

УДК 538.955

Обзор

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-49-55

ХАЛДЕЙНОВСКИЕ ЦЕПОЧКИ

© Е.А. Попова, Е.Г. Екомасов

В ряде квазиодномерных магнетиков ионы переходных металлов, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием, могут образовывать удаленные друг от друга цепочки целочисленных спинов – халдейновские цепочки. Дан краткий обзор магнитных свойств халдейновских цепочек и рассмотрены некоторые соединения, содержащие такие цепочки. В магнитных структурах, содержащих цепочки спинов $S=1$, реализуется неупорядоченное основное состояние с конечной длиной корреляции, и в спектре магнитных возбуждений имеется энергетическая щель. Проявление указанных свойств рассмотрено на примере некоторых соединений, содержащих цепочки ионов Ni^{2+} ($S=1$). К исчезновению спиновой щели и установлению антиферромагнитного упорядочения могут привести слабое антиферромагнитное взаимодействие между цепочками (как это имеет место в случае $CsNiCl_3$), а также внешнее магнитное поле (в случае $Ni(C_5H_{14}N_2)_2N_3(ClO_4)$), в котором происходит зеэмановское расщепление халдейновского триплетного состояния. На сегодняшний день $PbNi_2V_2O_8$ является единственно известным соединением, в котором дальний магнитный порядок индуцируется немагнитным разбавлением цепочек $S=1$. В отличие от перечисленных соединений Y_2BaNiO_5 остается неупорядоченным вплоть до 0.1 К. При замене немагнитного иона Y^{3+} в Y_2BaNiO_5 на редкоземельный ион R^{3+} в системе происходит трехмерное магнитное упорядочение. Однако халдейновская щель в спектре магнитных возбуждений никеля сохраняется как в парамагнитной области, так и в упорядоченном состоянии. В упорядоченном состоянии наблюдается парадоксальное сосуществование халдейновской фазы и спиновых волн, а упорядочение происходит в редкоземельной подсистеме, при этом подсистема никеля остается внутренне разупорядоченной.

Ключевые слова: низкоразмерные магнетики, халдейновские цепочки, спиновая щель.

Введение. В квазиодномерных магнетиках, где ионы переходных металлов, связанные антиферромагнитным или ферромагнитным обменным взаимодействием, образуют удаленные друг от друга димеры, кластеры, цепочки или плоскости, реализуются квантовые неупорядоченные состояния, не имеющие аналогов в классической физике. Размерность и топология структурных и магнитных систем определяют квантовый характер процессов, происходящих в низкоразмерных системах, и приводят к многообразию физических явлений в этих системах.

Простейшей низкоразмерной магнитной системой является димер, который представляет собой уединенную пару магнитных ионов. В случае, когда ионы в димере связаны антиферромагнитным взаимодействием, в нем формируется спиновое синглетное состояние. Спиновый синглет – это такая конфигурация

спинов, в которой проекция их суммарного магнитного момента на любое направление равна нулю. В димере синглетное состояние отделено от возбужденного триплетного состояния спиновой щелью. Во всех низкоразмерных магнитных системах основное состояние является неупорядоченным. В соединениях, содержащих изолированные цепочки целочисленных спинов (цепочки Халдейна, или халдейновские цепочки) или спиновые лестницы с четным числом направляющих, возбужденные состояния отделены от основного немагнитного состояния спиновой щелью, тогда как в изолированных однородных цепочках получелочисленных спинов и в лестницах с нечетным числом направляющих спектр магнитных возбуждений бесщелевой. К трехмерному магнитному упорядочению может привести слабое взаимодействие между

ПОПОВА Елена Арнольдовна – к.ф.-м.н., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: eapopova@hse.ru

ЕКОМАСОВ Евгений Григорьевич – д.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: ekomasoveg@gmail.com

удаленными фрагментами магнитной структуры или внешнее магнитное поле.

Множество разнообразных соединений с синглетным основным состоянием было обнаружено в последние годы. В данной работе обсуждаются только те соединения, которые содержат цепочки спинов $S=1$.

Свойства цепочек целочисленных спинов. Ф.Д.М. Халдейн впервые с помощью теоретико-полевых методов предсказал принципиальное различие в свойствах гейзенберговских антиферромагнитных цепочек с полуцелочисленным и целочисленным спином [1]. Для цепочек спинов $S=1/2$ основное состояние является неупорядоченным, спин-спиновые корреляции антиферромагнитны и затухают степенным образом, а спектр возбуждений является бесщелевым континуумом.

В цепочках со спином $S=1$ основное немагнитное состояние отделено от возбужденных спиновой щелью обменной природы. Величина спиновой щели Δ связана с обменным интегралом J внутри цепочки соотношением $\Delta=0.41J$. Результаты расчета спектра методом Монте-Карло [2] изображены на рис.1. Спектр возбуждений представляет собой континуум, ширина которого максимальна при $k=0$, а минимальной энергией Δ обладают возбуждения с $k=\pi/a$. Энергия возбуждений при $k=0$ вдвое превышает спиновую щель Δ , что указывает на двухчастичный характер континуума. Расчеты, выполненные методом Монте-Карло [2,3] и точной диагонализации для конечных цепочек [4], показали, что корреляции убывают экспоненциально на характерном расстоянии $\xi \cong 7a$, где a – период расположения спинов в цепочке.

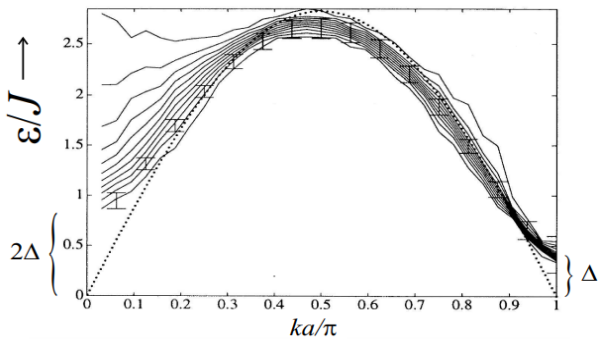


Рис. 1. Спектр магнитных возбуждений халдейновского магнетика [2]

Наличие энергетической щели имеет важное значение для магнитных свойств. Посколь-

ку основное состояние синглетно, а состояния с ненулевым магнитным моментом отделены щелью, то при температурах $T < \Delta$ магнитная восприимчивость стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. При высоких температурах $T > J$ поведение восприимчивости следует закону Кюри-Вейсса. В промежуточной области температур на восприимчивости наблюдается широкий максимум, характерный для области формирования ближних антиферромагнитных корреляций.

Дальнейшим развитием теории Халдейна стала работа [5], в которой показано, что в основном состоянии цепочки целочисленных спинов ($S=1$) реализуются резонансные валентные связи. Основное состояние цепочки спинов $S=1$ с взаимодействием только ближайших соседей можно представить в виде простых валентных связей (VBS), соединяющих каждую пару спинов $S=1/2$ («две части» спина $S=1$). Трансляционная симметрия не нарушается и реализуется синглетное основное состояние со спиновой щелью.

В соединениях, содержащих халдейновские цепочки, к трехмерному магнитному упорядочению может привести слабое взаимодействие между цепочками или внешнее магнитное поле, расщепляющее триплетное возбужденное состояние.

Большой объем экспериментальных данных получен для соединений, содержащих цепочки ионов никеля. Сведения о некоторых из них представлены ниже.

Соединения, содержащие цепочки спинов $S=1$.

CsNiCl₃. Соединение CsNiCl₃ имеет гексагональную кристаллическую структуру, которая принадлежит к пространственной группе D_{6h}^4 . Параметры кристаллической решетки $a=b=7.14 \text{ \AA}$, $c=5.96 \text{ \AA}$ [6]. Цепочки спинов $S=1$ (Ni^{2+}) расположены вдоль оси c кристалла. Магнитные моменты ионов Ni^{2+} связаны внутрицепочечным антиферромагнитным взаимодействием $J \sim -16 \text{ K}$. Слабая, но конечная межцепочечная связь $J' \sim -0.3 \text{ K}$ в базальной плоскости приводит к установлению трехмерного антиферромагнитного порядка, который происходит в 2 этапа. При температуре $T_{N_1} = 4.84 \text{ K}$ упорядочиваются только z компоненты (вдоль оси c кристалла) магнитных моментов ионов Ni^{2+} [7]. Такое состояние сохраняется до температуры $T_{N_2} = 4.4 \text{ K}$, при которой происходит трехмерное упорядочение. При $T < T_{N_2}$ магнитные

моменты, упорядоченные антиферромагнитно, в одной из трех цепочек расположены вдоль оси c кристалла, в двух других цепочках магнитные моменты отклонены от оси c кристалла на угол $\theta = \pm 59^\circ$ [8]. В классической теории угол отклонения от оси c определяется отношением J'/D , где D – параметр одноионной анизотропии ($D \sim -0.11 K$ для CsNiCl_3). Неупругое рассеяние поляризованных нейтронов [6] показало, что в отличие от классического случая в CsNiCl_3 даже в упорядоченном состоянии существуют спиновые флуктуации, характерные для халдейновской неупорядоченной спиновой цепочки.

$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ (NDMAZ). Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ (сокращенно NDMAZ) (рис. 2 [9]) является моноклинной. Спиновые цепочки содержат ионы Ni^{2+} , которые соединены N_3 группами вдоль оси c кристалла. Эксперименты по рассеянию нейтронов [9] показали, что щель зависит от поляризации спиновых колебаний. Для возбуждений, в которых колеблются компоненты спинов, параллельные оси a, b или c кристалла, щель, измеренная при комнатной температуре, равна $\Delta_x = 1.61$ мэВ, $\Delta_y = 1.76$ мэВ $\Delta_z = 2.8$ мэВ соответственно. Зависимость щели от поляризации возбуждений связана с действием кристаллического поля, которое расщепляет спиновые подуровни триплетных возбуждений. С уменьшением температуры щель уменьшается. По данным измерений магнитной восприимчивости [10], в области низких температур для возбуждений вдоль оси c кристалла, щель равна $\Delta_z = 1.89$ мэВ = 22 К, величина обменного взаимодействия вдоль цепочки составляет $J = -70.6 K$, g -фактор равен $g = 2.21$. Внешнее магнитное поле расщепляет триплетное возбужденное состояние, и при некотором критическом поле щель между основным синглетным состоянием и возбужденным триплетным состоянием закрывается. Это сопровождается резким возрастанием намагниченности при $H_C \sim 14 T (H||c)$ (см. рис. 3, a [11]). На индуцированное магнитным полем установление трехмерного магнитного порядка указывает появление λ – аномалии на температурной зависимости теплоемкости (см. рис. 3, b [11]) в полях $H > H_C$. Рост теплоемкости с понижением температуры ниже температуры Нееля T_N может свидетельствовать о Бозе–Эйнштейновской конденсации в области низких температур.

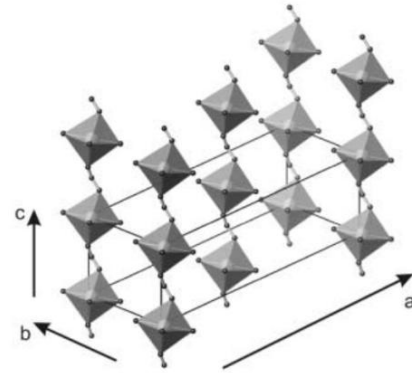


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ (сокращенно NDMAZ) [9]. На рисунке представлены только NiN_6 октаэдры и N – атомы (черные кружки)

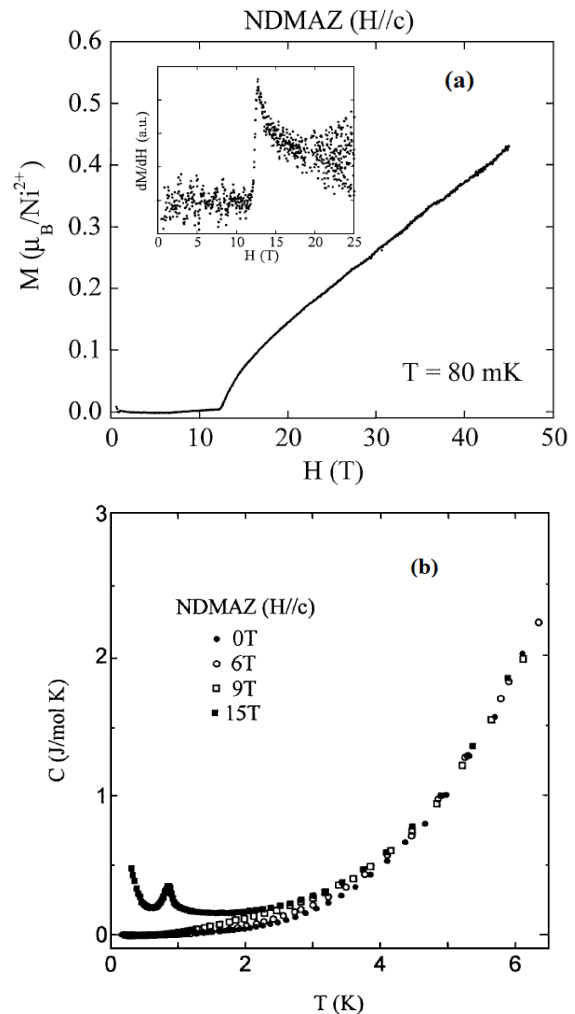


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ (NDMAZ), измеренная в поле $H||c$. На вставке к рисунку представлена полевая зависимость dM/dH [11] (a); температурная зависимость теплоемкости, измеренная в разных полях $H||c$ [11] (b)

PbNi₂V₂O₈. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединения PbNi₂V₂O₈ показаны на рис. 4 [12]. Это вещество обладает тетрагональной симметрией, ионы Ni²⁺ (*S* = 1) находятся в октаэдрах NiO₆, которые соединены по ребру и формируют винтовые цепочки вдоль оси *c*. Эти цепочки между собой разделены ионами Pb²⁺ и тетраэдрами VO₄. Расстояние между ближайшими ионами Ni в цепочке составляет 2.8 Å, между цепочками – 5.9 Å [13]. Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ для PbNi₂V₂O₈, показанная на рис. 4, демонстрирует широкий максимум при $T \sim 120$ К и экспоненциально убывает при приближении температуры к нулю. Оцененная по высокотемпературному участку кривой $\chi(T)$ величина обменного взаимодействия в цепочке составляет $J = 95$ К. Оценка величины энергетической щели для невзаимодействующих цепочек по формуле $\Delta \approx 0.41 J$ дает значение $\Delta \approx 39$ К, что коррелирует с данными нейтронографических исследований ($\Delta = 46$ К), и оценкой по спаду магнитной восприимчивости ($\Delta \sim 30$ К) [12]. Наилучшее согласие расчетов с результатами эксперимента достигается при учете взаимодействия между цепочками $J' \sim 1$ К, и параметра анизотропии $D = 3$ К. Согласно значениям этих параметров, основное состояние PbNi₂V₂O₈ на фазовой диаграмме $D - J'$ находится в спин-щелевой неупорядоченной фазе, но близко к границе спин-щелевой и упорядоченной фаз [14]. Благодаря этому, уже небольшое содержание немагнитных примесей, замещающих ионы Ni²⁺, приводит систему Pb(Ni_{2-x}M_x)₂V₂O₈ (*M* = Mg, Mn, Co) к антиферромагнитному упорядочению [12–17]. На сегодняшний день PbNi₂V₂O₈ является единственным известным соединением, в котором дальний магнитный порядок индуцируется немагнитным разбавлением цепочек *S* = 1.

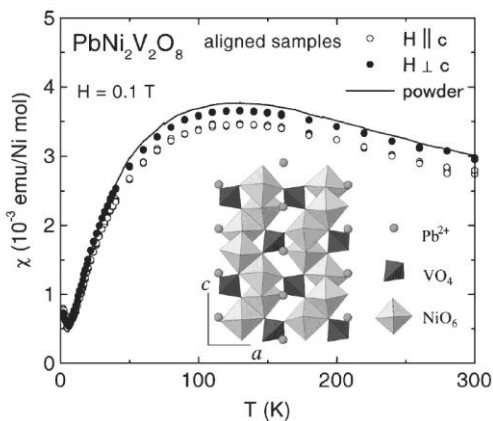


Рис. 4. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость PbNi₂V₂O₈ [12]

Y₂BaNiO₅. В соединении Y₂BaNiO₅ магнитного упорядочения не обнаружено, по крайней мере вплоть до 0.1 К [18]. Установлено, что длина корреляции составляет семь межатомных расстояний. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов и магнитной восприимчивости выявили синглетное основное состояние и щель в спектре магнитных возбуждений порядка 10 мэВ [19–21].

Кристаллическая структура Y₂BaNiO₅ показана на рис. 5 [19]. Цепочки октаэдров NiO₆, соединенных по вершине, в этом веществе вытянуты вдоль оси *a* и разделены в плоскости *bc* немагнитными ионами Y³⁺ и Ba²⁺ [19]. Максимум на зависимости $\chi(T)$ при $T \sim 410$ К связан с одномерными взаимодействиями в цепочке, при $T < 25$ К наблюдается спад $\chi(T)$ по экспоненциальному закону, а при дальнейшем понижении температуры магнитная восприимчивость возрастает за счет дефектов и оборванных связей на концах цепочек [18]. В этом соединении присутствует сильная планарная анизотропия, и по поведению $\chi(T)$ при низких температурах в случаях $H \parallel a$ и $H \perp a$ можно оценить величины энергетических щелей $\Delta_{\parallel} = 118$ К, $\Delta_{\perp} = 104$ К [22]. Таким образом, средняя величина щели, вычисленная по формуле $\Delta = (\Delta_{\perp} + \Delta_{\parallel})/3$, составляет $\Delta \sim 109$ К.

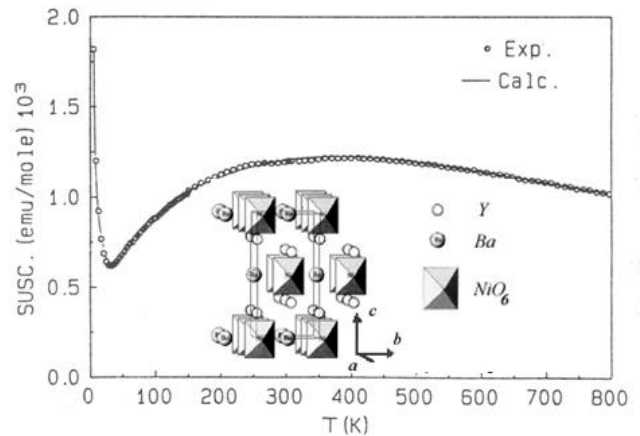


Рис. 5. Кристаллическая структура и температурная зависимость магнитной восприимчивости Y₂BaNiO₅ [19]

В процессе теоретического и экспериментального исследования допированного Y₂BaNiO₅ были выявлены новые особенности халдейновской системы. Немагнитные примеси Zn²⁺ и Mg²⁺, замещающие никель, дают прямые разрывы цепочек. Согласно модели VBS [5], каждый спин *S*=1 в антиферромагнитной гейзенберговской цепочке можно представить в

виде двух псевдочастиц со спином $S=1/2$, связанных антиферромагнитным взаимодействием с псевдочастицей соседнего иона. При разрыве цепочки на концах сегмента появляются некомпенированные спины $S=1/2$, которые были обнаружены в ЭПР [23, 24] и ЯМР [25] исследованиях. Примесь Ca^{2+} , занимающая позицию Y^{3+} , приводит к образованию дырки на $0\ 2p$ орбитали вдоль цепочки никеля и к возникновению новых магнитных состояний внутри халдейновской щели [26, 27]. При образовании дырки ион кислорода становится магнитным, что приводит к локальному ферромагнитному взаимодействию между двумя соседними ионами никеля. Внутри цепочки никеля спинов $S=1$ образуется феррон со спином $S=3/2$.

R_2BaNiO_5 (R – редкоземельный ион). Полная или частичная замена иона Y^{3+} в Y_2BaNiO_5 на редкоземельный магнитный ион R^{3+} (R-редкоземельный ион) приводит к антиферромагнитному упорядочению. Для соединений R_2BaNiO_5 температура Нееля находится в диапазоне от 12 К (R=Tm) до 65 К (R=Tb). Упругое рассеяние нейтронов показывает, что в упорядоченном состоянии магнитная структура редкоземельной и никелевой подсистем характеризуется одним и тем же волновым вектором $k = (1/2, 0, 1/2)$ [28–30]. Ориентация магнитных моментов по отношению к кристаллографическим осям определяется анизотропией редкоземельного иона [29–32].

Нейтроннографические исследования $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$ с $x \geq 0.25$ показали, что температура Нееля уменьшается от 49 К ($x=1$) до 17 К ($x=0.25$). Магнитные моменты ионов неодима и никеля редуцированы. Магнитные моменты ионов Nd^{3+} ориентированы вдоль оси c кристалла, в то время как магнитные моменты ионов Ni^{2+} лежат в плоскости (ac) [33]. Комбинированное исследование термодинамических и спектроскопических свойств продемонстрировало магнитное упорядочение соединения с $x=0.15$ при 13 К [34].

Неупругое рассеяние нейтронов в соединениях R_2BaNiO_5 показывает, что халдейновская щель в спектре магнитных возбуждений никеля сохраняется как в парамагнитной области, так и в упорядоченном состоянии. При этом в упорядоченном состоянии величина халдейновской щели увеличивается с понижением температуры. Таким образом, в упорядоченном состоянии наблюдается парадоксальное сосуществование

халдейновской фазы и спиновых волн [35–37]. В соединениях R_2BaNiO_5 упорядочение происходит в редкоземельной подсистеме, при этом подсистема никеля остается внутренне разупорядоченной. Взаимодействия редкоземельных ионов между собой происходит через спиновые флуктуации халдейновской цепочки.

Заключение. Исследования последних лет существенно расширили круг материалов, обладающих спиновой щелью в спектре магнитных возбуждений. В данной работе дан краткий обзор магнитных свойств халдейновских цепочек и рассмотрены некоторые соединения, содержащие такие цепочки ионов Ni^{2+} со спином $S=1$. Свойства халдейновских магнетиков по ряду параметров, таких как, например, наличие энергетической щели в спектре возбуждений и конечная длина корреляции, близки к свойствам металлооксидных сверхпроводников. Это создает предпосылки к формированию единой концепции, описывающей квантовые кооперативные явления.

Работа выполнялась при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Литература

1. 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. P. 1153–1156.
2. Meshkov S.V. Monte Carlo study of quantum spin chains // Phys. Rev. B 1993. V. 48. P. 6167–6178.
3. Miyashita S., and Yamamoto S. Effects of edges in $S=1$ Heisenberg antiferromagnetic chains // Phys. Rev. B 1993. V. 48 P. 913–919.
4. Kennedy T. Exact diagonalisations of open spin-1 chains // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 5737–5746.
5. Affleck I., Kennedy T., Lieb E.H., and Tasaki H. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 799–802.
6. Rakurai K., Steiner M., Pynn R., and Kjems J.K. Inelastic polarized neutron scattering from $S=1$ antiferromagnetic CsNiCl_3 in an applied field // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 715–726.
7. Clark. R.H. and Moulton E.G. Cs^{133} and C^{135} NMR in Antiferromagnetic CsNiCl_3 // Phys. Rev. B 1972. V. 5. P. 788–794.

8. Telon W.B. and Cox D.E. Magnetic Transitions in CsNiCl₃ // *Phys.Rev.B* 1973. V. 7. P. 2024–2027.
9. Zheludev A., Honda Z., Katsumata K., Feyerherm R., and Prokes K. Field-induced commensurate long-range order in the Haldane-gap system Ni(C₅H₁₄N₂)₂N₃(ClO₄) // *Europhys. Lett.* 2001. V. 55, No 6. P. 868–873.
10. Koda A., Kobayashi T.C., Amaya K., Yamashita M. Field-induced 3D-LRO of Haldane-gap antiferromagnet NDMAZ // *J. Magn.Magn.Mater.* 1999. V. 196–197. P. 443–445.
11. Kobayashi T.C., Tatewaki Y., Koda A., Amaya K., Narumi Y., Kindo K., Aizawa N., Ishi T., and Yamashita M. Field-Induced Long-Range Ordering in Haldane Gap System NDMAZ // *J. Phys. Soc. Japan.* 2001.V. 70, No 3. P. 813–817.
12. Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I., Uchinokura K., Zheludev A., Hayashi T., Miura N., and Böni P. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet// *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 632–635.
13. Lappas A., Alexandrakis V., Giapintzakis J., Pomjakushin V., Prassides K., and Schenck A. Impurity-induced antiferromagnetic order in the Haldane-gap compound PbNi_{2-x}Mg_xV₂O₈ (x=0.24) // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 014428.
14. Sakai T. and Takahashi M. Effect of the Haldane gap on quasi-one-dimensional systems // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 4537–4543.
15. Masuda T., Uchinokura K., Hayashi T., Miura N. Impurity-induced antiferromagnetic phase in a doped Haldane system Pb(Ni_{1-x}Mg_x)₂V₂O₈ // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 174416.
16. Smirnov A.I., Glazkov V.N., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Demianets L.N., and Shapiro A.Ya. Paramagnetic and antiferromagnetic resonances in the diamagnetically diluted Haldane magnet PbNi₂V₂O₈ // *Phys. Rev. B* 2002. V. 65. P.174422.
17. Zorko A., Arčon D., Lappas A., Giapintzakis J., Saylor C., and Brunel L.C. Effect of vacancy doping on the Haldane spin-liquid state in PbNi_{2-x}Mg_xV₂O₈// *Phys. Rev. B* 2002. V. 65. P. 144449.
18. Kojima K., Keren A., Le L. P., Luke G. M., Nachumi B., Wu W. D., Uemura Y. J., Kiyono K., Miyasaka S., Takagi H., and Uchida S. Muon Spin Relaxation and Magnetic Susceptibility Measurements in the Haldane System (Y_{2-x}Ca_x)Ba(Ni_{1-y}Mg_y)O₅ // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 3471–3474.
19. Darriet J., Regnault L.P. The compound Y₂BaNiO₅: A new example of a Haldane gap in a S = 1 magnetic chain// *Solid State Commun.* 1993. V. 86. P. 409–412.
20. Xu G., Aeppli G., Bisher M.E., Broholm C., DiTusa J.F., Frost C.D., Ito T., Oka K., Paul R.L., Takagi H., Treacy M.M.J. Holes in a Quantum Spin Liquid// *Science* 2000. V. 289. P. 419-422.
21. Das J., Mahajan A.V., Bobroff J., Alloul H., Alet F., Sørensen E.S. Comparison of S=0 and S=1/2 impurities in the Haldane chain compound Y₂BaNiO₅ // *Phys. Rev. B* 2004. V. 69. P. 144404.
22. Yokoo T., Sakaguchi T., Kakurai K., and Akimitsu J. Observation of the Haldane Gap in Y₂BaNiO₅ Single Crystal// *Jour. Phys. Soc. Japan.* 1995. V. 64. P. 3651–3655.
23. Popova E.A., Klingeler R., Tristan N., Büchner B. and Vasiliev A.N. Thermodynamic studies on single crystalline Gd₂BaNiO₅, *Phys. Rev. B* 2012. V. 85. No 17. P. 174402–174408.
24. Batista C. D., Hallberg K., and Aligia A. A. Electron spin resonance of defects in the Haldane system Y₂BaNiO₅ // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. R12553–12556.
25. Tedoldi F., Santachiara R., and Horvatić M. ⁸⁹Y NMR Imaging of the Staggered Magnetization in the Doped Haldane Chain Y₂BaNi_{1-x}Mg_xO₅ // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 412–415.
26. Hu Z., Knupfer M., Kielwein M., Rößler U.K., Golden M.S., Fink J., de Groot F.M.F., Ito T., Oka K., and Kaindl G. The electronic structure of the doped one-dimensional transition metal oxide Y_{2-x}Ca_xBaNiO₅ studied using X-ray absorption // *Eur. Phys. J. B.* 2002. V. 26. P. 449–453.
27. DiTusa J.F., Cheong S.-W., Park J.-H., Aeppli G., Broholm C., and Chen C.T. Magnetic and Charge Dynamics in a Doped One-Dimensional Transition Metal Oxide // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 1857–1860.
28. Alonso J.A., Amador J., Martínez J.L., Rasines I., Rodríguez-Carvajal J., and Sáez-Puche R. Neutron diffraction study of the magnetic structure of Er₂BaNiO₅ // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. P. 467–474.
29. García-Matres E., Rodríguez-Carvajal J., Martínez J.L., Salinas-Sánchez A., and Sáez-Puche R. Magnetic structure of Ho₂BaNiO₅ // *Solid State Commun.* 1993. V. 85. P. 553–559.
30. García-Matres E., Martínez J.L., and Rodríguez-Carvajal J. Neutron diffraction study of the magnetic ordering in the series R₂BaNiO₅ (R = Rare Earth)// *Eur. Phys. J. B.* 2001. V. 24. P. 59–70.
31. Popova M.N., Klimin S.A., Chukalina E.P., Romanov E.A., Malkin B.Z., Antic-Fidancev E., Mill B.V., and Dhahenne G. High-resolution optical spectroscopy investigation of Nd₂BaNiO₅ and Nd_{0.1}Y_{1.9}BaNiO₅ and crystal-field parameters for rare-earth linear-chain nickelates // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 024414.
32. Popova M.N., Klimin S.A., Chukalina E.P., Malkin B.Z., Levitin R.Z., Mill B.V. and Antic-Fidancev E. High-resolution spectral study of Er³⁺ crystal-field levels and magnetic ordering in (Er_xY_{1-x})₂BaNiO₅ chain compounds // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 155103.
33. Yokoo T., Zheludev Z., Nakamura M., and Akimitsu J. Ni-chain gap excitations in (Nd_xY_{1-x})₂BaNiO₅: One-dimensional to three-dimensional crossover// *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 11516–11520.

34. Popova E.A., Klimin S.A., Popova M.N., Klingeler R., Tristan N., Büchner B., Vasiliev A.N. Magnetic properties of quasi-one-dimensional antiferromagnets $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ ($x=1, 0.15$) // J. Magn. Magn. Materials. 2013. V. 331. P. 133–139.

35. Zheludev A., Tranquada J.M., Vogt T., and Buttrey D.J. Magnetic gap excitations in a one-dimensional mixed spin antiferromagnet Nd_2BaNiO_5 // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 7210–7215.

36. Maslov S. and Zheludev A. Universal Behavior of One-Dimensional Gapped Antiferromagnets in a Staggered Magnetic Field // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 5786–5789.

37. Zheludev A., Maslov S., Yokoo T., Akimitsu J., Raymond S., Nagler S. E., Hirota K. Role of single-ion excitations in the mixed-spin quasi-one-dimensional quantum antiferromagnet Nd_2BaNiO_5 // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 11601–11612.



HALDANE CHAINS

© E.A. Popova, E.G. Ekomasov

¹ National Research Institute «Higher School of Economics»,
20, ulitsa Myasnitskaya, 101000, Moscow, Russian Federation

² Akmullah Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktybrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

In a number of quasi-one-dimensional magnets, transition metal ions obeying the motives of the crystal lattice can form chains of integer spins that are distant from each other, named Haldane chains. This paper provides a brief overview of the magnetic properties of Haldane chains and considers some compounds containing such chains. The main features of the $S=1$ spin chain are that it has an unordered ground state with a finite correlation length and a spin gap in the magnetic excitation spectrum. In this paper, the manifestation of these properties is considered on the example of some compounds containing chains of Ni^{2+} ions ($S=1$). The disappearance of the spin gap and the establishment of antiferromagnetic ordering can lead to inter-chain interaction (as is the case in $CsNiCl_3$), as well as an external magnetic field (in the case of $Ni(C_5H_{14}N_2)_2N_3(ClO_4)$), in which the Zeeman splitting of the Haldane triplet state occurs. To date, $PbNi_2V_2O_8$ is the only known compound, in which the long-range magnetic order is induced by non-magnetic dilution of $S=1$ chains. In contrast to the above-listed compounds, Y_2BaNiO_5 remains disordered down to 0.1 K. When the non-magnetic Y^{3+} ion in Y_2BaNiO_5 is replaced by the rare earth ion R^{3+} , a three-dimensional magnetic ordering occurs in the system. However, the Haldane gap in the spectrum of magnetic excitations of nickel is preserved both in the paramagnetic region and in the ordered state. In the ordered state, there is a paradoxical coexistence of the Haldane phase and spin waves, and the ordering occurs in the rare-earth subsystem, while the nickel subsystem remains internally disordered.

Key words: low-dimensional magnets, Haldane chains, spin gap.