

**ВЛИЯНИЕ НЕМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ НА СВОЙСТВА
КВАЗИОДНОМЕРНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$** *С. С. Сосин, И. А. Зализняк, Л. А. Прозорова,**Ю. М. Ципенюк, С. В. Петров**Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
117334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 ноября 1996 г.

Экспериментально исследованы различные магнитные свойства разбавленного квазиодномерного антиферромагнетика $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ при нескольких концентрациях примеси. Обнаружено, что спектр антиферромагнитного резонанса и фазовые диаграммы существенно зависят от количества введенного Mg. Измерена зависимость статической намагниченности от поля и температуры для кристаллов с двумя различными x . При низкой температуре обнаружено значительное увеличение намагниченности, причем добавочная восприимчивость оказывается приблизительно пропорциональна концентрации. Обсуждаются физические механизмы наблюдаемого сильного влияния магнитных дефектов, образующихся при разрывах спиновых цепочек в квазиодномерном антиферромагнетике, на его магнитные свойства в упорядоченном состоянии и при $T > T_N$.

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия отмечается значительный интерес к квазиодномерным системам с антиферромагнитным обменом. Выдвинутое Халдейном предположение о существовании щели в спектре магнитных возбуждений одномерных цепочек с целочисленными спинами [1] привело к появлению множества проверочных экспериментальных работ и дальнейших теоретических исследований. К числу последних относится предложенная Аффлеком и др. точно решаемая модель такой цепочки с добавочным биквадратным обменом $J/3 \sum_i (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1})^2$ (J — константа гейзенберговского обмена) [2]. Ее основное состояние «valence bond solid» (VBS) строится следующим образом. Волновая функция каждого спина $S = 1$ представляется в виде симметризованного произведения волновых функций двух спинов $S = 1/2$. После этого между соседними спинами $S = 1$ вводятся «валентные связи», т. е. волновая функция системы антисимметризуется по парам индексов, относящихся к спинам $S = 1/2$ на соседних узлах. Эта модель обладает синглетным основным состоянием с короткой корреляционной длиной $1/\ln 3$ и щелевым спектром возбуждений, т. е. является примером халдейновской системы. Однако, несмотря на простоту формального построения VBS-состояния, его физическая интерпретация, связанная с выделением исходных спинов электронов $S = 1/2$ на каждом узле, представляется неправильной, так как энергия, связывающая их в $S = 1$ внутри одной электронной орбитали, несравнимо больше энергии обменного взаимодействия между соседними ионами.

Тем не менее простота подхода сделала его весьма привлекательным для экспериментальной проверки. В частности, было замечено, что четырехкратно вырожденное

основное состояние конечной цепочки спинов $S = 1$ в такой модели фактически можно представлять в виде «разорванных валентных связей» на ее концах¹⁾. Исследования ЭПР [4, 5] показали наличие расщепленных парамагнитных линий в образцах халдейновского антиферромагнетика NENP, допированного небольшим количеством $\sim 0.5\%$ различных примесей (предположительно замещающих Ni в цепочках с $S = 1$), которые согласовывались с присутствием степеней свободы $S = 1/2$ на концах. Однако многочисленные исследования намагниченности в разбавленном NENP и других известных Ni-органических халдейновских системах (NiNO, TMNIN) [6], которые подтвердили появление парамагнитного вклада, растущего с концентрацией примеси, показали, что его абсолютная величина обычно оказывается существенно меньше рассчитанной для модели свободных спинов $S = 1/2$ на концах каждой цепочки. Исследование магнитного вклада в теплоемкость [7] допированного Zn неорганического халдейновского антиферромагнетика Y_2BaNiO_5 определенно отвергает модель свободных спинов $S = 1/2$ в пользу равной заселенности конечными цепочками триплетных и синглетных состояний.

Наличие обмена между цепочками в реальных квазиодномерных соединениях с $S = 1$ может привести к их упорядочению при конечной температуре. Разрыв цепочек примесями в такой упорядоченной системе приводит к появлению не свободных, а слабо связанных с остальными спинами (образующими в среднем неелевский порядок) магнитных дефектов. Естественно ожидать, что наличие магнитного момента у конечных цепочек может быть очень существенным фактором, определяющим процесс и свойства магнитного упорядочения. В предположении одинаковой заселенности обрывками изолированных цепочек триплетных и синглетных состояний квантовый случай $S = 1$ становится аналогичен случаю классических спинов, рассмотренному в [8] в рамках теории спиновых волн. В частности, должно наблюдаться «квазиодномерное усиление» влияния концентрации примеси, приводящее к большим изменениям наблюдаемых величин вдали от классического перколяционного предела.

В данной работе проведено экспериментальное исследование диамагнитно-разбавленного соединения $CsNiCl_3$, которое при температурах выше температуры трехмерного антиферромагнитного упорядочения демонстрирует свойства, характерные для халдейновской системы с синглетным основным состоянием. В этом случае появляется возможность исследовать магнитные дефекты, образованные конечными цепочками с $S = 1$ как в свободном, так и в связанном с антиферромагнитно упорядоченной системой состояниях.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Одной из важнейших частей данной работы являлось приготовление однородно разбавленных монокристаллов $CsNi_{1-x}Mg_xCl_3$ и контроль за количеством содержащейся в них примеси. Образцы готовились по следующей методике: исходные порошко-

¹⁾ Четырехкратное вырождение связано с тем, что у цепочки из четного количества спинов $S = 1$ основным состоянием является синглет, а из нечетного — триплет (теорема [3]). В термодинамическом пределе эти состояния совпадают, а экспоненциально убывающая с длиной разница в их энергиях $E_1(N) - E_0(N) \sim (-1)^L \exp(-L/\xi)$ для цепочек из 14 и более спинов, исследованных в данной работе, составляет менее 0.07J.

образные вещества CsCl , NiCl_2 и $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивались в заданном стехиометрическом соотношении и помещались в кварцевую ампулу. Для обезвоживания карналлита и при последующем синтезе через ампулу в течение 1 ч пропусклся хлороводород при постепенном нагревании до температуры плавления смеси (800°C). Затем ампула откачивалась при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$, отпаивалась и пропускалась через печь при 760°C со скоростью 1 мм/час. Полученные кристаллы отжигались в течение 7–10 дней при температуре около 400°C . Образцы были прозрачными, темно-красного цвета размерами $\sim 1\text{ см}^3$ и легко кололись по бинарным плоскостям, что позволяло ориентировать их визуально. Выборочные рентгенографические исследования не показали в пределах экспериментальной точности ($\sim 0.5\%$) никаких изменений параметров элементарной ячейки получаемых кристаллов по сравнению с чистым CsNiCl_3 . Следовательно, можно предположить, что примесные ионы Mg^{2+} замещают ионы Ni^{2+} в кристаллической решетке, а близость параметров решетки CsNiCl_3 и CsMgCl_3 (соответственно $a = 7.17\text{ \AA}$, $c = 5.94\text{ \AA}$ и $a = 7.27\text{ \AA}$, $c = 6.19\text{ \AA}$ [9]), малая концентрация и равномерное распределение примеси по объему кристалла не позволяют обнаружить изменение решетки таким способом.

Концентрация магния в измеренных монокристаллах проверялась методом γ -активационного анализа. Исследуемые кристаллы вместе с магниевой фольгой (стандартом) облучались на микротроне тормозным излучением электронов с энергией 26 МэВ в течение 10 мин. В результате фотоядерной реакции (γ, p) на ядрах ^{24}Mg образуется радиоактивный изотоп ^{24}Na , в спектре излучения которого имеется очень удобная для измерения γ -линия с энергией $E_\gamma = 2753\text{ кэВ}$ (период полураспада $T_{1/2} = 15\text{ ч}$). Это излучение регистрировалось на полупроводниковом германиевом детекторе высокого разрешения через 15–20 ч после облучения (чтобы распались все другие короткоживущие нуклиды, создающие фон). Содержание магния определялось по интенсивности регистрируемого излучения от стандарта (I_{st}) и образца (I_{samp}) с учетом их масс m_{Mg}^{st} и m_{Mg} . Относительный разброс концентраций, определенных по результатам нескольких измерений, составляет $\sim 10\%$. Расчет массового содержания ρ_{Mg} проводился по формулам:

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

(где M — масса кристалла), откуда легко получить искомое атомное содержание x . Концентрация примеси, надежно определяемая по результатам этих измерений, всегда оказывалась приблизительно в два раза меньше исходного стехиометрического значения, что, по-видимому, объясняется особенностями диаграммы плавкости компонентов.

Методика проводимых резонансных измерений проста и многократно описана. Нами использовался набор проходных спектрометров прямого усиления с поглощающими ячейками различного вида, рассчитанными на частоты от 25 до 80 ГГц. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом с разверткой до 65 кЭ. Измерения при температурах выше 4.2 К проводились на приборах с вакуумной рубашкой, внутри которой устанавливались нагреватель и полупроводниковый термометр. Минимальная температура, получаемая путем откачки паров гелия, составляла 1.3 К. Погрешность эксперимента по различным параметрам составляет: температура $\pm 0.05\text{ К}$, резонансное поле $\pm 0.1\text{ кЭ}$, частота $\pm 0.1\text{ ГГц}$.

Статическая намагниченность измерялась на стандартном SQUID-магнитометре «Quantum Design», позволяющем работать в полях до 55 кЭ, в интервале температур

1.8–300 К и имеюшем ничтожную относительную погрешность для величин измерявшихся нами сигналов. Образцы массой по несколько десятков миллиграмм выкалывались из больших монокристаллов и приклеивались цианолитом к немагнитному держателю из кварцевого стекла. При всех измерениях образцы ориентировались визуально с погрешностью $\sim 1^\circ$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Спектр антиферромагнитного резонанса и фазовая диаграмма

Основная часть работы состояла в исследовании спектра антиферромагнитного резонанса восьми кристаллов CsNiCl_3 с различным содержанием Mg (от 0.5 до 7.5 ат.%) при минимальной температуре. Было обнаружено, что все линии поглощения, соответствующие различным ветвям спектра, заметно смещаются уже при наименьшей концентрации примеси. В дальнейшем их положение продолжает существенно изменяться, так что величины резонансных полей при $x = 7.5\%$ отличаются от исходных в два-три раза.

На рис. 1а, б приведены экспериментальные записи сигнала, прошедшего через резонатор с различными образцами на двух частотах. На них легко проследить и оценить смещение различных резонансных линий в зависимости от концентрации x . Кроме того, очевидно значительное уширение линий, в основном имевших правильную лоренцеву форму, связанное с характером однородных колебаний в пространственно-неоднородной системе. На рис. 2 приведены температурные зависимости ширины (полная ширина на полувысоте) линии поглощения, соответствующей при $T < T_N$ колебанию ω_1 (см. рис. 3), в кристаллах с различным содержанием примеси. Частоты измерений подобраны таким образом, чтобы в полях $H = H_{res}$ величина $\partial\omega/\partial H$ как можно слабее зависела от температуры (т. е. H_{res} находится вдали от H_c). При минимальной температуре $T = 1.3$ К ΔH линейно зависит от концентрации примеси, причем ее увеличение существенно меньше изменения соответствующего резонансного поля. Следовательно, увеличение ΔH не означает возбуждения пространственно-неоднородных мод, а, по-видимому, связано с усилением затухания длинноволновых колебаний за счет микроскопической неоднородности магнитной системы.

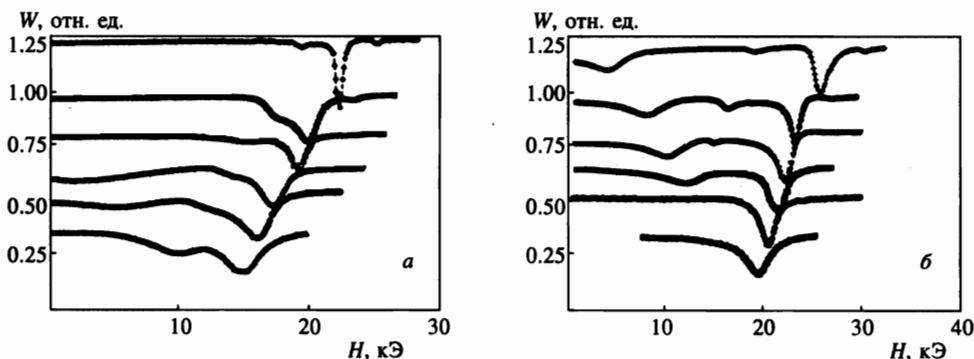


Рис. 1. Линии резонансного поглощения на частотах 41 ГГц (а) и 57 ГГц (б) при $T = 1.3$ К (сверху вниз: $x = 0.0, 0.01, 0.018, 0.03, 0.044, 0.075$)

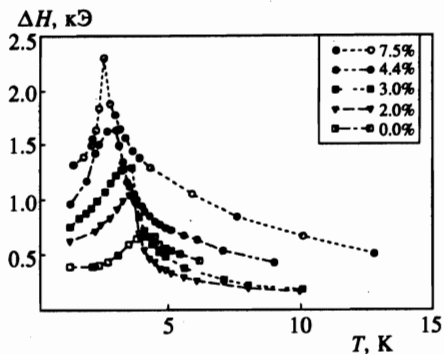


Рис. 2. Зависимость ширины линий электронного спинового резонанса (для $T < T_N$ ветвь антиферромагнитного резонанса ω_1 при $H > H_c$) от температуры при различных концентрациях примеси

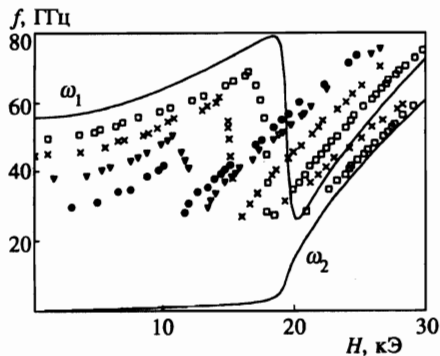


Рис. 3. Спектр антиферромагнитного резонанса в $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$: сплошные линии — $x = 0$ по формулам [10], \square — 0.01, \times — 0.018, ∇ — 0.044, \bullet — 0.075

По результатам проведенных измерений нами получены спектры антиферромагнитного резонанса во всем достижимом диапазоне частот. На рис. 3 приведены несколько таких спектров, на примере которых можно проследить все характерные изменения, происходящие при разбавлении. Основные эффекты состоят, во-первых, в значительном уменьшении релятивистской щели $\omega_1(0)$ (с 55 ГГц в чистом кристалле до 30 ГГц при $x \simeq 0.075$) и, во-вторых, в сдвиге поля спин-флопа H_c (соответственно с 19.5 кЭ до 10 кЭ). Кроме того, начиная с концентрации $\sim 3\%$, спектры антиферромагнитного резонанса приобретают полевые зависимости, которые невозможно описать обычными формулами для треугольного антиферромагнетика с легкоосной анизотропией [10]. В частности, резкий скачок частоты ветви $\omega_1(H)$, соответствующий полю спин-флопа при $H \parallel C_6$ (см. рис. 3, верхняя сплошная линия), размывается по полю до $\sim 2-3$ кЭ, что, возможно, свидетельствует об исчезновении фазового перехода первого рода. Все эти эффекты подробно обсуждаются в последнем разделе.

В завершение экспериментов по антиферромагнитному резонансу, нами были изучены температурные зависимости резонанса вблизи точек перехода магнитной системы в трехмерно-упорядоченное состояние. Эти измерения проводились с целью обнаружения возможных особенностей разбавленной магнитной системы в критической области и исследования зависимости температур Нееля от концентрации примеси. Одна из характерных последовательностей записей резонансного поглощения в кристалле с 4.4% примеси при переходе температуры через T_N приведена на рис. 4.

Сдвиг резонанса влево при уменьшении температуры в неупорядоченном состоянии означает увеличение эффективного g -фактора при возрастании трехмерных корреляций. После перехода через T_N резонанс становится антиферромагнитным и, если резонансное поле на данной частоте оказывается больше H_c , начинает смещаться вправо. Изменяя температуру с интервалом 0.1 К, можно добиться достаточной точности в определении точки перехода (соответствующие зависимости резонансного поля приведены на рис. 5). К сожалению, это единственная область фазовой диаграммы $H(T)$ ($H \parallel C_6$, $H > H_c$), которую можно надежно исследовать таким способом. В остальных случаях резкие изломы зависимостей $H_{res}(T)$ в точках T_N отсутствуют, а искомые

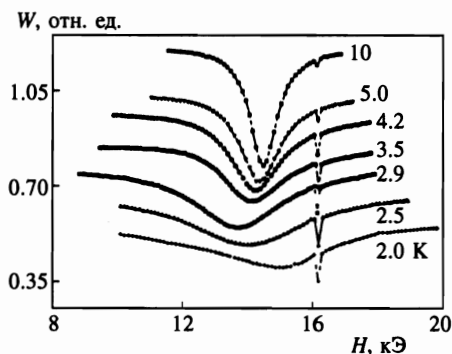


Рис. 4. Изменение линии резонанса на частоте $\omega = 45$ ГГц в образце с 4.4% примеси при понижении температуры от 10 К до 2.0 К (узкий резонанс в поле 16 кЭ — метка ДФПГ)

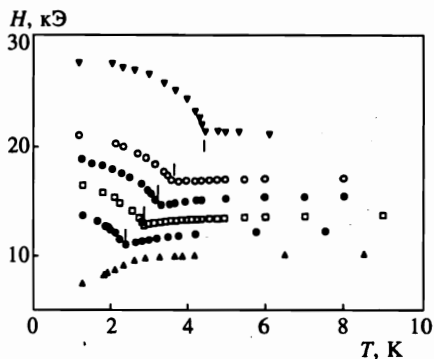


Рис. 5. Зависимость $H_{res}(T)$ при различных концентрациях примеси: сверху вниз — $x = 0.0, 0.018, 0.03, 0.044, 0.075, 0.15$. Штрихами обозначены точки фазового перехода

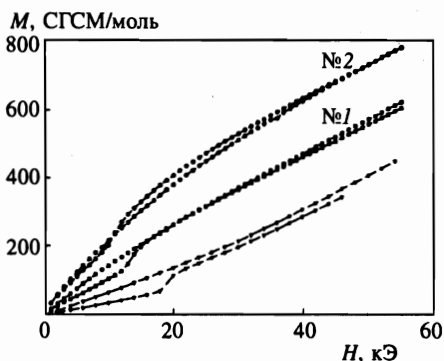


Рис. 6. Зависимости $M(H)$ в чистом кристалле (из работы [11]) и образцах № 1, № 2 при $H \parallel C_6$ и $H \perp C_6$

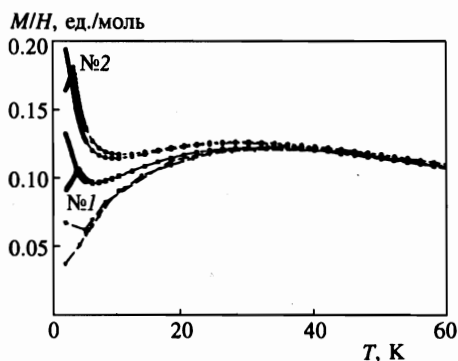


Рис. 7. Зависимость величины M/H от температуры в поле 4 кЭ для чистого кристалла (из работы [12]) и в образцах № 1, № 2 при $H \parallel C_6$ и $H \perp C_6$

переходы определялись по особенностям на кривых намагниченности (см. следующий раздел).

3.2. Измерение статической намагниченности

Для выяснения природы описанных выше эффектов был проведен ряд измерений статической намагниченности на SQUID-магнетометре в образцах с 3.3% (№ 1) и 7% (№ 2) примеси. Были получены зависимости намагниченности от поля $M(H)$ в двух основных ориентациях образцов при наиболее низкой возможной температуре 1.8 К и исследовано их температурное поведение в малых полях.

На рис. 6 видно, что в кристаллах с примесями существует большой дополнительный вклад в намагниченность, проявляющий два характерных свойства. Во-первых, он существенно нелинеен и насыщается в полях 25–30 кЭ и, во-вторых, обладает некото-

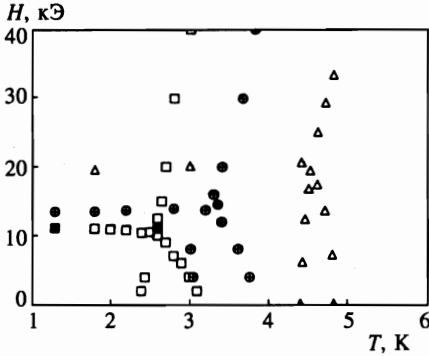


Рис. 8. Фазовые диаграммы исследованных образцов при $H \parallel C_6$: \oplus — № 1, \square — № 2, Δ — чистый образец (из работы [13]); черными символами показаны данные наших измерений антиферромагнитного резонанса

рой анизотропией, так что магнитный момент при направлении поля вдоль легкой оси оказывается на несколько процентов больше. При этом следует учесть, что в неразбавленной системе наблюдаются нелинейность и анизотропия противоположных знаков, возникающие за счет нулевых колебаний [11].

Зависимость намагниченности при $H = 4$ кЭ от температуры для тех же образцов в двух ориентациях поля ($H \parallel C_6$ и $H \perp C_6$) показана на рис. 7. Поле намагничивания должно быть выбрано таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить монодоменное состояние образца²⁾, а с другой — избежать попадания в область, где начинает сказываться процесс парамагнитного насыщения. Можно считать, что при выбранном нами значении $H = 4$ кЭ линейное соотношение $M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta$ не слишком нарушается вплоть до минимальной температуры, поэтому зависимость $M(T)$ соответствует более привычной зависимости $\chi(T)$. Из рисунка видно, что в обеих ориентациях наблюдаемая в упорядоченной фазе добавка к намагниченности проявляется уже при температуре 25–30 К, т. е. в области возникновения одномерных корреляций в цепочках. При дальнейшем понижении температуры она увеличивается приблизительно как $1/T$ вплоть до точки Нееля, постепенно приобретая анизотропию из-за наличия легкой оси. После перехода в трехмерно упорядоченное состояние восприимчивость в поле $H \parallel C_6$ испытывает излом и начинает уменьшаться, а восприимчивость при $H \perp C_6$ имеет слабую особенность и продолжает расти. Таким образом при $T < T_N$ тензор восприимчивости $\chi_{\alpha\beta}$ приобретает вид, характерный для обменного неколлинеарного антиферромагнетика, однако величины χ_\perp , χ_\parallel и $\chi_\perp/\chi_\parallel$ сильно возрастают по сравнению с исходными (в чистой системе)³⁾.

Кроме того, была проведена серия измерений зависимости намагниченности от температуры и поля вблизи критических точек с целью построения более полных фазовых диаграмм исследуемых образцов и сравнения их с данными по антиферромагнитному резонансу. Как видно из рис. 8, полученные линии фазовых переходов, определявшиеся по изломам кривых намагниченности, хорошо согласуются с результата-

²⁾ В чистом CsNiCl_3 процесс монодоменизации, связанный с поворотом всех спинов, формировавшихся при $H = 0$ разные магнитные домены в плоскость, перпендикулярную H , и сопровождающийся нелинейным ростом намагниченности, в основном завершается в поле 6 кЭ.

³⁾ В плоском неколлинеарном антиферромагнетике направление поля удобно связывать не с векторами антиферромагнетизма, лежащими в плоскости спинов, а с вектором, перпендикулярным этой плоскости. В результате обозначение χ_\perp заменяется на χ_\parallel и наоборот (см. [10]).

ми наших измерений антиферромагнитного резонанса. Они также демонстрируют, что с ростом концентрации значительно расширяется промежуточная область температур $T_{N_2} < T < T_{N_1}$ (см. [13]). В чистом образце она составляет 0.4 К, при 3% примеси не меньше 0.6 К, а при 7% уже как минимум 0.8 К, что свидетельствует об увеличении влияния анизотропии в формировании трехмерного упорядочения. Полученные результаты качественно совпадают с измерениями фазовой диаграммы кристалла $\text{CsNi}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Cl}_3$ из работы [14], однако наблюдавшийся в ней эффект был значительно меньше. Это расхождение можно объяснить ошибкой в определении концентрации примеси, вошедшей в кристалл. В наших экспериментах содержание примеси в изученных кристаллах точно измерялось методом γ -активационного анализа.

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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

Как обсуждалось во Введении, в отсутствие трехмерного упорядочения (но при наличии одномерных корреляций, т. е. при $T_N \ll T \ll J$) поведение «обрывков» цепочек можно описывать или как дополнительные степени свободы $S = 1/2$ на концах [4–6], или как парамагнетизм половины отрезков, находящихся в триплетном состоянии (подобно случаю классических спинов, где он соответствует парамагнетизму кластеров из нечетного числа антиферромагнитно упорядоченных спинов [16]). В первом случае зависимость их восприимчивости от температуры должна иметь вид $\chi = 2xC_{1/2}/T$, а во втором $\chi = xC_1/2T$, где $C_{1/2}$, C_1 — константы Кюри соответственно для спинов $S = 1/2$ и $S = 1$. К сожалению, в CsNiCl_3 необходимый интервал температур слишком узок для надежного экспериментального подтверждения какого-либо из этих подходов. Можно лишь утверждать, что второе значение константы при $1/T$ меньше отличается от экспериментального, чем первое, в согласии с результатами работы [7].

При возникновении трехмерного антиферромагнитного упорядочения дополнительные степени свободы магнитной системы, появляющиеся за счет разбавления, перестают быть независимыми, и все наблюдаемые в $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ явления должны приобрести коллективный характер. Магнитные свойства такой системы подробно рассмотрены в рамках классического приближения теории спиновых волн при $T = 0$ в работе [8]. Вычисленная в ней статическая восприимчивость разбавленного антиферромагнетика в первом и втором порядке теории возмущений определяется выражением

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

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

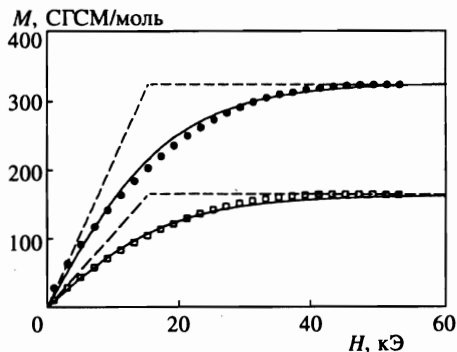


Рис. 9. Разность намагниченности образцов № 1 (\square), № 2 (\odot) и чистого образца при $H \perp C_6$ (см. рис. 5); сплошные линии — функция Бриллюэна для $S = 1$, $T = 1.8$ К, штриховая линия — приближение среднего поля при $T = 0$

Существует довольно простой способ качественно объяснить поведение магнитных дефектов на разорванных цепочках в рамках модели среднего поля. Как следует из нашего эксперимента, величина добавочной намагниченности в насыщении оказывается в точности равной $M_{sat} = g\mu_B N_A x/2$, а добавочная восприимчивость в малых полях приблизительно пропорциональна x . Можно предположить, что в упорядоченной фазе участки цепочек между двумя примесями находятся в некотором эффективном поле H'_e , возникающем за счет межцепочечного обменного взаимодействия и не зависящем от концентрации (см. рис. 9). В этом случае полная восприимчивость системы при $T \approx 0$ при приложении поля вдоль и перпендикулярно легкой оси (с учетом анизотропии) будет определяться формулой типа

$$\chi_{tot} = g\mu_B \left(\frac{1}{H_e \pm \lambda D} + \frac{x}{2} \frac{1}{H'_e \pm \lambda' D} \right), \quad (2)$$

где H_e — обменное поле внутри цепочки, D — константа анизотропии (порядка 0.3 кЭ), λ и λ' — численные множители ~ 1 . Множитель $x/2$ при втором слагаемом означает, что половина отрезков имеет полный спин $S = 0$ и не вносит вклада в дополнительную намагниченность. Эта формула также позволяет объяснить существенную анизотропию добавочной восприимчивости. Например, по нашим экспериментальным данным χ_{tot} при концентрации примеси $x = 0.03$ увеличивается примерно в 2.5 раза, откуда $H'_e \sim 0.02H_e \sim 15$ кЭ. Поэтому константа анизотропии, которой можно пренебречь по сравнению с H_e , оказывается весьма существенной во втором члене выражения (2). Для классических спинов, сравнивая выражения (1) и (2), можно получить оценку $H'_e \sim \sqrt{JJ'}$, которая по порядку величины совпадает со средним полем, действующим на один спин в упорядоченном состоянии. Отсюда следует, что дополнительная восприимчивость разбавленного CsNiCl_3 может быть связана с искажением треугольной структуры в магнитном поле.

Парамагнитный характер зависимостей $M(H)$ на рис. 9 можно объяснить за счет слишком высокой температуры эксперимента ($T_{min} = 1.8$ К), сравнимой с обменным полем H'_e . В результате этого добавочная намагниченность может испытывать медленные тепловые флуктуации, уменьшающие ее равновесную величину при статических измерениях и не влияющие на нее при измерениях на высоких резонансных частотах. Такое явление может быть аналогично суперпарамагнетизму малых частиц (см., напри-

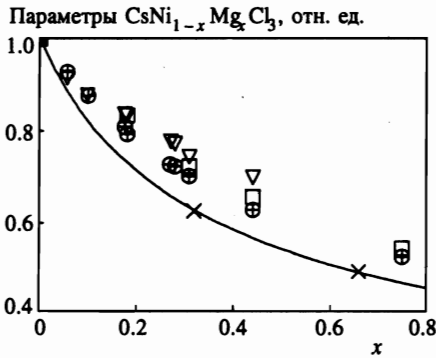


Рис. 10. Параметры разбавленного CsNiCl_3 в относительных единицах в зависимости от концентрации примеси: \oplus — H_c , ∇ — $\omega_1(0)$, \square — T_N , \times — $1/\sqrt{\chi_{\parallel}}$; погрешности эксперимента лежат в пределах размеров точек, сплошная линия построена по формуле (1)

мер, [15])⁴⁾.

Значительное уменьшение температуры Нееля при разбавлении исходной системы также можно объяснить ее квазиодномерностью. Действительно, в квазиклассическом приближении при разбиении бесконечных одномерных цепочек на отрезки длиной $1/x$ их возбужденные уровни становятся дискретными и отделены от основного щелью $\Delta \sim \sim 2xJ$ [16]. Поскольку при возникновении объемного упорядочения эта щель должна быть подавлена за счет трехмерных корреляций, температура Нееля $T_N \sim 2\sqrt{JJ'}$ уменьшается на величину $\sim \Delta$ и становится равной

$$T_N \sim T_{N_0} - \Delta \sim T_{N_0} \left(1 - 2x\sqrt{\frac{J}{J'}} \right). \quad (3)$$

Такой подход неплохо согласуется с результатами наших экспериментов вплоть до концентрации примеси $\sim 3\%$, при которой наблюдаемый сдвиг T_N составляет примерно 1.2 К, а оценка для $\Delta \simeq 2 \cdot 0.03 \cdot 17 \simeq 1$ К.

Основываясь на представлении о коллективных свойствах магнитных степеней свободы в упорядоченной фазе, можно удовлетворительно объяснить и необычные резонансные характеристики разбавленного CsNiCl_3 . Все основные параметры спектра антиферромагнитного резонанса и фазовой диаграммы кристаллов с различными концентрациями примеси собраны на рис. 10. Для наглядности здесь же приведены значения параллельной восприимчивости в координатах $1/\sqrt{\chi_{\parallel}}$ и соответствующая ей теоретическая зависимость из работы [8].

Считая, что вся намагниченность антиферромагнетика при низкой температуре связана с упорядоченной фазой и линейна по полю, легко получить следующие выражения для критического поля опрокидывания и верхней релятивистской щели спектра антиферромагнитного резонанса [17]:

$$H_c^2 = \frac{D}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}, \quad \left(\frac{\omega_1(0)}{\gamma} \right)^2 = \frac{D}{\chi_{\perp}}, \quad (4)$$

причем в эти формулы следует подставлять реальные значения восприимчивостей. Поэтому при увеличении χ_{\parallel} и χ_{\perp} в несколько раз по сравнению с исходной системой,

⁴⁾ Авторы благодарны А. Н. Бажану, обратившему внимание на эту аналогию.

H_c и $\omega_1(0)$ должны существенно уменьшиться, что и наблюдалось в эксперименте. Существование нелинейной намагниченности при $T \neq 0$ приводит к тому, что, начиная с концентрации $\sim 3\%$, наблюдается уширение спин-переориентационной области по полю до 2–3 кЭ (см. рис. 3). Это объясняется тем, что потенциальная энергия обменной системы приобретает сложную полевую зависимость, не имеющую минимума при опрокидывании спиновой плоскости в точке $H = H_c$. В результате ее переориентация, по-видимому, происходит не в точке, а в некотором интервале полей, т. е. фазовый переход первого рода заменяется на два фазовых перехода второго рода.

Однако даже с учетом изменения полной восприимчивости системы наблюдаемые полевые зависимости спектра антиферромагнитного резонанса удастся описать только при самых малых концентрациях примеси. Во-первых, это связано с увеличением эффективной температуры измерений T_{min}/T_N , в результате чего условия эксперимента перестают удовлетворять необходимому требованию $T \ll T_N$. Вторая причина более принципиальна и состоит в том, что при описании длинноволновой спиновой динамики магнитных структур в рамках подхода [17] должно выполняться условие малости релятивистских взаимодействий по сравнению с обменом. В чистом CsNiCl_3 степень искажения обменной структуры в основном зависит от соотношения D/J' , а влияние поля начинается только в области $H \sim H_e \sim 800$ кЭ. При разбавлении, как уже неоднократно отмечалось, у магнитной структуры появляется новая степень свободы для переориентации, связанная со слабым обменным полем, для которой уже поля $H \sim H'_e \sim 15$ кЭ не являются малыми. Таким образом, область применимости данного подхода значительно сужается, ограничиваясь малыми полями. Точный микроскопический расчет на основе спинового гамильтониана с легкоосной анизотропией также представляется практически невозможным, поэтому в настоящее время вопрос описания полевых зависимостей спектра антиферромагнитного резонанса остается открытым.

Таким образом, на основе имеющихся экспериментальных данных создается следующее представление о свойствах квазиодномерной антиферромагнитной системы с примесями. При разбиении бесконечных цепочек немагнитными включениями внутри них образуются степени свободы, причем у половины отрезков возникает дополнительная восприимчивость к магнитному полю. В интервале температур $T_N \ll T \ll J$ эта восприимчивость является парамагнитной и зависит от температуры по закону Кюри. При возникновении бесконечных трехмерных корреляций ($T < T_N$) все отрезки цепочек связываются друг с другом, приобретая свойства единой магнитной системы. Однако вследствие квазиодномерности переориентационные степени свободы отрезков цепочек в магнитном поле продолжают оказывать существенное влияние на коллективные статические и резонансные свойства. Как и раньше, это прежде всего приводит к значительному увеличению статической восприимчивости, однако в этом случае вся она связана с упорядоченной обменной системой (т. е. является антиферромагнитной). Этим легко объясняется столь сильное уменьшение критического поля опрокидывания спинов и щели антиферромагнитного резонанса. В квазиклассическом подходе эффект квазиодномерности количественно проявляется в том, что малым параметром возмущения исходной системы оказывается не просто концентрация примеси x , а $x\sqrt{J/J'}$ (см. формулы (1), (4)). Это же относится и к изменению температуры Нееля (3). Отметим, что приведенный анализ не требует какого-либо изменения констант микроскопического спинового гамильтониана, которое в случае слабого разбавления не имеет достаточных физических оснований.

В заключение авторы выражают благодарность А. Ф. Андрееву, А. С. Боровику-Романову и А. И. Смирнову за полезные обсуждения. Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 95-02-04555-а) и INTAS (грант № 94-968). С. Сосин благодарит также Forschungszentrum Julich GmbH за финансовую поддержку в рамках программы Landau Scholarship.

Литература

1. F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
2. I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **59**, 799 (1987).
3. E. Lieb and D. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).
4. S. H. Glarum, S. Geschwind, K. M. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 1614 (1991).
5. M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 3181 (1990).
6. N. Fujiwara, J.R. Jeitler, C. Navas et al., JMMM **140-144**, 1663 (1995). H. Deguchi, S. Takagi, M. Ito, and K. Takeda, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 22 (1995). H. Kikuchi, Y. Ajiro, N. Mori et al., Physica B **201**, 186 (1994).
7. A. P. Ramirez, S.-W. Cheong, and M. L. Kaplan, Phys. Rev. Lett. **72**, 3108 (1994).
8. I. Ya. Korenblit, E. F. Shender, Phys. Rev. B **48**, 9478 (1993).
9. J. Ackerman and E. M. Holt, J. Sol. St. Chem. **9**, 308 (1974).
10. И. А. Зализняк, В. И. Марченко, С. В. Петров и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 172 (1988).
11. I. A. Zaliznyak, Sol. St. Comm. **84**, 573 (1992).
12. N. Achiwa, J. Phys. Soc. of Jap. **27**, 561 (1969).
13. M. Poirier, A. Caille, and M. L. Plumer, Phys. Rev. B **41**, 4869 (1990).
14. Y. Trudeau, M. L. Plumer, and M. Poirier, Phys. Rev. B **52**, 378 (1995).
15. *Magnetism*, Vol. III, ed. by G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York (1963).
16. L. N. Bulaevskii, Solid State Physics, **11**, 1132 (1969).
17. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).