

Высокочастотная ЭПР-спектроскопия купрата германия, легированного кобальтом

© С.В. Демишев^{*,****}, А.В. Семенов^{*}, Н.Е. Случанко^{*}, Н.А. Самарин^{*}, А.А. Пронин^{*},
Ю. Иногаки^{**}, С. Окубо^{**}, Х. Ота^{**}, Ю. Ошима^{**}, Л.И. Леонюк^{***}

^{*} Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

^{**} Molecular Photoscience Research Center, Kobe University,
Kobe 657-8501, Japan

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

^{****} Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: demis@lt.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2004 г.)

В монокристаллах CuGeO_3 , содержащих 2% примеси Co , в диапазоне частот 60–360 GHz в магнитном поле до 16 Т в интервале температур 2–60 К исследованы спектры резонансного магнитопоглощения для случая, когда магнитное поле \mathbf{B} параллельно кристаллографической оси \mathbf{a} . Найдено, что наряду с резонансом на цепочках Cu^{2+} в спектрах ЭПР появляется новая, не известная ранее для легированного CuGeO_3 линия поглощения, связанная, по-видимому, с ионами Co^{2+} . Количественный анализ спектров показывает, что спин-пайерлсовский переход происходит примерно у 10% цепочек Cu^{2+} , а у оставшихся 90% процентов цепочек спин-пайерлсовское состояние полностью разрушено в результате легирования примесью кобальта. Полученные результаты демонстрируют значительные отклонения от универсального сценария легирования CuGeO_3 и обсуждаются в рамках альтернативных теоретических подходов: квантового критического поведения с учетом теории ЭПР в квазиодномерных системах и трехмерного антиферромагнетика с пониженной вследствие разупорядочения температурой Нееля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16574), ИНТАС 03-51-3036, Минобразования РФ PD02-1.2-335, а также программ Минобразования „Интеграция“ и РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, „Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“. СВД благодарен за финансовую поддержку Фонду содействия отечественной науке и Venture Business Laboratory (Kobe University).

1. Введение

За время, прошедшее с момента открытия неорганического спин-пайерлсовского соединения CuGeO_3 [1], было выполнено значительное число работ, посвященных изучению влияния различных примесей на основное состояние этого низкоразмерного магнетика. Оказалось, что изменение свойств CuGeO_3 вследствие легирования такими примесями, как кремний [2,3], цинк [4–7], магний [8,9] и никель [10–12], может быть интерпретировано в рамках универсальной концентрационной фазовой T - x диаграммы, качественно соответствующей расчету, выполненному в [13]. Особенности универсального сценария легирования являются сосуществование квазиодномерного (1D) спин-пайерлсовского и трехмерного (3D) неелевского состояний в области малой концентрации примеси $x < x_c \sim 2$ –4% и быстрое уменьшение температуры перехода в спин-пайерлсовское состояние $T_{SP}(x)$ с ростом x . В области $x > x_c$ спин-пайерлсовское состояние полностью подавляется и наблюдается только переход в антиферромагнитную фазу.

С экспериментальной точки зрения указанный результат был получен путем исследования как статических, так и динамических магнитных свойств легированного

CuGeO_3 . При этом в области сосуществования $x < x_c$ наблюдаются как мода электронного парамагнитного резонанса на $S = 1/2$ антиферромагнитных цепочек, так и моды антиферромагнитного резонанса (АФМР), отвечающие 3D неелевскому состоянию [2,7,9,11]. Интересно, что в ЭПР-спектрах легированных образцов не были обнаружены линии, обусловленные собственно легирующими примесями в матрице CuGeO_3 . Таким образом, важной характеристикой универсального механизма является „потеря индивидуальных особенностей“ примеси, при которой легирование приводит исключительно к модификации свойств цепочек Cu^{2+} . Следует отметить, что рассматриваемое поведение наблюдалось как для примесей, замещающих германий, например Si, так и для элементов, замещающих медь (Zn, Mg, Ni). Кроме того, единый механизм легирования рассматривался как для магнитных (Ni) [10–12], так и для немагнитных примесей (Si, Zn, Mg) [2–9].

Вместе с тем уже в первых публикациях по проблеме легирования CuGeO_3 отмечалась специфика поведения различных примесей, в частности значительные отклонения от универсального поведения наблюдались для примеси марганца [14]. Более поздние исследования выявили новые случаи аномального поведения, не укла-

дывающиеся в рамки стандартного сценария. Например у образцов, легированных Mg, возникал эффект возврата (re-entrance) в спин-пайерлсовское состояние в окрестности x_c [15], который, по-видимому, нельзя объяснить в рамках теоретического подхода [13]. В рамках [16,17] было показано, что легирование CuGeO_3 магнитной примесью железа на уровне $x = 1\%$ приводит к подавлению как спин-пайерлсовского, так и антиферромагнитного перехода и возникновению квантового критического поведения. В этом случае основным состоянием системы для $T \leq 30$ К оказывается фаза Гриффитса, для которой характерна степенная расходимость магнитной восприимчивости вида $\chi(T) \propto 1/T^{0.35}$ [18,19]. Этот результат, по-видимому, означает, что в зависимости от химической природы одна и та же концентрация примеси может соответствовать как случаю слабого беспорядка, для которого может быть справедлив универсальный сценарий [13], так и случаю сильного беспорядка, при котором дальний магнитный порядок оказывается полностью разрушенным [16,17,20].

Поскольку наиболее сильные отклонения от универсального поведения были обнаружены для примесей Mn [14] и Fe [16,17,20], актуальным представляется исследование влияния различных магнитных примесей на физические свойства и основное состояние CuGeO_3 . Цель настоящей работы заключается в исследовании легированного кобальтом CuGeO_3 методом высокочастотного ($\omega/2\pi > 60$ GHz) ЭПР. Выбор образцов с примесью Co в качестве экспериментального объекта был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, известные из литературы данные [21] о влиянии легирования кобальта на свойства CuGeO_3 свидетельствуют о том, что эта магнитная примесь обуславливает возникновение сильного парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость, на фоне которого наблюдаются особенности, связанные, по мнению авторов [21], со спин-пайерлсовским переходом. В такой ситуации в спектрах ЭПР следует ожидать появления дополнительных линий, обусловленных поглощением на ионах Co в матрице CuGeO_3 . (Напомним, что отдельный сигнал от легирующей примеси у CuGeO_3 ранее не наблюдался). Во-вторых, представляет интерес сравнить влияние различных примесей подгруппы железа, замещающих медь в цепочках Cu^{2+} и обладающих различными значениями спина: $S = 1$ (Ni^{2+}), $S = 3/2$ (Co^{2+}) и $S = 2$ (Fe^{2+}). В третьих, насколько нам известно, сведения об ЭПР спектрах образцов CuGeO_3 , легированных Co, в литературе отсутствуют.

2. Методика эксперимента

Синтез монокристаллов $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ с расчетной концентрацией $x_{\text{Co}} = 2\%$ проводился по методике, аналогичной использованной в [21,22]. Качество образцов контролировалось рентгенографически и по спектрам комбинационного рассеяния света. Содержание примеси в образце определялось методами химического анализа и в пределах ошибки совпадало с номинальным (за-

кладываемым при синтезе) значением. Этот результат соответствует данным [21], согласно которым для такого уровня легирования предел растворимости примеси Co в CuGeO_3 не достигается. Кроме того, согласно [21], при $x_{\text{Co}} = 2\%$ имеет место практически полное подавление спин-пайерлсовского перехода с одновременным появлением сильного парамагнитного вклада, что и обусловило выбор данного состава для детального изучения.

Для исследования спектров резонансного магнитного поглощения $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ использовался резонаторный ЭПР-спектрометр на частоту $\omega/2\pi = 60$ GHz, а в диапазоне $\omega/2\pi = 100-360$ GHz применялась квазиоптическая методика. В последнем случае при фиксированной частоте излучения регистрировался сигнал пропускания образца $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ как функция магнитного поля. Как при измерениях в резонаторе, так и в квазиоптических экспериментах одновременно со спектром образца записывался реперный спектр поглощения органического соединения DPPH. Измерения ЭПР-спектров $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ были выполнены при ориентации магнитного поля \mathbf{B} вдоль кристаллографической оси \mathbf{a} .

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры ЭПР, g -факторы и ширины линий. Экспериментальный спектр резонансного магнитного поглощения у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ образован двумя широкими

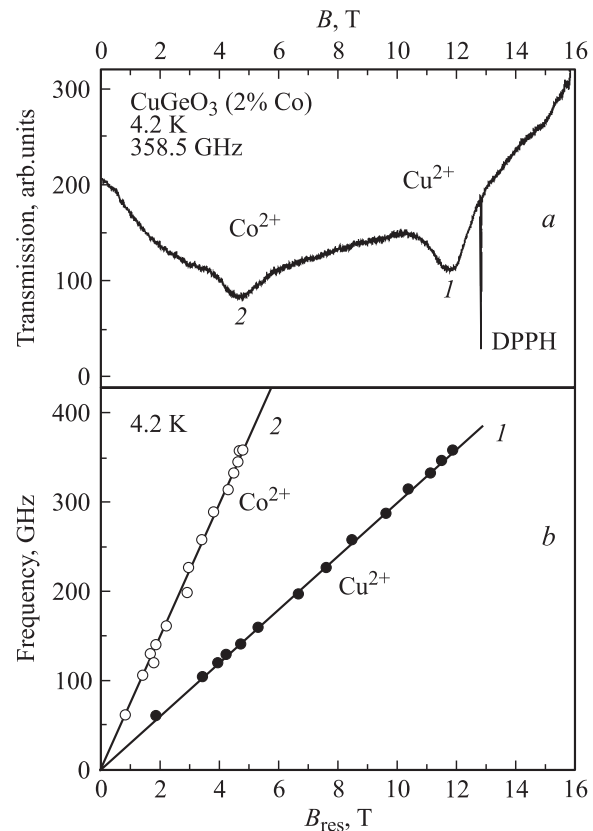


Рис. 1. Структура спектра пропускания (a) и дисперсионные кривые (b) при гелиевых температурах для CuGeO_3 , легированного Co.

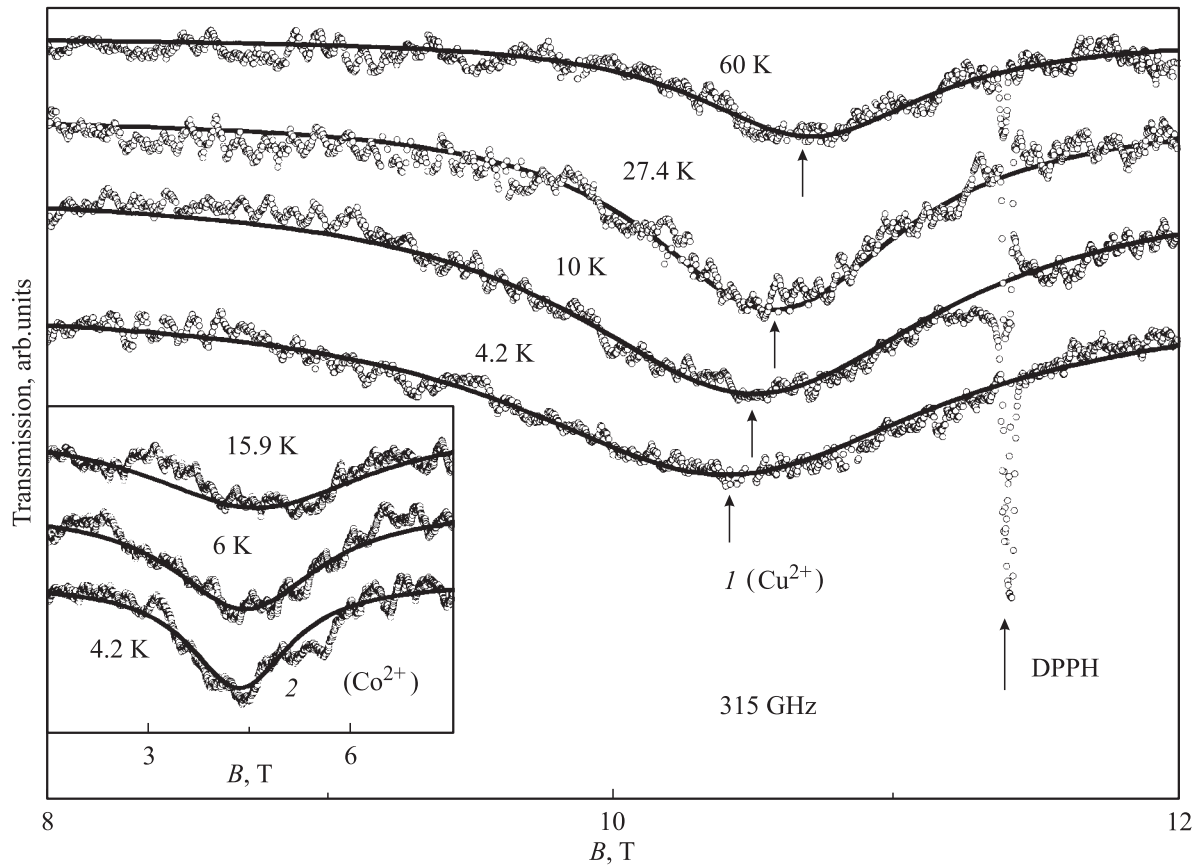


Рис. 2. Влияние температуры на резонансы 1 (Cu^{2+}) и 2 (Co^{2+}). Стрелками отмечено положение резонанса 1 при различных температурах, а также линия DPPH. Сплошные линии соответствуют аппроксимации лоренцианами (см. текст).

линиями, которые удается полностью разрешить для частот $\omega/2\pi > 100$ GHz (пример спектра при $T = 4.2$ K показан на рис. 1, *a*). Найдено, что частоты $\omega_{1,2}$ мод 1 и 2 в первом приближении линейно связаны с резонансным магнитным полем B_{res} : $\omega_{1,2} \sim B_{\text{res}}$ (рис. 1, *b*). Такое поведение свидетельствует о том, что как особенность 1, так и особенность 2 нельзя связать с антиферромагнитным резонансом, ожидаемым в рамках стандартного механизма сосуществования [13], поскольку для мод АФМР в CuGeO_3 дисперсионные кривые $\omega(B_{\text{res}})$ существенно нелинейны, причем $\omega(B_{\text{res}} = 0) \neq 0$ [2,7,11].

Помимо изучения спектров при различных частотах в области гелиевых температур для частоты 315 GHz было выполнено исследование влияния температуры на параметры линий 1 и 2. Как видно из рис. 2, в случае резонанса 1 понижение температуры приводит к уменьшению резонансного поля и одновременно к сильному уширению линии поглощения. При этом во всей исследованной области температур резонанс 1 сохраняет лоренцевскую форму. По результатам подгонки экспериментальных кривых пропускания лоренцианом (сплошные линии на рис. 2) в диапазоне $2 \leq T \leq 60$ K были рассчитаны температурные зависимости ширины линии $w(T)$, резонансного поля $B_{\text{res}}(T)$ и интегральной интенсивности $I(T)$.

Резонансу 2 на частоте 315 GHz отвечают меньшая амплитуда и соответственно худшее отношение сигнал/шум (вставка на рис. 2), вследствие чего точность определения параметра линии, из аппроксимации модельной лоренцевской функцией, существенно уменьшается. Поэтому для резонанса 2 мы получали данные $I(T)$ путем прямого интегрирования и затем оценивали $w(T)$, предполагая эту линию поглощения лоренцевской. Отметим, что, ввиду заметной ширины линии 2, точность определения резонансного поля в этом случае была недостаточной для обсуждения температурной зависимости этого параметра (вставка на рис. 2). Кроме того, температурный диапазон, в котором наблюдалась линия 2, был заметно меньше, чем в случае резонанса 1, и был ограничен значениями $2 \leq T \leq 20$ K.

Исходя из ЭПР-подобного поведения дисперсионных кривых $\omega_{1,2} \sim B_{\text{res}}$ для идентификации резонансов целесообразно рассмотреть отвечающие им значения g -факторов (рис. 3). Видно, что для резонанса 1 величина g -фактора близка к значению $g \approx 2.15$, характерному для ЭПР цепочек Cu^{2+} в геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ [2]. Другим аргументом, свидетельствующим в пользу такой интерпретации, является лоренцевская форма линии, характерная в CuGeO_3 для ЭПР на цепочках Cu^{2+} [16,17,23,24].

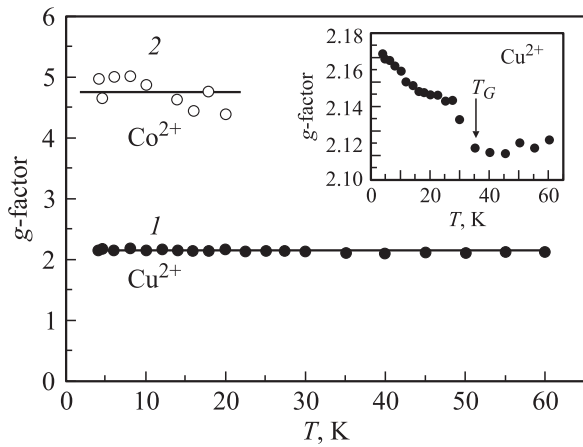


Рис. 3. g -факторы у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$. На вставке в увеличенном масштабе показана температурная зависимость g -фактора для резонанса на цепочках Cu^{2+} .

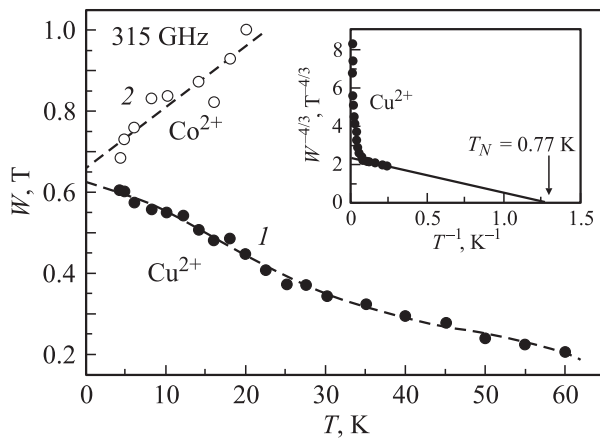


Рис. 4. Температурная зависимость ширины резонансных линий у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$. На вставке приведен анализ ширины линии в модели трехмерного антиферромагнетика (см. текст).

Для резонанса 2 наблюдаемое значение g -фактора оказывается приблизительно в 2 раза больше по сравнению с резонансом 1 и составляет $g \approx 4.7 \pm 0.2$ (рис. 3). Известно, что примесь кобальта замещает медь в CuGeO_3 [21], и для определенной симметрии кристаллического поля ион Co^{2+} может обладать большими значениями g -фактора, вплоть до $g \approx 4.3$ [25]. Таким образом, можно предположить, что рассматриваемая особенность резонансного магнитопоглощения обусловлена ЭПР на ионах примеси Co^{2+} в матрице CuGeO_3 . При этом рост величины g -фактора от $g \approx 4.3$ до значений $g \approx 4.7$ можно связать как с влиянием эффектов расщепления в кристаллическом поле, так и с присутствием сильного эффективного взаимодействия в спиновых кластерах в легированном купрате германия [11]. Далее в разделе 4 будут обсуждаться другие возможные объяснения резонанса 2.

Таким образом, частотные и температурные зависимости параметров, характеризующих линии поглощения

у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$, позволяют предположить, что экспериментальные спектры (рис. 1, 2) обусловлены ЭПР на цепочках Cu^{2+} (мода 1) и ЭПР на ионах примеси Co^{2+} в кристаллической структуре CuGeO_3 (мода 2).

Интересно, что температурная зависимость g -фактора для цепочек Cu^{2+} указывает на существование температурной области, $T \sim T_G$, где их магнитные свойства претерпевают заметные изменения (вставка на рис. 3). Для $T \geq T_G = 35$ К g -фактор слабо зависит от температуры: $g(T) \approx \text{const}$, в то время как в интервале 30–35 К g -фактор резко изменяется. Далее с уменьшением температуры в области $T < T_G$ g -фактор продолжает увеличиваться (вставка на рис. 3).

Различная физическая природа резонансов 1 и 2 отчетливо проявляется в температурных зависимостях ширины линий $w(T)$ (рис. 4). Если для резонанса 2 (Co^{2+}) ширина линии увеличивается с температурой в полном соответствии с классической теорией спиновой релаксации [26], то для резонанса 1 (Cu^{2+}) в интервале $T \leq 60$ К наблюдается аномальный рост $w(T)$ при понижении температуры. В случае квазиодномерных антиферромагнитных $S = 1/2$ цепочек Cu^{2+} низкотемпературное уширение линии ЭПР может отражать влияние замороженного поля [24] или приближение к точке антиферромагнитного перехода [27] (более подробно природа данного эффекта обсуждается в разделе 4).

Таким образом, экспериментальные данные рис. 1–4 свидетельствуют о том, что легирование CuGeO_3 на уровне 2% Со приводит к появлению линии поглощения, возможно связанной с ЭПР на ионах Co^{2+} в матрице CuGeO_3 . Одновременно примесь Со модифицирует свойства цепочек Cu^{2+} , что проявляется в аномальной температурной зависимости ширины линии (у чистого CuGeO_3 ширина линии ЭПР убывает при понижении температуры [2,7,23]).

3.2. Температурные и полевые зависимости интегральной интенсивности и намагниченности. Поскольку спектры резонансного поглощения микроволнового излучения у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ образованы, по-видимому, двумя ЭПР-модами, представляет интерес проанализировать температурные и частотные (полевые) зависимости интегральной интенсивности. Однако в связи с тем что эксперименты проводились при достаточно высоких частотах, необходимых для разделения различных спектральных компонент, требовалось учесть возможность нарушения пропорциональности интегральной интенсивности магнитной восприимчивости $I(T) \sim \chi(T)$ [25,26]. В случае произвольных значений частоты и резонансного магнитного поля B_{res} интегральная интенсивность дается формулой [17]

$$I(T) \sim \omega \frac{M(T, B_{\text{res}})}{B_{\text{res}}}, \quad (1)$$

где $M(T, B_{\text{res}})$ — намагниченность, связанная с ЭПР модой $\omega(B_{\text{res}})$. В квазиоптических экспериментах в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне длин волн

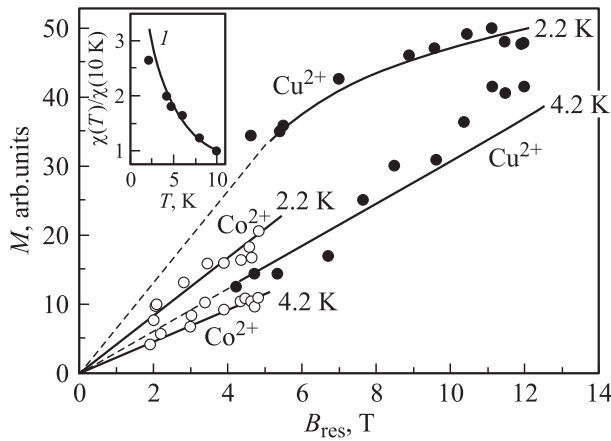


Рис. 5. Полевые зависимости различных вкладов в намагниченность $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$, рассчитанные из данных ЭПР при 4.2 и 2.2 К. На вставке приведено сравнение χ_{EPR} (точки) с данными статической восприимчивости (кривая 1).

удобно воспользоваться нормировкой на параметры линии DPPH

$$\frac{I_{1,2}}{I_0} = \frac{M_{1,2}(T, B_{\text{res}}^{1,2})}{M_0(T, B_{\text{res}}^0)} \cdot \frac{B_{\text{res}}^0(\omega)}{B_{\text{res}}^{1,2}(\omega)}, \quad (2)$$

где индексы 1, 2 и 0 обозначают интегральные интенсивности ЭПР линии для цепочек Cu^{2+} , ионов Co^{2+} и DPPH соответственно. Поскольку намагниченность DPPH может быть точно определена из независимых измерений, формула (2) позволяет рассчитать температурные и полевые зависимости $M_1(T, B_{\text{res}})$ и $M_2(T, B_{\text{res}})$ для Cu^{2+} и Co^{2+} , исходя из величин $I_{1,2}/I_0$, которые непосредственно определяются из экспериментальных спектров резонансного магнитопоглощения. Отметим, что отношение $I_{1,2}/I_0$ слабо зависит от существенно немонотонной частотной характеристики пропускания микроволнового тракта, связывающего генератор и приемник, поэтому обработка данных по формуле (2) позволяет повысить точность определения температурных и полевых зависимостей намагниченности из высокочастотных ЭПР спектров. Более подробное изложение указанной методики приведено в работе [17].

Восстановленные из спектроскопических данных полевые зависимости различных компонент намагниченности показаны на рис. 5. Видно, что для цепочек Cu^{2+} диапазон $T \geq 4.2 \text{ K}$ соответствует области линейного отклика $M(B_{\text{res}}, T) \sim B_{\text{res}}$ вплоть до $B_{\text{res}} \sim 12 \text{ T}$ ($\omega/2\pi \sim 360 \text{ GHz}$), в то время как при $T = 2.2 \text{ K}$ отчетливая тенденция к насыщению магнитного момента видна уже при $B_{\text{res}} \sim 6 \text{ T}$ ($\omega/2\pi \sim 150 \text{ GHz}$). При этом для всех исследованных температур и частот намагниченность подсистемы ионов Co^{2+} оказывается линейной по магнитному полю (рис. 5).

Корректность приведенной выше процедуры разделения вкладов в полную намагниченность образца иллюстрирует вставка на рис. 5, где точки соответствуют полной спектроскопической восприимчивости

$\chi_{\text{EPR}} = M_1(T, B_{\text{res}1})/B_{\text{res}1} + M_2(T, B_{\text{res}2})/B_{\text{res}2}$, рассчитанной для частоты $\omega/2\pi = 315 \text{ GHz}$, а кривая 1 соответствует магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной для того же образца с помощью вибрационного магнитометра. Видно, что данные, полученные различными методами при температурах выше гелиевой, хорошо согласуются между собой. При $T < 4.2 \text{ K}$ (см., например, $T = 2 \text{ K}$ на рис. 5) отклонение вниз кривой $\chi_{\text{EPR}}(T)$ от кривой $\chi(T)$, очевидно, оказывается обусловленным эффектом насыщения намагниченности цепочек Cu^{2+} (рис. 5).

Таким образом, сумма вкладов от мод ЭПР на цепочках Cu^{2+} и на ионах Co^{2+} адекватно описывает полную магнитную восприимчивость образца $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$. При этом магнитная подсистема ионов Co^{2+} определяет парамагнитный вклад в восприимчивость $\chi_{\text{Co}^{2+}}(T)$, на фоне которого, согласно работе [21], должны наблюдаться спин-пайерлсовские особенности с $T_{\text{SP}}(x = 2\%) = 12.5 \text{ K}$. При этом в рамках универсального сценария легирования [13] для $T < T_{\text{SP}}(x = 2\%) = 12.5 \text{ K}$ следует ожидать падения магнитной восприимчивости $\chi_{\text{Cu}^{2+}}$ цепочек Cu^{2+} до нуля вследствие открытия спиновой щели. Именно такое поведение $\chi_{\text{Cu}^{2+}}$ получено в рамках использованной в [21] процедуры вычитания парамагнитного вклада из полной восприимчивости $\chi(T) = \chi_{\text{Cu}^{2+}}(T) + \chi_{\text{Co}^{2+}}(T)$, позволившей „визуализировать“ спин-пайерлсовский переход на фоне сильного парамагнитного вклада. Подчеркнем, что согласно такой интерпретации магнитных данных должно быть справедливо условие $\chi_{\text{Co}^{2+}}(T) \gg \chi_{\text{Cu}^{2+}}(T)$.

Однако температурные зависимости интегральных интенсивностей и соответствующих намагниченностей, связанных с цепочками Cu^{2+} и с ионами Co^{2+} , не соответствуют сделанным в [21] предположениям (рис. 6). Прежде всего видно, что интегральные интенсивности для Cu^{2+} и Co^{2+} сравнимы, причем имеет место соотношение $I_1 > I_2$ (вставка на рис. 6). В результате оказывается, что вклад в полную намагниченность образца от цепочек Cu^{2+} превышает примесный вклад от ионов Co^{2+} более чем в 3 раза.

Кроме того, обращает на себя внимание, что на температурных зависимостях отношения I_1/I_0 и намагниченности $M_1(B_{\text{res}}, T)$ особенность, которую можно было бы связать со спин-пайерлсовским переходом, выражена крайне слабо. Для сравнения на рис. 6 стрелками отмечена температура $T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$, отвечающая для образца $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$ с $x = 2\%$ пику в теплоемкости, зарегистрированному в работе [21], и, по-видимому, связанному со спин-пайерлсовским переходом [21]. Данные рис. 6 показывают, что в окрестности $T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$ реализуется лишь слабое уменьшение I_1 и M_1 , сравнимое по величине эффекта с погрешностью измерений, причем обращения в нуль магнитного вклада от цепочек Cu^{2+} при $T < T_{\text{SP}}$ не происходит. Более того, в интервале $2 < T < 30 \text{ K}$ наблюдается практически монотонный рост $M_1(B_{\text{res}}, T)$ (рис. 6). В результате температурная зависимость намагниченности подсистемы Cu^{2+} демонстрирует значительные отклонения от стандартного сценария.

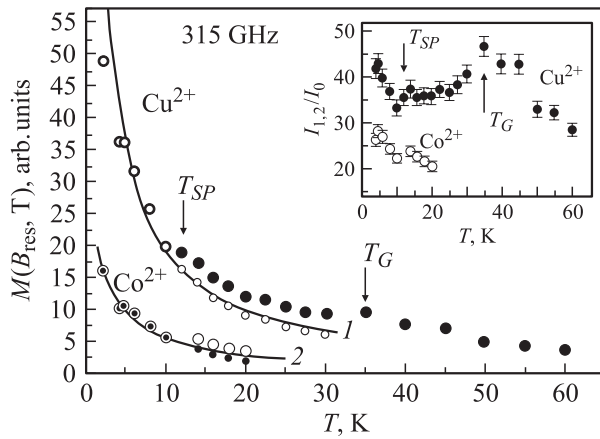


Рис. 6. Температурные зависимости различных вкладов в намагниченность $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$. Большие точки соответствуют данным $M(T)$, маленькие точки представляют результат вычитания спин-пайерлсовского вклада $M(T) - M_{\text{SP}}(T)$. На вставке показана температурная зависимость интегральных интенсивностей резонансов на цепочках Cu^{2+} и на ионах Co^{2+} , нормированная на интегральную интенсивность резонанса ДРПН. Цифры у кривых соответствуют теоретическим зависимостям: 1 — закон Кюри–Вейсса (формула (3)) или степенная зависимость в модели квантового критического поведения (формула (4)), 2 — закон Кюри–Вейсса (формула (3)).

Интересно, что как на кривых интегральной интенсивности, так и для намагниченности гораздо более сильно выражена особенность при температуре $T = T_G = 35 \text{ K}$, отвечающей началу аномального низкотемпературного роста g -фактора (рис. 3). В окрестности $T_G = 35 \text{ K}$ наблюдается отчетливо регистрируемый максимум отношения I_1/I_0 (вставка на рис. 6), соответствующий излому кривой $M_1(T)$ для цепочек Cu^{2+} (рис. 6).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что у CuGeO_3 , содержащего 2% Co , по-видимому, возникает новая характерная температура $T_G = 35 \text{ K}$, при которой магнитные свойства спиновых цепочек Cu^{2+} претерпевают существенные изменения. При этом в области $T < T_G$ наблюдается сильное подавление спин-пайерлсовских особенностей, сопровождающееся квазипарамагнитным низкотемпературным ростом магнитного момента (рис. 6).

Подчеркнем, что в отличие от работы [21] использование высокочастотной ЭПР спектроскопии позволило не только выделить примесную парамагнитную составляющую, но и провести безмодельное разделение различных вкладов в магнитные свойства $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ без каких-либо предположений.

4. Обсуждение результатов

4.1. Магнитные свойства цепочек Cu^{2+} и возможность квантового критического поведения. Прежде всего рассмотрим температурную

зависимость $M_1(T)$ для цепочек Cu^{2+} (рис. 6). Очевидно, что, если у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ для всех цепочек Cu^{2+} наблюдался бы спин-пайерлсовский переход, пусть даже с сильно уменьшенной щелью в спектре магнитных возбуждений, намагниченность образца при $T < T_{\text{SP}}$ могла бы только убывать при понижении температуры. Поэтому, на наш взгляд, слабая спин-пайерлсовская аномалия при $T \sim 12 \text{ K}$, наблюдаемая на фоне парамагнитного вклада, свидетельствует о неоднородном распределении примеси кобальта в образцах, в результате которого в большей части цепочек происходит полное подавление спин-пайерлсовского перехода, а в меньшей части сохраняется переход в димеризованное состояние с пониженной температурой $T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$. Относительная объемная доля цепочек, в которых сохранился спин-пайерлсовский переход, может быть оценена по амплитуде скачка на температурных зависимостях $I_1(T)$ и $M_1(T)$ и по данным рис. 6 составляет $\sim 10\%$. Очевидно, что такого количества димеризованных цепочек может оказаться достаточным для наблюдения особенностей при T_{SP} в теплоемкости [21].

Поскольку для окрестности спин-пайерлсовского перехода в обычном случае характерны, во-первых, убывание ширины линии ЭПР на цепочках Cu^{2+} как для $T > T_{\text{SP}}$, так и для $T < T_{\text{SP}}$ и, во-вторых, выполнение условия $g(T) \approx \text{const}$ [23], низкотемпературный рост g -фактора (рис. 3) и низкотемпературный рост ширины линии (рис. 4) отражают главным образом характеристики основной массы цепочек Cu^{2+} , в которых спин-пайерлсовское состояние полностью разрушено. Очевидно, что в такой ситуации димеризация части цепочек должна сказаться в первую очередь на температурной зависимости интегральной интенсивности, что и наблюдается экспериментально (рис. 3, 4, 6).

Для количественного анализа температурной зависимости намагниченности тех цепочек Cu^{2+} , для которых спин-пайерлсовский переход полностью подавлен, проведена коррекция данных $M_1(T)$ в области $T < T_G = 35 \text{ K}$ (рис. 6) путем вычитания спин-пайерлсовской части $M_{\text{SP}}(T)$.¹ Полученная зависимость $M_1(T) - M_{\text{SP}}(T)$ анализировалась как с помощью закона Кюри–Вейсса

$$M(T) \sim \frac{1}{T - \Theta}, \quad (3)$$

так и с учетом результатов работ [16,17], с помощью степенной зависимости, соответствующей квантовому

¹ При вычитании спин-пайерлсовского вклада использовалась экспериментальная температурная зависимость восприимчивости $\chi_{\text{SP}}(T)$, найденная в [23] для чистого CuGeO_3 . Функция $\chi_{\text{SP}}(T)$ перестраивалась в координатах $\chi_{\text{SP}}(T/T_{\text{SP}}^0)$, где $T_{\text{SP}}^0 = 14 \text{ K}$ — температура спин-пайерлсовского перехода в чистом CuGeO_3 . Величина $M_{\text{SP}}(T)$ определялась как $M_{\text{SP}}(T) = A \cdot \chi_{\text{SP}}(T \cdot T_{\text{SP}}/T_{\text{SP}}^0)$, причем значение константы A подбиралось из условия соответствия наблюдаемой амплитуды скачка интегральной интенсивности и намагниченности при $T = T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$ (рис. 6). Таким образом, мы пренебрегли небольшим искажением вклада в кривую $\chi_{\text{SP}}(T)$ от закона Боннера–Фишера [23,28], которое в диапазоне $2 < T < 60 \text{ K}$ было меньше экспериментальной погрешности в определении $M(T)$.

критическому поведению [18,19,29]

$$M(T) \sim \frac{1}{T^\alpha}, \quad (4)$$

с показателем степени $\alpha < 1$. При расчетах для цепочек Cu^{2+} рассматривалась только область линейного отклика $T \geq 4.2 \text{ К}$.

Найдено, что для цепочек Cu^{2+} и зависимость (3) и зависимость (4) позволяют хорошо описать экспериментальные данные, причем кривые, соответствующие наилучшим аппроксимациям, практически совпадают (кривая 1 на рис. 6). В случае закона Кюри–Вейсса (3) оцененное значение параметра Θ составило $\Theta = -(0.8 \pm 0.3) \text{ К}$, а для подгонки степенной функцией было получено значение показателя степени $\alpha = 0.93 \pm 0.3$. Таким образом, температурная зависимость намагниченности большей части цепочек Cu^{2+} с полностью подавленным спин-пайерлсовским переходом оказывается весьма близкой к закону Кюри.

Полученный результат представляется весьма необычным, поскольку в отсутствие димеризации намагниченность квазиодномерной цепочки спинов $S = 1/2$ должна описываться законом Боннера–Фишера [28], для которого в отличие от закона Кюри при низких температурах $T < J/k_B$ (где J — абсолютная величина обменного интеграла в антиферромагнитных цепочках Cu^{2+}) магнитная восприимчивость убывает при понижении температуры. Используя известные из литературы [30] значения J/k_B , для CuGeO_3 получаем, что намагниченность должна расти с температурой в области $T < 100 \text{ К}$, что противоречит эксперименту (рис. 6). Таким образом, наблюдение зависимости $M(T)$, близкой к закону Кюри, может означать, что легирование CuGeO_3 магнитными примесями индуцирует переход от квазиодномерного поведения спиновых цепочек к трехмерному. В этом случае легированный CuGeO_3 следует рассматривать в качестве анизотропного антиферромагнетика, для которого характерен закон Кюри–Вейсса (3) с отрицательной константой Θ . Действительно, как показано выше, наилучшая аппроксимация экспериментальных данных $M_1(T) - M_{\text{SP}}(T)$ (рис. 6) достигается при $\Theta < 0$.

В рамках сделанного предположения представляет интерес оценить для $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ возможную температуру Нееля T_N . Согласно теоретическим расчетам [27], при приближении к T_N в парамагнитной области $T > T_N$ ширина линии ЭПР антиферромагнетика изменяется по закону

$$w \sim \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^{-3/4}. \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что температуру Нееля можно найти, перестраивая экспериментальную температурную зависимость $w(T)$ в координатах $w^{-4/3} = f(T^{-1})$ и далее экстраполируя линейный участок к значению $w^{-4/3} = 0$. Из вставки на рис. 4 видно, что для $T \leq 12 \text{ К}$ на кривой $w^{-4/3} = f(T^{-1})$ действительно наблюдается

линейный участок, соответствующий $T_N \approx 0.77 \text{ К}$. Данная величина оказывается значительно меньше значений температур Нееля, характерных для универсальной T - x фазовой диаграммы CuGeO_3 . Действительно, согласно [2–12], концентрации 2% должны соответствовать значениям $T_N \sim 2\text{--}4 \text{ К}$.

Интересно отметить, что рассмотренная выше причина „Кюри-подобного“ поведения $M(T)$ для цепочек Cu^{2+} не является единственно возможной. Предположим, что, несмотря на легирование, у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ квазиодномерный характер магнитной подсистемы сохраняется. С теоретической точки зрения [31], восприимчивость одномерной цепочки спинов с немагнитными дефектами в отсутствие димеризации должна следовать закону Кюри, если выполняется условие $T \ll 4cJ/k_B$, где c — относительная концентрация дефектов в цепочке. Предполагая для оценки $c \sim x \sim 0.02$ и $J/k_B \sim 100 \text{ К}$ [30], находим, что в рассматриваемом случае $T \ll 8 \text{ К}$, в то время как в эксперименте зависимость, близкая к закону Кюри, наблюдается начиная с $T \sim 30 \text{ К}$ (рис. 6). Поэтому для CuGeO_3 легирование именно магнитными примесями оказывается существенным для возникновения всего комплекса особенностей его физических свойств, включая аномальную температурную зависимость намагниченности цепочек Cu^{2+} .

В квазиодномерном случае объяснение полученных данных для $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ (рис. 1–6) может быть дано также в рамках модели квантового критического поведения, индуцированного беспорядком [16–20,29]. Рассмотрим беспорядок в магнитной подсистеме (связанный, например, с легированием) достаточно сильный для того, чтобы значительно уменьшить температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние $T^*(x)$ или даже полностью подавить магнитный порядок ($T^* = 0$). Тогда в некоторой области температур $T^* < T < T_G$ магнитная подсистема будет находиться в фазе Гриффитса [18,19], для которой характерна степенная расходимость намагниченности (см. (4)). Как уже отмечалось выше, формула (4), так же как и закон Кюри–Вейсса, позволяет хорошо описать низкотемпературный участок роста $M_1(T) - M_{\text{SP}}(T)$ для цепочек Cu^{2+} (рис. 6).

Ранее о квантовом критическом поведении у CuGeO_3 сообщалось в работах [16,17,20]. Было показано, что легирование CuGeO_3 магнитной примесью железа на уровне концентраций $x \sim 0.01$ индуцирует полное подавление спин-пайерлсовского состояния, сопровождающееся возникновением низкотемпературной степенной асимптотики намагниченности (4) с показателем степени $\alpha \approx 0.35$. При этом переход в фазу Гриффитса у $\text{CuGeO}_3 : \text{Fe}$ происходил при $T_G \sim 20\text{--}70 \text{ К}$ [16,17,20]. Интересно, что в отличие от $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ в случае $\text{CuGeO}_3 : \text{Fe}$ в спектрах ЭПР наблюдалась единственная линия, обусловленная резонансом на цепочках Cu^{2+} .

Сравнивая результаты [16,17,20] с данными, полученными в настоящей работе, отметим, во-первых, что в модели квантового критического поведения параметр α

не является универсальным и зависит от характеристики случайного поля в образце [16–20,29], поэтому значения α у CuGeO_3 , легированного различными магнитными примесями, могут существенно различаться. Поэтому наблюдение значения показателя степени $\alpha = 0.93$ у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ не противоречит модели квантового критического поведения. Во-вторых, характерная температура $T_G = 35$ К, обнаруженная у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$, согласуется с оценкой температуры Гриффитса для $\text{CuGeO}_3 : \text{Fe}$ [16,17,20]. Таким образом, модель квантового критического поведения может не только объяснить низкотемпературные особенности намагниченности цепочек Cu^{2+} у CuGeO_3 (рис. 6), но, по-видимому, и интерпретировать особенности магнитных свойств в окрестности T_G , связав их с переходом в фазу Гриффитса.

Следует отметить, что квантовое критическое поведение и степенная зависимость намагниченности (4) могут возникать в спиновых системах как различной размерности, так и характеризующихся различными типами магнитных взаимодействий (см. [16] и ссылки в ней). Поэтому, строго говоря, приведенные выше аргументы в пользу возможного наблюдения квантового критического режима в CuGeO_3 , легированном кобальтом, не позволяют сделать заключения о сохранении квазиодномерного поведения цепочек Cu^{2+} в этом материале. Более того, появление квантовой критической области и переход в фазу Гриффитса не отвергают возможности перехода в магнитоупорядоченную (например, антиферромагнитную) фазу при более низких температурах, поскольку для наблюдения квантового критического поведения достаточно лишь уменьшения температуры магнитного перехода вследствие разупорядочения магнитной подсистемы [29].

4.2. Проблема определения эффективной размерности магнитной подсистемы цепочек Cu^{2+} . Как видно из приведенного выше обсуждения, для последовательной и согласованной интерпретации экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, необходимо определить эффективную размерность магнитной подсистемы цепочек Cu^{2+} . Очевидно, что для решения этой задачи данных, представленных на рис. 5–6, оказывается недостаточно. Поэтому представляет интерес рассмотреть те возможности, которые вытекают из существующих теоретических представлений о температурных зависимостях ширины линии и g -фактора (рис. 3, 4).

Сравнительно недавно Ошикава и Аффлек предложили новую теорию ЭПР для одномерных однородных антиферромагнитных цепочек со спином $S = 1/2$ [24]. Согласно развитому ими подходу, наличие замороженного поля в такой спиновой системе индуцирует одновременный низкотемпературный рост ширины линии ЭПР и g -фактора, причем, как показано в [32], ширина линии $w(T)$ и температурно-зависимая поправка к g -фактору $\Delta g(T)$ оказываются связанными универсаль-

ным соотношением

$$\frac{w(T)}{\Delta g(T)} = 1.99 \frac{k_B T}{\mu_B}, \quad (6)$$

которое не зависит от амплитуды замороженного поля и обменного интеграла. Данное следствие теории Ошикавы–Аффлека не только является уникальным в теории ЭПР, но и присуще именно одномерному случаю [24,32]. В результате сравнение экспериментальных данных с теоретической зависимостью (6) может служить независимым аргументом при определении размерности магнитной подсистемы [32].

Специфика предсказываемого в [24,32] поведения наглядно проявляется в оценке отношения $w(T)/\Delta g(T)$ в модели трехмерного антиферромагнетика. В этом случае $w(T)$ в парамагнитной области дается формулой (5) (см. также [27]), а изменение g -фактора можно связать с отличием локального магнитного поля (которое непосредственно воздействует на спины) от внешнего, т. е. $\Delta g(T) \sim \chi(T)$ (последнее предположение часто используется при интерпретации данных ЭПР в спиновых стеклах [33]). В результате для трехмерного антиферромагнетика можно записать

$$\frac{w(T)}{\Delta g(T)} = A \frac{T^{3/4}(T + \Theta)}{(T - T_N)^{3/4}}, \quad T > T_N, \quad (7)$$

где коэффициент A зависит от константы связи между восприимчивостью и поправкой к g -фактору. Из формулы (7) видно, что в трехмерном случае при $T \rightarrow T_N$ отношение $w(T)/\Delta g(T) \rightarrow \infty$, в то время как в теории Ошикавы–Аффлека для одномерного случая $w(T)/\Delta g(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ (формула (6)).

Как следует из данных, полученных в настоящей работе, у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ наблюдается аномальный низкотемпературный рост ширины линии резонанса и g -фактора на тех цепочках Cu^{2+} , для которых не учитываемая в теории Ошикавы–Аффлека димеризация полностью подавлена (рис. 4 и 3, а также обсуждение в п. 4.1). Одновременно в экспериментальных данных $M(T)$ для цепочек Cu^{2+} (рис. 6) в области $T > 2$ К отсутствуют особенности, характерные для антиферромагнитного упорядочения (см. также оценку величины T_N , следующую из температурной зависимости ширины линии (вставка на рис. 4)). Таким образом, формулы (6) и (7) могут быть использованы для анализа экспериментальных данных рис. 3, 4.

Расчет отношения $w(T)/\Delta g(T)$ проводился в предположении $\Delta g(T) = g(T) - g(30 \text{ К})$ (вставка на рис. 3), а значения $w(T)$ для цепочек Cu^{2+} брались из рис. 4. Полученный результат для $T < 20$ К представлен на рис. 7 темными точками. Поскольку аналогичные низкотемпературные аномалии температурных зависимостей ширины линии и g -фактора наблюдаются у $\text{CuGeO}_3 : \text{Fe}$ [16], на том же рисунке приведены значения $w(T)/\Delta g(T)$ для этого материала (светлые точки), вычисленные в работе [32]. Обращает на себя внимание, что, несмотря на существенное различие параметров линии ЭПР

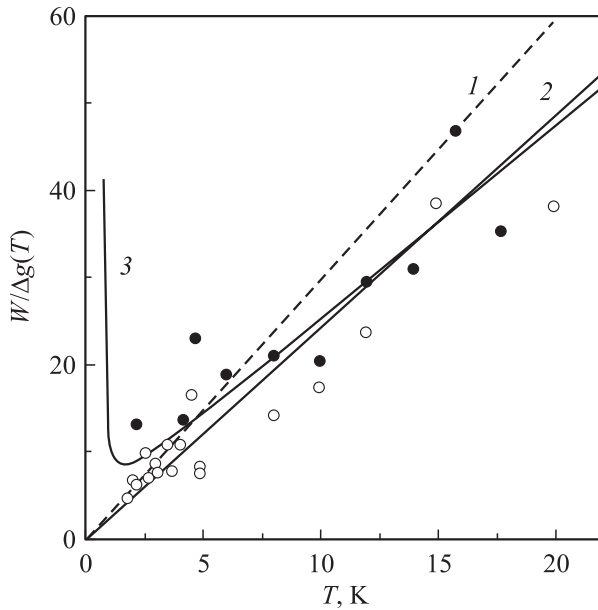


Рис. 7. Функция $w(T)/\Delta g(T)$. Темные точки — эксперимент для $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$, светлые точки — эксперимент для $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ из работы [32]. 1 — универсальная зависимость (6) в теории Ошикавы–Аффлека (одномерный случай), 2 — аппроксимация экспериментальных данных для легированного CuGeO_3 линейной зависимостью, 3 — модель трехмерного антиферромагнетика (формула (7)).

на цепочках Cu^{2+} у $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$ и $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ [32], значения $w(T)/\Delta g(T)$ для этих материалов в пределах экспериментальной ошибки практически совпадают. Более того, теория Ошикавы–Аффлека (формула (6)) правильно предсказывает амплитуду и характер изменения отношения $w(T)/\Delta g(T)$ с температурой у CuGeO_3 , легированного магнитными примесями (кривая 1 на рис. 7). Вместе с тем из рис. 7 следует, что расчет [24] несколько переоценивает значение коэффициента в формуле (6). Подгонка экспериментальных данных с помощью линейной зависимости дает $w(T)/\Delta g(T) = (1.63 \pm 0.07)k_B T/\mu_B$ (кривая 2 на рис. 7), и эмпирическое значение численного множителя оказывается на 20% меньше теоретического. Однако, учитывая, во-первых, точность и характер приближений, использованных в теории Ошикавы–Аффлека [24,32], и, во-вторых, наличие заметного межцепочечного обмена у CuGeO_3 [30], такое согласие теории ЭПР для квазиодномерных спиновых цепочек с экспериментом для CuGeO_3 следует признать более чем удовлетворительным.

Поскольку критерий $w(T)/\Delta g(T)$ в теории Ошикавы–Аффлека не содержит подгоночных параметров (формула (6)), проведенный анализ является серьезным аргументом в пользу возможности сохранения квазиодномерного характера спиновых цепочек Cu^{2+} у $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$ в условиях подавления спин-пайерлсовского перехода. Вместе с тем, если использовать значения Θ и T_N , найденные в п. 4.1, а также

рассматривать коэффициент A в формуле (7) в качестве подгоночного параметра, можно добиться разумного согласия рассчитанного в модели трехмерного антиферромагнетика отношения $w(T)/\Delta g(T)$ с экспериментом для $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$ (кривая 3 на рис. 7). Из рис. 7 хорошо видно, что различие между кривыми 1 и 2 и кривой 3 наиболее отчетливо будет проявляться в области температур $T < 1$ К. Поэтому исследование ЭПР при сверхнизких температурах у CuGeO_3 , легированного магнитными примесями, представляется весьма актуальной задачей и является предметом наших дальнейших исследований.

4.3. ЭПР на ионах Co^{2+} в матрице CuGeO_3 . В предыдущем разделе мы связали наблюдаемый у $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$ резонанс 2 на рис. 1, а с ЭПР поглощением на ионах примеси Co^{2+} , исключив его возможное объяснение в качестве моды антиферромагнитного резонанса (п. 3.1). Очевидно, что эту особенность в спектрах резонансного магнитопоглощения нельзя связать с гармоникой основного резонанса на цепочках Cu^{2+} . Против этого предположения говорит как частотная зависимость резонанса 2 (рис. 1, б), так и тот факт, что в отличие от резонанса 1 ширина данной линии не убывает с температурой, а возрастает (рис. 4). Маловероятными представляются и более экзотические объяснения, например с помощью предсказываемой в теории Ошикавы–Аффлека возможности появления в спектрах пропускания нового возбуждения солитонного типа (дыхательной моды) [24]. Действительно, в этом случае следует ожидать, во-первых, подавления основного резонанса на цепочках Cu^{2+} и, во-вторых, существенно нелинейной дисперсионной кривой $\omega_2(B)$ [24]. Оба этих предсказания не находят подтверждения в эксперименте для исследованной области температур (рис. 1, 2, 6).

В то же время предложенное объяснение резонанса 2 ЭПР модой на ионах Co^{2+} в матрице CuGeO_3 представляется тем не менее весьма нетривиальным, поскольку до сих пор индивидуальные моды, связанные с примесями, модифицирующими свойства цепочек Cu^{2+} , у CuGeO_3 не были известны. Наиболее вероятным представляется, что появление таких особенностей в магнитооптических спектрах является следствием неоднородного распределения примесей в образце, по-видимому характерного для образцов системы $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$. Указанием на такую возможность могут служить результаты анализа данных $M(T)$ для цепочек Cu^{2+} (рис. 6), из которых следует существование двух типов цепочек Cu^{2+} , в первом из которых (объемная доля $\sim 10\%$) наблюдается спин-пайерлсовский переход, а во втором (объемная доля $\sim 90\%$) — имеет место полное подавление спин-пайерлсовской особенности (см. п. 4.1). Очевидно, что данное различие может быть объяснено неоднородным легированием спиновых цепочек у $\text{CuGeO}_3:\text{Co}$.

Поскольку указанные аномалии наблюдаются в области концентраций, меньших химического предела растворимости примеси Co в матрице CuGeO_3 [21], их

естественно связать с сильной тенденцией к кластеризации атомов Co. При этом можно предположить, что в тех областях пространства, где образуются кластеры их ионов Co, содержание примеси кобальта в цепочках Cu^{2+} будет меньше, и в таких цепочках будет сохраняться спин-пайерлсовский переход. Одновременно следует ожидать, что ионам внутри кластера будет отвечать самостоятельный вклад в магнитные свойства образца, проявляющийся, в частности, в виде дополнительной линии ЭПР (рис. 1). В результате перенормировку g -фактора для Co^{2+} (рис. 3) можно связать или с эффектами взаимодействия внутри кластера (пункт 3.1), или с влиянием на свойства кластеров Co окружающих их цепочек Cu^{2+} . В пользу предложенной интерпретации указывает, в частности, наличие особенности на кривых $I_2(T)$ и $M_2(T)$ в окрестности T_{SP} (рис. 6). В результате природа „резонанса на ионах Co^{2+} в матрице CuGeO_3 “ может оказаться достаточно сложной, причем достижение полного понимания особенностей характеристик этой линии поглощения и условий ее возникновения, по-видимому, потребует проведения дополнительных теоретических исследований.

Так же как и в случае резонанса на цепочках Cu^{2+} , для рассматриваемой особенности в настоящей работе был выполнен количественный анализ температурной зависимости намагниченности (рис. 6). Для этого использовалась аналогичная описанной выше процедура вычитания особенности при $T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$, после чего данные $M(T)$ для резонанса 2 анализировались с помощью закона Кюри–Вейсса (формула (3)) и степенной зависимости (формула (4)). Найдено, что подгонка экспериментальных данных (рис. 6) с помощью формулы (4) приводит к увеличению квадратичной погрешности аппроксимации более чем в 1.5 раза по сравнению с использованием формулы (3). Наилучший результат был получен для закона Кюри–Вейсса с характерной температурой $\Theta = -(1.8 \pm 0.5) \text{ K}$ (кривая 2 на рис. 6). Интересно, что в рассматриваемом случае абсолютная величина Θ заметно превышает соответствующее значение для цепочек Cu^{2+} , где получено $\Theta \sim -0.8 \text{ K}$. Вследствие этого представляется наиболее вероятным, что трехмерные антиферромагнитные корреляции в подсистеме ионов Co^{2+} у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ выражены существенно сильнее, чем в подсистеме цепочек Cu^{2+} . Полученный результат еще раз подчеркивает различную физическую природу двух вкладов, определяющих магнетизм $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ и связанных с ними особенностей ЭПР.

5. Заключение

Результаты выполненного в настоящей работе исследования спектров резонансного магнитопоглощения купрата германия показывают, что легирование этого соединения 2% кобальта приводит к возникновению целого ряда необычных, не известных ранее для легированного CuGeO_3 особенностей физических свойств.

Прежде всего необходимо отметить появление линии ЭПР поглощения (резонанс 2 на рис. 1,2), которая существенно отличается по своим характеристикам от резонанса на антиферромагнитных цепочках ионов меди. Новая особенность обнаруживает линейную зависимость частоты от магнитного поля и характеризуется значением g -фактора $g \approx 4.7$, которое более чем в 2 раза превышает величину g -фактора для цепочек Cu^{2+} $g \approx 2.15$. Выполненный анализ формы резонансов показывает, что имеет место качественное различие в температурных зависимостях ширины линий, формирующих спектр ЭПР у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$. Нетривиально, что в то время как для резонанса 2 в соответствии со стандартными теориями спиновой релаксации ширина линии убывает при понижении температуры, ширина линии ЭПР на цепочках Cu^{2+} увеличивается в 3 раза при понижении температуры от 60 до 4.2 K. Таким образом, легирование кобальтом не только приводит к появлению новой линии в спектрах, но и существенно модифицирует свойства спиновых цепочек Cu^{2+} , индуцируя аномальный низкотемпературный рост ширины линии (напомним, что для CuGeO_3 , как правило, наблюдается уменьшение ширины линии данного резонанса при понижении температуры [2,7,23]).

Рассматривая полученные в данной работе экспериментальные результаты с точки зрения универсальной фазовой T - x диаграммы [1–15], следует отметить, что температурная зависимость намагниченности цепочек Cu^{2+} $M_1(T)$, рассчитанная по данным интегральной интенсивности для соответствующего резонанса (резонанс 1 на рис. 1,2), демонстрирует две характерные особенности: известный ранее спин-пайерлсовский переход [21] при $T_{\text{SP}} = 12 \text{ K}$ и излом кривой $M_1(T)$ при $T_G = 35 \text{ K}$. Обращает на себя внимание, что в области $T < T_G$ одновременно с особенностью намагниченности возникает низкотемпературный участок роста g -фактора для резонанса на цепочках Cu^{2+} , что дополнительно подтверждает появление у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ новой характерной температуры T_G , существенно превышающей все температуры переходов, известных для универсальной фазовой T - x диаграммы.

Выполненный в работе анализ показывает, что для объяснения полученных данных необходимо предположить, что спин-пайерлсовский переход, по-видимому, происходит примерно у 10% цепочек Cu^{2+} , а в оставшейся части объема (90% процентов цепочек) спин-пайерлсовское состояние оказывается полностью разрушенным в результате легирования примесью кобальта. Столь необычное поведение, по-видимому, можно связать с пространственно неоднородным распределением примеси в образце, приводящим к образованию кластеров из ионов кобальта в матрице купрата германия. Рассмотрение известных в настоящее время теоретических возможностей показывает, что появление кластеров магнитных ионов Co^{2+} является наиболее вероятной причиной возникновения новой линии поглощения в спектрах ЭПР (рис. 1,2).

При анализе данных намагниченности низкоразмерных магнетиков большое практическое значение имеет корректное вычитание парамагнитного вклада примесей, маскирующего ожидаемую в теории для квазиодномерного случая зависимость $M(T)$, дающуюся законом Боннера–Фишера. В настоящей работе эта задача была решена экспериментально без привлечения каких-либо моделей или дополнительных предположений о характере парамагнитного фона. Мы показали, что в условиях разрушения спин-пайерлсовского состояния для большинства цепочек Cu^{2+} температурная зависимость намагниченности оказывается близкой к закону Кюри. Таким образом, парамагнитный характер восприимчивости у $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ оказывается связанным не с наличием в образце парамагнитных примесей, как это предполагалось ранее в работе [21], а в значительной степени определяется собственными свойствами легированных цепочек Cu^{2+} .

Наблюдаемые отклонения от универсального сценария легирования, включающие также отсутствие антиферромагнитных переходов в магнитных подсистемах цепочек Cu^{2+} и ионов Co^{2+} в области $T > 2$ К, требуют поиска альтернативных теоретических подходов. С этой целью нами выполнен сравнительный анализ экспериментальных данных в рамках моделей (i) квантового критического поведения, учитывающей теорию ЭПР Ошикавы–Аффлека для квазиодномерных систем, и (ii) трехмерного антиферромагнетика с пониженной вследствие разупорядочения температурой Нееля. Установлено, что оба этих подхода позволяют дать количественное описание экспериментальных данных для диапазона температур $T > 2$ К. При этом из предложенных способов интерпретации экспериментальных результатов модель квантового критического поведения оказывается, на наш взгляд, наиболее предпочтительной, поскольку с ее помощью удастся естественно объяснить характерную температуру $T_G = 35$ К, связав ее с переходом в фазу Гриффитса. Окончательный выбор наиболее адекватного подхода требует проведения ЭПР экспериментов для $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ при сверхнизких температурах, поскольку именно в этой области должны проявиться различия между рассматриваемыми теоретическими моделями.

Список литературы

- [1] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett. **70**, 23, 3651 (1993).
- [2] H. Nojiri, T. Hamamoto, Z.J. Wang, S. Mitsudo, M. Motokawa, S. Kimura, H. Ohta, A. Ogiwara, O. Fujita, J. Akimitsu. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 6, 1331 (1997).
- [3] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, R. Calemczuk, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **57**, 6, 3444 (1998).
- [4] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, H. Obara. Phys. Rev. Lett. **71**, 24, 4059 (1993).
- [5] Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura, M.C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane. Phys. Rev. B **54**, 10, R6835 (1996).
- [6] K. Manabe, H. Ishimoto, N. Koide, Y. Sasago, K. Uchinokura. Phys. Rev. B **58**, 2, R575 (1998).
- [7] А.И. Смирнов, В.Н. Глазков, А.Н. Васильев, Л.И. Леонюк, С. Кoad, Д. Мак Пол, Г. Дален, А. Ревколевчи. Письма в ЖЭТФ **64**, 4, 277 (1996).
- [8] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada, K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett. **80**, 20, 4566 (1998).
- [9] V.N. Glazkov, A.I. Smirnov, K. Uchinokura, T. Masuda. Phys. Rev. B **65**, 6, 144 427 (2002).
- [10] S. Coad, J.-G. Lussier, D.F. McMorrow, D. McK Paul. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 3, 6251 (1996).
- [11] V.N. Glazkov, A.I. Smirnov, O.A. Petrenko, D. McK Paul, A.G. Vetkin, R.M. Eremina. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4, 7879 (1998).
- [12] P.E. Anderson, J.Z. Liu, R.N. Shelton. Phys. Rev. B **57**, 18, 11 492 (1998).
- [13] M. Mostovoy, D. Khomskii, J. Knoester. Phys. Rev. B **58**, 13, 8190 (1998).
- [14] S.B. Oseroff, S.-W. Cheong, B. Aktas, M.F. Hundley, Z. Fisk, L.W. Rupp. Phys. Rev. Lett. **74**, 8, 1450 (1995).
- [15] V. Kiryukhin, Y.J. Wang, S.C. LaMarra, R.J. Birgeneau, T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura. Phys. Rev. B **61**, 14, 9527 (2000).
- [16] С.В. Демишев, Р.В. Бунтинг, Л.И. Леонюк, Е.Д. Образцова, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, С.В. Терехов. Письма в ЖЭТФ **73**, 1, 36 (2001).
- [17] S.V. Demishev, R.V. Bunting, H. Ohta, S. Okubo, Y. Oshima, N.E. Sluchanko. In: EPR in 21st Century / Ed. by A. Kauremori, J. Yamauchi, H. Ohta. Elsevier Science (2002). B. V. P. 741.
- [18] R.B. Griffiths. Phys. Rev. Lett. **23**, 1, 17 (1969).
- [19] D.S. Fisher. Phys. Rev. Lett. **69**, 3, 534 (1992); Phys. Rev. B **50**, 6, 3799 (1994); Phys. Rev. B **51**, 10, 6411 (1995).
- [20] S.V. Demishev, R.V. Bunting, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarina, H. Ohta, S. Okubo, Y. Oshima, L.I. Leonyuk, M.M. Markina. Cond-mat/0110177.
- [21] P.E. Anderson, J.Z. Liu, R.N. Shelton. Phys. Rev. B **56**, 17, 11 014 (1997).
- [22] S.V. Demishev, L. Weckhuysen, J. Vanacken, L. Trappeniers, F. Herlach, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarina, J. Meererschaut, L.I. Leonyuk. Phys. Rev. B **58**, 10, 6321 (1998).
- [23] С.В. Демишев, А.В. Семенов, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Н. Васильев, Л.И. Леонюк. ЖЭТФ **112**, 5, 1727 (1997).
- [24] M. Oshikawa, I. Affleck. Phys. Rev. Lett. **82**, 25, 5136 (1999); cond-mat/0108424.
- [25] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИЛ, М. (1962). С. 115.
- [26] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. С. 602.
- [27] H. Mori, K. Kawasaki. Prog. Theor. Phys. **28**, 6, 971 (1962).
- [28] J.C. Bonner, M.E. Fisher. Phys. Rev. **135**, 3A, A640 (1964).
- [29] A.J. Bray. Phys. Rev. Lett. **59**, 5, 586 (1987).
- [30] L.P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **53**, 9, 5579 (1996).
- [31] Л.Н. Булаевский. ФТТ **11**, 5, 1132 (1969).
- [32] S.V. Demishev, Y. Inagaki, H. Ohta, S. Okubo, Y. Oshima, A.A. Pronin, N.A. Samarina, A.V. Semenov, N.E. Sluchanko. Europhys. Lett. **63**, 3, 446 (2003).
- [33] M. Zomack, K. Baberschke, S.E. Barnes. Phys. Rev. B **27**, 7, 4135 (1983).