

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Игнатчик Олег Леонович

БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯД В ПИРОКСЕНАХ
(Li,Na)M(Si,Ge)₂O₆ (M = Sc, Ti, V, Cr)

Специальность - 01.04.09
Физика низких температур

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва-2003

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Васильев А.Н.

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук,
профессор Л. А. Прозорова.
Институт Физических Проблем РАН.

Доктор физико-математических наук, профессор А. В. Ведяев.
Физический факультет Московского государственного университета.

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН

Защита состоится “04” декабря 2003 года в 17.00 часов на заседании Специализированного совета Д 501.001.70 в Московском государственном университете им М.В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП-2, Москва, Воробьевы Горы, МГУ, физический факультет, ауд. 2-05^а криогенного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан “03” ноября 2003 г.

Ученый секретарь Специализированного совета Д 501.001.70
МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук, профессор
Плотников Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследования сильно коррелированных электронных систем находятся на переднем крае современной фундаментальной физики конденсированного состояния. Низкоразмерные магнетики актуальны как один из классов таких систем, а их изучение позволяет получать новую информацию об основных и возбужденных состояниях вещества при низких температурах. Системы с пониженной размерностью представляются важным классом многочастичных систем, в которых квантовые эффекты играют решающую роль. Это позволяет в ряде случаев найти точные решения квантовомеханической задачи многих тел, а экспериментальные исследования низкоразмерных объектов позволяют провести проверку существующих теорий на практике. Помимо этого, низкоразмерные системы обладают рядом физических свойств принципиально отличающих их от свойств трехмерных магнетиков. К таким свойствам можно отнести, например, щель Холдейна, возникающую в цепочке, состоящей из целочисленных спинов или спин-пайерлсовский переход, реализующийся в цепочке из полуцелочисленных спинов.

В последнее время наметился существенный прогресс в понимании физических процессов, происходящих в низкоразмерных системах. Это в первую очередь обусловлено возможностью получения качественных монокристаллов металлооксидных соединений. Детально исследованные ранее квазиодномерные системы представляли собой органические соединения с довольно сложной структурой и были сложны в изготовлении. Наличие химически устойчивых квазиодномерных металлооксидных соединений позволило проводить более детальное изучение физических свойств различными экспериментальными методами.

Актуальность работы определяется тем, что она выполнена на семействе новых низкоразмерных соединений со структурой пироксена $(\text{Li,Na})\text{M}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$). Исследование магнитных и тепловых свойств пироксенов позволило получить новую информацию о важнейших параметрах магнитной подсистемы, например, оценить величину щели в спектре магнитных

возбуждений и соотношения обменных интегралов, обнаружить в них магнитные и структурные фазовые переходы. Анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить тенденции в изменении физических свойств пироксенов на основе разных переходных металлов.

Цель работы

Целью данной работы являлось изучение магнитных и тепловых свойств новых квазиодномерных металлооксидных магнетиков со структурой пироксена $(\text{Li,Na})\text{M}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Cr}$).

В задачи работы входило:

- исследование поведения магнитной восприимчивости и теплоемкости в широком температурном интервале.
- выделение магнитной теплоемкости для изучения ее поведения и получения температурных зависимостей магнитных энтропий.
- выявление тенденций в изменении поведения изоструктурных соединений при замене Li на Na и Si на Ge, а также исследование изменений магнитных свойств при переходе от одного переходного металла к другому.
- исследование поведения намагниченности от поля для установления свойств основного состояния в пироксенах $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$.

Научная новизна работы и положения, выносимые на защиту

1. В настоящей работе впервые синтезирован ряд металлооксидных соединений со структурой пироксена: $\text{LiScGe}_2\text{O}_6$, $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$, NaVGe_2O_6 , $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$.

2. Впервые исследованы магнитные и тепловые свойства новых квазиодномерных металлооксидных соединений на основе ванадия $(\text{Li,Na})\text{V}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$. Установлены тенденции изменения магнитных свойств при замене ионов Li на Na и Si на Ge. Обнаружены переходы в антиферромагнитное основное состояние при низких температурах.

3. Впервые исследованы магнитные и тепловые свойства квазиодномерных металлооксидных соединений на основе хрома $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$. В обширном семействе металлооксидных соединений со структурой пироксена обнаружено соединение с ферромагнитным дальним порядком $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$. Магнитные и

тепловые исследования $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ указывают на столь сильное ослабление параметров магнитного взаимодействия в цепочках, что определяющую роль в установлении дальнего магнитного порядка начинает играть межцепочечный обмен. Такое соотношение параметров внутрицепочечного и межцепочечного обменных взаимодействий в исследованных пироксенах фактически выводит их за пределы класса низкоразмерных соединений.

4. Обнаружено формирование спин-синглетного основного состояния в квазиодномерных соединениях на основе титана $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$. Из структурных измерений установлено, что в данных соединениях происходят фазовые переходы с удвоением периода кристаллической решетки. Предложена модель формирования спин-синглетного основного состояния в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера.

Практическая ценность работы

Подробные экспериментальные исследования новых соединений со структурой пироксена $(\text{Li,Na})\text{M}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) позволили выяснить особенности поведения кристаллической и магнитной структуры, а также взаимодействия магнитной и фононной подсистем при установлении основного состояния в этих системах. В новых соединениях экспериментальные результаты являются основой для дальнейших теоретических расчетов. В свете развития нового направления в информационных технологиях – спинтроники, полученные результаты приобретают не только фундаментальное, но и практическое значение.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на конференциях:

1. 32-е Всероссийское Совещание по физике низких температур (Казань, Россия, 3 - 6 октября, 2000)
2. Московский Международный Симпозиум по магнетизму MISM-2002 (Москва, Россия, 20-24 июня 2002)
3. 33-е Совещание по физике низких температур (Екатеринбург, Россия, 17-20 июня, 2003).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзорной главы, в которой рассмотрены особенности поведения магнитной восприимчивости и теплоемкости низкоразмерных магнетиков, особенности формирования их основного состояния, методической главы, описывающей основную тепловую методику, экспериментальной главы, содержащей оригинальные результаты, полученные автором, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации 135 страницы, включая 83 рисунка, 8 таблиц, оглавление, заключение и список литературы из 107 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы задачи исследований и дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности.

В первой главе диссертации содержится краткий обзор литературы по тепловым и магнитным свойствам низкоразмерных магнетиков. Обсуждаются существующие теоретические модели поведения магнитной восприимчивости и теплоемкости низкоразмерных систем в рамках квантовых моделей Изинга и Гейзенберга, приводятся примеры применимости существующих теорий к реальным системам. Рассматривается ряд низкоразмерных квантовомеханических систем, в которых при понижении температуры формируется основное состояние, отделенное от возбужденных состояний щелью в энергетическом спектре магнитных возбуждений.

Начало исследования низкоразмерных магнитных систем относится еще к работе Изинга [1]. Им было показано, что бесконечно длинная цепочка спинов, связанных обменным взаимодействием J , может упорядочиваться только при абсолютном нуле температур. Позднее было показано, что гейзенберговские одномерные системы не упорядочиваются при конечной температуре. Это

парадоксальное с точки зрения классической механики утверждение следует из того, что нарушение магнитного порядка при любой конечной температуре может быть энергетически выгодным, поскольку проигрыш в магнитной энергии $\sim 2J$, обязанный перевороту спина в одном из N узлов цепочки, всегда может быть скомпенсирован выигрышем, обязанным росту энтропии $\sim T \ln N$.

Магнитные свойства спиновых цепочек с целочисленным и полуцелочисленным спинами принципиально различны. Спектр магнитных возбуждений цепочки с полуцелочисленными спинами не содержит спиновой щели [2], тогда как спектр магнитных возбуждений цепочки с целочисленными спинами такую щель содержит [3]. Соответственно, магнитная восприимчивость полуцелочисленной цепочки конечна при низких температурах, а целочисленной цепочки обращается в нуль. Щель в спектре магнитных возбуждений цепочки из полуцелочисленных спинов может реализоваться в результате, например, спин-пайерлсовского перехода, когда флуктуации в расположении связанных антиферромагнитным взаимодействием магнитных моментов вызывают нестабильность решетки за счет магнитоупругой связи [4]. Удвоение периода кристаллической решетки, происходящее при спин-пайерлсовском переходе стабилизирует ситуацию, поскольку образующиеся димеры не обладают магнитным моментом, а в спектре возбуждений альтернированной магнитной цепочки открывается энергетическая щель, отделяющая синглетное основное состояние от возбужденных.

В 1999 году было высказано предположение, что квазиодномерное соединение со структурой пироксена LiVGe_2O_6 обладает свойствами как целочисленной, так и полуцелочисленной магнитной цепочки [5]. Идея этой работы состояла в том, что аномально большое биквадратное взаимодействие закрывает холдейновскую щель и новая бесщелевая система со спином $S = 1$ претерпевает спин-пайерлсовский переход. Позднее было показано, что в LiVGe_2O_6 при $T_N = 24$ К происходит трехмерный антиферромагнитный переход [6]. К началу проведения настоящей работы систематического исследования физических свойств соединений со структурой пироксена $(\text{Li,Na})\text{M}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$

(M = Sc, Ti, V, Cr) не проводилось.

Во Второй главе диссертации указаны основные экспериментальные методики, использованные в работе, и дано подробное описание новой установки для измерений теплоемкости — квазиadiaбатического микрокалориметра. Здесь же подробно описаны методы обработки экспериментальных результатов по теплоемкости. Эти методы включают аппроксимацию экспериментальных результатов моделями Дебая и Эйнштейна, а также метод масштабирования, применяемый для анализа теплоемкости магнитных материалов с использованием их изоструктурных немагнитных аналогов.

В третьей главе диссертации описана методика изготовления образцов, а также результаты исследований:

1) теплоемкости немагнитных пироксенов на основе скандия $(\text{Li,Na})\text{Sc}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$;

2) магнитной восприимчивости и теплоемкости пироксенов на основе ванадия $(\text{Li,Na})\text{V}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$;

3) магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости пироксенов на основе хрома $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$;

4) магнитной восприимчивости, теплоемкости и кристаллической структуры пироксенов на основе титана $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$.

Пироксены при комнатной температуре имеют моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/c$, содержащей изолированные, направленные вдоль оси c , цепочки MO_6 октаэдров, соединенных по ребру. Перпендикулярно MO_6 цепочкам расположены цепочки $\text{Li}(\text{Na})\text{O}_6$ октаэдров. Взаимодействие между магнитными цепочками MO_6 (M = Ti, V, Cr) ослаблено из-за наличия немагнитных двойных цепочек $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ тетраэдров. В структуре $(\text{Li,Na})\text{M}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ ионы переходного металла трехвалентны. Ионы Ti^{3+} образуют цепочки с полуцелочисленным спином $S = 1/2$, ионы V^{3+} образуют цепочки со спином $S = 1$, ионы Cr^{3+} — со спином $S = 3/2$. Для расчетов решеточной теплоемкости магнитных соединений были специально приготовлены образцы четырех немагнитных пироксенов со скандием.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ пироксенов с ванадием показаны на рис. 1. На зависимостях $\chi(T)$ наблюдаются широкие максимумы при T_M , указывающие на квазиодномерный характер магнитной подсистемы этих соединений. Температура широкого максимума связана простым соотношением с величиной обменного интеграла J_{\parallel} в цепочке: $T_M = 1.283J_{\parallel}$ [7]. При низких температурах на кривой магнитной восприимчивости видны изломы, которые проявляются в виде пиков на зависимостях производных $d\chi/dT$. Слабый рост χ при самых низких температурах обусловлен, по-видимому, небольшим количеством примесей.

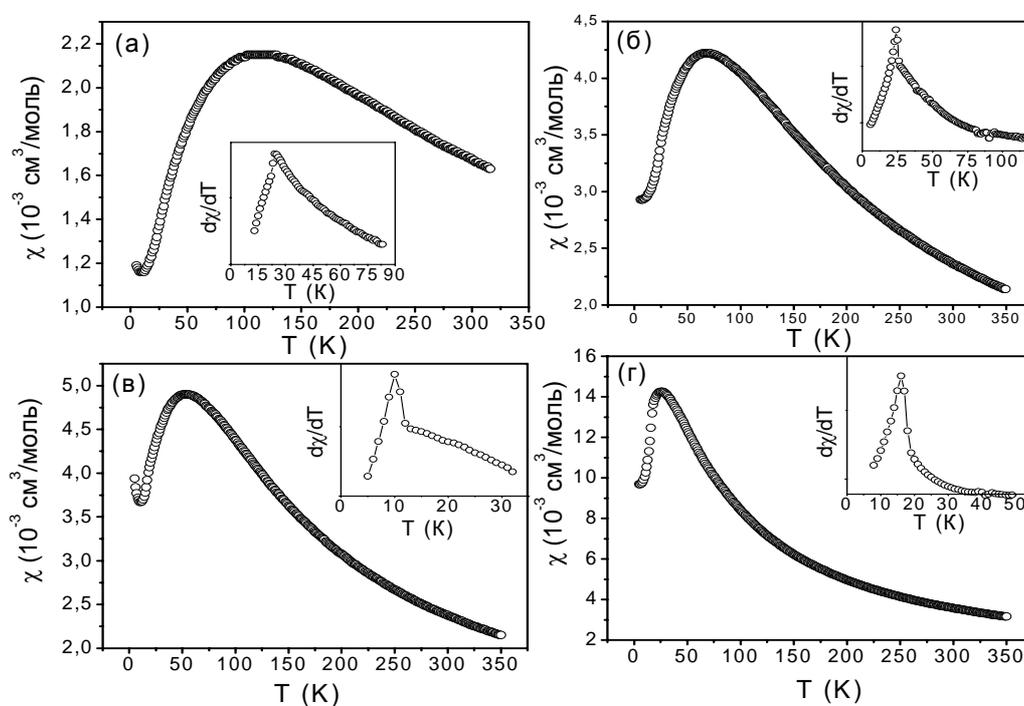


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости LiVSi_2O_6 (а), LiVGe_2O_6 (б), NaVSi_2O_6 (в), NaVGe_2O_6 (г). На вставках показаны температурные зависимости $d\chi/dT$ вблизи переходов.

На температурных зависимостях теплоемкости (рис. 2) наблюдаются характерные для фазовых переходов пики, температуры которых совпадают с температурами пиков на зависимостях $d\chi/dT$. Кроме того, на зависимости $C(T)$ для LiVSi_2O_6 при $T \sim 204$ К наблюдается дополнительная аномалия. Рентгеноструктурный анализ показал, что при данной температуре происходит также некоторая деформация решетки. Для выделения магнитного вклада в

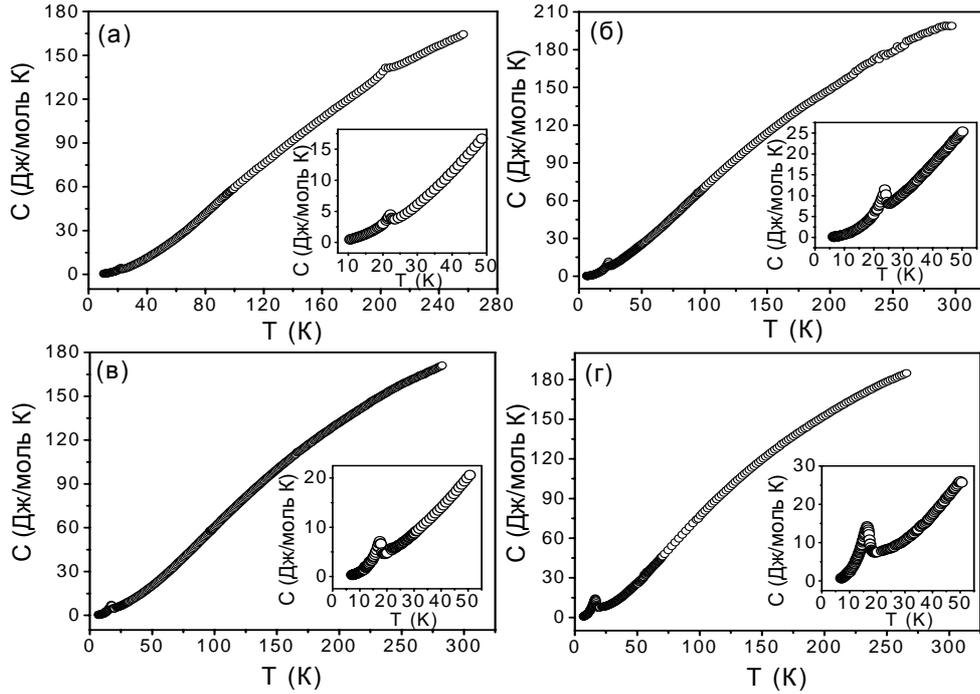


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости LiVSi_2O_6 (а), LiVGe_2O_6 (б), NaVSi_2O_6 (в), NaVGe_2O_6 (г). На вставках показаны зависимости теплоемкости вблизи переходов.

теплоемкость использовались соответствующие немагнитные изоструктурные пироксены $(\text{Li,Na})\text{Sc}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$. Процедура разделения вкладов упругой и магнитной подсистем в теплоемкость твердого тела с использованием данных по изоструктурному немагнитному соединению описана в работе [8]. Она предполагает масштабирование температурных зависимостей энтропий изоструктурных соединений при $T \gg T_C$, когда магнитная энтропия $R \ln(2S+1)$ полностью выделена. Температурные зависимости магнитной энтропии, представленные на рис. 3, были получены путем интегрирования зависимостей $C_m(T)/T$ при различных температурах. Как видно из рис. 3 для всех соединений ниже температуры перехода выделяется только небольшая часть магнитной энтропии. Для LiVSi_2O_6 эта величина составляет около 10% от полного значения, а для NaVGe_2O_6 - 40%. Такое поведение $S_m(T)$ типично для низкоразмерных веществ, для которых основная часть магнитной энтропии выделяется при установлении ближнего магнитного порядка.

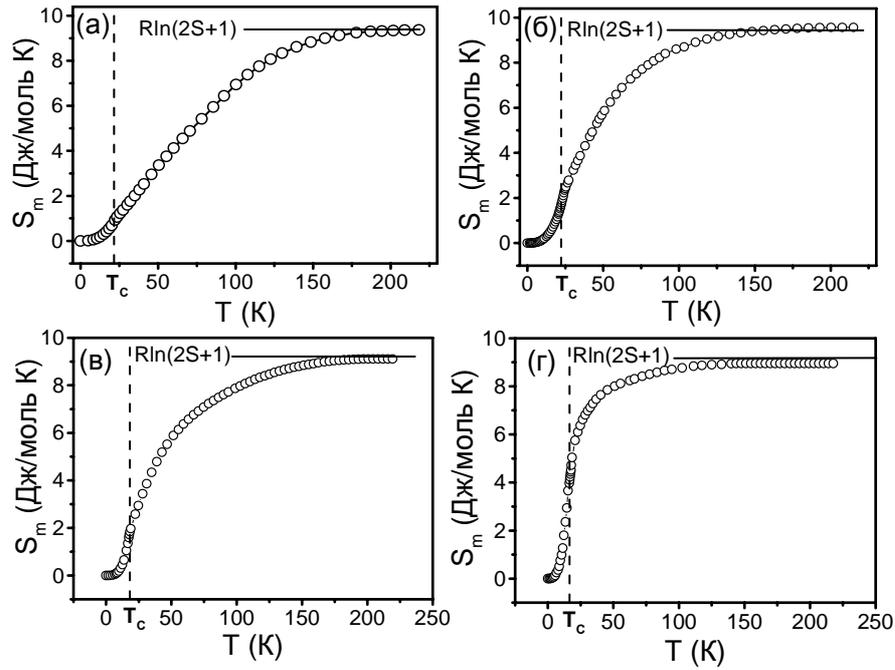


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной энтропии LiVSi_2O_6 (а), LiVGe_2O_6 (б), NaVSi_2O_6 (в), NaVGe_2O_6 (г).

Наблюдавшиеся нами особенности на зависимостях $\chi(T)$ и $C(T)$ в LiVGe_2O_6 практически совпадают с температурой фазового перехода $T_N = 24$ К в LiVGe_2O_6 , определенной в работах [5]. В работе [6] на основании нейтронографических измерений установлено, что при T_N в LiVGe_2O_6 формируется дальний антиферромагнитный порядок. При этом в VO_6 цепочках реализуется антиферромагнитное упорядочение, а между цепочками – ферромагнитное. Кроме того, зависимости $C(T)$ при самых низких температурах удовлетворительно описываются формулой βT^3 , при низких температурах кубический вклад в теплоемкость дают и фононы решетки, и магноны трехмерно упорядоченного антиферромагнетика. Температурные зависимости $\chi(T)$ и $C(T)$, полученные на других представителях семейства $(\text{Li,Na})\text{V}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$, ведут себя так же, как и для LiVGe_2O_6 . Такое поведение указывает на то, что и в этих трех соединениях при низких температурах формируется трехмерное антиферромагнитное упорядочение.

Из значений температуры Нееля T_N и обменного интеграла в цепочке J_{\parallel} были определены величины обменных интегралов между цепочками J_{\perp} в

соответствии с [9]:
$$J_{\perp} = \frac{T_N}{1.28 n \sqrt{\ln(5.8 J_{\parallel} / T_N)}} \quad (1)$$

где n – число ближайших соседей-цепочек.

Отношение величины обменного интеграла вдоль цепочки к величине обменного интеграла между цепочками J_{\perp}/J_{\parallel} характеризует «одномерность» магнитной подсистемы. Из представленных в таблице 1 данных следует, что при замене ионов большего радиуса на ионы меньшего радиуса, то есть Na на Li и Ge на Si, существенно увеличиваются значения обменных интегралов в цепочках J_{\parallel} , притом, что величины обменных интегралов между цепочками J_{\perp} меняются слабо. Последнее обстоятельство предопределяет близость температур Нееля T_N в исследованных изоструктурных соединениях (Li,Na)V(Si,Ge)₂O₆. Наиболее ярко квазиодномерный характер магнитной структуры пироксенов выражен в LiVSi₂O₆ (рис. 1а), где разница между температурами T_M и T_N максимальна. Этому соответствует и наименьшее значение соотношения J_{\perp}/J_{\parallel} в этом соединении. Напротив, в NaVGe₂O₆ (рис. 1г) температуры T_M и T_N близки, чему отвечает и большое значение соотношения J_{\perp}/J_{\parallel} .

Таблица 1. Параметры магнитной подсистемы пироксенов (Li,Na)V(Si,Ge)₂O₆, определенные из магнитной восприимчивости.

Соединение	Θ, К	T_M, К	T_N, К	J_∥, К	J_⊥, К	J_⊥/J_∥
LiVSi ₂ O ₆	-290±10	110	22	86	2.4	0.028
LiVGe ₂ O ₆	-130±10	60	24	47	2.7	0.057
NaVSi ₂ O ₆	-78±10	48	18	37	2.1	0.057
NaVGe ₂ O ₆	-33±5	22	16	17	2.4	0.14

Ион V³⁺ имеет два электрона на d оболочке, которые участвуют в образовании связей V - V. В данных соединениях происходит прямое перекрытие t_{2g} орбиталей и, таким образом, осуществляется прямой обмен между ионами V, который обеспечивает антиферромагнитное взаимодействие и сильно зависит от расстояния между ионами. Так, например, расстояние между V³⁺ для LiVSi₂O₆ $R = 3.105 \text{ \AA}$ [10] меньше, чем для NaVSi₂O₆ $R = 3.125 \text{ \AA}$ [11] и, соответственно, величина обменного взаимодействия внутри цепочки для LiVSi₂O₆ больше, чем для NaVSi₂O₆.

В пироксенах на основе хрома $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ была обнаружена смена типа магнитного упорядочения при замещении катионов меньшего радиуса Li^{1+} и Si^{4+} на катионы большего радиуса Na^{1+} и Ge^{4+} в пределах одной и той же структуры. В трех из этих соединений, а именно в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, при некоторой температуре T_M наблюдается пик магнитной восприимчивости, напоминающий поведение трехмерных антиферромагнетиков (рис. 4а,б,в). Этот пик, однако, отвечает лишь режиму установления ближнего магнитного порядка, а трехмерное упорядочение наступает при более низкой температуре T_N . Установлению дальнего магнитного порядка в этих соединениях соответствует пик на температурной зависимости $d\chi/dT$. Из аппроксимации магнитной восприимчивости $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ при высоких температурах законом Кюри-Вейсса следует, что обмен в пределах каждой цепочки носит антиферромагнитный характер. Температура максимума магнитной восприимчивости T_M позволяет определить параметр обменного взаимодействия $J_{//}$ для цепочки со спином $S = 3/2$ согласно соотношению $T_M = 0.211J_{//}$ [12]. Для определения параметра межцепочечного обменного взаимодействия J_{\perp} использовалась формула (1). Расчет по этой формуле показывает, что параметр межцепочечного взаимодействия в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ сравним с параметром обменного взаимодействия в цепочке. Параметры магнитных подсистем в пироксенах на основе хрома приведены в таблице 2. Из сопоставления температур Вейсса Θ и Нееля T_N в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ вытекает, что тенденция к преобладанию ферромагнитного обмена, усиливающаяся по мере замены катионов малого радиуса Li^{1+} и Si^{4+} на катионы большего радиуса Na^{1+} и Ge^{4+} , приводит к изменению типа магнитного упорядочения в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$.

Таблица 2. Параметры магнитной подсистемы $(\text{Li, Na})\text{Cr}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$.

Соединение	Θ(К)	$T_{N,C}$ (К)	T_M(К)	$J_{//}$(К)	J_{\perp}(К)	$J_{\perp}/J_{//}$	μ_{eff}, μ_b
$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$	-28	11	19	4	2.5	0.62	3.7
$\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$	-6	4	5.2	1.2	0.9	0.75	3.7
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	-1	3	3.6	0.8	0.8	1	3.7
$\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$	13	6					3.7

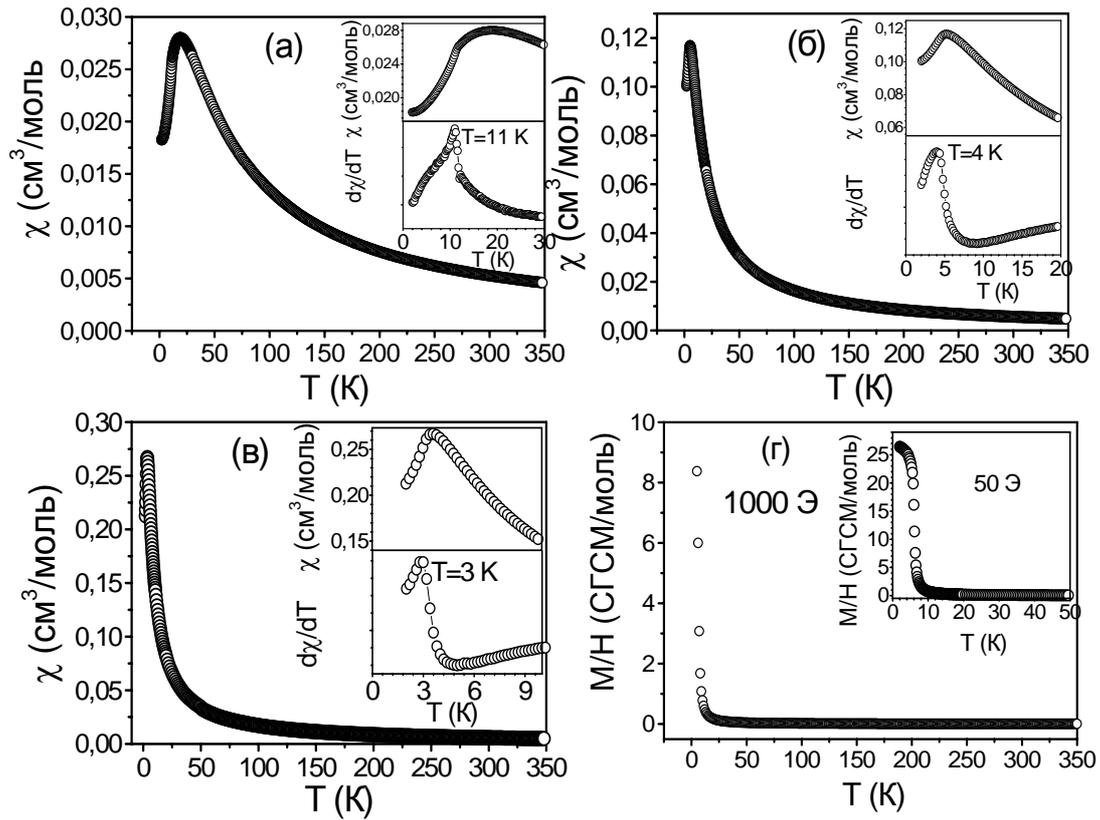


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (а), $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ (б), $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (в), $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ (г). На вставках к (а), (б) и (в) показаны $\chi(T)$ и $d\chi/dT$ вблизи T_N .

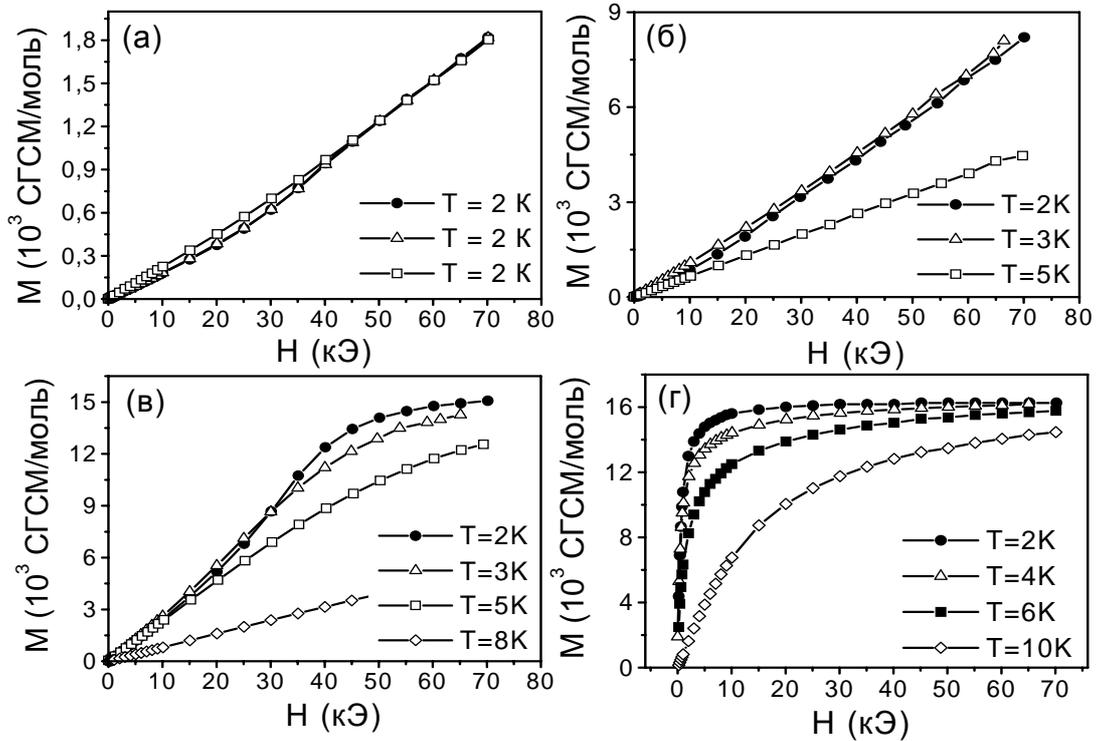


Рис. 5. Зависимости намагниченности от магнитного поля $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (а), $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ (б), $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (в), $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ (г).

Температурная зависимость намагниченности $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ в поле 50 Э показана на рис. 4г. В $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ обменное взаимодействие в цепочке меняет знак по сравнению с другими изоструктурными ему пироксенами.

Полевые зависимости намагниченности $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ измеренные в полях до 7 кЭ при температуре 2 К ясно демонстрируют разницу в поведении антиферромагнитно и ферромагнитно упорядоченных пироксенов (рис. 5). В антиферромагнитных в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ видна тенденция к спин-флоп переходу, который полностью реализуется в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, а $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ демонстрирует поведение, характерное для мягких ферромагнетиков. Намагниченности насыщения в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ практически совпадают и отвечают теоретической оценке $16.7 \cdot 10^3$ СГСМ/моль.

Температурные зависимости теплоемкости $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ показаны на рис. 6. Пики теплоемкости в этих соединениях отвечают температурам переходов в антиферромагнитное и ферромагнитное состояния, соответственно. Для выделения магнитного вклада в теплоемкость использовались температурные зависимости теплоемкости немагнитных изоструктурных пироксенов на основе скандия. Магнитная энтропия пироксенов с хромом

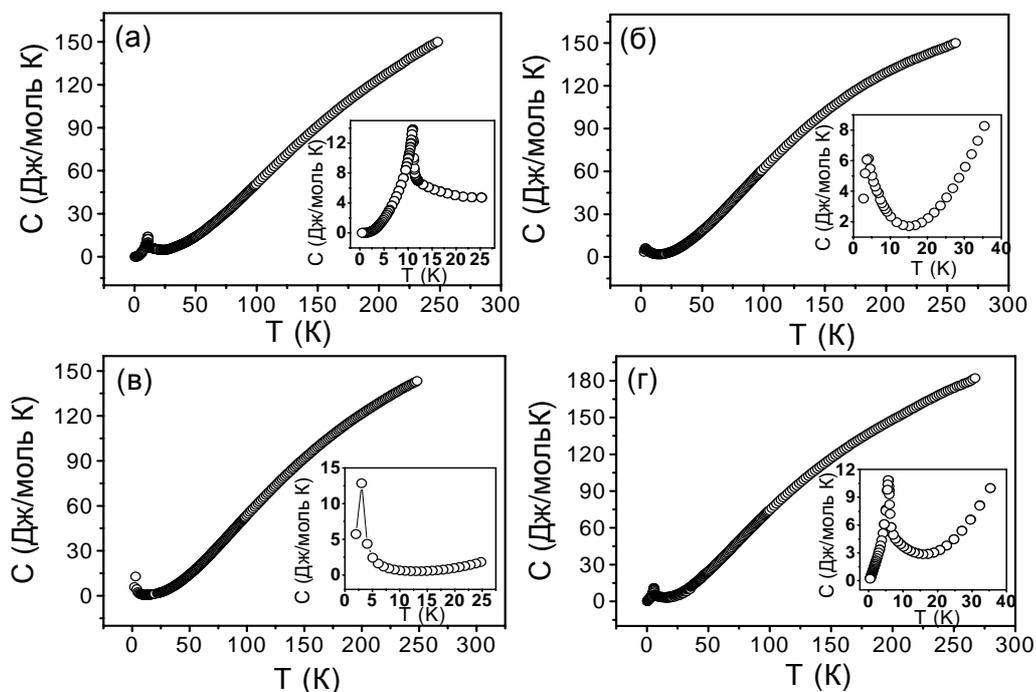


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (а), $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ (б), $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (в), $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ (г). На вставках показана область низких температур.

в основном выделяется вблизи температур фазовых переходов. В этом плане, исследованные пироксены заметно отличаются от изоструктурных им соединений на основе ванадия, где магнитная энтропия распределена в гораздо более широком интервале температур.

Антиферромагнитное взаимодействие в цепочках CrO_6 обеспечивается прямым перекрытием t_{2g} орбиталей хрома. Этот обмен быстро ослабевает при увеличении Cr-Cr расстояний. Наряду с этим, в цепочках, по-видимому, реализуется также ферромагнитный суперобмен за счет слабого перекрытия t_{2g} орбиталей хрома с p -орбиталями кислорода. При условии ферромагнитного межцепочечного взаимодействия именно конкуренцией прямого обмена и суперобмена в цепочках определяется тип трехмерного магнитного упорядочения.

Пироксены на основе титана содержат полуцелочисленные цепочки со спином $S = 1/2$, поэтому именно в такой системе возможен спин-пайерлсовский переход. Зависимость $\chi(T)$ для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ существенно отличается от зависимостей для других образцов семейства пироксенов - ниже температуры 210 К происходит резкое падение магнитной восприимчивости (рис. 7а) Подъем χ ниже 60 К подчиняется закону Кюри и обусловлен, по-видимому, наличием примеси. Величина энергетической щели в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ может быть оценена путем аппроксимации низкотемпературной части χ_m уравнением: $\chi_m = \alpha e^{\frac{\Delta}{k_B T}} + \chi_0$, где α - константа, определяемая дисперсией магнитных возбуждений, Δ - величина спиновой щели, и $\chi_0 = 6 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$ - постоянное слагаемое, обусловленное диамагнетизмом электронных оболочек и Ван-Флековским парамагнетизмом. Сплошная линия на вставке к рис. 7а показывает наилучшую аппроксимацию с параметрами $\alpha \sim 5.4 \times 10^{-3}$ и $\Delta/k_B \sim 500 \text{ К}$.

В верхней части температурной зависимости кривая магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейсса, но начинает отклоняться от него уже при температуре порядка 400 К (пунктирная линия на рис. 7б). Зависимость Боннера-Фишера для гейзенберговской антиферромагнитной линейной цепочки со спином $S = 1/2$ и с обменным интегралом вдоль цепочки J

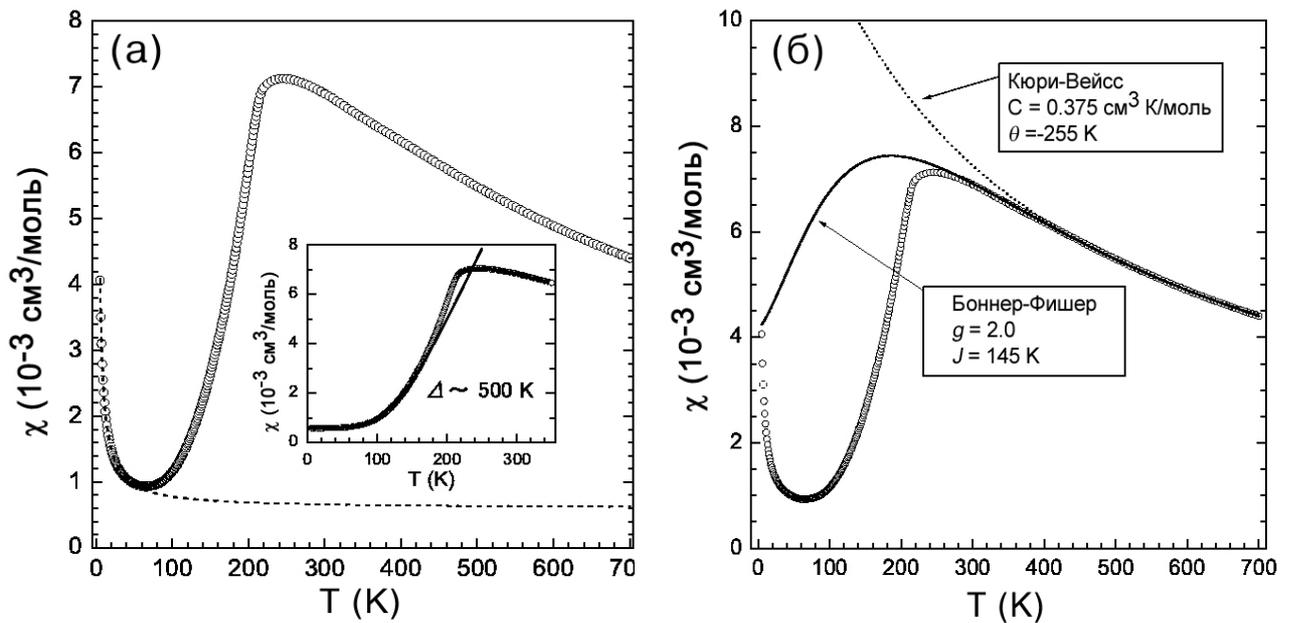


Рис. 7. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ (на вставке показана зависимость $\chi(T)$ после вычитания вклада от примесей); (б) температурная зависимость $\chi(T)$ для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ вместе с аппроксимирующими кривыми Кюри-Вейсса и Боннера-Фишера.

описывает экспериментальную кривую значительно лучше (сплошная линия). Это указывает на то, что поведение $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ при высоких температурах соответствует поведению квазиодномерного магнетика со спином $S = 1/2$. Но в отличие от других квазиодномерных магнетиков, магнитная восприимчивость данного вещества отклоняется от кривой Боннера-Фишера при $T \sim 250$ К и резко спадает при $T \sim 210$ К, что на 30 К выше максимума кривой Боннера-Фишера ($T_M = 180$ К). Это означает, что переход в состояние со спиновой щелью происходит еще до того, как в цепочках TiO_6 установится режим ближнего магнитного порядка.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в системе при $T = 210$ К происходит структурный фазовый переход второго рода с понижением симметрии от моноклинной до триклинной и с удвоением периода решетки вдоль оси c . Таким образом, наблюдаемый фазовый переход в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ удовлетворяет таким особенностям спин-пайерлсовских систем, как одномерность магнитной подсистемы со спином $S = 1/2$, спин-синглетное основное состояние и удвоение периода кристаллической решетки при фазовом

переходе. Тем не менее, имеются и существенные отличия, которые не позволяют отнести этот переход к спин-пайерлсовскому. Значение $2\Delta/k_B T_C = 4.8$ для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, где Δ - величина энергетической щели (~ 500 К в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$), и T_C – критическая температура, заметно больше теоретического значения 3,53. Переход происходит при более высокой температуре, чем максимум на кривой Боннера – Фишера. Это означает, что ближний магнитный порядок не успевает реализоваться в данной системе, и магнитоупругая нестабильность не может являться причиной перехода при $T = 210$ К. Эти существенные отличия от сценария классического спин-пайерлсовского перехода позволяют предположить иной физический механизм формирования спин-синглетного основного состояния.

В $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ октаэдры TiO_6 при комнатной температуре образуют цепочки с одинаковыми расстояниями между ближайшими ионами Ti^{3+} . Ион титана находится в октаэдрическом окружении катионов O^{2-} и соединение октаэдров происходит через один базисный и один апикальный ионы кислорода. В $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ октаэдры искажены, что приводит к расщеплению трех вырожденных t_{2g} орбиталей на дублет d_{xy} и d_{yz} и синглет d_{zx} . В ионе трёхвалентного титана Ti^{3+} в данном октаэдрическом окружении электрон на d оболочке может находиться на любой из вырожденных орбиталей d_{xz} и d_{yz} . Магнитный обмен осуществляется за счет прямого перекрытия таких орбиталей, принадлежащих разным ионам. Благодаря особенностям спиральной структуры цепочек TiO_6 обмен происходит либо по d_{xz} орбиталям, либо по d_{yz} орбиталям. Поскольку при высоких температурах расстояния между ионами титана в цепочке одинаковы, ее можно рассматривать в качестве однородной магнитной цепочки. Именно поэтому при высоких температурах магнитная восприимчивость $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ следует кривой Боннера-Фишера.

При структурном переходе $T \sim 210$ К происходит удвоение периода кристаллической решетки, что сопровождается альтернированием магнитного взаимодействия в цепочках TiO_6 . Из рентгенографических исследований монокристалла следует, что ионы Ti^{3+} попарно сближаются и удаляются друг от друга. Кроме того, происходит дополнительное искажение кислородных

октаэдров, приводящее к расщеплению d_{xy} и d_{yz} орбиталей. При таком расщеплении d -электрон Ti^{3+} в основном состоянии будет занимать самую нижнюю орбиталь — либо d_{xy} либо d_{yz} . При большой величине параметра альтернирования спиновую цепочку можно представить в виде набора слабо взаимодействующих димеров. В димерах при антиферромагнитном взаимодействии реализуется синглетное основное состояние.

Таким образом, учитывая, что при структурном переходе происходит снятие вырождения d_{xy} и d_{yz} орбиталей ионов Ti^{3+} , можно предположить, что наблюдаемый в $NaTiSi_2O_6$ фазовый переход при $T = 210$ К обусловлен кооперативным эффектом Яна-Теллера. Аналогичный переход наблюдался также в настоящей работе в $LiTiSi_2O_6$ при $T \sim 230$ К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован ряд металлооксидных соединений со структурой пироксена, в частности: $LiScGe_2O_6$, $LiTiSi_2O_6$, $NaVGe_2O_6$, $LiCrSi_2O_6$, $LiCrGe_2O_6$, $NaCrGe_2O_6$.

2. Впервые исследованы магнитные свойства новых квазиодномерных металлооксидных соединений $(Li,Na)V(Si,Ge)_2O_6$. Из систематического исследования структуры, тепловых и магнитных свойств следует, что во всех этих соединениях при низких температурах реализуется трехмерное антиферромагнитное упорядочение. При замене Na на Li и Ge на Si квазиодномерный характер магнитной подсистемы пироксенов на основе V становится более выраженным.

3. Из измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости $(Li,Na)V(Si,Ge)_2O_6$ определены:

величины обменных интегралов, которые характеризуют магнитные взаимодействия внутри спиновых цепочек и между цепочками;

температуры Дебая, которые систематически понижаются при замене Na на Li и Ge на Si;

магнитная теплоемкость и магнитная энтропия; показано, что ниже температуры перехода выделяется малая часть полной магнитной энтропии, что

характерно для одномерных систем.

4. Впервые исследованы магнитные и тепловые свойства квазиодномерных металлооксидных соединений $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$. В $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ при низких температурах наблюдается установление трехмерного антиферромагнитного упорядочения. В обширном семействе металлооксидных соединений со структурой пироксена обнаружено соединение с ферромагнитным дальним порядком $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$.

5. Определены величины обменных интегралов, которые показывают тенденцию к изменению параметров обменного взаимодействия в цепочках и к изменению типа магнитного упорядочения в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ по сравнению с $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ при замещении катионов меньшего радиуса Li и Si на катионы большего радиуса Na и Ge.

6. Обнаружена тенденция к спин-флоп переходу в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$, который полностью реализуется в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$. Полевые зависимости намагниченности $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ имеют вид, характерный для мягкого ферромагнетика.

7. В $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ при 210 К и в $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ при 230 К обнаружены структурные фазовые переходы, сопровождающиеся формированием спин-синглетного основного состояния. Величина щели, отделяющей основное состояние от возбужденных, в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ составила $\Delta \sim 500$ К.

8. Предложена модель формирования спин-синглетного основного состояния в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ за счет Ян-Теллеровского искажения кристаллической решетки.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. П.Н. Олейников, Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.Д. Божко, О.Л. Игнатчик, А.Н. Васильев, Г. Марис, Т. Палстра. «Магнитные фазовые переходы в LiVGe_2O_6 и $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ ». Тезисы докладов секции ЛТ: «Низкотемпературная физика твердого тела» 32-го Всероссийского Совещания по физике низких температур, Казань, 3-6 октября 2000 г., Lto23, стр. 46.

2. A.N. Vasiliev, T.N. Voloshok, O.L. Ignatchik, M. Isobe, Y. Ueda. «Long-range and short-range magnetic order in new compound NaVGe_2O_6 ». «Письма в ЖЭТФ», том 73, вып. 1, стр. 35-37 (2002).

3. A.N. Vasiliev, T.N. Voloshok, O.L. Ignatchik, A.N. Sokolov, M. Isobe, Z. Hiroi, E. Ninomiya, Y. Ueda. «Pyroxenes — new family of low-dimensional metaloxide compounds». Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 20-24 June, 2002, 21D-03, p. 31.

4. O.L. Ignatchik, T.N. Voloshok, A.N. Vasiliev, M. Isobe, Y. Ueda. «Long range Neel order in quasi-one-dimensional $S = 1$ pyroxenes AVX_2O_6 ($A = \text{Li, Na}$; $X = \text{Si, Ge}$)». Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 20-24 June, 2002, 21PO4-02, p. 84.

5. M. Isobe, Y. Ueda, A.N. Vasiliev, O.L. Ignatchik. «Long-range and short-range magnetic order in NaVGe_2O_6 ». Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 258-259, p. 125-127 (2003).

6. О.Л. Игнатчик, А.Н. Васильев, М. Исобе, Э. Ниномийя, Ю. Уеда. «Спин-синглетное основное состояние в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ ». Тезисы докладов секции L: «Низкотемпературная физика твердого тела» 33-го Всероссийского Совещания по физике низких температур, Екатеринбург, 17-20 июня 2003 г., L131, стр. 303.

7. О.Л. Игнатчик, А.Н. Васильев, М. Исобе, Э. Ниномийя, Ю. Уеда. «Магнитные фазовые переходы в квазиодномерных металлооксидных соединениях со структурой пироксена $(\text{Li, Na})\text{Cr}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$ ». Тезисы докладов секции L: «Низкотемпературная физика твердого тела» 33-го Всероссийского Совещания по физике низких температур, Екатеринбург, 17-20 июня 2003 г., L132, стр. 305.

Цитируемая литература

1. Ising E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus// Z. für Physik, 1925, v.31, pp.253-258.
2. Bethe H.A. Zür theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette// Z.für Physik, 1931, v.71, p.205.

3. Haldane F.D.M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State// *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v.50, pp.1153–1156.
4. Hase M., Terasaki I., and Uchinokura K. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 // *Phys. Rev. Lett.*, 1993, v.70, pp.3651-3654.
5. Millet P., Mila F., Zhang F.C., Mambrini M., Van Oosten A.B., Pashchenko V.A., Sulpice A. and Stepanov A.P. Biquadratic Interactions and Spin-Peierls Transition in the Spin-1 Chain LiVGe_2O_6 // *Phys. Rev. Lett.*, 1999, v.83, pp.4176-4179.
6. Lumsden M.D., Granroth G.E., Mandrus D., Nagler S.E., Thompson J.R., Castellan J.P. and Gaulin B.D. Long-range antiferromagnetic order in the $S=1$ chain compound LiVGe_2O_6 // *Phys. Rev. B*, 2000, v.62, pp.R9244-R9247.
7. Bonner J.C. and Fisher M.E.. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling// *Phys. Rev.*, 1964, v.135, pp.A640–A658.
8. Stout J.W. and Catalano E. Heat Capacity of Zinc Fluoride from 11 to 300°K. Thermodynamic Functions of Zinc Fluoride. Entropy and Capacity Associated with the Antiferromagnetic Ordering of Manganous Fluoride, Ferrous Fluoride, Cobaltous Fluoride, and Nickelous Fluoride// *J. Chem. Phys.*, 1955, v.23, pp.2013-2022.
9. Schulz H.J. Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains// *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v.77, pp.2790-2793.
10. Satto C., Millet P. Lithium Vanadium Metasilicate, LiVSi_2O_6 // *Acta Cryst.*, 1997, C53, pp.1727-1728.
11. Ohashi H., Osawa T., Sato A. Sodium Vanadium Catena-Disilicate, NaVSi_2O_6 // *Acta Cryst.*, 1994, C50, pp.1652-1655.
12. de Jongh L.J. and Miedema A.R. Experiments on simple magnetic model systems// *Adv. Phys.*, 2001, v.50, pp.947-1170.