

Магнитные свойства наностержней CuGeO_3 .

Гильманов М.И.^{1,2}, Семенов А.В.¹, Самарин А.Н.¹, Григорьева А.В.³,
Гудилин Е.А.³, Барулин А.В.³, Демишев С.В.¹

¹ Институт Общей Физики РАН им. А.М. Прохорова

² Московский Физико Технический Институт

³ Московский Государственный Университет

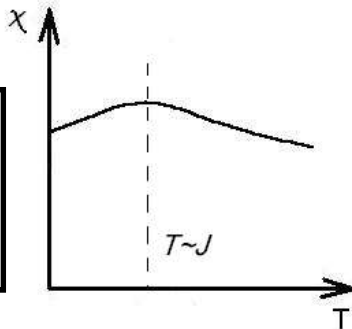
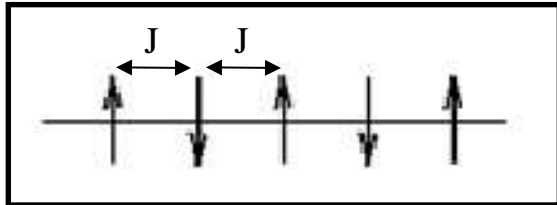


План доклада:

1. Одномерные магнетики
2. Спин-пайерлсовское соединение CuGeO_3 и влияние примесей на его основное состояние
3. Наностержни 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

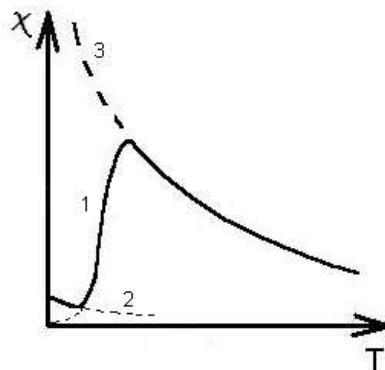
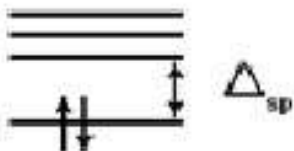
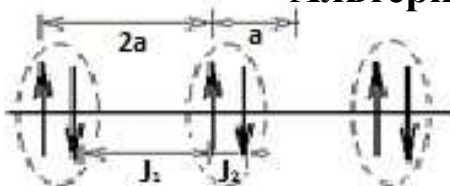
$$\hat{H} = J \sum_i S_i S_{i+1}$$

Взаимодействие с фононами



Спиновый эффект Пайерлса

Альтернирование цепочек

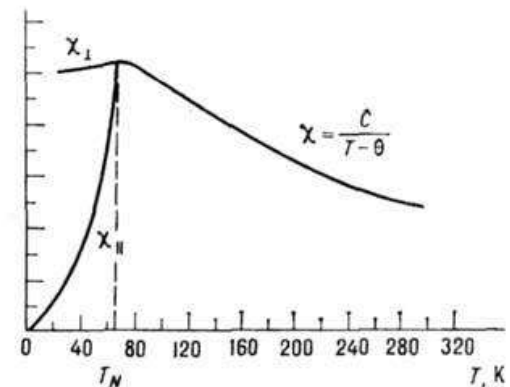


Димеризация цепочек и изотропное падение восприимчивости при спин-пайерлсовском переходе

Взаимодействие между цепочками или плоскостями

$$J_a > J_b > J_c$$

Объемный антиферромагнетизм

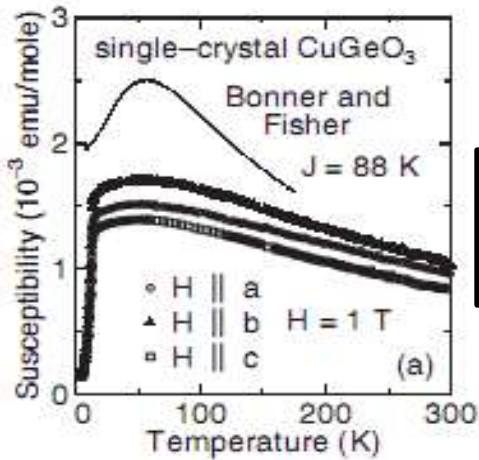


Характерное поведение магнитной восприимчивости при АФМ переходе



Спин-Пайерлсовское соединение CuGeO_3

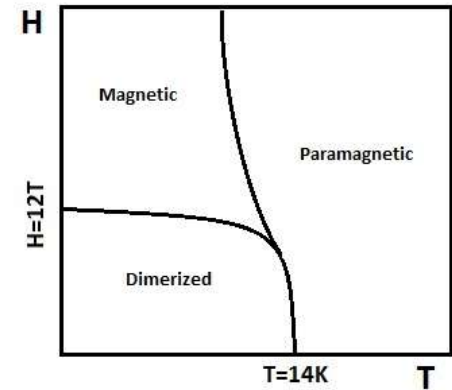
CuGeO_3 – квазиодномерная система



Восприимчивость
кристаллического
купрата германия

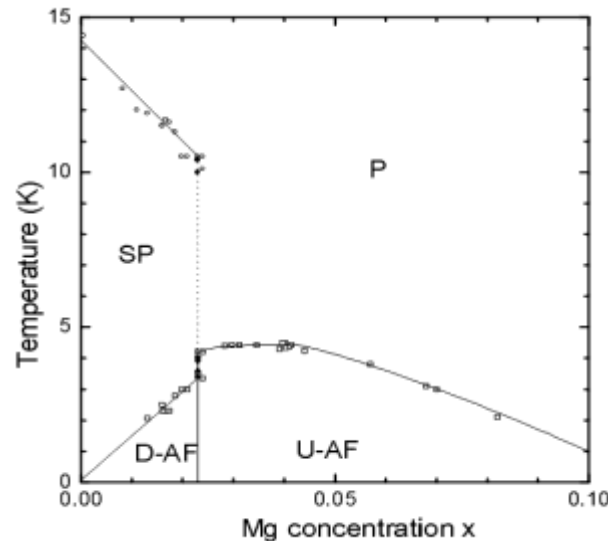
$$\begin{aligned} T_{sp} &= 14\text{K} \\ J_c &= 120\text{K} \\ J_b &= 0.11J_c \\ J_a &= 0.01J_c \end{aligned}$$

Н-Т фазовая
диаграмма
купрата
германия



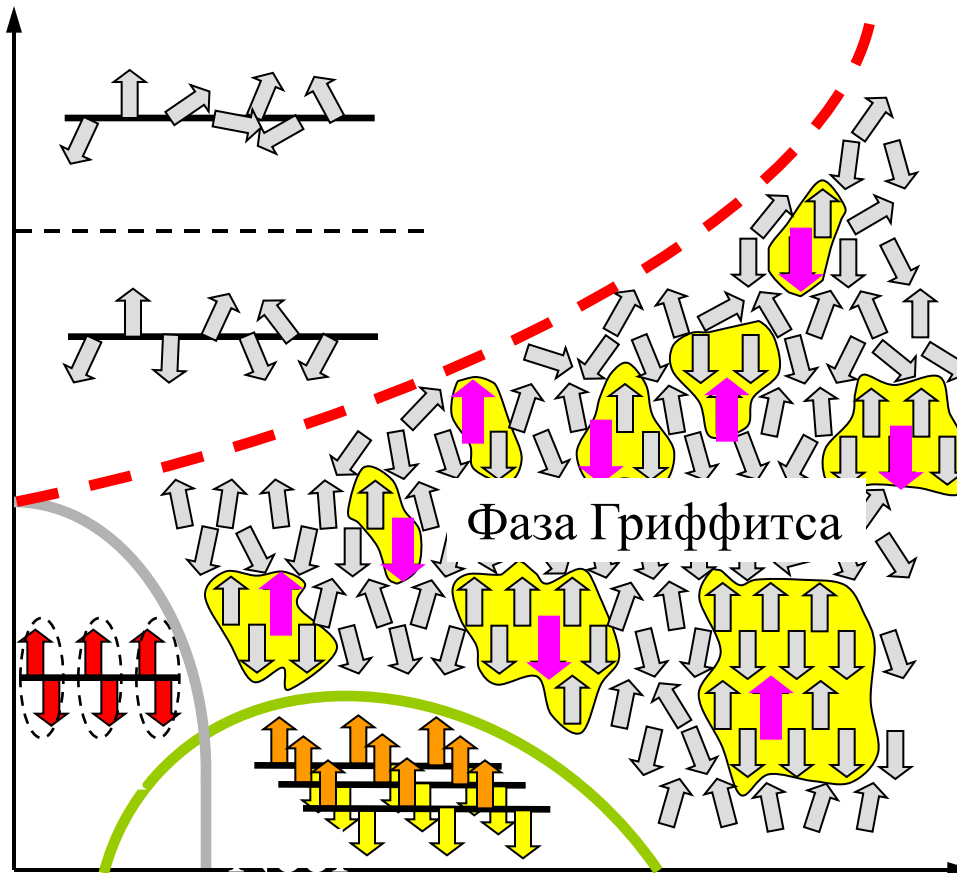
Легирование купрата германия

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



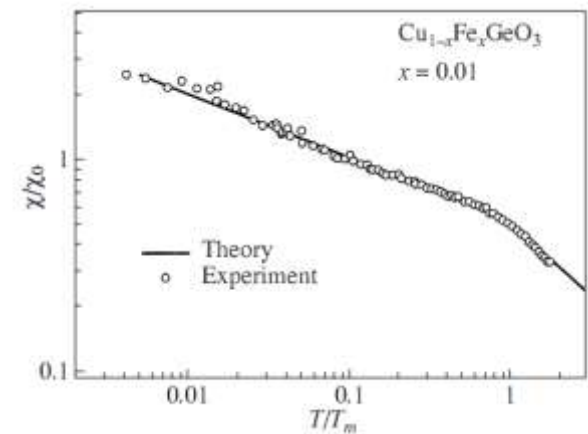


Квантовое критическое поведение

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

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

$$\alpha < 1$$

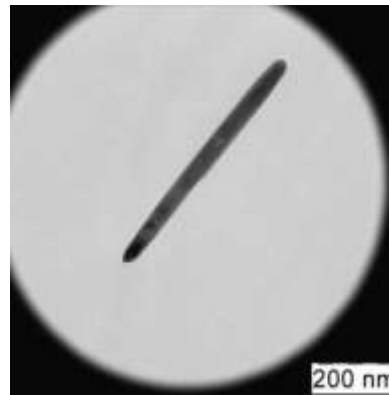
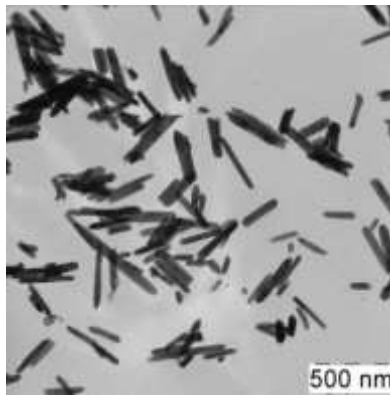


Fe: S.V. Demishev et. Al. (2003)
Co: S.V. Demishev et. Al. (2004)

Макрокристалл



Нанокристаллы



$$\begin{aligned} L_{\parallel} &\sim 220 \text{ nm} \\ L_{\perp} &\sim 30 \text{ nm} \\ N_{\parallel} &\sim 750 \\ N_{\perp} &\sim 50 \end{aligned}$$

первый синтез

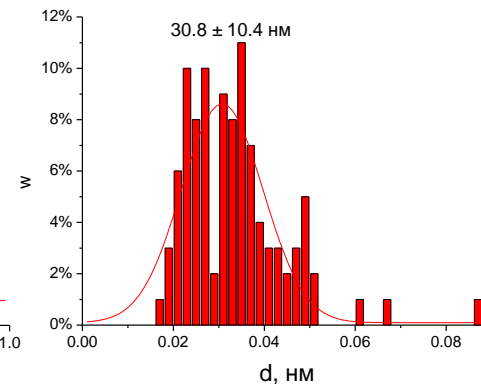
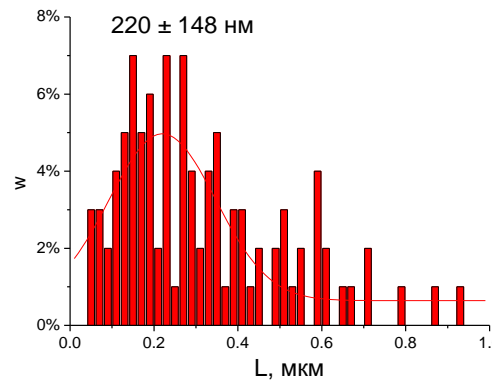
L.Z. Pei et.al. Materials Chemistry and Physics, 130, 1,104 (2011)

Наши образцы:

разное время роста – 24, 96ч.

Легированные Ni – 2,4,10,20%

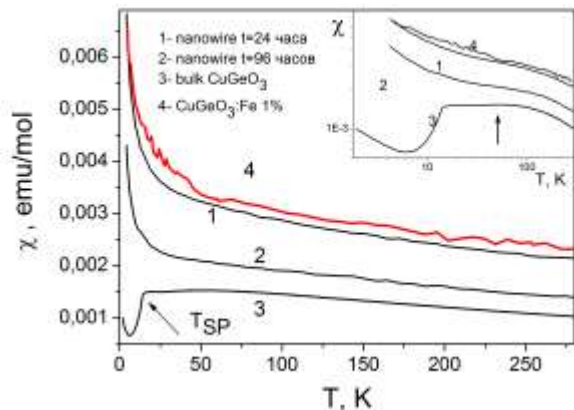
Легированные Fe – 1%



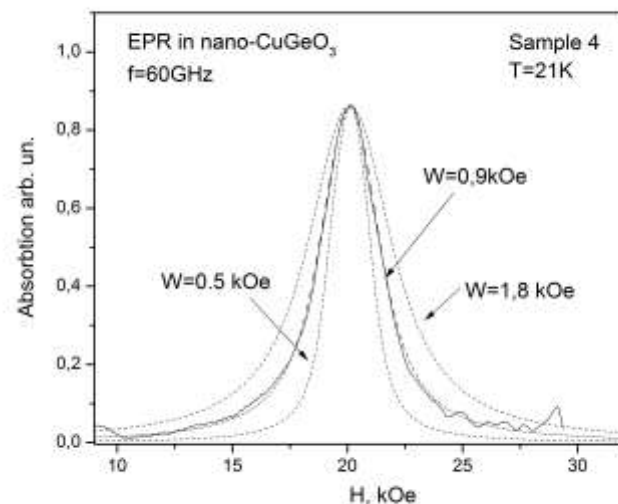
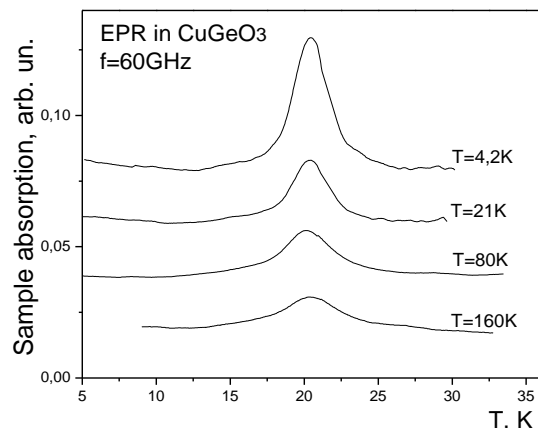
Распределение образцов по продольным и поперечным размерам

СЭМ, ПЭМ, дифракция рентгеновских лучей, КР, РФА

ЭСР и магнитная восприимчивость наностержней CuGeO_3



Нет особенностей



Интегральная аппроксимация линии ЭСР по формулам:

$$g_{cp} = \sqrt{((a \sin(\varphi) \sin(\theta))^2 + (b \cos(\varphi) * \sin(\theta))^2 + (c \cos(\theta))^2)}$$

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

В макроскопическом CuGeO_3 g-фактор анизотропен

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

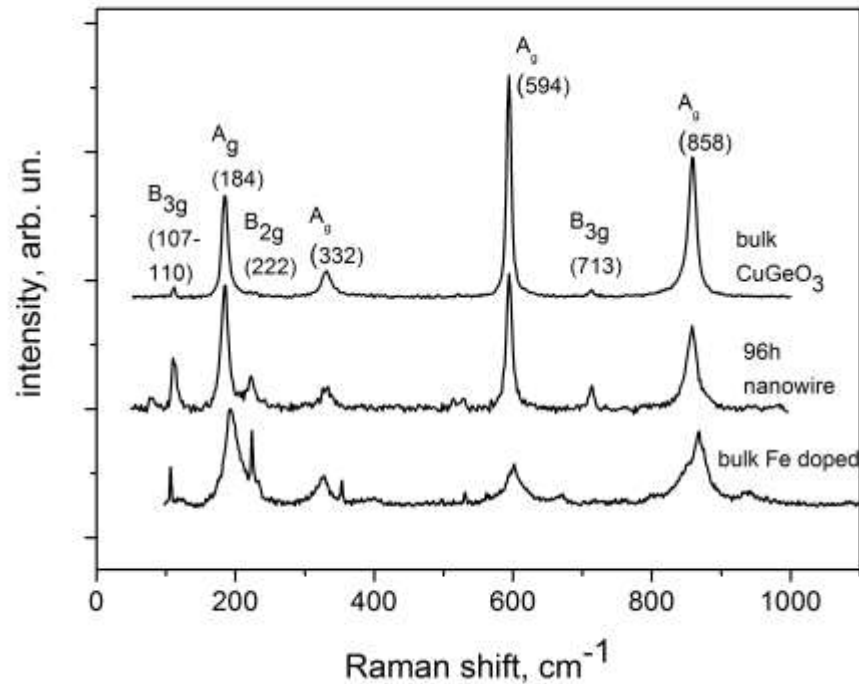
Ширина линии ЭСР $w = 3.1 \text{ кЭ}$

Результат моделирования $w = 0.9 \text{ кЭ}$

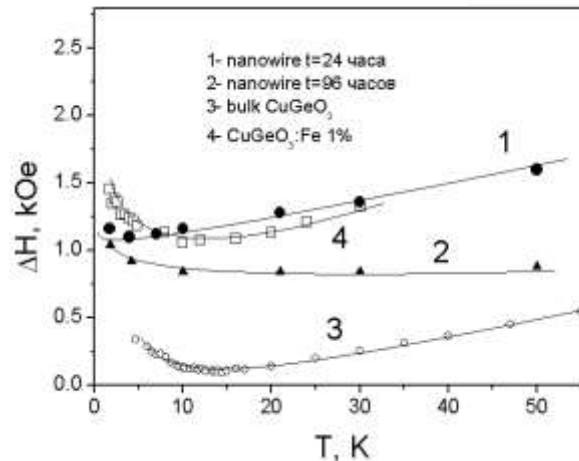
Ширина линии макроскопического CuGeO_3 $w = 0.2 \text{ кЭ}$



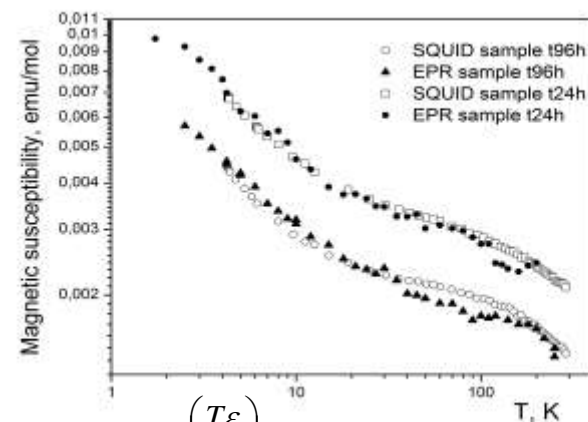
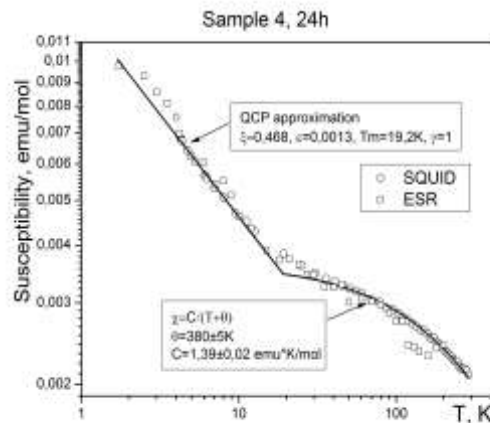
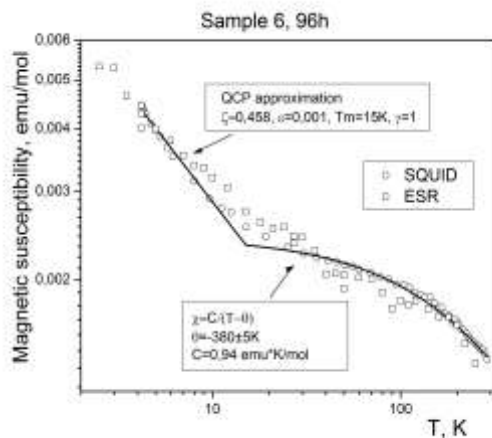
Спектроскопия комбинационного рассеяния



	Ag (594 cm^{-1})	Ag (859 cm^{-1})
Bulk CuGeO_3	8.1 cm^{-1}	14 cm^{-1}
Bulk $\text{CuGeO}_3\text{:Fe}$ (2%)	23 cm^{-1}	31 cm^{-1}
24h CuGeO_3 nanowire	15 cm^{-1}	21 cm^{-1}
96h CuGeO_3 nanowire	9.7 cm^{-1}	17 cm^{-1}



ЭСР и магнитная восприимчивость наностержней CuGeO_3



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

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

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

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

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=24ч. $\xi=0.46$, $T_m=15\text{K}$

t=96ч. $\xi=0.47$, $T_m=19\text{K}$

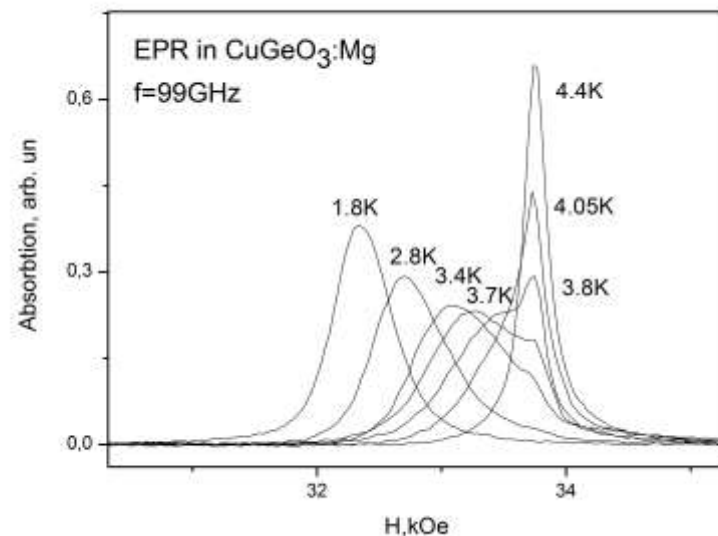
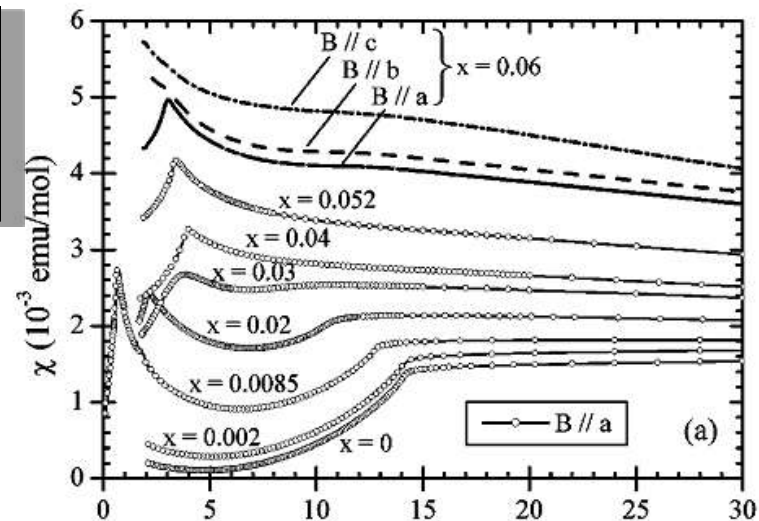
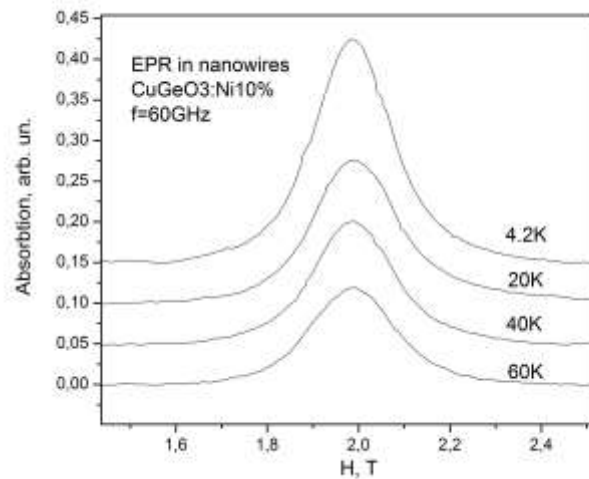
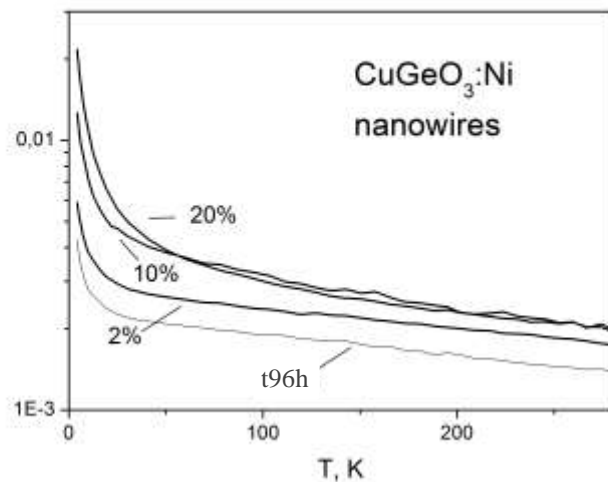
Макро $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$

$\xi=0.3$, $T_m=120\text{K}$

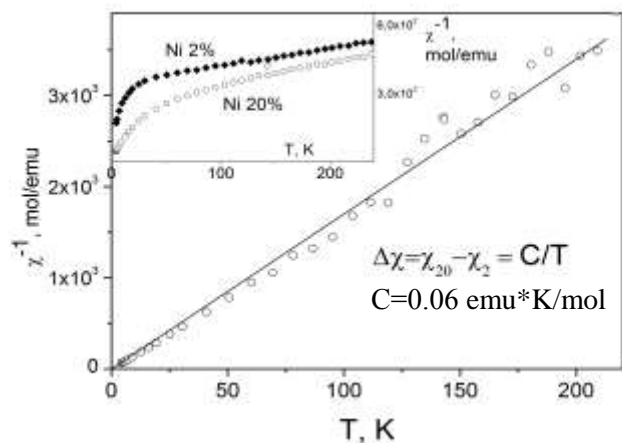


Наностержни CuGeO_3 легированные никелем

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



Наностержни CuGeO_3 легированные никелем

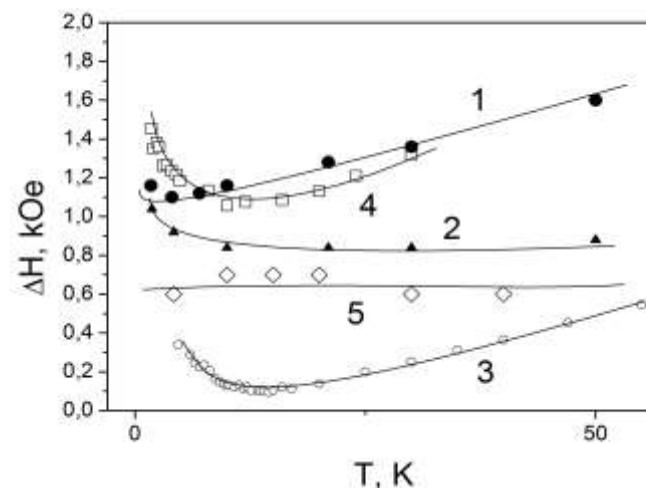


$$\Delta\chi = \frac{\mu_b^2 \mu_{\text{eff}}^2 N_A x}{3k_b T} \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2 x}}$$

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

$$\text{При } \Delta\chi \approx 18\%$$

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



1 – CuGeO_3 $t=24\text{ч}$

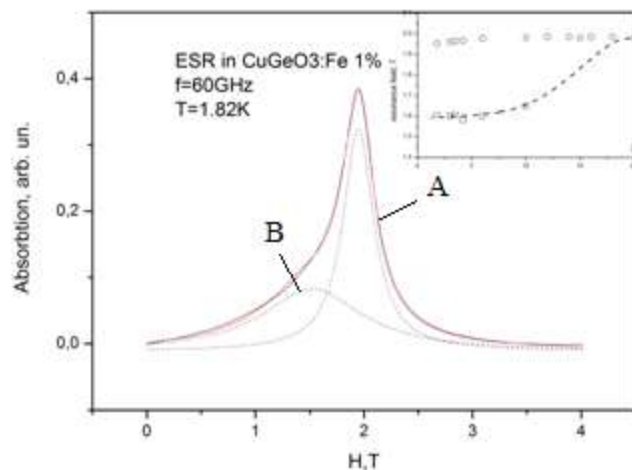
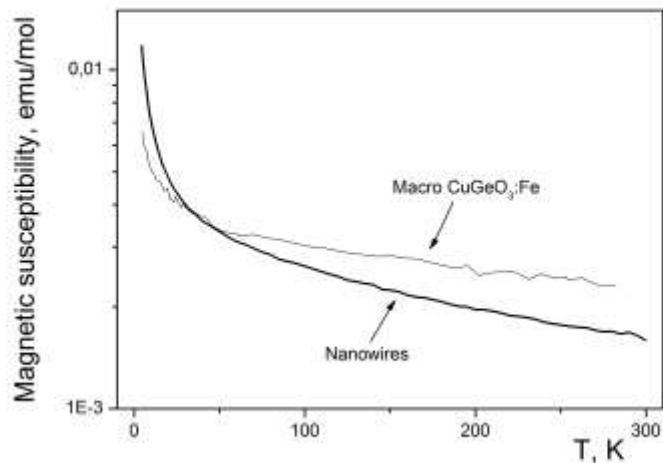
2 – CuGeO_3 $t=96\text{ч}$

3 – макрокристалл CuGeO_3

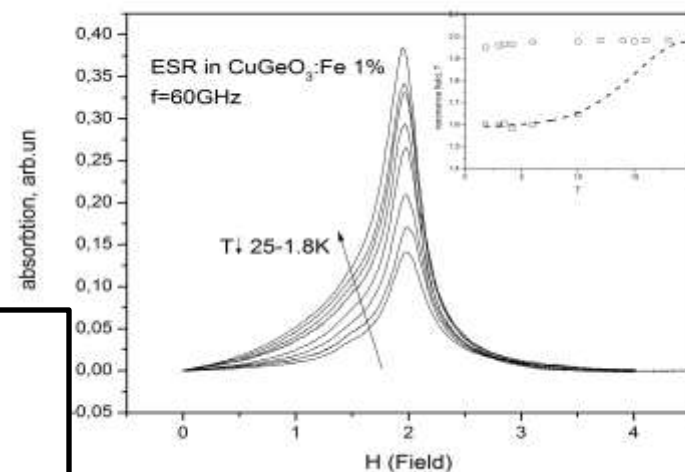
5 – наностержни

$\text{CuGeO}_3:\text{Ni}10\%$

Наностержни CuGeO_3 легированные железом



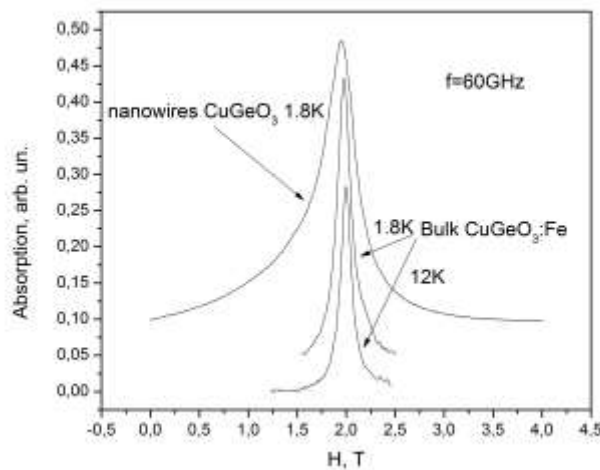
Эволюция линии ЭСР наностержней легированных Fe качественно отличается от предыдущих случаев – появляется дополнительная низкополевая линия (B). При этом магнитная восприимчивость не имеет особенностей



$T < 10\text{ K}$

2-ая низкополевая линия

Наностержни CuGeO_3 легированные железом

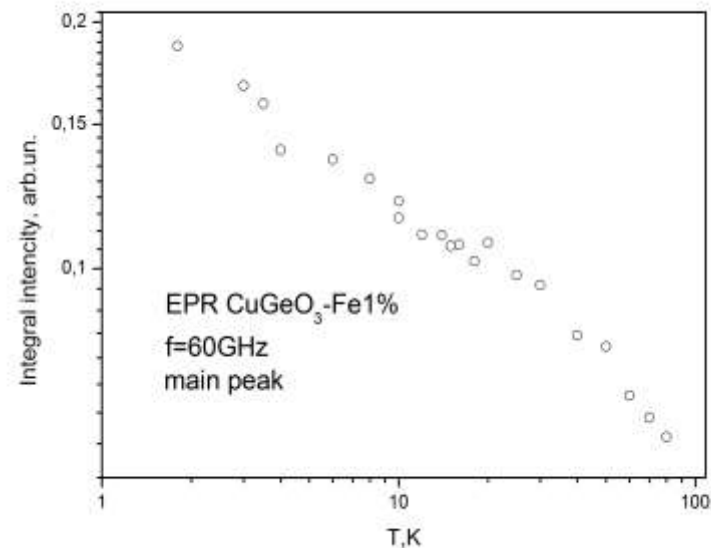
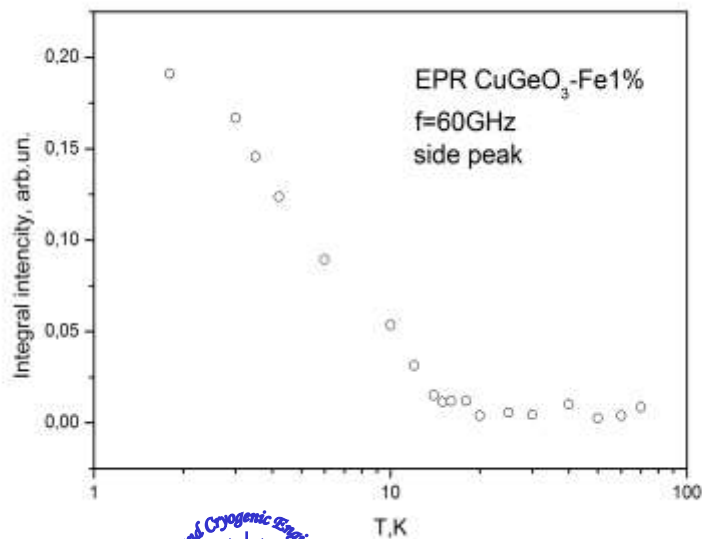


Смещение линии в макрокристалле, легированном Fe, описывалось в рамках модели Ошикавы-Аффлека, однако этот эффект слишком мал для объяснения появления линии В. Таким образом возникновение линии В может быть связано с образованием АФМ областей в наностержнях.

ККП $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$

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

М. Oshikawa, I. Affleck (1999)



Заключение

1) Обнаружено, что уменьшение размеров кристаллов одномерного магнетика 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, наблюдаемого в макрокристалле CuGeO_3 при $T=14\text{К}$. 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 ξ и T_m , для образцов, синтезированных в различных условиях: время роста $t=24\text{ч}$. $\xi_{24}=0.46$, $T_{m24}=15\text{К}$ и $t=96\text{ч}$. $\xi_{96}=0.47$, $T_{m96}=19\text{К}$

2) Обнаружено, что легирование нанокристаллического 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 CuGeO_3 , легированной железом (1%) показал, что при температурах $T<10\text{К}$ 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.

