

## Новый сценарий разрушения спин-пайерлсовского состояния у $\text{CuGeO}_3 : \text{Fe}$ – образование квантовой критической точки

С. В. Демишев<sup>1)</sup>, Р. В. Бунтинг, Л. И. Леонюк, Е. Д. Образцова, А. А. Пронин,  
Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин, С. В. Терехов

Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 октября 2000 г.

После переработки 28 ноября 2000 г.

Экспериментально обнаружено, что введение 1% Fe в матрицу  $\text{CuGeO}_3$  приводит к сильному упорядочению магнитной подсистемы и появлению низкотемпературной асимптотики магнитной восприимчивости вида  $\chi \sim 1/T^\alpha$ , где  $\alpha \approx 0.36$ , наблюдающейся в широком температурном интервале  $1.7 \leq T \leq 30$  К. Предложена модель, связывающая указанную аномалию с подавлением спин-пайерлсовского состояния в результате образования квантовой критической точки.

PACS: 75.30.-v, 75.40.-s, 75.50.Lk

1. Хорошо известно, что легирование  $\text{CuGeO}_3$  приводит к подавлению спин-пайерлсовского перехода. Многочисленные работы, посвященные влиянию таких примесей как Zn, Si, Ni, Co, Mg, Mn, показали, что с ростом концентрации примеси  $x$  происходит уменьшение температуры перехода  $T_{sp}$  и для  $x > x_c$  наблюдается сосуществование димеризации и антиферромагнетизма при  $T < T_N$  (см. [1–4], а также ссылки, цитированные в этих работах).

Например, в спектрах резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения для  $T < T_N$  наблюдаются моды антиферромагнитного резонанса, сосуществующие с электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) на примесях и (или) дефектах кристаллической структуры  $\text{CuGeO}_3$ . С теоретической точки зрения этот эффект объясняется тем, что примесь или дефект в димеризованной матрице оказываются окруженными “облаком” антиферромагнитно коррелированных спинов, а перекрытие таких “облаков” приводит к образованию дальнего магнитного порядка [5, 6].

Дальнейшее увеличение концентрации примеси приводит к полному подавлению спин-пайерлсовского перехода и, в результате, сохраняется только переход в антиферромагнитное состояние. Зависимость  $T_N(x)$  носит немонотонный характер: температура Нееля вначале возрастает с концентрацией, проходит через максимум и для высоких уровней легирования начинает уменьшаться. Ин-

тересно, что масштабным преобразованием оси  $x$  концентрационные фазовые диаграммы могут быть приведены к универсальному виду [2], что рассматривается как подтверждение единого механизма [5, 6], приводящего к распаду спин-пайерлсовского состояния независимо от химической природы примеси. По нашему мнению, такой универсальный сценарий влияния легирования на спин-пайерлсовское состояние у  $\text{CuGeO}_3$  не является единственно возможным. В качестве альтернативы рассмотрим результаты теоретических работ [7–11], в которых исследовалось влияние беспорядка на различные низкоразмерные спиновые системы, включающие одномерные цепочки с антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействиями, двумерное изинговское стекло, трехмерные тяжелофермионные системы с антиферромагнитными корреляциями, а также димеризованные  $S = 1/2$  цепочки. Анализ, выполненный в [7–11], показал, что вне зависимости от типа взаимодействия и размерности такие спиновые системы демонстрируют сходное поведение: беспорядок размывает фазовый переход таким образом, что точка  $T = 0$  оказывается критической (так называемая квантовая критическая точка, ККТ). При этом в термодинамических свойствах при  $T \rightarrow 0$  доминируют редкие сильно коррелированные (по сравнению со средними значениями) области, определяющие сингулярности Гриффитса [12]. Вследствие этого возникает низкотемпературная расходимость магнитной восприимчивости вида

$$\chi \propto 1/T^\alpha, \quad (1)$$

<sup>1)</sup>e-mail: demis@lt.gpi.ru

где  $\alpha < 1$ . Аналогичный результат получен и для одномерной  $S = 1/2$  цепочки с антиферромагнитным взаимодействием [7, 10], для которой антиферромагнитный переход при низкой температуре отсутствует. Отметим, что возможность образования ККТ следует и из стандартного сценария разрушения спин-пайерлсовского состояния, поскольку  $T_N(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$ . Однако возможные отклонения от закона Кюри  $\chi \sim 1/T$  при  $T \rightarrow 0$  у  $\text{CuGeO}_3$  или не наблюдались, или интерпретировались в рамках модели антиферромагнитного упорядочения [3].

В настоящей работе мы представим экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что разрушение спин-пайерлсовского состояния в  $\text{CuGeO}_3$  может происходить путем образования квантовой критической точки и, в общем случае, не связано с образованием дальнедействующего антиферромагнитного порядка.

**2.** Для исследования были выбраны образцы  $\text{CuGeO}_3$ , легированные железом. Методика синтеза образцов описана в [13, 14] и идентична использованной в работе [2]. По данным химического анализа, образцы  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  содержали 1% железа. Структура образцов контролировалась рентгенографически и по спектрам комбинационного рассеяния света. Для выявления эффектов беспорядка в качестве реперных использовались образцы чистого  $\text{CuGeO}_3$ , синтезированные по той же технологии (физические свойства таких образцов исследовались ранее в [13, 14]).

Магнитные свойства образцов исследовались методом ЭПР. В экспериментах регистрировалось пропускание как функция магнитного поля  $H$  для цилиндрического резонатора с образцом (мода  $TE_{011}$ , добротность  $Q = 10^4$ , резонансная частота  $f \sim 60$  ГГц); в качестве источников излучения применялись ЛОВ-генераторы. Внешнее магнитное поле было параллельно кристаллографической оси  $a$ . Для точного определения  $g$ -фактора в резонатор помещался кристалл дифенилпикрилгидразина (DPPH).

**3.** Данные рентгеноструктурного анализа показали, что примесь железа не приводит к заметному изменению параметров решетки  $\text{CuGeO}_3$ . В то же время спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют сильный эффект разупорядочения. Из рис.1 хорошо видно, что введение Fe в матрицу  $\text{CuGeO}_3$  индуцирует сильное уширение и уменьшение амплитуды основных  $A_g$ -мод [15]:  $187\text{ см}^{-1}$ ,  $332\text{ см}^{-1}$ ,  $594\text{ см}^{-1}$  и  $859\text{ см}^{-1}$ . Ярко выражено подавление амплитуды мод  $594\text{ см}^{-1}$  и  $859\text{ см}^{-1}$ , соответствующих различным колебаниям атомов кислорода [15], по отношению к моде  $187\text{ см}^{-1}$  (синфазные

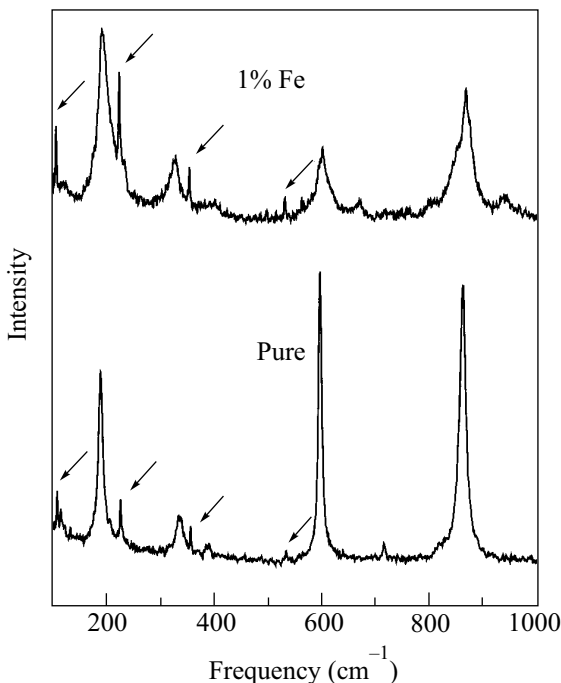


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния света для чистого и легированного железом  $\text{CuGeO}_3$  при  $T = 300$  К. Стрелками обозначены разрядные линии

колебания атомов Ge и O).

Поскольку легирование не приводит к сдвигу основных частот, обусловленных согласно [15] колебаниями комплексов  $\text{GeO}_3^{2-}$ , то возможность замещения примесными атомами железа атомов германия представляется нам маловероятной и можно предположить, что в  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  атомы железа встраиваются в медные цепочки.

Спектр резонансного магнитопоглощения у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  во всем исследованном диапазоне температур 1.7–300 К образован единственной модой ЭПР (рис.2). Подчеркнем, что при низких температурах для легированного образца в спектрах не наблюдалось возникновения сателлитов [13] или нескольких линий поглощения сравнимой амплитуды [16], а также мод антиферромагнитного резонанса (последнее обстоятельство проверялось нами дополнительно для частотного диапазона 20–120 ГГц с использованием нерезонаторной методики, описанной в [13]).

Анализ формы линии поглощения показал, что для всех исследованных температур она может быть хорошо описана лоренцианом (рис.2). Из условия наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров лоренцевской кривой были рассчитаны температурные зависимости  $g$ -фактора, времени релаксации  $\tau_{\text{rel}}$  и интегральной интенсивности  $\chi$ . Последний па-

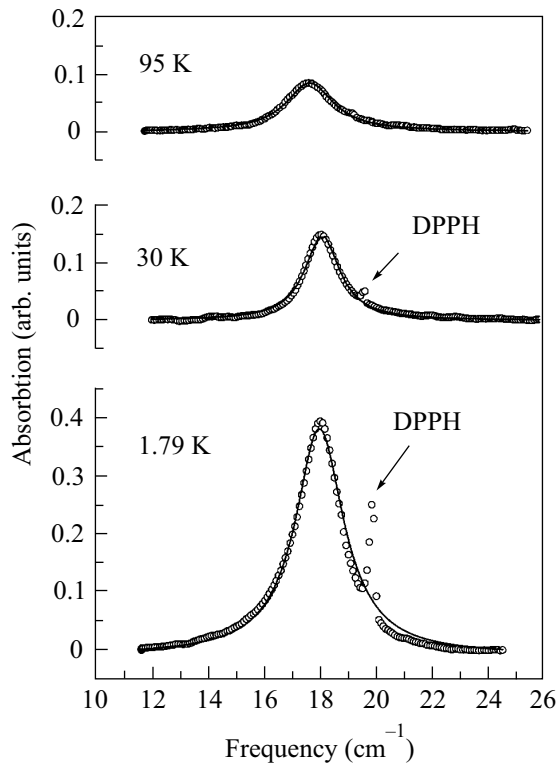


Рис.2. ЭПР-спектры у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  при различных температурах

раметр пропорционален магнитной восприимчивости свободных спинов [17]. Полученные данные показаны на рис.3, 4. Для  $T > 20\text{ K}$  у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  величина  $g$ -фактора составляет 2.15 и не зависит от температуры (рис.3а). Отметим, что такое значение характерно для геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  в чистом  $\text{CuGeO}_3$ . Однако в отличие от чистого  $\text{CuGeO}_3$ , в котором  $g$ -фактор остается постоянным вплоть до  $T \sim 0.5\text{ K}$  [13], у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  данный параметр увеличивается приблизительно на 2% при изменении температуры от 20 K до 1.7 K (рис.3а). По-видимому, температурную перенормировку  $g$ -фактора у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  следует связать со взаимодействием между магнитными моментами атомов меди и железа, которое оказывается существенным для  $T \leq 20\text{ K}$ . Интересно, что время релаксации проходит через максимум (рис.3б), причем в диапазоне  $T \leq 20\text{ K}$  параметр  $\tau_{\text{rel}}$  убывает и, соответственно, обратно пропорциональная  $\tau_{\text{rel}}$  ширина резонанса увеличивается (рис.2, 3б). Такое поведение также можно объяснить тем, что у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  при  $T \leq 20\text{ K}$  доминируют эффекты разупорядочения (в отсутствие которых время релаксации должно увеличиваться при понижении температуры [17]).

Наиболее существенное отличие между легированным и чистым образцами  $\text{CuGeO}_3$  проявляется

в температурной зависимости интегральной интенсивности (рис.4). Для чистого образца при  $T > T_{sp}$  кривая  $\chi(T)$  имеет широкий максимум в окрестности  $T \sim 80\text{ K}$ , сменяющийся при  $T < T_{sp}$  экспоненциальным уменьшением интегральной интенсивности, обусловленным открытием щели в спектре магнитных возбуждений. В то же время, для  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  характерен принципиально иной тип зависимости  $\chi(T)$ : вначале в интервале 70–180 K интегральная интенсивность возрастает при понижении температуры, следуя закону Кюри  $\chi(T) \sim 1/T$  (рис.4, кривая 1), затем в диапазоне 30–70 K температурная зависимость насыщается и  $\chi(T) \approx \text{const}$ . Дальнейшее уменьшение температуры в области  $1.7 \leq T \leq 30\text{ K}$  индуцирует новый участок роста  $\chi(T)$ , который описывается формулой (1) с показателем степени  $\alpha \approx 0.36$  (рис.4, кривая 2, и вставка на рис.4). Данные рис.4 позволяют заключить, что спин-пайерлсовское состояние полностью подавляется введением 1% Fe в матрицу  $\text{CuGeO}_3$ . С этим выводом коррелирует отсутствие вплоть до 50 Tл низкотемпературного магнитного перехода<sup>2)</sup>, который для чистого  $\text{CuGeO}_3$  наблюдается в поле  $\sim 13\text{ Tл}$  и является характерной чертой спин-пайерлсовского состояния [14].

4. Таким образом, мы показали, что легирование железом и связанное с этим разупорядочение спин-пайерлсовских цепочек меди приводит как к подавлению спин-пайерлсовского перехода, так и к появлению низкотемпературной асимптотики вида  $\chi(T) \sim 1/T^\alpha$ , существенно отличающейся от стандартного закона Кюри.

Обращает на себя внимание, что аномальная температурная зависимость  $\chi(T)$  наблюдается в широком интервале  $1.7 \leq T \leq 30\text{ K}$ , в котором температура изменяется более чем в 17 раз (рис.4). Интересно, что вплоть до самой низкой температуры, достижимой в наших экспериментах, какие-либо отклонения от зависимости (1) не наблюдались. Так как антиферромагнитный резонанс при этом не наблюдается, то такое поведение возникает в отсутствие дальнедействующего антиферромагнитного порядка, который, согласно стандартному сценарию, должен возникать при легировании  $\text{CuGeO}_3$  атомами примеси [5, 6]. Поэтому, на наш взгляд, наиболее логичной интерпретацией необычной низкотемпературной асимптотики  $\chi(T) \sim 1/T^{0.36}$  у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$  является образование квантовой критической точки.

С такой интерпретацией полностью согласуются предсказания работы [10] для одномерной,  $S = 1/2$ , цепочки с антиферромагнитным взаимодействием,

<sup>2)</sup>L.Weckhuysen, Private communication.

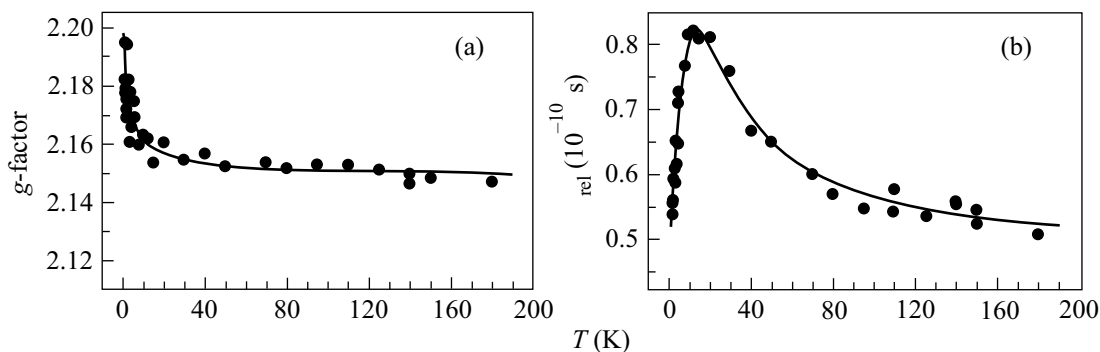


Рис.3. Температурная зависимость  $g$ -фактора (а) и времени релаксации (b)

находящейся в случайно димеризованной (random dimer, RD) фазе. При слабой димеризации спектр RD фазы является бесщелевым и вместо падения восприимчивости будет происходить ее рост по закону (1) с индексом  $\alpha < 1$ , характерным для фазы Гриффитса в окрестности ККТ [10].

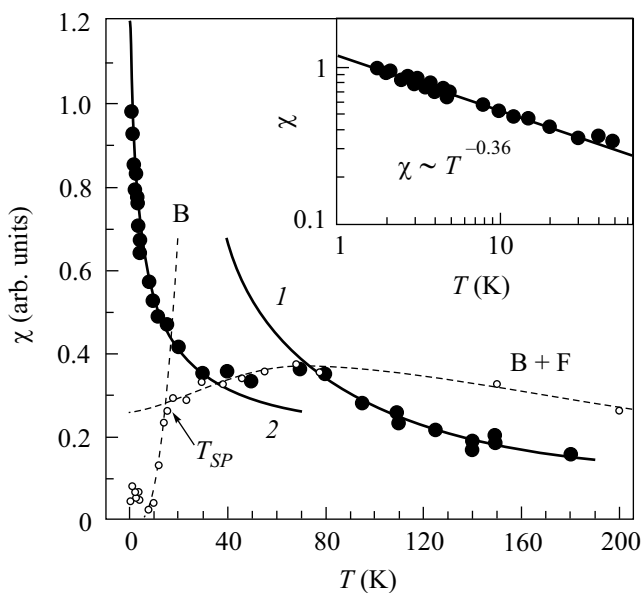


Рис.4. Температурная зависимость интегральной интенсивности  $\chi(T)$  для чистого образца  $\text{CuGeO}_3$  (светлые точки) и образца, легированного железом (черные точки): 1 – закон Кюри  $\chi(T) \sim 1/T$ ; 2 – асимптотика  $\chi \sim 1/T^\alpha$  с  $\alpha = 0.36$ . На вставке низкотемпературная степенная асимптотика  $\chi(T)$  показана в двойном логарифмическом масштабе. Экспериментальные данные для чистого образца взяты из работы [13], штриховыми линиями обозначены расчетные зависимости для  $\chi(T)$ : закон Бонера – Фишера (B+F) и закон Булаевского (B) (по работе [13])

Согласно [10], показатель степени  $\alpha$  не является универсальным и зависит от функции распределения связей. Тем не менее, как теоретические расчеты [8], так и экспериментальные результаты [18] дают для ККТ величины индексов  $\alpha \sim 0.3 - 0.33$ , близкие к полученному в настоящей работе значению  $\alpha \approx 0.36$ . Это обстоятельство также может служить дополнительным аргументом в пользу предложенного объяснения.

Проведенный выше анализ позволяет заключить, что у  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ , по-видимому, реализуется новый сценарий подавления спин-пайерлсовского состояния, связанный с образованием квантовой критической точки. В этой связи представляется весьма перспективным проведение исследований магнитных свойств легированных спин-пайерлсовских соединений и, в частности,  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ , при сверхнизких температурах.

Авторы признательны С.В.Поповой за помощь в проведении химического анализа образцов  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ . Работа выполнена при финансовой поддержке программы Министерства промышленности, науки и технологий “Физика микроволн” и “Фундаментальная спектроскопия”.

1. M. Hase, *J. Magn. and Magn. Materials* **177-181**, 611 (1998).
2. B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet et al., *Phys. Rev.* **B57**, 3444 (1998).
3. P. E. Anderson, J. Z. Liu, and R. N. Shelton, *Phys. Rev.* **B56**, 11014 (1997).
4. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, O. A. Petrenko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7879 (1998).
5. H. Fukuyama, T. Tanimoto, and M. Saito, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 1182 (1996).
6. M. Mostovoy, D. Khomskii, and J. Knoester, *Cond-mat/9712098* (1997).

7. D. S. Fisher, Phys. Rev. Lett. **69**, 534 (1992); Phys. Rev. **B50**, 3799 (1994); Phys. Rev. **B51**, 6411 (1995).
8. H. Reiger and A. P. Young, Cond-mat/9512162 (1995).
9. M. Fabrizio and R. Melin, Phys. Rev. Lett. **78**, 3382 (1997).
10. R. A. Nyman, K. Yang, R. N. Bhutt, and S. M. Girvin, Phys. Rev. Lett. **76**, 839 (1996).
11. A. Rosch, Abstracts of LT22, Helsinki, Finland, 1999, p.389.
12. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
13. С. В. Демишев, А. В. Семенов, Н. Е. Случанко и др., ЖЭТФ **112**, 1727 (1997).
14. S. V. Demishev, L. Weckhuysen, J. Vanacken et al., Phys. Rev. **B58**, 6321 (1998).
15. Z. V. Popović, S. D. Dević, V. N. Popov et al., Phys. Rev. Lett. **B52**, 4185 (1995).
16. А. И. Смирнов, В. Н. Глушков, А. Н. Васильев и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 277 (1996).
17. С. А. Альшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, М: Физматгиз, 1961.
18. B. Andraka and A. M. Tsvelik, Phys. Rev. Lett. **67**, 2886 (1991).