК.

Было обнаружено, что восприимчивость чистого образца хорошо описывается законом Кюри с эффективной концентрацией свободных спинов $S = 1/2$ примерно равной $6 \cdot 10^{-4}$. Малая положительная константа Вейсса $\theta \simeq 30$ мК свидетельствует о наличии слабого антиферромагнитного взаимодействия.

Магнитные дефекты приводят к существенному увеличению парамагнитного вклада в восприимчивость, однако этот вклад все же оказывается значительно меньше, чем можно было ожидать в системе свободных спинов $S = 1/2$, число которых соответствует половине концентрации дефектов.

Константа Вейсса возрастает до 70 мК. В таблице 1 приведены величины констант Вейсса и эффективных концентраций спинов $S = 1/2$, определенных подгонкой полученных температурных зависимостей восприимчивости по закону Кюри.

Таблица 2

$1 - x$	θ , мК	Эффективная концентрация
0	30 ± 10	$6 \cdot 10^{-4}$
0.02	70 ± 10	$3.7 \cdot 10^{-3}$
0.1	70 ± 10	$6 \cdot 10^{-3}$

Ожидаемого перехода в упорядоченное антиферромагнитное состояние не наблюдалось вплоть до наименьшей температуры, в согласии с результатами измерений теплоемкости. С ростом температуры наблюдалось отклонение восприимчивости от закона Кюри в сторону ее увеличения. Необходимо отметить, что такое поведение восприимчивости могло быть обусловлено

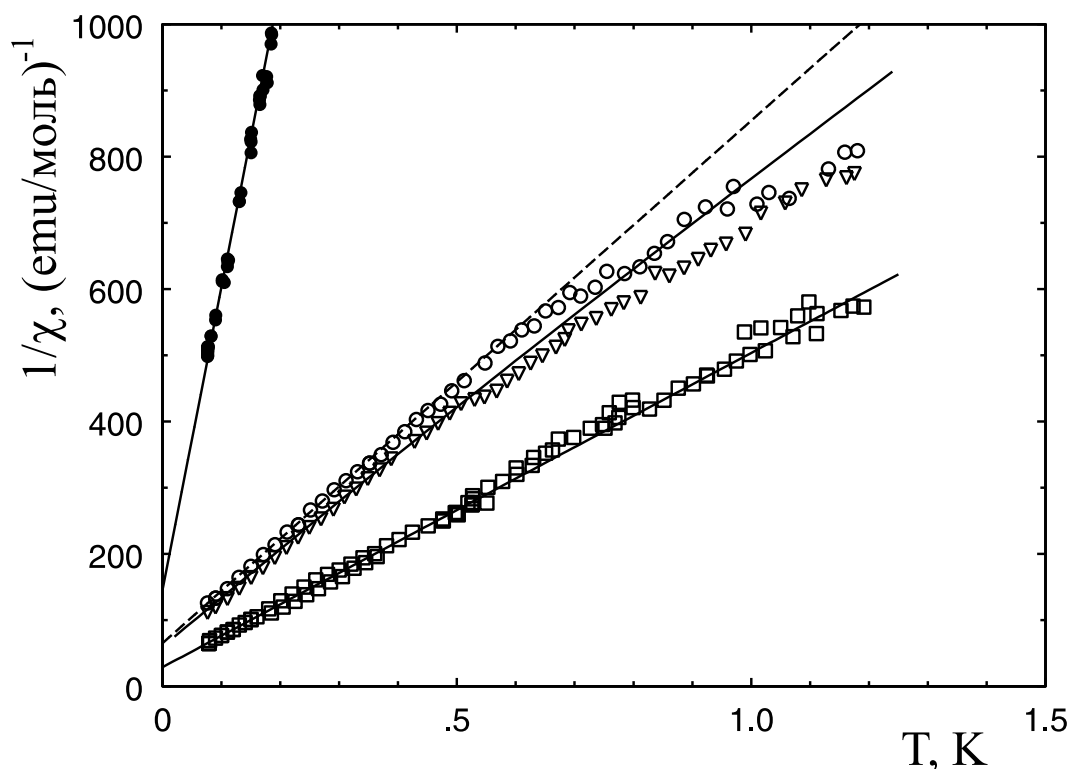


Рис. 34: Зависимость обратной восприимчивости образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ от температуры: \bullet - идеальный образец, \circ - $x = 0.98$, \triangle - $x = 0.97$, \square - $x = 0.90$; сплошные линии проведены по формуле (27), пунктир - линейная экстраполяция к низкой температуре.

наличием в ней небольшого температурно независимого вклада (например, восприимчивости Ван-Флека). Для проверки такой возможности была дополнительно измерена температурная зависимость восприимчивости одного из образцов ($x = 0.97$) в интервале температур от 4.2 до 77 К. Эксперимент проводился на стандартном SQUID-магнетометре Quantum Design. Результаты эксперимента показали, что величина константы Кюри, полученная подгонкой температурных зависимостей восприимчивости при $4 < T < 15$ К, значительно возросла и соответствовала концентрации свободных спинов $S = 1/2$, примерно равной $(1 - x)/2$. Это вполне согласуется с полученным ранее аналогичным результатом [49].

Измеренные далее полевые зависимости намагниченности образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

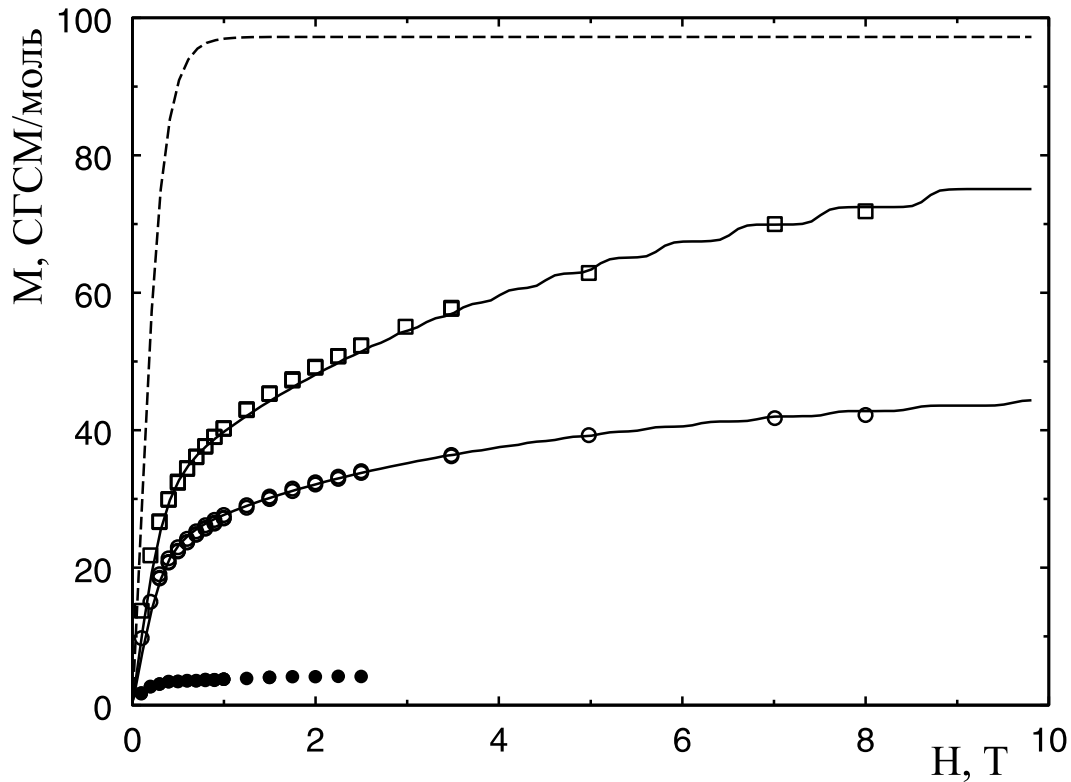


Рис. 35: Зависимость намагниченности от поля при $H \parallel b$ образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$: \square – $x = 0.90$, \circ – $x = 0.98$, \bullet -чистый образец; сплошные линии проведены по формуле (27), пунктир - функция Бриллюэна с концентрацией свободных спинов $S = 1/2$, равной 0.01.

при минимальной температуре 77 мК также имели существенное отличие от закона Бриллюэна для парамагнетиков. Намагниченность идеального образца была близка к нулю и в насыщении составляла не более 4 СГСМ/моль. С имеющейся экспериментальной точностью она хорошо описывалась функцией Бриллюэна $B(T = 0.1\text{K})$ с концентрацией спинов $S = 1/2$ равной $6 \cdot 10^{-4}$ (как и для температурной зависимости). В намагниченности образцов с дефектами имелся большой дополнительный вклад, не насыщавшийся вплоть до максимального поля 80 кЭ (см. рис. 35).

6.6 Обсуждение результатов эксперимента. Модель подвижных дефектов

Как уже отмечалось, вакансия Na, приводящая к разрыву спиновых цепочек, обладает необычными для магнитного дефекта свойствами. Во-первых, она расположена симметрично относительно двух соседних ступеней спиновой лестницы (см. рис. 36). Во-вторых, дефектом магнитной структуры, приводящим к разрыву обменной цепочки, является не присутствие фиксированного в кристаллической решетке примесного иона, а отсутствие на магнитном ионе одного электрона. Оба этих обстоятельства создают для оставшегося вблизи дефекта $3d$ -электрона дополнительную степень свободы, позволяющую ему занимать положение справа или слева от кристаллического дефекта. Можно предположить, что подобные отличия являются важными для системы с обменным взаимодействием, и постараться на их основании объяснить наблюдаемые эффекты.

Для этого нужно прежде всего рассмотреть вопрос о возможности локализации электрона на одной из ступеней. На первый взгляд, такая локализация кажется невозможной, поскольку приводит к проигрышу по энергии порядка интеграла перескока $t_{\parallel} \sim 0.15$ eV [41]. Однако таким перескокам может препятствовать большой кулоновский барьер, возникающий из-за зигзагообразного упорядочения электронов вдоль лестницы. Подбарьерное затухание волновых функций электронов, по-видимому, сильно подавляет перескоки, т.е. уменьшает взаимодействие между уровнями энергии в потенциальных ямах электрона справа и слева от дефекта. В дальнейшем мы будем пренебрегать эффектом динамического расталкивания между этими уровнями, т.е. считать их невзаимодействующими.

Наиболее очевидное следствие упомянутой выше дополнительной степени свободы электрона вблизи дефекта можно рассмотреть, пренебрегая наличием димеризации. При обычном разбавлении примеси разбивают бесконечные цепочки на сегменты, причем количество сегментов с четным и нечетным спином (в дальнейшем они будут называться четными и нечетными сегментами) статистически одинаково. Перескоки электронов на одну ячейку

вправо-влево могут нарушать это равновесие. Действительно, энергия основного состояния четной однородной спиновой цепочки в расчете на один спин оказывается ниже, чем нечетной:

$$E_{even} = -E_0 - a/N^2 \quad E_{odd} = -E_0 + b/N^2, \quad (25)$$

где N - число спинов в сегменте, $E_0 \simeq 0.886J$ - энергия основного состояния бесконечной цепочки, $b \simeq 2a \simeq 3.5J$ - результат численного расчета [7]. Это означает, что в идеальном основном состоянии все сегменты должны оказаться четными, а перескок одного электрона является возбуждением с энергией $\Delta E \sim (a+b)/N$. Естественно, что в длинных цепочках этот эффект значительно подавлен димеризацией, которая, однако, может дать дополнительный выигрыш в обменной энергии порядка величины щели за счет "восстановления" димеров в четных сегментах.

Таким образом внедрение подобных дефектов в димеризованную матрицу вообще не должно приводить к появлению добавочной восприимчивости, поскольку основное состояние четных сегментов является синглетным. В реальном кристалле все электроны находятся в слабом случайном электростатическом потенциале, возникающем за счет статистического распределения дефектов по объему. Для простоты можно предположить, что этот потенциал является знакопеременной константой $U = \pm\epsilon$. Введение такого потенциала позволяет объяснить причину наличия остаточной восприимчивости в системе: для некоторой части электронов проигрыш в электростатической энергии при перескоке будет превышать выигрыш в обменной энергии.

Считая дефекты независимыми друг от друга и введя статистическое распределение сегментов по числу спинов $f(N) = (1-x)x^N$ ($1-x$ - концентрация разрывов цепочек), опишем систему электронов в виде набора двухуровневых систем с расстоянием между уровнями, зависящим от числа спинов в сегменте $\Delta^\pm E(N) \sim (a+b)/N \pm \epsilon$. Как уже отмечалось выше, динамическим расталкиванием между уровнями, определяемым выражением $\Delta(t) \sim \pm\sqrt{(\Delta/2)^2 + t^2}$, мы пренебрегаем. Теплоемкость такой системы определяется выражением:

$$C = \frac{1}{2}(1-x)N_A \sum f(N) (C(\Delta_N^-) + C(\Delta_N^+)), \quad (26)$$

где $C(\Delta_N^\pm)$ - теплоемкость двухуровневой системы с соответствующей щелью. Результат тривиальных численных вычислений по формуле (26) приведен пунктирными линиями на рис. 31, 32. Как видно, согласие с экспериментом можно считать удовлетворительным, хотя при самых низких температурах заметно значительное отклонение теплоемкости от полученного теоретически линейного закона.

Внешнее магнитное поле расщепляет энергетические уровни, соответствующие нечетным состояниям сегментов. Намагниченность такой системы также легко описывается в виде:

$$M(H, T) = \frac{1}{2}(1-x)\mu N_A \sum f(N) \frac{e^{\frac{\mu H}{kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}}}{e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}} + e^{\frac{\Delta E(N) \pm \epsilon}{kT}}}, \quad (27)$$

Несмотря на простоту подхода, полученный результат находится в неожиданно хорошем согласии с экспериментальными данными (см. рис. 34, 35). Подгонка производилась по двум параметрам, $a + b$ и ϵ , для которых получены разумные значения 400 К и 8 К соответственно. Качественно, эффект ненасыщения намагниченности в больших полях объясняется тем, что в магнитном поле энергия основного состояния нечетных сегментов понижается на величину μH , что приводит к постепенному увеличению их числа. Иллюстрацией этого факта служит ступенчатый характер теоретических зависимостей намагниченности, отражающий дискретность распределения двухуровневых систем по величине щели. Увеличение эффективной константы Кюри при нагревании также можно объяснить за счет тепловой активации нечетных сегментов.

Наблюдаемое в ЭСР-эксперименте на образцах $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ уширение линии поглощения при низких температурах также можно объяснить за счет "вымерзания" перескоков электронов вблизи дефектов. При тепловой активации таких перескоков ширина линии спинового резонанса должна сужаться наподобие эффекта сужения резонансной линии в жидкости.

Необходимо подчеркнуть, что представленная выше модель является упрощенной, в частности, в ней не учитывается эффект димеризации основного состояния NaV_2O_5 . Поэтому она служит лишь для качественного описания термодинамических свойств подвижных дефектов в обменной системе. Более точные результаты могут дать расчеты, проведенные в рамках tJ -подхода, однако решение подобной задачи требует высокой теоретической квалификации.

Неожиданным результатом экспериментов по измерению теплоемкости является наблюдение при высокой температуре степенного вклада дефектов. В то время как низкотемпературную часть теплоемкости $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ можно объяснить за счет теплового возбуждения локальных мод (перескоков электронов), возникновение степенного вклада при повышении температуры может означать наличие корреляций между дефектами. Можно предложить как минимум две причины появления таких корреляций:

- а) Взаимодействие между электронами на краях сегментов за счет разницы в обменной энергии между четным и нечетным состояниями. Перескок одного электрона через дефект заставляет другой электрон смещаться в том же направлении для четного числа ступеней между вакансиями и в противоположном для нечетного (см. рис. 36). Таким образом, первый перескок оказывается возбуждением, способным распространяться вдоль цепочки. Передача возбуждения в перпендикулярном направлении также возможна, благодаря наличию корреляций зигзагообразного упорядочения электронов в соседних лестницах. В результате образуется двумерная система элементарных возбуждений, обладающая квадратичной зависимостью теплоемкости от температуры, в качественном согласии с результатом эксперимента. Однако, необходимо более подробное теоретическое исследование корреляций между подобными дефектами.
- б) Образование спиновых кластеров вокруг дефектов в димеризованной спин-щелевой матрице: вблизи каждого дефекта имеется несколько антиферромагнитно скоррелированных спинов. Межцепочечное обменное

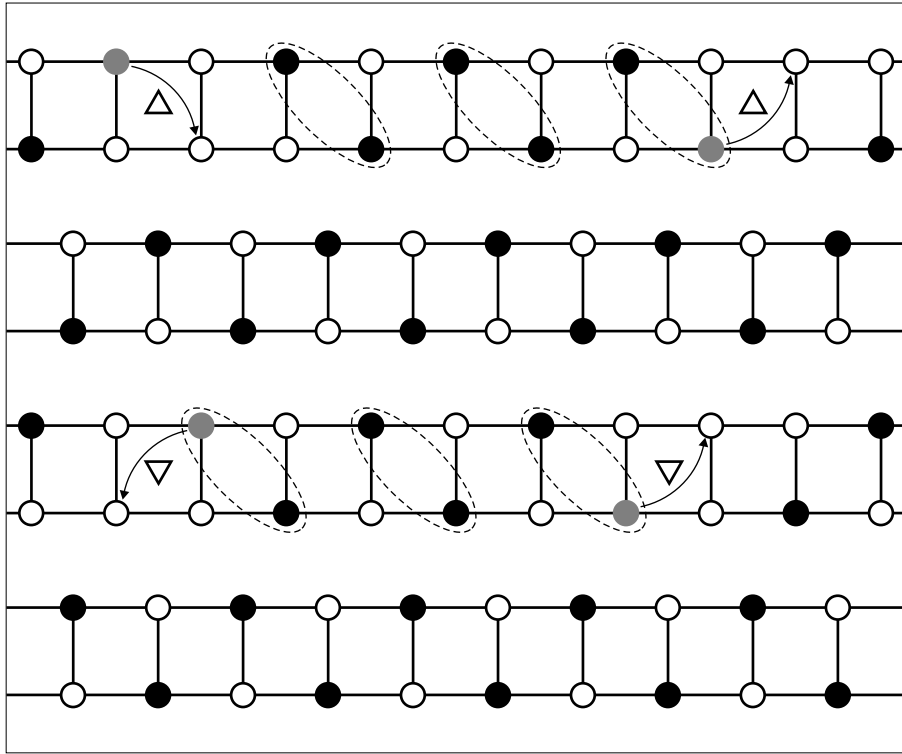


Рис. 36: Схематическое представление лестничной структуры NaV_2O_5 в плоскости (ab) с зарядовым упорядочением по работе [12]. Ионы V расположены в узлах лестниц; черными кружками обозначены ионы V^{4+} , белыми - V^{5+} , серые кружки - ионы, с которых осуществляется перескок $3d$ -электрона; треугольниками обозначены проекции натриевых вакансий на плоскость ab ; пары ионов внутри пунктирных овалов связаны большим обменным взаимодействием ("димеры"), стрелками показаны направления скоррелированных перескоков, возбуждаемых при конечной температуре.

взаимодействие может привести к образованию дальнего антиферромагнитного порядка в системе этих кластеров. При таком упорядочении все спины, разделенные дефектами, должны быть сонаправленными, иначе межцепочечное взаимодействие окажется фрустрированным (см. рис. 37). В случае NaV_2O_5 такая фрустрация может быть вызвана антиферромагнитным обменом J^* между спинами по обе стороны дефекта, возникающим благодаря перескокам электронов. Возможно, это и является причиной отсутствия в $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ индуцированного дефектами перехода в неелевское состояние, подтвержденное экспериментально вплоть до $T = 0.077$ К. Однако, дефекты должны приводить к образованию фрустрированного двумерного магнетика, сильнокоррелированной системы, теплоемкость которой имеет степенную зависимость от температуры (см., например, [53]).

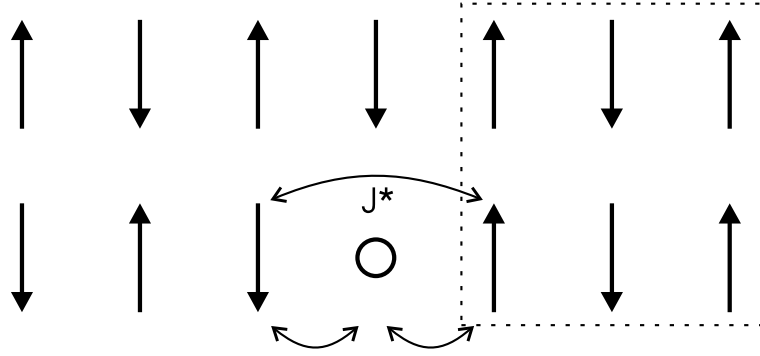


Рис. 37: Возможный механизм возникновения фрустраций межцепочечного обменного взаимодействия при перескоке электронов вблизи дефектов; область фрустрации обведена пунктиром, зигзагообразная структура для простоты не показана.

Сделанные в настоящей работе выводы о свойствах дефектов, обусловленных вакансиями Na в NaV_2O_5 , безусловно, нуждаются в дальнейшем экспериментальном подтверждении. В частности, было бы интересно изучить аналогичные свойства кристаллов NaV_2O_5 с частичной заменой ионов V на другие ионы (например, Ti). Таким образом можно сравнить поведение подвижных и фиксированных дефектов в спин-щелевой фазе NaV_2O_5 . Наи-

большие отличия следует ожидать для вклада дефектов в намагниченность, который в случае обычного разбавления должен быть значительно больше. Большой интерес представляет также поиск стимулированного неподвижными дефектами перехода системы в антиферромагнитно упорядоченное состояние, как это наблюдалось в разбавленном спин-Пайерлсовском магнетике CuGeO_3 . Кроме того, описанная выше задача, вероятно, имеет некоторый интерес и с теоретической точки зрения.

Заключение

Перечислим основные результаты, полученные и проанализированные в диссертации. В первой части работы были экспериментально исследованы статические и резонансные свойства квазиодномерного антиферромагнетика CsNiCl_3 , разбавленного небольшим количеством диамагнитной примеси ($0 < x < 0.07$). Наблюдались следующие эффекты, прослеженные в зависимости от концентрации примеси:

- Существенное уменьшение температуры перехода в трехмерно упорядоченное состояние при слабом разбавлении.
- Уменьшение верхней релятивистской щели в спектре АФМР и критического поля опрокидывания спиновой плоскости. Искажение полевых зависимостей спектра.
- Значительный вклад дефектов в магнитную восприимчивость как в парамагнитной, так и в упорядоченной фазе, имевший нелинейную полевую зависимость и насыщавшийся в полях 15-20 кЭ.

На основании полученных данных предложено описание системы в рамках модели магнитных дефектов, возникающих вблизи примесных ионов. В неупорядоченной фазе такие дефекты дают большой по сравнению с основной восприимчивостью системы парамагнитный вклад, а при переходе через точку Нееля оказываются упорядоченными в слабом (за счет квазиодномерности системы) обменном поле. Увеличение восприимчивости в антиферромагнитном состоянии уменьшает частоты релятивистских ветвей спектра АФМР и поле спин-флопа.

Показано, что качественно такой подход согласуется с микроскопическим расчетом восприимчивости и спектра возбуждений разбавленного квазиодномерного антиферромагнетика по теории возмущений [19]. Основным результатом этого расчета состоит в том, что малым параметром, описывающим влияние примесей на свойства обменной системы, является не концентрация x , а $x\sqrt{J/J'}$, в согласии с данными нашего эксперимента. Также за счет квазиодномерности объяснено значительное уменьшение температуры Нееля.

Во второй части работы были изучен спектр АФМР и намагниченность аналогичного антиферромагнетика $\text{RbNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ с меньшим отношением внутрицепочечного и междцепочечного обменов. Наблюдались эффекты, связанные, в основном, с усилением роли релятивистской взаимодействий, а именно:

- Замена спин-флопа на плавную переориентацию спиновой плоскости, подтвержденная сравнением результатов статических и резонансных измерений.
- Увеличение верхней релятивистской щели спектра АФМР приблизительно на 10%.
- Появление на низких частотах релятивистской ветви спектра АФМР, обусловленной снятием вырождения треугольной структуры в плоскости спинов и никогда ранее не наблюдавшейся в исходном соединении.

В рамках симметричного "гидродинамического" подхода [29] выполнен расчет намагниченности и спектра АФМР, позволяющий удовлетворительно описать полученные экспериментальные результаты за счет введения двух дополнительных релятивистских инвариантов. Поскольку причины столь существенного увеличения констант при этих инвариантах являются трудно объяснимыми, сделано предположение, что наблюдаемые явления обусловлены локальными искажениями высокосимметричной магнитной структуры вблизи дефектов.

Заключительный раздел работы посвящен изучению тепловых и магнитных свойств спин-щелевого квазиодномерного антиферромагнетика $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с различным содержанием Na. Данное исследование было, в основном, выполнено в Гренобле в лаборатории Низких Температур Центра Атомных Исследований. В экспериментах по измерению теплоемкости и намагниченности серии образцов $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.90 < x < 1.00$) были получены следующие результаты:

- Наблюдался вклад дефектов в теплоемкость при низких температурах, не стремящийся к нулю вплоть до 0.3 К и возраставший степенным

образом в области до 8 К. Прослежена зависимость величины этого вклада от концентрации дефектов.

- Исследована зависимость статической восприимчивости от температуры в диапазоне 0.077 К - 1.2 К и магнитного момента от поля при наименьшей температуре. Наблюдаемая восприимчивость дефектов оказалась значительно меньше ожидаемой из модели свободных спинов $= 1/2$ при отсутствии перехода системы в упорядоченное антиферромагнитное состояние, подтвержденное до 0.077 К. Магнитный момент образцов с вакансиями Na не насыщался при этой температуре вплоть до поля 8 Т.

Анализ вышеперечисленных особенностей вклада электронных вакансий в теплоемкость и намагниченность позволил предположить, что они обладают дополнительной прыжковой степенью свободы вблизи дефекта кристаллической решетки, причем положение электрона в окрестности дефекта определяется из минимума обменной энергии системы. Учитывая, что основное состояние конечной спиновой цепочки с четным числом спинов ниже, чем с нечетным, можно получить равновесное соотношение между ними и вычислить основные термодинамические величины такой системы. При этом сегменты с нечетным числом спинов образуются либо за счет тепловой активации, либо под воздействием внешнего магнитного поля. Такая модель позволяет качественно объяснить все наблюдаемые в эксперименте явления.

Основные результаты настоящей диссертации содержатся в работах:

1. М.Е. Житомирский, О.А. Петренко, С.В. Петров, Л.А. Прозорова, С.С. Сосин, Влияние диамагнитной примеси на магнитные свойства неколлинеарного антиферромагнетика RbNiCl_3 , ЖЭТФ, 1995, т. 108, стр. 343-355.
2. С.С. Сосин, И.А. Зализняк, Л.А. Прозорова, Ю.М. Ципенюк, С.В. Петров, Влияние немагнитной примеси на свойства квазиодномерного антиферромагнетика CsNiCl_3 , ЖЭТФ, 1997, т. 112, стр. 209-220.

3. Л.А. Прозорова, С.С. Сосин, Д.В. Ефремов, С.В. Петров, Исследование сверхтонкого взаимодействия в антиферромагнетике CsMnI_3 , ЖЭТФ, 1997, т. 112, стр. 1893-1898.
4. L.A. Prozorova, S.S. Sosin, I.A. Zalizniak, Nonmagnetic impurities in 1D and 3D triangular antiferromagnets, Physica B: Condensed Matter, 2000, v. 284-288 (1-4), p. 1629-1630.
5. A.I. Smirnov, S.S. Sosin, R. Calemczuk, V. Villar, C.Paulsen, M. Isobe, Y. Ueda, Investigation of thermal and magnetic properties of defects in a spin-gap compound NaV_2O_5 , Cond-Mat/0003169, послана в Phys.Rev. B, март 2000.

В заключение, мне приятно поблагодарить Л. А. Прозорову за неизменно доброжелательное и мудрое руководство, которое позволило мне довести эту работу до конца, несмотря на многие печальные недоразумения. Я благодарен А. Ф. Андрееву за внимание и интерес к моей работе. Крайне признателен А. И. Смирнову и Игорю Зализняку, оказавших мне неоценимую помощь и поддержку в магнитной лаборатории ИФП. Также хочу поблагодарить С. В. Петрова и Ю. М. Ципенюка, чье участие в работе по приготовлению и анализу образцов явилось одним из необходимых условий успеха экспериментов, и А. Н. Бажана за руководство и помощь при проведении магнитостатических измерений на его установке. Большое спасибо также В. Е. Трофимову, изготовившему для моих измерений несколько превосходных приборов, и всем остальным работникам механической, стеклодувной, гелиевой и радиотехнической мастерских, постоянно помогавших мне в работе.

Очень важными и полезными стали для меня обсуждения различных вопросов физики магнитных явлений с теоретиками М. И. Кагановым, В. И. Марченко, М. Е. Житомирским, С. И. Абаржи, Д. В. Ефремовым. Компьютеризация эксперимента была бы невозможна без участия Е. Р. Подоляка.

Наконец, при выполнении последней части диссертации мне много помогли французские коллеги J. Flouquet, предоставивший возможность работать в его департаменте в СЕА, С. Marcenot, С. Paulsen и особенно, R. Calemczuk,

передавший мне часть своего огромного опыта калориметрических экспериментов.

Список литературы

- [1] А.С. Пушкин, Современник, 1837, т. 3.
- [2] L. Pitaevskii, S. Stringari, J. Low Temp. Phys., 1991, v. 85.
- [3] F.D.M. Haldane, Phys. Rev. Lett., 1983, v. 50, p. 1153.
- [4] Л.Н. Булаевский, Физ. Тverd. Тела, 1969, т. 11, N 5, с. 1132.
- [5] N.D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 1133.
- [6] H. Bethe, Z. Phys., 1931, v. 71, p. 205.
- [7] J.C. Bonner and M.E. Fisher, Phys.Rev., 1964, v. A640, p. 135.
- [8] J.W. Bray, H.R. Hart, L.V. Interrante *et.al.*, Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 744.
- [9] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett., 1993, v. 70, p. 3651.
- [10] M. Isobe, Y. Ueda, J. Phys. Soc. of Japan, 1996, v. 65, p. 1178.
- [11] A.N. Vasil'ev, A.I. Smirnov, M. Isobe, Y. Ueda, Phys. Rev. B, 1997, v. 56, p.5065.
- [12] M. V. Mostovoy and D. I. Khomskii, 2000, Solid State Commun. v. 113, p. 159.
- [13] I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb and H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. 59, p. 799, 1987.
- [14] E. Lieb and D. Mattis, J. Math. Phys. 3, p. 749, 1962.
- [15] S. H. Glarum, S. Geschwind, K. M. Lee *et. al.* Phys. Rev. Lett. 67, p. 1614, 1991.

- [16] M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck *et. al.* Phys. Rev. Lett. 65, p. 3181, 1990.
- [17] N. Fujiwara, J.R. Jeitler, C. Navas *et.al.*, JMMM, 140-144, p. 1663, 1995.
H. Deguchi, S. Takagi, M. Ito and K. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn. 64, p.22, 1995.
H. Kikuchi, Y. Ajiro, N. Mori *et.al.*, Physica B 201, p. 186. 1994. p. 3181, 1990.
- [18] A. P. Ramirez, S.-W. Cheong and M. L. Kaplan, Phys. Rev. Lett. 72, p. 3108, 1994.
- [19] I.Ya. Korenblit, E.F. Shender, Phys. Rev. B, 1993, v. 48, p. 9478.
- [20] D. I. Khomskii, W. Geertsma and M. V. Mostovoy, Chech. J. Phys., 1996, v. 46 Suppl. S6, p. 3239.
- [21] H. Fukuyama, T. Tanimoto and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn., 1996, v. 65, p. 1182.
- [22] Y. Meurdesoif and A. Buzdin, Phys.Rev.B, 1999, v. 59, p. 11165.
- [23] V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, O. A. Petrenko, D. McK. Paul, A. G. Vetkin and R. M. Eremina, J. Phys.: Cond. Matt., 1998, v. 10, p. 789.
- [24] Ackerman J., Holt E.M., J. Sol. State Chem., 1974, v. 9, p. 308.
- [25] N. Achiwa, J. Phys. Soc. of Japan, v. 27, p. 561, 1969.
- [26] Y. Oohara, H. Kadowaki, K. Iio, Technical report of ISSP, Ser. A., 1990, N.2371.
- [27] W.B. Yelon, D.E. Cox, Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 204.
W.B. Yelon, D.E. Cox, Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 2024.
- [28] И.А. Зализняк, В.И. Марченко, С.В. Петров и др., Письма в ЖЭТФ, т. 47, стр. 172, 1988.
О.А. Петренко, С.В. Петров, Л.А. Прозорова, ЖЭТФ, 1990, т. 98, с. 727.

- [29] Андреев А.Ф., Марченко В.И., УФН, 1980, т. 130, стр. 39.
- [30] Н. Такака, S. Тераока, E. Какекаши и др., J. Phys. Soc. of Japan, 1991, v/ 60, p. 2484.
- [31] С.И. Абаржи, М.И. Житомирский, О.А. Петренко и др., ЖЭТФ, 1993, т. 104, вып.3, стр. 3232.
- [32] I.A. Zaliznyak, Sol. St. Comm., v. 84, p. 573, 1992.
- [33] М.Е. Zhitomirsky, I.A. Zaliznyak, Phys. Rev. B, 1996, v. 53, p. 3428.
- [34] M. Poirier, A. Caille and M.L. Plumer, Phys. Rev. B, 41, p. 4869, 1990.
- [35] Y. Trudeau, M.L. Plumer and M. Poirier, Phys. Rev. B, v. 52, p. 378, 1995.
- [36] Magnetism, v. III, p. 271, ed., G.T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1963.
- [37] А.Н. Бажан, А.С. Боровик-Романов, Н.М. Крейнс, 1973, ПТЭ 1, 412.
- [38] L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Europhys. Lett., 1995, v. 32, p. 579.
- [39] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Boni, Phys. Rev. Lett, 1999, v. 83, p. 632.
- [40] P. Horsch and F. Mack, European Physics Journal B, 1998, v. 5, p. 367.
- [41] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden, and C. Geibel, Phys. Rev. Lett., 1998, v. 80, p. 5164.
- [42] H. G. von Schnering, Y. Grin, M. Kaupp, M. Somer, R. K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji, and M. Weiden, Z. Kristallogr., 1998, v. 213, p. 246.
- [43] P. Thalmeier and P. Fulde, Europhysics Letters, Condensed matter, 1998, v. 44, p. 242.
- [44] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe, Y. Ueda, Phys. Rev. B., 1999, v. 59, p. 3299.

- [45] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen *et.al.*, Phys. Rev. Lett., 1999, v. 82, p. 3633.
- [46] H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 1998, v. 67, p. 2602.
- [47] A. I. Smirnov, M. N. Popova, A. B. Sushkov, S. A. Golubchik, D. I. Khomskii, M. V. Mostovoy, A. N. Vasil'ev, M. Isobe and Y. Ueda, Phys. Rev. B, 1999, v. 59, p. 14546.
- [48] М.Н. Попова, частное сообщение.
- [49] M. Isobe and Y. Ueda, Journ. of Alloys and Compounds **262-263**, 180 (1999)
- [50] E. Janod, R. Calemczuk, J. Y. Henry and C. Marcenat, Phys. Lett., 1995, v. A 205, p. 105.
- [51] R.M. White, Quantum Theory of Magnetism, Русский перевод Издательство "Мир", 1972.
- [52] D. K. Powel and J. W. Brill, Phys. Rev. B, 1998, v58, p. R2937.
- [53] P. Schiffer and A. P. Ramirez, Comments Cond. Mat. Phys., 1996, v. 18, p. 21.