

# Магнитные свойства наностержней

## $CuGeO_3$ .

Гильманов М.И.<sup>1,2</sup>, Семено А.В.<sup>1</sup>, Самарин А.Н.<sup>1</sup>, Григорьева А.В.<sup>3</sup>,  
Гудилин Е.А.<sup>3</sup>, Барулин А.В.<sup>3</sup>, Демишиев С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Общей Физики РАН им. А.М. Прохорова

<sup>2</sup> Московский Физико Технический Институт

<sup>3</sup> Московский Государственный Университет

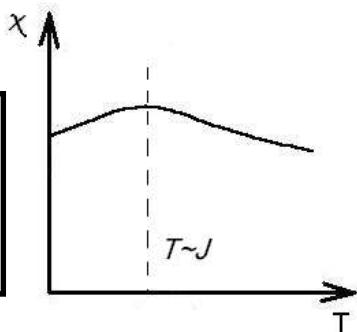
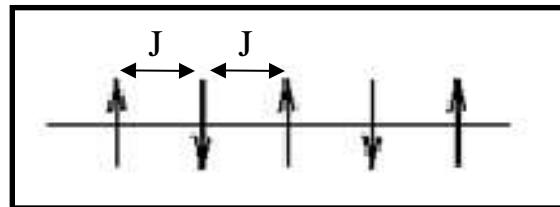


## План доклада:

1. Одномерные магнетики
2. Спин-пайерлсовское соединение  $\text{CuGeO}_3$  и влияние примесей на его основное состояние
3. Наностержни  $\text{CuGeO}_3$  и их свойства
4. Экспериментальные данные
  - а) Серия образцов по времени роста
  - б) Наностержни легированные Ni: 2, 10, 20%
  - в) Наностержни легированные Fe: 1%
5. Заключение

# Одномерный магнетизм

Одномерная AFM цепочка



Гейзенберговская цепочка спинов не упорядочивается при любых J

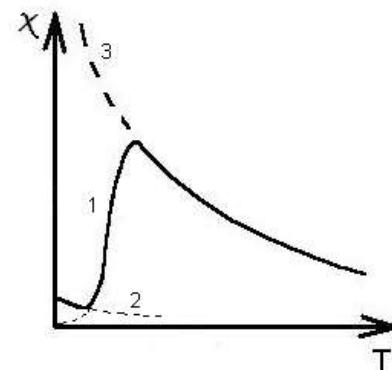
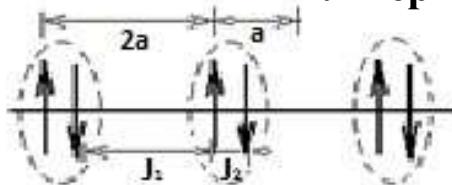
$$\hat{H} = J \sum_i S_i S_{i+1}$$

Взаимодействие с фононами



Спиновый эффект Пайерлса

Альтернирование цепочек

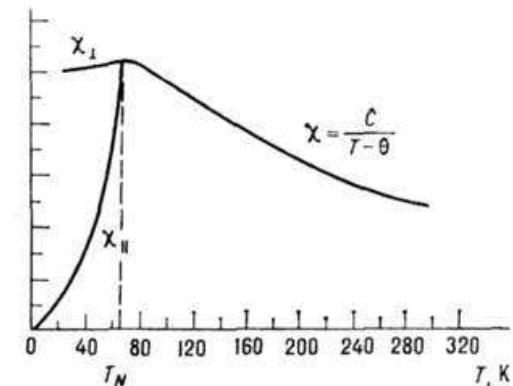


Димеризация цепочек и изотропное падение восприимчивости при спин-пайерлсовском переходе

Взаимодействие между цепочками или плоскостями

$$J_a > J_b > J_c$$

Объемный антиферромагнетизм

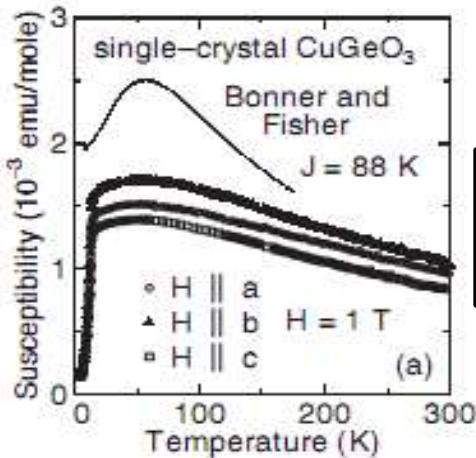


Характерное поведение магнитной восприимчивости при АФМ переходе



# Спин-Пайерлсовское соединение $\text{CuGeO}_3$

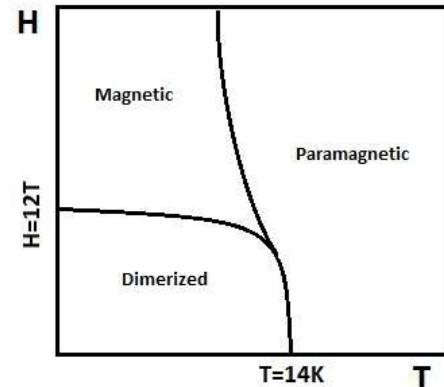
## $\text{CuGeO}_3$ – квазиодномерная система



Восприимчивость  
кристаллического  
купрата германия

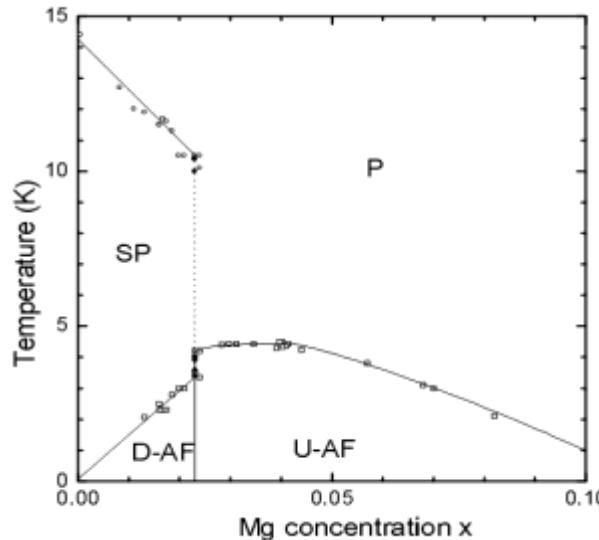
$T_{sp} = 14 \text{ K}$   
 $J_c = 120 \text{ K}$   
 $J_b = 0.11 J_c$   
 $J_a = 0.01 J_c$

Н-Т фазовая  
диаграмма  
купрата  
германия

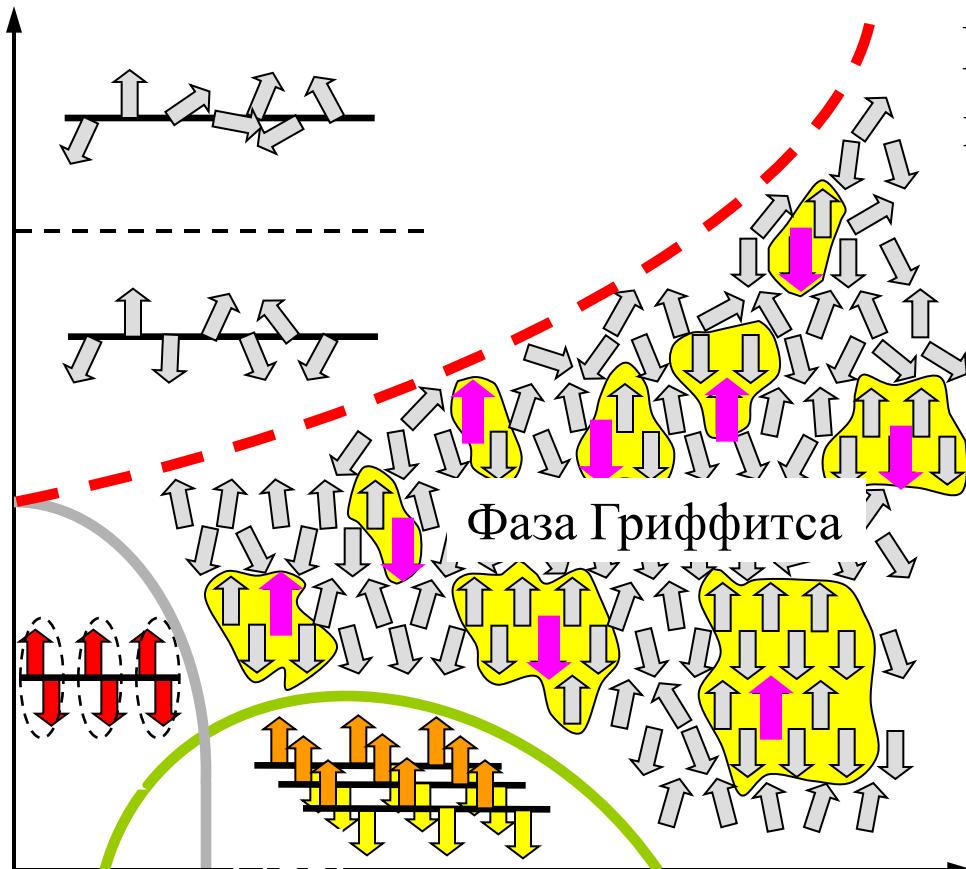


## Легирование купрата германия

Zn: M. Hase et. Al.(1993)  
Al, Si: M. Motokawa et. Al. (1997)  
Ni: T. Masuda et. Al. (1998)  
Mg: T. Masuda et. Al. (1998)



Характерная фазовая  
диаграмма влияния  
примесей на СП  
переход.  
Уменьшение  $T_{sp}$  и  
появление АФМ  
фазы при  
уменьшении  
концентрации

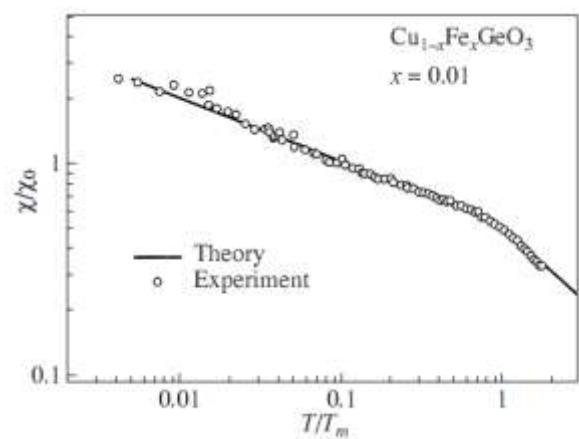


Квантовое критическое поведение

$$\chi(T) \sim \frac{1}{T^\alpha}$$

$$C_m(T) \sim T^{1-\alpha}$$

$$\alpha < 1$$



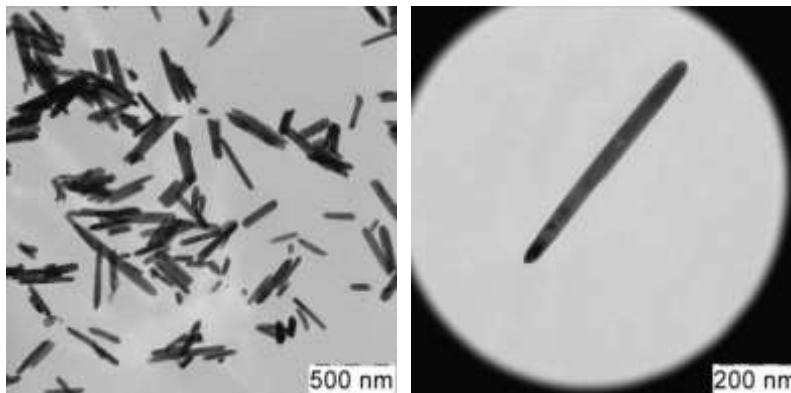
Fe: S.V. Demishev et. Al. (2003)  
Co: S.V. Demishev et. Al. (2004)

# Образцы наностержней $\text{CuGeO}_3$

## Макрокристалл



## Нанокристаллы



$L_{\parallel} \sim 220 \text{ nm}$   
 $L_{\perp} \sim 30 \text{ nm}$   
 $N_{\parallel} \sim 750$   
 $N_{\perp} \sim 50$

первый синтез

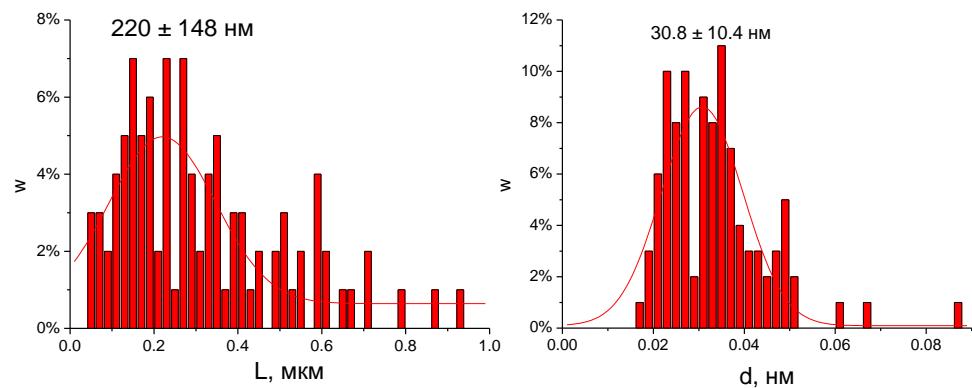
L.Z. Pei et.al. Materials Chemistry and Physics, 130, 1,104 (2011)

Наши образцы:

разное время роста – 24, 96ч.

Легированные Ni – 2,4,10,20%

Легированные Fe – 1%

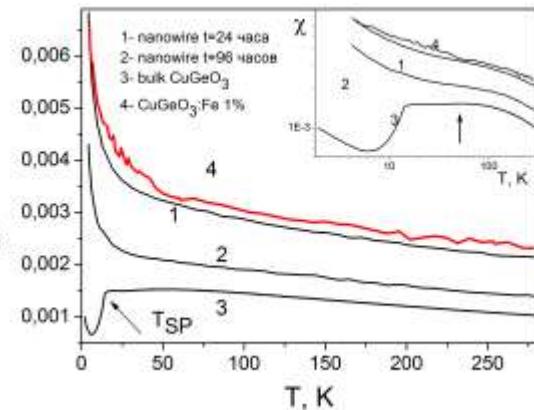


Распределение образцов по продольным и поперечным размерам

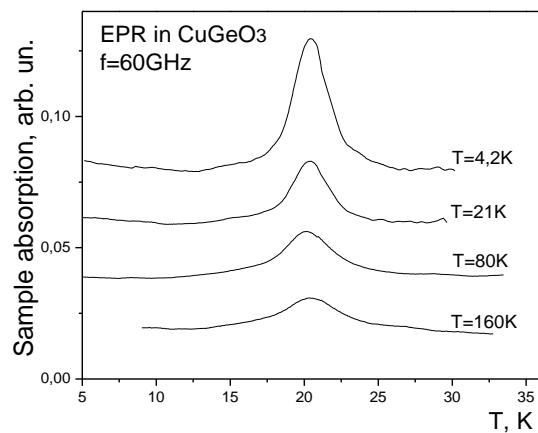
СЭМ, ПЭМ, дифракция рентгеновских лучей, КР, РФА



# ЭСР и магнитная восприимчивость наностержней CuGeO<sub>3</sub>

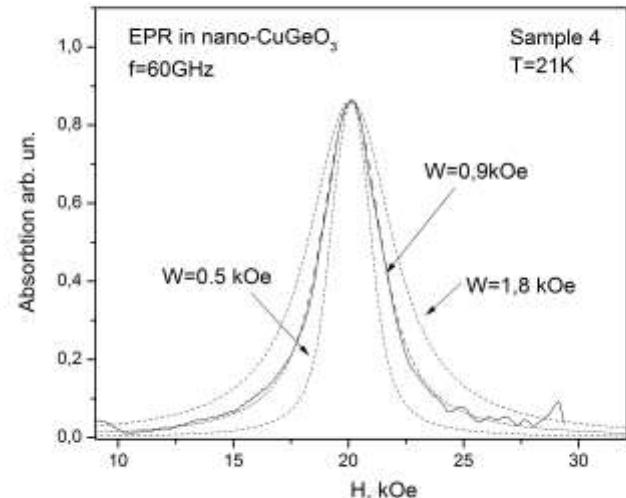


Нет особенностей



В макроскопическом CuGeO<sub>3</sub> g-фактор анизотропен

$$g_a = 2.15, g_b = 2.27, g_c = 2.06$$



Интегральная аппроксимация линии ЭСР по формулам:

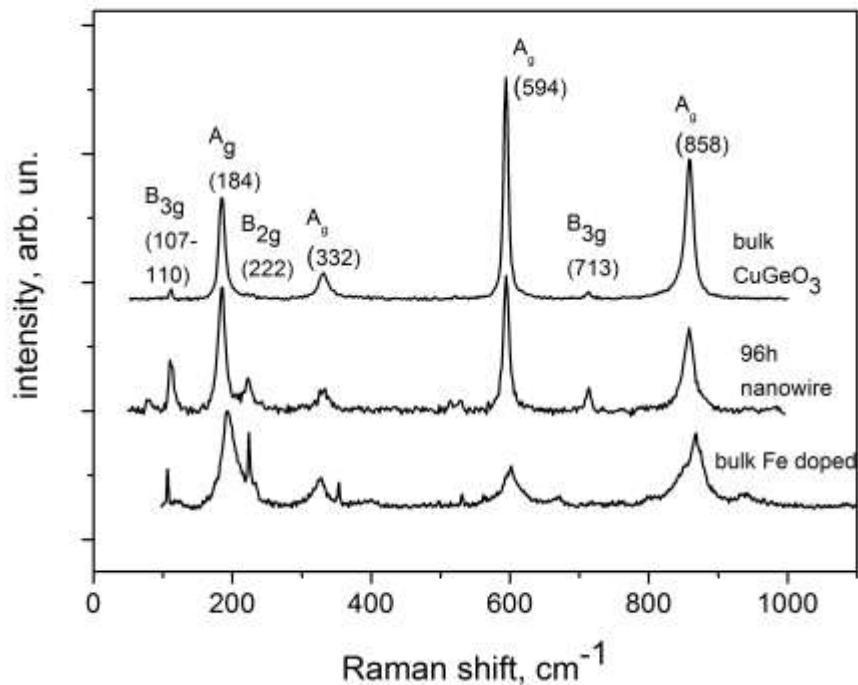
$$g_{cp} = \sqrt{((a \sin(\varphi) \sin(\theta))^2 + (b \cos(\varphi) * \sin(\theta))^2 + (c \cos(\theta))^2)}$$
$$Q(H, w) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \frac{A w g_a g_b g_c \sin(\theta) d\varphi d\theta}{4\pi((H - g_0 H_{g_0}/g_{cp})^2 + w^2)}$$

Ширина линии ЭСР  $w = 3.1$  кЭ

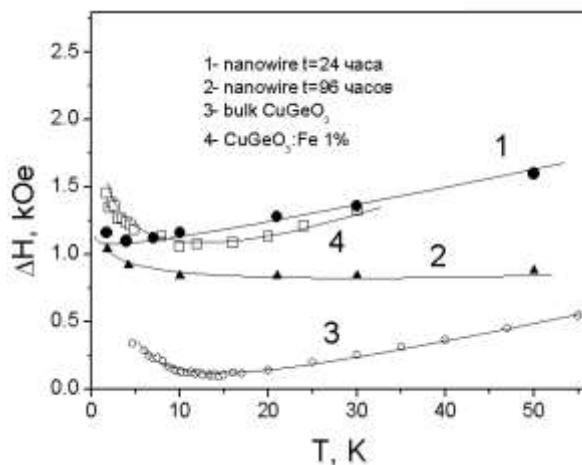
Результат моделирования  $w = 0.9$  кЭ

Ширина линии макроскопического CuGeO<sub>3</sub>  $w = 0.2$  кЭ

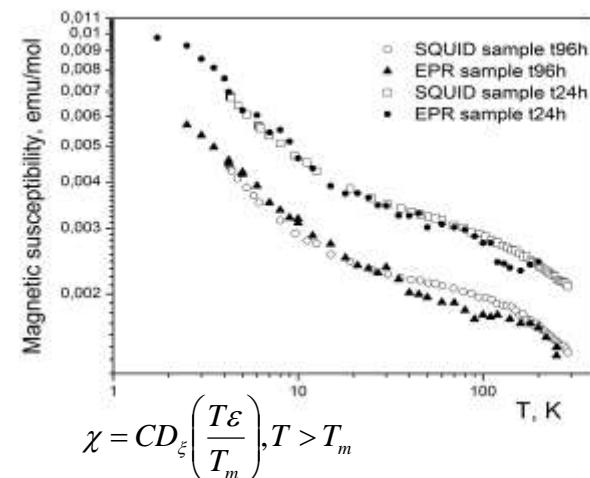
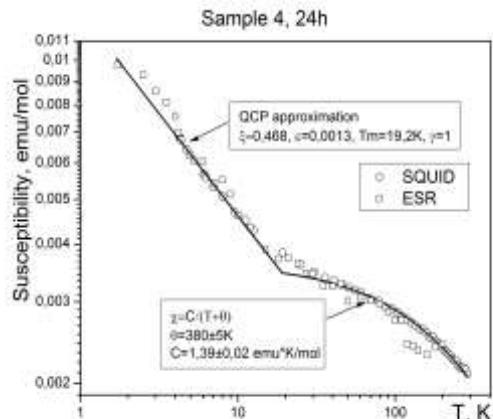
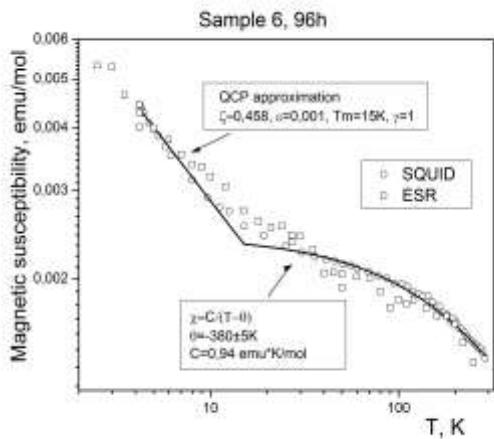
# Спектроскопия комбинационного рассеяния



	Ag (594 cm⁻¹)	Ag (859 cm⁻¹)
Bulk CuGeO <sub>3</sub>	8.1 cm⁻¹	14 cm⁻¹
Bulk CuGeO <sub>3</sub> :Fe (2%)	23 cm⁻¹	31 cm⁻¹
24h CuGeO <sub>3</sub> nanowire	15 cm⁻¹	21 cm⁻¹
96h CuGeO <sub>3</sub> nanowire	9.7 cm⁻¹	17 cm⁻¹



# ЭСР и магнитная восприимчивость наностержней $\text{CuGeO}_3$



$$\chi = CD_\xi \left( \frac{T\epsilon}{T_m} \right), T > T_m$$

$$\chi = \frac{C}{T_m} D_\xi \left( \epsilon \right) \left( \frac{T_m}{T} \right)^\xi F_\xi(\epsilon, \gamma, T/T_m), T < T_m$$

$$D_\xi(y) = 1 - (1 - \xi) \int_0^1 \frac{t^{1-\xi}}{t + y}$$

$$F_\xi(\epsilon, \gamma, y) = 1 + \frac{1 - \xi}{(1 + 1/\epsilon) D_\xi(\epsilon)(y + \xi)} (1 - y^{\xi + \gamma})$$

## Модель квантового критического поведения

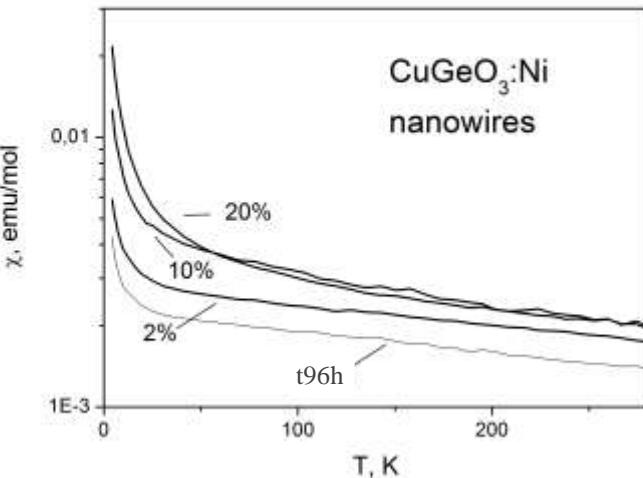
S.V. Demishev, Physics of the Solid State, Vol. 51, No. 3, pp. 547–551, (2009)

$$\chi_{ESR} \sim \frac{1}{T^\xi}$$

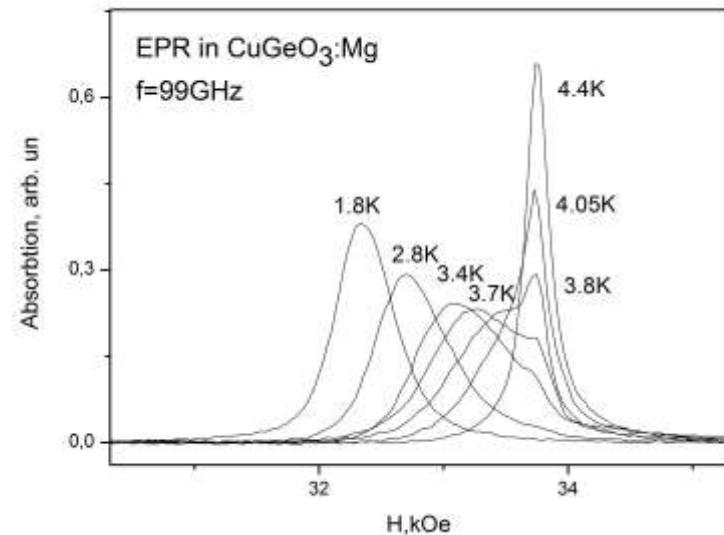
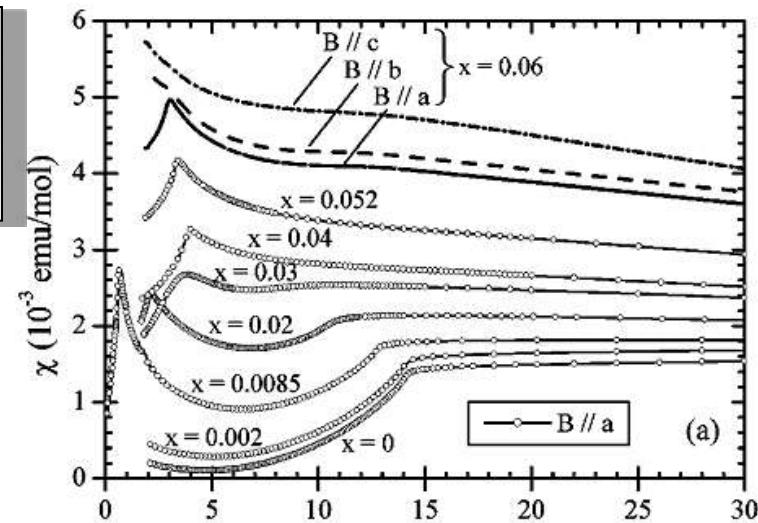
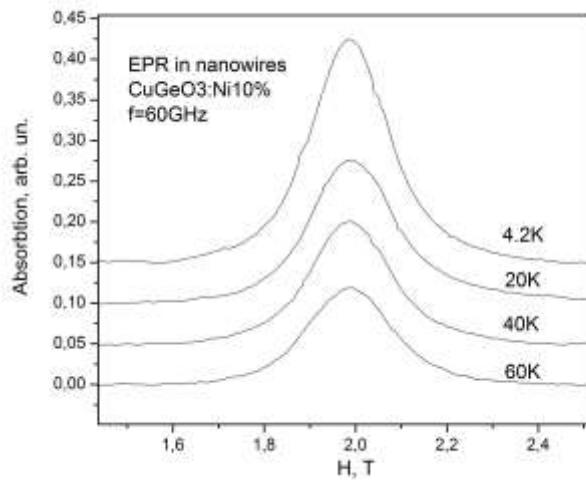


Параметры модели ККП:  
 $t=24\text{ч. } \xi=0.46, T_m=15\text{K}$   
 $t=96\text{ч. } \xi=0.47, T_m=19\text{K}$   
 Макро  $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$   
 $\xi=0.3, T_m=120\text{K}$

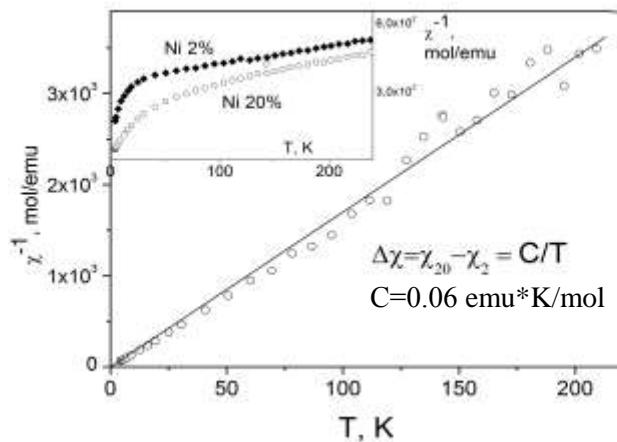
# Наностержни $\text{CuGeO}_3$ легированные никелем



Для макроскопических кристаллов легированных Ni:  
 $X_C \sim 5\%$ ,  $T_N \sim 5\text{K}$



# Наностержни CuGeO<sub>3</sub> легированные никелем

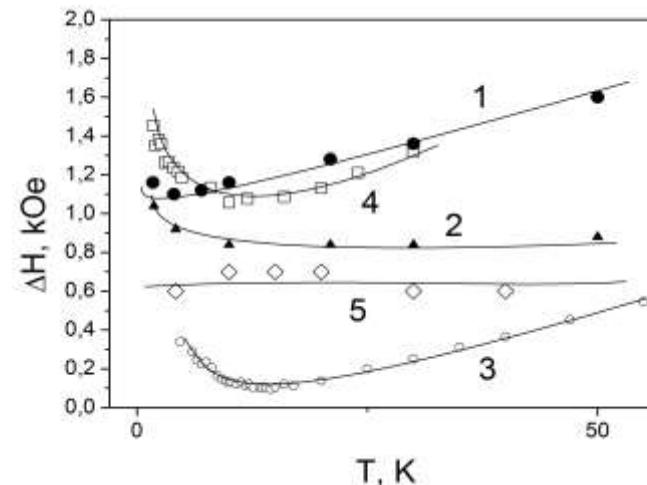


$$\Delta\chi = \frac{\mu_b^2 \mu_{eff}^2 N_A x}{3k_b T} \quad \mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2 x}}$$

$$C \approx 0.06 \text{ emu*K/mol}$$

При  $\Delta\chi \approx 18\%$

$$\mu_{eff} \approx 1.6 \mu_B$$



1 – CuGeO<sub>3</sub> t=24ч

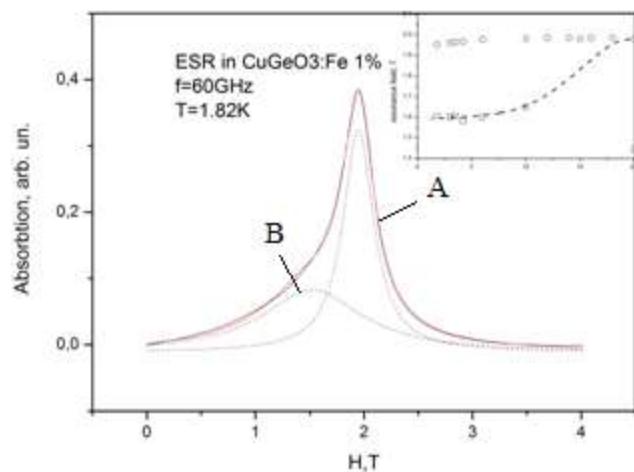
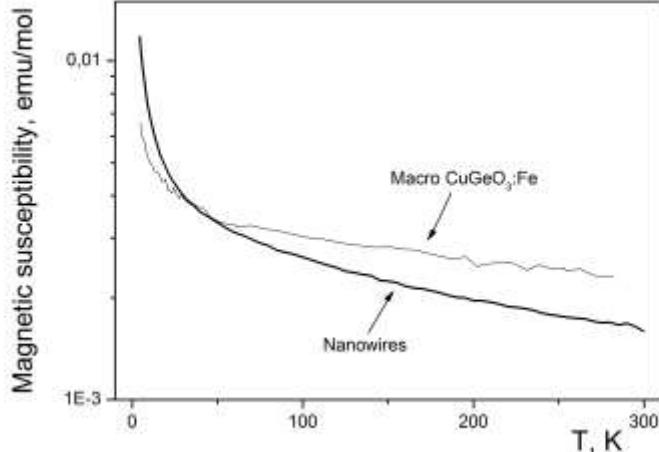
2 – CuGeO<sub>3</sub> t=96ч

3 – макрокристалл CuGeO<sub>3</sub>

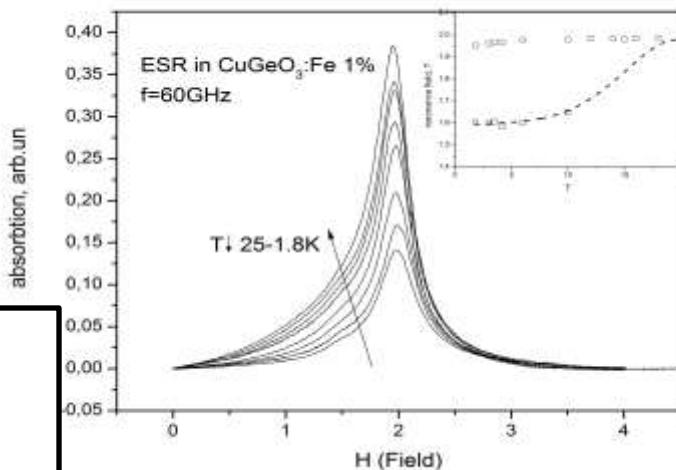
5 – наностержни

CuGeO<sub>3</sub>:Ni10%

# Наностержни $\text{CuGeO}_3$ легированные железом

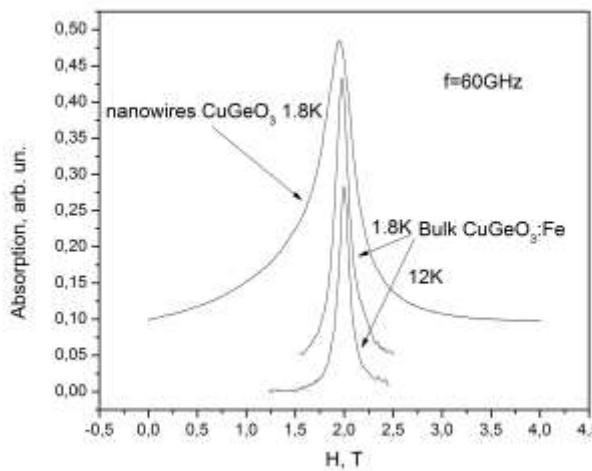


Эволюция линии ЭСР наностержней легированных Fe качественно отличается от предыдущих случаев – появляется дополнительная низкополевая линия (B). При этом магнитная восприимчивость не имеет особенностей



$T < 10 \text{ K}$   
2-ая низкополевая линия

# Наностержни CuGeO<sub>3</sub> легированные железом

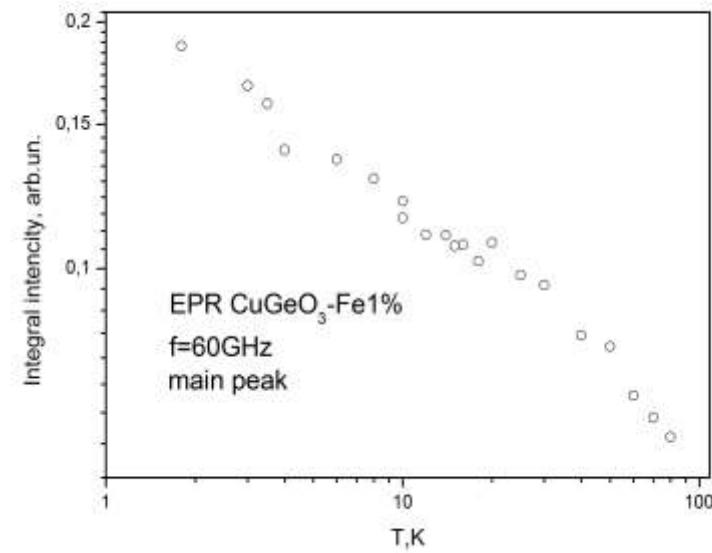
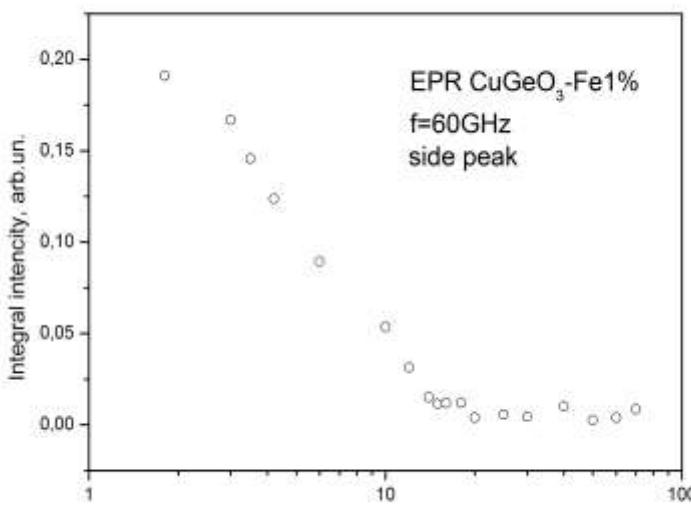


Смещение линии в макрокристалле, легированном Fe, описывалось в рамках модели Ошикавы-Аффлека, однако этот эффект слишком мал для объяснения появления линии В. Таким образом возникновение линии В может быть связано с образованием АФМ областей в наностержнях.

ККП CuGeO<sub>3</sub>:Fe

$$\frac{w_{sf}}{\Delta g_{sf}} = 1.99 \frac{k_B T}{\mu_B}$$

M.Oshikawa, I.Affleck (1999)



## Заключение

- 1) Обнаружено, что уменьшение размеров кристаллов одномерного магнетика  $\text{CuGeO}_3$  до нанометровых значений (средний характерный размер вдоль цепочек  $\sim 220\text{нм}$  и поперек цепочек  $\sim 30\text{нм}$ ) приводит к полному подавлению спин-пайерлсовского перехода, наблюдавшегося в макрокристалле  $\text{CuGeO}_3$  при  $T=14\text{K}$ . Анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости, а также интегральной интенсивности линий ЭСР показал, что они хорошо описываются в рамках модели квантового критического поведения, обусловленного магнитным беспорядком типа фазы Гриффитса, и имеют вид  $T \sim 1/\chi^{\xi}$ . Получены параметры  $\xi$  и  $T_m$ , для образцов, синтезированных в различных условиях: время роста  $t=24\text{ч}$ .  $\xi_{24}=0.46$ ,  $T_{m24}=15\text{K}$  и  $t=96\text{ч}$ .  $\xi_{96}=0.47$ ,  $T_{m96}=19\text{K}$
- 2) Обнаружено, что легирование нанокристаллического  $\text{CuGeO}_3$  качественно отличается от случая макроскопической системы. Так при легировании никелем, в нано-системе не возникает антиферромагнитного упорядочения, которое наблюдается в кристаллах  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  при  $x>0.02$ . Показано, что ионы примеси в этом случае дают независимый парамагнитный вклад  $\chi \sim 1/T$  в магнитную восприимчивость. Проведена оценка эффективного магнитного момента для образца, легированного 18% никеля, из которой получено значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}=1.6 \mu_B$
- 3) Анализ формы и параметров линии ЭСР в нано-системе  $\text{CuGeO}_3$ , легированной железом (1%) показал, что при температурах  $T<10\text{K}$  появляется дополнительная низкополевая резонансная мода. Такая особенность ЭСР спектров, характерная для систем с антиферромагнитным (АФМ) упорядочением, указывает на формирование АФМ областей в исследуемой системе и резко контрастирует со свойствами макрокристалла  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$  с квантовым критическим поведением.

