# Аномальные поляризационные характеристики магнитного резонанса в квазиодномерном магнетике CuGeO<sub>3</sub>:Co

© С.В. Демишев, А.В. Семено, Н. Ohta\*, S. Okubo\*, И.Е. Тарасенко, Т.В. Ищенко, Н.А. Самарин, Н.Е. Случанко

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия \* Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, 657-8501, Kobe, Japan

E-mail: demis@lt.gpi.ru

### (Поступила в Редакцию 30 октября 2006 г.)

Обнаружено, что легирование CuGeO<sub>3</sub> 2% примесью Со приводит к появлению магнитного резонанса, обладающего аномальными поляризационными характеристиками. В геометрии Фарадея, когда микроволновое поле  $\mathbf{B}_{\omega}$  направлено вдоль некоторых кристаллографических направлений, происходит подавление данной моды, свидетельствующее о том, что характер магнитных колебаний в ней сильно отличается от стандартной спиновой прецессии. Наблюдаемый резонанс сосуществует с ЭПР на цепочках  $\mathrm{Cu}^{2+}$  и, повидимому, обусловлен неизвестной ранее коллективной модой магнитных колебаний антиферромагнитной S = 1/2 квантовой спиновой цепочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16574), ИНТАС (грант № 03-51-3036) и программы РАН "Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах".

PACS: 76.90.+d, 75.30.Gw, 75.45.+j

# 1. Введение

В работах [1,2] было показано, что легирование спинпайерлсовского магнетика CuGeO3 примесью кобальта, замещающей медь в 1D антиферромагнитных (AF) S = 1/2 спиновых цепочках ионов Cu<sup>2+</sup>, приводит к ряду необычных эффектов. Во-первых, при концентрации кобальта  $x_{Co} = 2\%$  наблюдается полное подавление спин-пайерлсовского и неелевского переходов, и в области температур T < 35 К магнитная подсистема цепочек Cu<sup>2+</sup> обнаруживает квантовое критическое поведение, характерное для фазы Гриффитса. Во-вторых, при  $x_{Co} = 2\%$  в спектрах резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения возникает новая линия, сосуществующая с модой коллективного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на цепочках Си<sup>2+</sup>. Частота указанной моды  $\omega$  линейно зависит от внешнего магнитного поля В в широком диапазоне  $60 < \omega/2\pi < 360 \,\text{GHz}$ , поэтому в [2] предполагалось, что данный резонанс отвечает ЭПР на ионах Со<sup>2+</sup> (S = 3/2) в матрице CuGeO<sub>3</sub> и не связан с антиферромагнитным резонансом (АФМР). Очевидно, что из такой интерпретации экспериментальных данных следует, что уже при  $x_{Co} = 2\%$  достигается своего рода "предел растворимости" примеси кобальта в цепочках Cu<sup>2+</sup>, следствием которого и является появление моды ЭПР на изолированных спинах ионов Со<sup>2+</sup> [2]. Такой сценарий легирования CuGeO3 является весьма необычным, поскольку для других магнитных примесей, таких как Ni, Fe и Mn, в области относительно небольших концентраций  $x \sim 1-2\%$  характерна модификация характеристик ЭПР на цепочках Cu<sup>2+</sup>, а не появление каких-либо новых магнитных колебаний [3–5].

В настоящей работе покажем, что предложенное в [2] истолкование особенностей спектров резонансного магнитопоглощения у CuGeO<sub>3</sub>:Со не позволяет удовлетворительно объяснить аномальные поляризационные характеристики нового магнитного резонанса, возникающего у CuGeO<sub>3</sub> при легировании примесью кобальта. Будут приведены аргументы, свидетельствующие о том, что обнаруженная в [1,2] мода имеет коллективную природу и представляет собой новый, неизвестный ранее тип магнитных колебаний квазиодномерной AF квантовой спиновой (S = 1/2) цепочки.

Наше исследование было мотивировано следующим наблюдением. В квазиоптических экспериментах, аналогичных описанным ранее в работе [2], исследовалось пропускание кристалла CuGeO<sub>3</sub>:Со как функция магнитного поля для различных поляризаций микроволнового излучения. Линейно поляризованное излучение микроволнового генератора (диод Ганна) поступало в криостат через круглый волновод, поперечное сечение которого перекрывалось образом, находившимся в центре магнитного поля. На другом конце волновода располагался криогенный детектор микроволнового излучения достигалось путем поворота генератора относительно волновода.

Результаты такого эксперимента на частоте  $\omega/2\pi = 150 \text{ GHz}$  для двух поляризаций, отличающихся



**Рис. 1.** Поляризационный эффект в CuGeO<sub>3</sub>:Со (по данным квазиоптического эксперимента).

поворотом вектора переменного магнитного поля  $\mathbf{B}_{\omega}$  на 90°, показаны на рис. 1. Внешнее магнитное поле **B** было ориентировано вдоль кристаллографического направления **a** (т.е. перпендикулярно плоскости цепочек Cu<sup>2+</sup>). Видно, что амплитуда нового магнитного резонанса, возникающего при легировании CuGeO<sub>3</sub> примесью Co (линия *A*) обнаруживает сильную зависимость от направления переменного магнитного поля, в то время как резонанс *B*, обусловленный коллективным ЭПР на цепочках Cu<sup>2+</sup>, практически не зависит от направления вектора **B**<sub> $\omega$ </sub> относительно осей кристалла.

С теоретической точки зрения возникновение поляризационных эффектов является следствием коллективной природы ЭПР на спинах, образующих сильно взаимодействующий ансамбль квантовой спиновой цепочки [6-11]. Действительно, в случае изолированного спина собственные колебания описываются прецессией вектора намагниченности вокруг внешнего магнитного поля В и, следовательно, ЭПР может возбуждаться при любой ориентации вектора В<sub>ω</sub> в плоскости, перпендикулярной В, и его характеристики не зависят от направления **В**<sub>*ω*</sub> [12]. Однако и в случае квантовой спиновой цепочки поляризационные эффекты, хотя и возможны, но, как правило, невелики [6,7]. Это связано с тем, что в отсутствие анизотропных членов, которые, согласно современным представлениям, определяют ширину линии ЭПР [6,7], спиновый гамильтониан цепочки, содержащий только обменный и зеемановский члены, будет коммутировать с полными операторами спина и его *z*-проекции. Поэтому даже в такой сильно взаимодействующей системе, какой является квантовая спиновая цепочка, в "первом приближении" резонанс будет наблюдаться на той же частоте  $\omega = \gamma B$ , что и для изолированного спина [6,7,12], и его возбуждение не будет зависеть от направления  $\mathbf{B}_{\omega}$  при условии  $\mathbf{B}_{\omega} \perp \mathbf{B}$ . Это рассуждение качественно объясняет, почему поляризационные эффекты могут повлиять лишь на ширину линии и *g*-фактор, и находится в полном согласии как с результатами численного моделирования [8] и аналитическими расчетами [9–11], так и с экспериментальными данными для различных спиновых цепочек [6–11], в том числе и для легированного CuGeO<sub>3</sub> [13,14].

Таким образом, в свете существующих теоретических представлений данные рис. 1 указывают на аномальный характер резонанса A, амплитуда которого и, следовательно, условия возбуждения, зависят от направления  $\mathbf{B}_{\omega}$ . При этом данная мода сосуществует с ЭПР на цепочках  $\mathrm{Cu}^{2+}$  (линия B), который ведет себя в соответствии с теоретическими ожиданиями, демонстрируя слабую поляризационную зависимость. Цель настоящей работы заключается в подробном исследовании условий возбуждения и поляризационных характеристик нового магнитного резонанса, возникающего при легировании CuGeO<sub>3</sub> примесью кобальта, а также выяснение возможной природы этой аномальной моды.

### 2. Методика эксперимента

При проведении поляризационных измерений в СиGeO3:Со возникает ряд методических трудностей. Во-первых, экспериментальный спектр резонансного магнитопоглощения представлен двумя широкими линиями, разрешить которые удается лишь для частот  $\omega/2\pi \ge 100 \,\text{GHz}$  (см. [2] и рис. 1), что на первый взгляд указывает на необходимость применения квазиоптической методики. Однако в квазиоптических установках, как правило, используется сверхразмерный волновод, поэтому фиксированная поляризация микроволнового излучения (например, линейная) на входе в микроволновый тракт будет утрачена в плоскости образца, который необходимо располагать в криогенной зоне в центре магнитной системы, т.е. на значительном расстоянии от входа в волновод. При этом степень и характер деполяризации будут зависеть как от картины стоячих волн в микроволновом тракте, так и от оптических характеристик образца и конструктивных особенностей его монтажа в поперечном сечении волновода. Поэтому в квазиоптическом эксперименте достаточно трудно точно контролировать характер поляризации в области образца и получаемая информация, подобная показанной на рис. 1, может иметь лишь качественный характер. Отметим, что аналогичные трудности могут возникать и при использовании криостата с оптическими окнами и диэлектрических линз для фокусировки.

Во-вторых, стандартный способ проведения микроволновых измерений с использованием фиксированной геометрии электрического и магнитного полей заключается в использовании полостных резонаторов. При этом для области частот  $\omega/2\pi \sim 100$  GHz использование основной моды (в случае цилиндрического резонатора  $TE_{011}$ )



**Рис. 2.** Схема поляризационных измерений в резонаторе на частоте  $\omega/2\pi \sim 100$  GHz. a — конфигурация магнитного поля в моде  $TE_{014}$ , b — расположение образца в резонаторе для шести различных геометрий эксперимента. Заштрихованные стрелки обозначают направления ввода и вывода микроволнового излучения из резонатора; внешнее магнитное поле **В** ориентировано вдоль оси цилиндра.

приводит к резонаторам малого геометрического размера и, следовательно, низкой добротности. Кроме того, в этом случае требуется значительное уменьшение геометрических размеров измеряемого образца, что создает дополнительные трудности, связанные с точной ориентацией образцов в резонаторе в поляризационных экспериментах, а также уменьшает чувствительность установки. В результате в литературе укоренилось мнение, что в рассматриваемом частотном диапазоне более перспективным является использование открытых резонаторов [15]. Однако в открытом резонаторе для получения заметного (и хорошо интерпретируемого) отклика размер исследуемого образца должен соответствовать размеру зеркал, образующих резонатор. В нашем случае это исключало проведение экспериментов на отдельных монокристаллах CuGeO3: Со, имевших характерные размеры  $1 \times 0.3 \times 0.1$  mm.

Для решения указанных проблем в настоящей работе при проведении поляризационных экспериментов использовался цилиндрический резонатор, настроенный на гармонию  $TE_{014}$  с частотой, лежавшей в диапазоне  $\omega/2\pi = 99-100$  GHz (распределение магнитного поля для этой моды показано на рис. 2, *a*). В этом случае не требовалось уменьшения геометрических размеров резонатора, что позволило расположить отверстия связи для ввода и вывода микроволнового излучения на одном из торцов цилиндра и реализовать практически удобный случай "отражающего" резонатора (рис. 2, *b*). Добротность резонатора на моде  $TE_{014}$ , нагруженного на образец CuGeO<sub>3</sub>:Со и опорный образец DPPH, располагавшиеся на противоположном торце цилиндра, составила  $\sim 10^4$ . Качество настройки резонатора контролировалось путем регистрации частотной характеристики при комнатной, азотной и гелиевой температурах.

Резонатор располагался в криостате со сверхпроводящим соленоидом, позволявшим создавать магнитное поле до 7 Т, при этом вектор **В** был параллелен оси резонатора. Конструкция криостата предусматривала возможность проведения температурных измерений в диапазоне 1.8–300 К, причем в интервале T < 40 К точность стабилизации температуры была не хуже 0.01 К.

Были исследованы три случая, когда внешнее магнитное поле было направлено вдоль кристаллографических направлений **a**, **b** и **c**. В каждом из случаев исследовались две ориентации переменного магнитного поля, когда вектор **B**<sub> $\omega$ </sub> располагался вдоль оставшихся кристаллографических осей, например для **B** || **a** ориентации **B**<sub> $\omega$ </sub> || **b** и **B**<sub> $\omega$ </sub> || **c** и т.д. (рис. 2). Здесь и далее использована система обозначений, когда ось **c** направлена вдоль цепочек Cu<sup>2+</sup>, ось **b** перпендикулярна цепочкам и соответствует направлению наиболее сильного межцепочечного обмена в плоскости цепочек, а ось **a** перпендикулярна плоскости цепочек.

Как видно из рис. 2, схема расположения образцов CuGeO<sub>3</sub>: Со и DPPH для исследования ЭПР при использовании моды  $TE_{014}$  не отличается от стандартного случая основной гармоники TE<sub>011</sub> [16]. Однако, учитывая, что исследованные монокристаллы CuGeO3 имели форму тонких пластин с максимальными размерами вдоль направлений с и b, можно заключить, что наиболее сильное возмущение конфигурации электромагнитного поля в резонаторе будет иметь место в случаях  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Поэтому для проведения корректных измерений в этих конфигурациях требовалось существенное уменьшение размера образца вдоль оси резонатора, что вело к одновременному уменьшению массы образцов CuGeO3: Со и связанного с ними резонансного отклика. В результате исследование образцов CuGeO3: Со максимальной массы было возможно только для В || а, и в этой геометрии эксперимента были проведены не только поляризационные измерения, но и исследованы температурные зависимости спектров ЭПР, в то время как для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ мы были вынуждены ограничиться поляризационными измерениями при минимальной температуре.

Помимо описанных выше экспериментов для геометрии **B** || **a**, был исследован случай, когда вектор **B**<sub> $\omega$ </sub> образует произвольный угол  $\theta$  с осью **c**, причем величина  $\theta$  изменялась в пределах от 0° (**B** || **c**) до 90° (**B** || **b**). Отметим, что при измерениях угловой зависимости также возникают ограничения на размер образца, связанные с тем, что векторы **B**<sub> $\omega$ </sub> в различных точках образца не являются параллельными. При этом если для поляризационных экспериментов максимальный угол между векторами **B**<sub> $\omega$ </sub> на длине образца не превышал 3–5°, то при исследовании угловой зависимости аналогичный параметр был ограничен величиной 1.5–2°. Поэтому в данном случае измерения также были ограничены областью минимальных температур.

Монокристаллы CuGeO<sub>3</sub>, содержащие 2% примеси кобальта, были идентичны исследованным ранее в [2]. Методика синтеза и контроля качества образцов описана в [17]. В настоящей работе эксперименты были проведены на 10 монокристаллах CuGeO<sub>3</sub>:Со; все исследованные образцы продемонстрировали одинаковые результаты.

# 3. Экспериментальные результаты

3.1. Поляризационные измерения. Измерения, выполненные для шести геометрий эксперимента, представленных на рис. 2, показывают, что резонансная мода А обнаруживает аномальные поляризационные характеристики. В случаях В || а (рис. 3) и В || b (рис. 4) она может быть возбуждена только для одной ориентации вектора **В**<sub> $\omega$ </sub> (активная поляризация) и отсутствует для другой (неактивная поляризация). Для В || а активной поляризации соответствует  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{c}$ , а неактивной —  $B_{\omega} \parallel \mathbf{b}$ , в случае  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  активной и неактивной поляризациями будут  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{c}$  соответственно. В случае В || с (рис. 5) поляризационный эффект выражен несколько слабее и для  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{b}$  амплитуда резонанса Aоказывается в 2 раза меньше, чем для  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{a}$ . При этом во всех исследованных случаях резонанс на цепочках ионов  $Cu^{2+}$  (линия *B*) не обнаруживает заметной чувствительности к условиям возбуждения (рис. 3-5) в полном соответствии с теоретическими ожиданиями [6-11].



**Рис. 3.** Спектры резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения в геометрии **B** || **a** на частоте  $\omega/2\pi \sim 100$  GHz. *a* — сравнение активной и неактивной поляризаций при различных температурах, *b* — температурная зависимость спектров в случае активной поляризации. Числа около кривых — температура (в К). *A* — аномальная мода, *B* — коллективный ЭПР на квантовых спиновых цепочках ионов Cu<sup>2+</sup>. Узкая линия соответствует реперному сигналу образца DPPH.



**Рис. 4.** Спектры резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения в геометрии **B** || **b** на частоте  $\omega/2\pi \sim 100$  GHz. *1* — активная поляризация, *2* — неактивная поляризация. Сплошная линия представляет результат аппроксимации спектра в активной поляризации суммой трех лоренцианов (резонанс *A*, его вторая гармоника и резонанс *B*). Пунктирными линиями показаны парциальные вклады от различных резонансов. Буквенные обозначения те же, что и на рис. 3.



**Рис. 5.** Спектры резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения в геометрии **B** || **c** на частоте  $\omega/2\pi \sim 100 \text{ GHz}$  для двух поляризаций. Сплошные линии представляют результат аппроксимации спектров суммой двух лоренцианов (резонансы *A* и *B*). Пунктирными линиями показаны парциальные вклады от различных резонансов. Буквенные обозначения те же, что и на рис. 3.

Интересно, что в случае **B** || **b** наряду с основной особенностью в спектрах наблюдается вторая гармоника резонанса A (рис. 4), причем ее амплитуда не зависит от направления вектора **B**<sub> $\omega$ </sub> и данная спектральная особенность может возбуждаться как в активной, так и в неактивной поляризации (рис. 4).

Данные рис. 3–5 показывают, что резонансное поле  $B_{\rm res}$  для моды A существенно зависит от кристаллографического направления. Соответствующие  $B_{\rm res}$ значения g-фактора составляют  $g \approx 4.9$  (**B** || **a**),  $g \approx 2.9$ (**B** || **b**) и  $g \approx 3.7$  (**B** || **c**), т. е. g-фактор моды A для различных кристаллографических осей может различаться в 1.7 раза, в то время как для ЭПР на цепочках Cu<sup>2+</sup> (резонанс B) g-факторы для различных кристаллографических направлений лежат в пределах 2.06–2.26 [2,14], т. е. отличаются приблизительно на 10%.

3.2. Температурная зависимость в случае **В** || **a**. Как видно из рис. 3, в случае активной поляризации аномальная мода *A* наблюдается в спектрах резонансного магнитопоглощения при *T* < 30 K, причем уменьшение температуры индуцирует сильный рост амплитуды этой спектральной особенности. Уже при *T* = 12 K резонанс *A* имеет ту же амплитуду, что и коллективный ЭПР на квантовых спиновых цепочках ионов Cu<sup>2+</sup>, а дальнейшее понижение температуры делает линию *A* доминирующей, и ее амплитуда существенно превышает амплитуду резонанса *B* при *T* < 2 K.

Сравнение активной и неактивной поляризации при различных температурах (рис. 3, *a*) показывает, что подавление резонанса *A* в случае  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{b}$  происходит во всем исследованном температурном диапазоне. При этом слабые следы данной моды, наблюдающиеся при наиболее низких температурах, естественно связать с рассмотренной выше непараллельностью векторов  $\mathbf{B}_{\omega}$  на длине образца и обусловленной этим небольшой проекцией  $\mathbf{B}_{\omega}$  на активное направление **с** (см. раздел 2).

Необходимо отметить, что доминирующий характер резонанса A при низких температурах отчетливо проявляется как в случае **B** || **b** (рис. 4), так и при **B** || **c** (рис. 5).

3.3. Угловая зависимость в случае **В** || **a**. Для проверки предположения, что для возбуждения



**Рис. 6.** Эксперимент с вращением вектора  $\mathbf{B}_{\omega}$  в плоскости **bc** для геометрии  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ . Сплошная линия на вставке соответствует косинусоидальному закону (см. текст).

моды *А* существенная проекция вектора **B**<sub> $\omega$ </sub> на некоторое выделенное кристаллографическое направление, в случае **B** || **a** были выполнены измерения угловой зависимости спектров резонансного поглощения. Изменение ориентации **B**<sub> $\omega$ </sub> достигалось путем поворота образца в резонаторе. Поскольку поглощенная мощность в резонаторе пропорциональна  $|\mathbf{B}_{\omega}|^2$ , то исходя из результатов, описанных в подразделе 3.1, следует ожидать изменения амплитуды резонанса *A* по закону  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между **B**<sub> $\omega$ </sub> и осью **c**.

Экспериментальные спектры для различных значений  $\theta$  приведены на рис. 6. Как видно из вставки к рис. 6, полученная таким образом угловая зависимость амплитуды для моды A хорошо согласуется с ожидаемым косинусоидальным законом.

# 4. Анализ спектров в случае В || а

4.1. Анализ формы линий для различных спектральных компонент. Предыдущие исследования [1,2], выполненные в частотном диапазоне  $\omega/2\pi > 300 \,\mathrm{GHz}$ , в котором перекрытие линий A и B отсутствует, показали, что линия В (ЭПР на цепочках Cu<sup>2+</sup>) имеет лоренцовскую форму в полном соответствии с теоретическими предсказаниями [6,7] для одномерной квантовой спиновой цепочки. В то же время в рассматриваемых экспериментах условия возбуждения резонанса А не были оптимизированы, что не позволило надежно определить форму линии для этой спектральной особенности. В связи с этим аппроксимация спектров (см. далее) проводилась для различных модельных видов линии А: гауссовского, лоренцовского и фойгтовского. Было установлено, что наилучшее описание экспериментальных данных достигалось для лоренцовской формы резонанса А, поэтому далее приведем результаты, относящиеся к этому случаю.

Несмотря на то что высокочастотные эксперименты не выявили каких либо особеностей кроме резонансов A и B, оказалось, что для геометрии  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  и  $\omega/2\pi \sim 100 \,\mathrm{GHz}$  (рис. 3), когда имеет место существенное перекрытие линий, указанных спектральных компонент оказывается для количественного описания формы линии поглощения. Это утверждение иллюстрирует рис. 7, где показано, как с помощью двух лоренцианов аппроксимировались соответственно области магнитного поля, меньшие резонансного поля для линии А и большие резонансного поля для линии В (сплошные линии на рис. 7). После этого из экспериментального спектра (кривая 1 на рис. 7) во всем диапазоне магнитного поля вычиталась модельная кривая). Найденная форма разностной кривой (кривая 2 на рис. 7) позволяет предположить, что наиболее адекватное описание спектра в случае В || а будет достигаться при выборе модельной функции в виде суперпозиции трех резонансов: А, В и некоторого резонанса С.



**Рис. 7.** Пример аппроксимации экспериментальных спектров суммой двух лоренцианов для геометрии  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  в активной поляризации. 1 — экспериментальные данные, 2 — разность между модельным спектром и экспериментальными данными. Сплошными линиями показаны парциальные вклады для резонансов A и B.



**Рис. 8.** Аппроксимация экспериментальных спектров суммой трех лоренцианов для геометрии **B**  $\parallel$  **a** в активной поляризации. Точки — эксперимент, сплошная линия — модельный расчет. Приведены парциальные вклады, отвечающие резонансам *A*, *B* и *C*.

Для выбора формы линии резонанса C нами проводился анализ, аналогичный случаю резонанса A. Оказалось, что наиболее удачной оказывается вариант, когда экспериментальная кривая резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения у CuGeO<sub>3</sub>:Со в геометрии **B** || **a** представляется суммой трех лоренцианов (рис. 8). Интересно, что для **B** || **с** при описании спектра дополнительный резонанс вводить не требуется, и хорошая точность аппроксимации достигается для модельной функции в виде суммы двух лоренцианов, отвечающих перекрывающимся линиям *A* и *B* (рис. 5). В случае **B** || **b** для описания второй гармоники также приходится вводить дополнительный резонанс, однако в отличие от геометрии **B** || **a** его влияние практически не сказывается на область перекрытия спектральных компонент *A* и *B* (рис. 4). Таким образом, возбуждение резонанса *C* характерно: 1) для ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографической оси **a**; 2) для случая, когда резонансы *A* и *B* существенно перекрываются.

Аппроксимация экспериментальных данных (рис. 3) суммой трех лоренцианов позволила определить полный набор параметров, включающий резонансное поле  $B_{\rm res}$ , ширину линии w и интегральную интенсивность I для всех исследованных температур. При этом для  $T > 4 \,\mathrm{K}$ погрешность в определении  $B_{res}$  и w не превышала 2%, а погрешность определения I была не менее 4%. В то же время в интервале T < 4 K, в котором амплитуда резонанса А превышает амплитуду резонанса В более чем в 2 раза (рис. 3 и 8), погрешность в определении  $B_{\rm res}, w$  и I для различных мод существенно увеличивалась и достигала 10-20%. Этот эффект был связан с тем, что в указанной области температур с математической точки зрения вклад от резонансов В и С может рассматриваться как "поправка" к доминирующему в спектрах резонансу А. Вследствие этого при оптимизации параметров резонансов методом Левенберга-Маркуардта возникает зависимость между характеристиками резонансов В и С, и в результате формально корректное разделение вкладов оказывается возможным только при дополнительных предположениях о величине какоголибо параметра (например, B<sub>res</sub>) для мод В и С. В связи с этим далее подробно рассмотрим температурные зависимости  $B_{res}(T)$ , w(T) и I(T) для резонансов A, B и C при T > 4 К.

Отметим также, что аналогичное разделение на спектральные компоненты данных рис. 6 показало, что ширина линии для резонанса A в пределах точности эксперимента не зависит от угла поворота  $\theta$  и угловые зависимости амплитуды и интегральной интенсивности для аномального магнитного резонанса совпадают.

4.2. Температурные зависимости параметров резонансов. Рассмотрим вначале экспериментальные данные по резонансным полям (рис. 9, *a*). В соответствии с результатами, полученными ранее [2], величина  $B_{res}(B)$  для резонанса *B* убывает при понижении температуры. Аналогичная температурная зависимость  $B_{res}(A)$  наблюдается и для резонанса *A*. Обращает на себя внимание, что резонансное поле  $B_{res}(C)$  для моды *C* удовлетворяет условию  $B_{res}(C) = [B_{res}(A) + B_{res}(B)]/2$  (пунктир на рис. 9, *a*), что указывает на комбинационную природу этой особенности в спектрах резонансного



**Рис. 9.** Температурные зависимости параметров резонансов для геометрии **B**  $\parallel$  **a** в активной поляризации. *a* — резонансные поля (пунктирная линия, аппроксимирующая поле резонанса *C*, соответствует полусумме резонансных полей для мод *A* и *B*); *b* — ширины линий (пунктиром показана температурная зависимость ширины линии резонанса *B* в случае неактивной поляризации).

магнитопоглощения микроволнового излучения. В результате частоты магнитных колебаний для мод *A*, *B* и *C* оказываются связанными соотношением

$$\omega_A + \omega_B = 2\omega_C, \tag{1}$$

показывающим, что в условиях перекрытия линий, повидимому, возникает взаимодействие мод A и B, следствием которого является появление нового колебания с частотой  $\omega_C$ . При этом, как и следовало ожидать, для неактивной поляризации, в которой мода A не возбуждается, происходит одновременное подавление моды C (рис. 3).

На связь магнитных колебаний A и C указывает также температурная зависимость ширины линии. Из рис. 9, b видно, что ширины линий A и C убывают при понижении температуры, в то время как ширина резонанса B при низких температурах увеличивается. Отметим, что сравнение данных w(T) для неактивной поляризации (пунктир на рис. 9, b) с результатами подгонки суммой лоренцианов для активной поляризации, показывает что в обоих случаях ширина резонанса A при всех исследованных температурах практически совпадает. Такое согласие может рассматриваться в качестве дополнительного аргумента, свидетельствующего в пользу корректности разделения различных спектральных вкладов в геометрии **В** || **а**.

Температурные зависимости w(T) для резонансов A и B, аналогичные полученным в настоящей работе, ранее наблюдались в [2] для частоты  $\omega/2\pi = 315$  GHz. При этом аномальный низкотемпературный рост ширины линии для коллективного ЭПР на спиновых цепочках  $Cu^{2+}$  (резонанс B) можно связать с влиянием вмороженного поля [2,6,7], в то время как ширина линии A убывает при понижении температуры в соответствии с классической теорией спиновой релаксации [2,18]. Однако, абсолютные значения w(T), найденные в настоящей работе, несколько отличаются от данных, полученных в [2], что можно объяснить как частотными зависимостями ширины линий, так и эффектами взаимодействия мод на частоте  $\omega/2\pi \sim 100$  GHz.

При описании данных интегральной интенсивности I(T) необходимо принять во внимание, что примесь кобальта в купрате германия подавляет дальний магнитный порядок спин-пайерлсовского и неелевского типа и индуцирует переход магнитной подсистемы цепочек Cu<sup>2+</sup> при T < 30 К в квантовый критический режим [1,2]. Для ЭПР-подобных мод интегральная интенсивность пропорциональна статической магнитной восприимчивости [12,18] и в квантовой критической области изменяется по степенному закону [1,2,19]

$$I(T) \sim \frac{1}{T^a},\tag{2}$$

в котором показатель степени удовлетворяет условию  $\alpha < 1$ .

Анализ экспериментальных данных рис. 3, представленный на рис. 10, показывает, что интегральная интенсивность для ЭПР на цепочках  $Cu^{2+}$  описывается формулой (2) с индексом  $\alpha = 0.62 \pm 0.05$ , сильно отличающейся как от закона Боннера–Фишера, описывающего восприимчивость однородных спиновых цепочек [20], так и от закона Кюри ( $\alpha = 1$ ), справедливого для квазиодномерных цепочек с дефектами [21]. Отметим,



**Рис. 10.** Температурные зависимости интегральных интенсивностей для резонансов A, B и C для геометрии  $B \parallel a$  в активной поляризации. Сплошные линии — аппроксимация данных степенной зависимостью (2).

что найденное в настоящей работе значение показателя степени  $\alpha$  в квантовой критической области оказывается меньше величины  $\alpha = 0.8-0.9$ , определенной в [1,2] для  $\omega/2\pi = 315$  GHz, что указывает на возможную частотную зависимость этого параметра в формуле (2). Впервые изменение  $\alpha$  с частотой в квантовом критическом режиме наблюдалось у образцов CuGeO<sub>3</sub>, содержащих примесь железа, и связывалось с динамическими свойствами спиновых кластеров, образующих фазу Гриффитса [4]. Однако у CuGeO<sub>3</sub>: Fe критический индекс уменышался с частотой [4], в то время как у CuGeO<sub>3</sub>: Со имеет место противоположная тенденция. Поэтому для окончательного выяснения природы изменения квантового критического поведения с частотой требуется проведение дополнительных исследований.

В случае резонанса A температурная зависимость интегральной интенсивности описывается формулой (2) с  $\alpha = 1$  (рис. 10). Этот результат согласуется с полученным ранее в [2], где использовалось описание данных I(T) для данной спектральной особенности с помощью закона Кюри–Вейсса с малой характерной AF-температурой. При этом следование закону Кюри рассматривалось в [2] как один из аргументов в пользу объяснения резонанса A ЭПР на ионах Co<sup>2+</sup> в матрице CuGeO<sub>3</sub>.

Для резонанса C характерен рост интегральной интенсивности в 2.4 раза при уменьшении температуры от 20 до 4 К (рис. 10). Аналогичные амплитуды изменения для резонансов A и B составляют соответственно 5.7 и 2.5. Таким образом, с точки зрения анализа температурной зависимости интегральной интенсивности резонанс Cдемонстрирует сходство с резонансом B, в то время как ширина этой спектральной особенности изменяется с температурой подобно w(T) для резонанса A (рис. 9). Такое необычное поведение, по-видимому, отражает комбинационную природу линии C, возникающей в спектрах для геометрии  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ .

# 5. Обсуждение результатов

5.1. Характер магнитных колебаний в моде А. В теории магнитного резонанса для описания характера магнитных колебаний, как правило используется квазиклассический подход [12], который оказывается эффективным даже в таком существенно квантовом случае как АФМР. Применительно к квантовым спиновым цепочкам применимость квазиклассического описания была продемонстрирована в [2,22] на примере купрата германия, содержащего магнитные примеси. Как уже отмечалось выше, в "нулевом приближении" спиновый гамильтониан цепочки, содержащий только обменный и зеемановский члены, коммутирует с полными операторами спина и его *z*-проекции, и физическая картина ЭПР на цепочке аналогична случаю изолированного иона. Поэтому квазиклассический подход позволяет удовлетворительно описывать температурные и полевые зависимости интегральной интенсивности [2,22], в то время как для объяснения температурных зависимостей ширины линии и *g*-фактора необходимо привлекать существенно квантовые представления о спиновой релаксации в коллективе сильно взаимодействующих магнитных ионов [6,7,13]. Кроме того, квазиклассическое описание весьма удобно и наглядно иллюстрирует правила отбора по направлению вектора  $\mathbf{B}_{\omega}$  как в простейшем случае ЭПР, так и для более сложных магнитных колебаний, характерных для АФМР [12].

Исходя из сказанного выше будем описывать аномальные поляризационные характеристики резонанса *A* в квазиклассическом приближении. Тогда намагниченность в некотором фиксированном магнитном поле **B** принимает вид

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m},\tag{3}$$

где  $\mathbf{M}_0$  обозначает равновесное значение, соответствующее магнитной структуре в поле **B**, а **m** — осциллирующую часть [12]. Поскольку магнитные резонансы отвечают возбуждению тех или иных собственных колебаний намагниченности, описываемых вектором **m**, для возбуждения некоторой моды необходимо, чтобы вектор  $\mathbf{B}_{\omega}$  имел ненулевую проекцию на какую-либо из компонент **m** [12]; иными словами, для скалярного произведения  $\mathbf{B}_{\omega}$  и **m** должно выполняться условие  $(\mathbf{B}_{\omega}, \mathbf{m}) \neq 0$ .

Рассмотрим в качестве примера собственное колебание, соответствующее прецессии вектора **M** вокруг направления магнитного поля **B**. В геометрии **B** || **a** для такого колебания обе проекции вектора **m** на оси **b** и **c** отличны от нуля и **m** = (0,  $m_b$ ,  $m_c$ ). Поэтому любое расположение вектора **B**<sub> $\omega$ </sub> в плоскости **bc** возбуждает прецессию, а слабая зависимость амплитуды резонанса от направления **B**<sub> $\omega$ </sub> отвечает случаю  $m_b \approx m_c$ , и траектория, описываемая концом вектора **M**, представляет собой окружность в плоскости **bc**. Очевидно, что такое описание полностью соответствует случаю ЭПР на цепочках Cu<sup>2+</sup> (мода *B*, рис. 3, 6). Те же рассуждения для резонанса *B* могут быть распространены на геометрии **B** || **b** и **B** || **c** (рис. 4, 5).

Применим теперь описанный выше анализ к резонансу А. Данные рис. З показывают, что для В || а осциллирующий вклад в намагниченность должен принимать вид  $\mathbf{m} = (0, 0, m_c)$ , для которого активной поляризацией будет  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{c}$ , неактивной —  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{b}$ , а угловая зависимость описывается косинусоидальным законом (рис. 6). Поэтому в рассматриваемом случае конец вектора М должен двигаться вдоль прямой, параллельной оси с. Аналогичное рассмотрение дает  $\mathbf{m} = (m_a, 0, 0)$  в геометрии В || b; линейное колебание М должно происходить вдоль кристаллографического направления **a** (рис. 4). В случае В || с мода А может возбуждаться в обеих поляризациях (рис. 5) и, следовательно,  $\mathbf{m} = (m_a, m_b, 0)$ . Однако, уменьшение амплитуды резонанса для  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 5) требует выполнения условия  $m_a \approx 2m_b$ . В результате для В || с траектория конца вектора М будет



**Рис. 11.** Схема возможных магнитных колебаний в собственных модах, обусловливающих аномальные поляризационные эффекты в CuGeO<sub>3</sub>:Co, для трех различных случаев (**B** || **M**<sub>0</sub> || **a**, **B** || **M**<sub>0</sub> || **b** и **B** || **M**<sub>0</sub> || **c**). Осциллирующий вклад **m** изменяется во времени по гармоническому закону в случаях **M**<sub>0</sub> || **a** и **M**<sub>0</sub> || **b**. Для **M**<sub>0</sub> || **c** вектор **m** вращается вокруг оси **c**. Траектории конца вектора **M** = **M**<sub>0</sub> + **m** в различных случаях обозначены пунктирными линиями.

представлять собой эллипс, вытянутый вдоль оси **a**. Сделанные предположения о характере магнитных колебаний для резонанса *A* суммированы на рис. 11.

Таким образом, квазиклассический анализ магнитных колебаний у CuGeO3:Со показывает, что для объяснения аномальных поляризационных характеристик резонанса А следует предполагать существенное отличие характера магнитных колебаний в этой моде от стандартной спиновой прецессии. Отметим, что квазилинейные или эллиптические колебания, ожидаемые для моды А (рис. 11), ранее в физике магнитного резонанса не наблюдались. Подчеркнем, что известное на сегодняшний день описание магнитных резонансов (включающее ЭПР, АФМР и ферромагнитный резонанс) существенным образом основано на квазиклассической прецессии вектора (или нескольких взаимодействующих векторов) намагниченности во внешнем поле [12] и что современная теория, основанная на уравнении Ландау-Лифшица [12], по-видимому, не позволяет количественно описать обнаруженный нами у CuGeO3: Со магнитооптический эффект.

5.2. Коллективная природа магнитного резонанса А. Выполненный анализ экспериментальных данных не позволяет интерпретировать резонанс А в терминах задачи об изолированном спине. В то же время особенности физических характеристик данной моды нельзя объяснить в рамках представлений о коллективном ЭПР, АФМР или иных известных к настоящему времени коллективных возбуждениях квантовой спиновой цепочки. Против ЭПР-подобной интерпретации свидетельствует аномальный поляризационный эффект. Неприменимость описания резонанса A с помощью АФМР была установлена в [2] и, очевидно, следует из линейного дисперсионного соотношения  $\omega \sim B$  для данной моды и ее наблюдения при температурах, превышающих гелиевую. Этот же аргумент свидетельствует и против использования интерпретации, основанной на дыхательной моде [6,7]; кроме того, это магнитное возбуждение возникает в условиях подавления коллективного ЭПР на квантовых AF спиновых (S = 1/2) цепочках, в то время как резонанс A сосуществует с резонансом B в широкой области температур (рис. 3).

Тем не менее предполагаем, что аномальный резонанс А имеет коллективную природу. В качестве первого аргумента, свидетельствующего в пользу данного утверждения, можно выделить амплитуду этой спектральной особенности (рис. 3-6). Принимая во внимание, что в исследованных образцах лишь 2% ионов Cu<sup>2+</sup> замещены ионами Co<sup>2+</sup> и спин-пайерлсовского перехода, затрагивающего амплитуду резонанса B, не происходит, трудно ожидать, что какая-либо примесная мода будет иметь амплитуду, значительно превосходящую при низких температурах амплитуду резонанса на цепочках Cu<sup>2+</sup>. Поэтому естественно допустить, что наблюдаемый резонанс представляет собой коллективную моду магнитных колебаний квазиодномерной цепочки Cu<sup>2+</sup>, свойства которой модифицируются в результате легирования примесью кобальта.

В качестве другого существенного аргумента выступает обнаруженная нами аномальная поляризационная зависимость. Действительно, такое поведение невозможно для изолированного спина (как и для квантовой спиновой цепочки с изотропным гамильтонианом). В присутствии анизотропных членов в спиновом гамильтониане цепочки его коммутация с оператором спина нарушается и, следовательно, могут оказаться возможными моды, отличные от стандартной спиновой прецессии. Необходимо отметить, что экспериментальные данные рис. 3-6 указывают на выделенный характер кристаллографической оси **b**. Для  $\mathbf{B}_{\omega} \parallel \mathbf{b}$  резонанс A оказывается или полностью подавленным (В || b), или его амплитуда существенно уменьшается ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ); кроме того, в случае В || b возникает вторая гармоника резонанса А (рис. 4). Выполненные ранее исследования показали, что легирование CuGeO<sub>3</sub> приводит к появлению в образцах вмороженного поля, направленного преимущественно вдоль оси b [13,14]. Известно, что вмороженное поле является анизотропным членом в гамильтониане цепочки, играющим существенную роль в описании ЭПР [6,7]. Очевидно, что магнитный резонанс, обусловленный вмороженным полем, будет иметь коллективную природу, однако вопрос о том, достаточно ли данного типа анизотропии для объяснения наблюдаемых резонансных особенностей, остается открытым и требует проведения отдельного теоретического исследования.

Более того, вопрос об анизотропных членах в гамильтониане, необходимых для описания данного явления, может оказаться более сложным. Из данных раздела 4.2 следует, что другим выделенным направлением оказывается ось **a**, поскольку в геометрии **B** || **a** возникает комбинационный резонанс *C*. Вместе с тем возникновение этой спектральной особенности, иллюстрирующей эффект взаимодействия резонансов *A* и *B*, один из которых имеет заведомо коллективный характер (резонанс *B*), по-видимому, может рассматриваться в качестве дополнительного довода, указывающего на коллективную природу резонанса *A*. Действительно, взаимодействие будет более вероятным для однотипных мод, однако этот аргумент носит косвенный характер.

# 6. Заключение

В настоящей работе мы показали, что легирование CuGeO3 примесью Со приводит к появлению новой моды магнитного резонанса, сосуществующей с коллективным ЭПР на квантовых спиновых цепочках ионов Cu<sup>2+</sup> и обладающей аномальными, не известными ранее поляризационными характеристиками. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что характер магнитных колебаний в данной моде существенно отличается от спиновой прецессии и приобретает вид квазилинейных или эллиптических колебаний вектора намагниченности. Новые магнитооптические эффекты, вероятно, являются следствием коллективной природы данного резонанса, представляющего собой, по-видимому, специфическое возбуждение легированной квантовой спиновой цепочки. Анализ экспериментальных данных показывает, что в настоящее время неизвестна теоретическая модель, пригодная для описания наблюдаемых явлений, и ее разработка является актуальной задачей будущих исслелований.

Авторы выражают признательность профессору М. Oshikawa за полезные обсуждения.

# Список литературы

- S.V. Demishev, Y. Inagaki, M.M. Markina, H. Ohta, S. Okubo, Y. Oshima, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, V.V. Glushkov. Physica B **329–333**, 715 (2003).
- [2] С.В. Демишев, А.В. Семено, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.П. Пронин, Ю. Инагаки, С. Окубо, Х. Ота, Ю. Ошима, Л.И. Леонюк. ФТТ 46, 2164 (2004).
- [3] V.N. Glazkov, A.I. Smirnov, O.A. Petrenko, D. McK Paul, A.G. Vetkin, R.M. Eremina. J. Phys.: Cond. Mater 10, 7879 (1998).
- [4] S.V. Demishev, A.V. Semeno, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, A.A. Pronin, V.V. Glushkov, H. Ohta, S. Okubo, M. Kimata, K. Koyama, M. Motokawa, A.V. Kuznetsov. Physica B 359– 361, 1315 (2005).
- [5] A.V. Semeno, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, A.A. Pronin, H. Ohta, S. Okubo, S.V. Demishev. Physica B 378–380, 115 (2006).

- [6] M. Oshikawa, I. Affleck. Phys. Rev. Lett. 25, 5136 (1999).
- [7] M. Oshikawa, I. Affleck. Phys. Rev. B 65, 134410 (2002).
- [8] S. Miyashita, T. Yoshino, A. Ogasahara. J. Phys. Soc. Jpn. 68, 655 (1999).
- [9] Y. Natsume, F. Sasagawa, M. Toyoda, I. Yamada. J. Phys. Soc. Jpn. 48, 50 (1980).
- [10] I. Yamada, Y. Natsume. J. Phys. Soc. Jpn. 48, 58 (1980).
- [11] Y. Natsume, F. Noda, F. Sasagawa, H. Kanzawa. J. Phys. Soc. Jpn. 52, 1427 (1983).
- [12] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. Физматлит, М. (1994). С. 77–90.
- [13] S.V. Demishev, Y. Inagaki, H. Ohta, S. Okuba, Y. Oshima, A.A. Pronin, N.A. Samarin, A.V. Semeno, N.E. Sluchanko. Europhys. Lett. 63, 446 (2003).
- [14] S.V. Demishev, A.V. Semeno, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, H. Ohta, S. Okubo, M. Kimata, K. Koyama, M. Motokawa. Progr. Theor. Phys. Suppl. 159, 387 (2005).
- [15] М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков. Теория волн. Наука, М. (1990). С. 222.
- [16] S. Donovan, O. Klein, M. Dressel, K. Holczer, G. Grüner. Int. J. Infrared Millimeter Waves 14, 2459 (1993).
- [17] S.V. Demishev, L. Weckhuysen, J. Vanacken, L. Trappeniers, F. Herlach, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, J. Meersschaut, L.I. Leonyuk. Phys. Rev. B 58, 6321 (1998).
- [18] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. С. 602.
- [19] 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, 36 (2001).
- [20] J.C. Bonner, M.E. Fisher. Phys. Rev. 135, A 640 (1964).
- [21] Л.Н. Булаевский. ФТТ 11, 1132 (1969).
- [22] S.V. Demishev, R.V. Bunting, H. Ohta, S. Okubo, Y. Oshima, N.E. Sluchanko. In: EPR in 21st Century / Eds A. Kawamori, J. Yamauchi, H. Ohta. Elsevier Science B.V. (2002). P. 741.