

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физических проблем им. П.Л. Капицы
Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 538.941



Солдатов Тимофей Александрович

**Электронный спиновый резонанс
в спин-цепочечных антиферромагнетиках
с однородным взаимодействием
Дзялошинского-Мории**

Специальность 01.04.09 — физика низких температур

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН.

Научный руководитель: д. ф.-м. н., профессор
Смирнов Александр Иванович

Официальные оппоненты: к. ф.-м. н., старший научный сотрудник
Института общей физики
им. А. М. Прохорова РАН
Мухин Александр Алексеевич

д. ф.-м. н., заместитель директора
Института теоретической физики
им. Л. Д. Ландау РАН
Бурмистров Игорь Сергеевич

Ведущая организация: Казанский физико-технический
институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра РАН

Защита состоится **26 июня** 2019 года в **15:30** на заседании диссертационного совета **Д 002.103.01** при Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, расположенном по адресу: 119334, г. Москва, ул. Косыгина 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физических проблем им. П.Л. Капицы РАН и на сайте института: www.kapitza.ras.ru.

Автореферат разослан « » 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к. ф.-м. н.

А. Н. Юдин

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Степень разработанности. В кристаллах, содержащих магнитные ионы, обычно реализуется магнитоупорядоченное состояние. Типичными примерами являются ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочение. Возникновение порядка, как правило, объясняется наличием обменного взаимодействия магнитных ионов, энергия которого значительно превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия. В обычных трехмерных ферромагнетиках и антиферромагнетиках температура упорядочения T_N практически совпадает с температурой Кюри-Вейсса T_{CW} , имеющей порядок величины энергии обменного взаимодействия. Однако, среди магнитных кристаллов можно выделить так называемые квантовые магнетики, которые не упорядочиваются при температурах много меньше T_{CW} , но находятся в сильно коррелированном состоянии. В таких веществах отсутствие классического порядка обусловлено квантовыми спиновыми флуктуациями. Изучение квантовых магнетиков является одним из ключевых направлений в физике конденсированного состояния. Данная диссертация посвящена экспериментальному исследованию элементарных возбуждений в квантовых антиферромагнетиках цепочечного типа методом магнитного резонанса.

Теоретическое описание магнитных структур обычно строится на основе спинового гамильтониана, главный вклад в который дает обменное взаимодействие Гейзенберга с обменным интегралом J . Для ферромагнетика собственной функцией гамильтониана Гейзенберга является волновая функция $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$. В случае антиферромагнетика неелевская волновая функция $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots\rangle$ является основным состоянием классической задачи, но не является собственной волновой функцией гамильтониана. Проблема нахождения квантового основного состояния антиферромагнетика является

важным вопросом в физике магнитных систем. Только в нескольких случаях задача Гейзенберга решается точно, например, для одномерной цепочки антиферромагнитно взаимодействующих спинов $S = \frac{1}{2}$ (“анзатц Бете” [1]).

Следует отметить, что в некоторых низкоразмерных магнитных системах дальний порядок не возникает даже при температуре $T = 0$. Под дальним порядком понимается упорядочение с ненулевым средним значением проекции спина магнитного иона $\langle S_i^z \rangle \neq 0$. Сильно коррелированное, но неупорядоченное основное состояние системы называется спиновой жидкостью или коллективным парамагнетиком. Спин-жидкостное состояние наблюдается в таких низкоразмерных системах с антиферромагнитным обменом как цепочки антиферромагнитно взаимодействующих спинов $S = \frac{1}{2}$, халдейновские цепочки спинов $S = 1$, димерные сети, “спиновые лестницы” и фрустрированные системы. В трехмерных спиновых системах, как правило, устанавливается магнитный порядок при конечной температуре T_N , называемой точкой Нееля. При этом основное состояние системы оказывается близким к неелевскому $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots\rangle$, однако, величина упорядоченной компоненты спина редуцирована за счет квантовых флуктуаций: $\langle S_i^z, S_j^z \rangle = (-1)^{i+j}m$, где $m \lesssim S$.

Спиновая система реальных магнитных кристаллов является трехмерной. Тем не менее, в некоторых веществах в силу особенностей кристаллической структуры обменное взаимодействие между магнитными ионами вдоль одного или двух направлений может быть существенно ослаблено. В первом случае вещество называют квазиодномерным магнетиком, во втором случае – квазидвумерным магнетиком. Спин-жидкостные состояния одномерных и двумерных подсистем, обладающие щелью в спектре возбуждений, устойчивы относительно малых возмущений в кристаллах, однако, в случае бесщелевого спектра слабые межцепочечные или межплоскостные обменные взаимодействия приводят к упорядочению при малой, но конечной температуре

T_N . Для квазинизкоразмерных магнетиков температура T_N , как правило, оказывается значительно меньше температуры Кюри-Вейсса T_{CW} , причем имеется обширная область температур $T_N < T \ll \theta_{CW}$, в которой система сильно коррелирована при отсутствии дальнего порядка, то есть находится в слабо возмущенном спин-жидкостном состоянии. При этом такое состояние весьма схоже с состоянием соответствующей низкоразмерной магнитной системы по спектру элементарных возбуждений и своим термодинамическим свойствам.

Кристаллические квантовые магнетики демонстрируют неожиданные с классической точки зрения фазы и элементарные возбуждения, поэтому поиск новых квантовых магнетиков и применение к ним метода электронного спинового резонанса (ЭСР) является актуальной и перспективной задачей. Квазиодномерные и квазидвумерные модельные соединения, появляющиеся в последние годы в связи с успехом в области выращивания кристаллов, являются объектом интенсивного экспериментального исследования в физике конденсированного состояния. К таким соединениям относятся изучаемые в данной работе низкоразмерные антиферромагнетики Cs_2CuCl_4 , $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$. В монокристаллах этих соединений мы исследуем детали спектра магнитных возбуждений при нулевом волновом векторе, получаемые в экспериментах по наблюдению ЭСР. Спектроскопия магнитного резонанса является эффективным методом изучения магнитных систем наряду с методом рассеяния нейтронов. Одним из ключевых преимуществ методики ЭСР является высокое спектральное разрешение для возбуждений вблизи центра зоны Бриллюэна, что позволяет определять малые энергетические щели, выявлять слабые добавочные релятивистские взаимодействия спинов и исследовать особенности структуры магнитного упорядочения.

Цели и задачи. Методы.

Цель данной работы состоит в экспериментальном изучении тонкой структуры спектра возбуждений и ее эволюции в сильном поле в квазинизкоразмерных антиферромагнетиках с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Квазидвумерный антиферромагнетик Cs_2CuCl_4 и квазиодномерные антиферромагнетики $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ со спином магнитного иона $S = \frac{1}{2}$ представляют собой объекты исследования. Основным методом изучения является электронный спиновый резонанс, изменяемый в широком диапазоне температур (от 0.45 К до 80 К), частот (от 0.5 ГГц до 350 ГГц) и магнитных полей (до 12 Т).

Научная новизна. Значимость.

В рамках диссертационной работы методом магнитного резонанса исследованы антиферромагнетики с различной степенью одномерности с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории между спинами внутри цепочек. Уникальной особенностью данного класса соединений является существенно новый тип спектра ЭСР, в котором обнаруживается энергетическая щель в нулевом поле даже в отсутствие магнитного упорядочения. Характерной чертой спектра магнитного резонанса в таких магнетиках является формирование при низких температурах дублета резонансных линий. Образование тонкой структуры спектра возбуждений при $\mathbf{k} = 0$ изучено в веществах, в которых межцепочечный обмен в той или иной степени конкурирует с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Измерения были проведены как в слабых полях на частотах и выше, и ниже энергетической щели, так и в условиях подавления квантовых флуктуаций сильным полем.

Полученные результаты важны для физики низкоразмерных магнитных систем, подтверждая концепцию спинонов как элементарных возбуждений в антиферромагнитных цепочках спинов $S = \frac{1}{2}$ и обнаруживая необыч-

ную модификацию спектра возбуждений на малых волновых векторах под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории.

Апробация работы.

Результаты экспериментов, изложенные в диссертации, были представлены на следующих конференциях, семинарах, симпозиумах:

- XVII Международная молодежная научная школа “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений” (Казань, июнь 2014)
- 57-ая научная конференция МФТИ с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения П. Л. Капицы: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием “Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в современном информационном обществе” (Москва, ноябрь 2014)
- Международный симпозиум по спиновым волнам Spin Waves 2015 (Санкт-Петербург, июнь 2015)
- Международная конференция “XXXVII Совещание по физике низких температур” (Казань, июль 2015)
- XVIII Международная молодежная научная школа “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” (Казань, октябрь 2015)
- 58-ая научная конференция МФТИ с международным участием (Москва, ноябрь 2015)
- 59-ая научная конференция МФТИ с международным участием (Москва, ноябрь 2016)
- Семинар, посвященный памяти Л. А. Прозоровой “Спиновая динамика упорядоченных и квантовых магнетиков” (Москва, май 2017)
- Московский международный симпозиум по магнетизму MISM 2017 (Москва, июль 2017)

- 28-ая международная конференция по физике низких температур LT 28 (Гётеборг, Швеция, август 2017)
- Международная конференция “Актуальные проблемы магнитного резонанса” MDMR 2017 (Казань, сентябрь 2017)
- Международный симпозиум по спиновым волнам Spin Waves 2018 (Санкт-Петербург, июнь 2018)
- 9-ая объединённая европейская конференция по магнетизму JEMS 2018 (Майнц, Германия, сентябрь 2018)
- 61-ая научная конференция МФТИ с международным участием (Москва, ноябрь 2018)
- Семинары и ученые советы в ИФП им. П. Л. Капицы РАН

По материалам диссертации в рецензируемых научных журналах опубликованы 4 статьи [A1-A4].

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 159 страниц и включает в себя основной текст, 77 рисунков, список публикаций и список литературы.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, формулируются цели и задачи работы, методология, также обосновывается научная новизна, значимость результатов, представляется апробация работы и приводится краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе излагаются основные магнитные свойства гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ и гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке со спином $S = \frac{1}{2}$. Сначала

обсуждаются свойства цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$, решение задачи об основном состоянии в которой известно [1]. Согласно этому решению даже при $T = 0$ спиновая цепочка разупорядочена, а элементарными возбуждениями в ней являются спионы – квазичастицы, несущие спин $S = \frac{1}{2}$ [2]. Согласно правилам отбора во всех процессах поглощения фотонов и рассеяния нейтронов $\Delta S^z = 0, \pm 1$, и, таким образом, спионы могут возбуждаться только парами. Поэтому измеряемый экспериментально спектр возбуждений в квазиодномерных магнитных системах является континуумом. Далее подробно обсуждается вопрос о модификации спионного континуума в спиновой цепочке в магнитном поле под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории [3,4]. Это взаимодействие характеризуется вектором $\mathbf{D}$, который ориентирован в одном направлении для каждой пары соседних спинов внутри цепочек в исследуемых веществах. Более типичным для многих антиферромагнетиков является альтернированное взаимодействие Дзялошинского-Мории, когда вектора $\mathbf{D}$ для соседних пар спинов ориентированы противоположно, образуя чередование направлений вектора $\mathbf{D}$. Альтернированное взаимодействие приводит к известному эффекту скашивания подрешеток в упорядоченной фазе, так называемому явлению слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков. В экзотическом случае однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории классическое упорядочение имело бы вид спиральной структуры с несоразмерным волновым вектором $k_D = \frac{D}{aJ}$. В квантовой спиновой цепочке магнитный порядок отсутствует, тем не менее происходит модификация континуума спионных возбуждений. Рассматривается задача по нахождению спектра возбуждений на основе гамильтониана

$$\mathcal{H} = \sum_i J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1} + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (1)$$

Оказывается, что в первом приближении влияние однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории сводится к смещению спектра возбуждений в k -пространстве на малый волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$, в результате в спектре ЭСР в нулевом поле открывается энергетическая щель, а в слабых полях в ориентациях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ формируются дублет резонансных линий и одиночная щелевая мода соответственно. Дублет и щелевая мода являются основными предметами экспериментов, описанных в диссертации. Магнитный резонанс, демонстрирующий в парамагнитной (спин-жидкостной) фазе формирование указанного дублета и открытие щели, мы называем спиновым резонансом, а дублет – спиновым дублетом, поскольку они обусловлены существованием спинового континуума. Последней обсуждается спиновая система на искаженной треугольной решетке с обменом вдоль “основания” треугольника J и обменом вдоль “боковых сторон” J' , основное состояние в которой определяется отношением J'/J . Численный анализ, проделанный в работе [5], показывает отсутствие дальнего порядка в широком диапазоне J'/J . Выявлено, что из-за фрустрации обменных связей J' антиферромагнетик на треугольной решетке демонстрирует одномерные магнитные свойства, когда параметр J' принимает значения $0 < J' < 0.6J$.

Во второй главе обсуждаются теоретические основы магнитного резонанса и методика эксперимента, представляются описания экспериментальных установок и спектрометрических вставок для исследования ЭСР, а также приводятся условия экспериментов. Для измерения в широком диапазоне частот использовались ячейки на основе прямоугольного, цилиндрического, квазиторoidalного, спирального резонаторов и волноводного перехода с диафрагмой оригинальных конструкций. Далее в данной главе дается краткое описание рентгеновского монокристалльного дифрактометра SMART APEX II, при помощи которого устанавливались главные кристаллографические направления в исследуемых образцах, излагается принцип

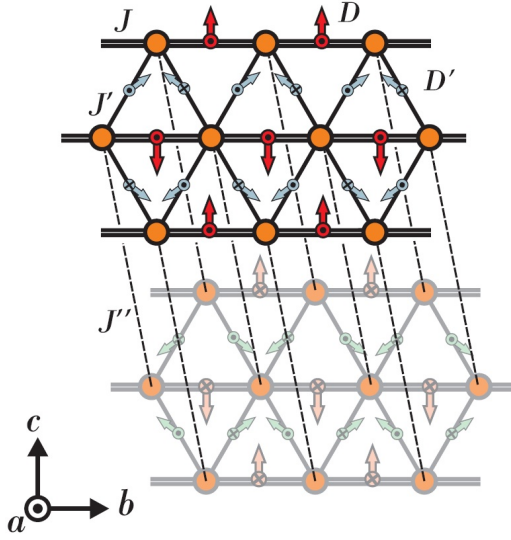


Рис. 1: Обменные связи в Cs_2CuCl_4 . Двойной сплошной, сплошной и пунктирной линией обозначены обмены J , J' и J'' соответственно. Голубые стрелки обозначают взаимодействие Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}'$, красные – $\mathbf{D}$. Вектора $\mathbf{D}$ лежат в плоскости ac .

работы прибора и процедура определения кристаллической структуры образца.

Третья глава посвящается исследованию высокополевого магнитного резонанса в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 на искаженной треугольной решетке спинов $S = \frac{1}{2}$ (электронным спином $S = \frac{1}{2}$ обладает магнитный ион Cu^{2+}). Вначале приводятся основные сведения о кристалле и проделывается обзор предыдущих экспериментальных и теоретических работ.

Особенностью данного вещества является наличие в спин-жидкостной фазе спионного континуума возбуждений, соответствующего одномерной цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$, свидетельствуя в пользу одномерной природы магнетизма Cs_2CuCl_4 . Однако, оказалось, что данный магнетик по характеру обменных связей является квазидвумерным. Значения основных обменных интегралов были определены Колди с соавторами посредством измерения спектра возбуждений в насыщенной фазе выше поля насыщения с помощью неупругого рассеяния нейтронов [6]. Получены следующие значения обменных интегралов (Рис. 1): главного обмена $J \simeq 4.35$ К вдоль цепочек в направлении b , диагонального междоцепочечного обмена $J' \simeq 1.48$ К, межплоскостного обмена $J'' \simeq 0.22$ К.

Проявление одномерных свойств у квазидвумерного соединения объясняется фрустрацией междоцепочечных взаимодействий, приводящей к эффективному расщеплению цепочек, поскольку отношение главных обменных интегралов составляет $\frac{J'}{J} \simeq 0.34$. Кроме того, Коно, Балентс и Старых провели теоретическое исследование континуума возбуждений в слабо связанных спиновых цепочках [8]. Они показали, что спектр возбуждений в Cs_2CuCl_4 , полученный Колди в работе [7], можно описать на основе представления о спинонах – возбуждениях, характерных именно для изолированных цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$.

Позже Поваров и Смирнов с соавторами предприняли детальное исследование Cs_2CuCl_4 методом магнитного резонанса [9, 10]. Они обнаружили спионный дублет и энергетическую щель в спектре, которые количественно описываются теорией спионного резонанса [4]. Таким образом, существенная модификация спектра ЭСР, наблюдаемая в спинжидкостной фазе Cs_2CuCl_4 , является проявлением однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и спионного характера спектра возбуждений. В соответствии с симметричным анализом, однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории связывает магнитные ионы в спиновых цепочках, вытянутых вдоль оси b кристалла, и элементарная ячейка Cs_2CuCl_4 содержит четыре неэквивалентных вида спиновых цепочек, различающихся направлением вектора $\mathbf{D}$ (Рис. 1). Кроме того, вектор $\mathbf{D}$ лежит в плоскости ac и, следовательно, он может быть записан в виде $\mathbf{D} = (\pm D_a, 0, \pm D_c)$. Частоты магнитного резонанса в слабых полях и при $T = 0$ при направлении поля вдоль главных осей a , b и c имеют вид:

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{\left(g_a\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D_a\right)^2 + \frac{(\pi D_c)^2}{4}} \quad (2)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_b\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4}(D_a^2 + D_c^2)} \quad (3)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{\left(g_c\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D_c\right)^2 + \frac{(\pi D_a)^2}{4}} \quad (4)$$

Таким образом, теория предсказывает щелевую моду при $\mathbf{H} \parallel b$ и дублет резонансных линий при направлениях $\mathbf{H} \parallel a, c$. В работе [10] определены величины компонент вектора $\mathbf{D}$ при $T = 0$ экстраполяцией к нулевой температуре наблюдавшейся в спин-жидкостной фазе зависимости для эффективной щели в поле, приложенном вдоль оси b : $D_a \simeq 0.08J = 0.34$ К, $D_c \simeq 0.11J = 0.46$ К. Следует отметить, что симметрия также допускает наличие взаимодействия Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}'$ на диагональных связях J' (Рис. 1).

Далее в диссертации излагаются оригинальные результаты исследований спектров магнитного резонанса в Cs_2CuCl_4 в спин-коррелированной фазе при температурах около 0.5 К в сильном магнитном поле, а также производится их интерпретация.

Экспериментально показано, что наблюдаемый в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ дублет резонансных линий исчезает вблизи половины поля насыщения $H_{col} \simeq 0.5H_{sat}^a = 4.2$ Т. Предполагается наличие нескольких причин для исчезновения спионного дублета: первая – подавление магнитным полем квантовых спиновых флуктуаций и сужение континуума, вторая – исчезновение фрустрации междоцепочечных обменных связей с увеличением поля и потеря одномерного характера спиновых возбуждений, третья – нарушение условия малости зеемановской энергии по сравнению с энергией однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Кроме того, в наших экспериментах наблюдается пропадание именно высокочастотной компоненты спионного дублета. Этот факт находится в согласии с теоретическим исследованием спектральной плотности двухспионного континуума гейзенберговской цепочки в магнитном поле [12].

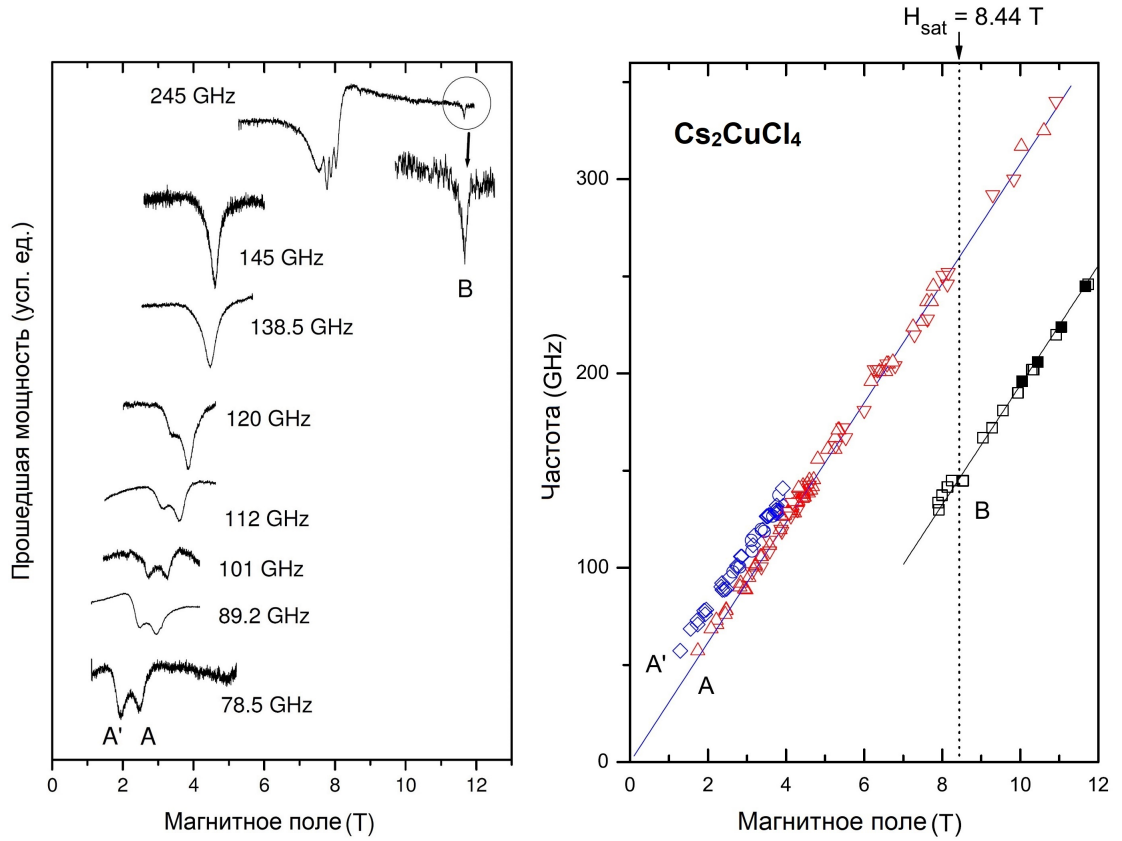


Рис. 2: Левый рисунок: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.5$ K на разных частотах. Увеличение выделенного окружностью участка резонансной кривой составляет $\times 6$ по вертикали и $\times 3$ по горизонтали. Моды A и A' – низкочастотная и высокочастотная компоненты спинонного дублета соответственно, слабая резонансная мода B представляет собой магнонные возбуждения магнитной системы Cs_2CuCl_4 на границе “обменной” зоны Бриллюэна. Правый рисунок: Спектр магнитного резонанса в Cs_2CuCl_4 при $T = 0.5$ K в магнитном поле вдоль оси a . Сплошная линия синего цвета – спектр парамагнитного резонанса на ларморовской частоте ν_0 , сплошная линия черного цвета – теоретически предсказанный спектр ν_B моды B согласно формуле (5).

В полях выше поля насыщения при $\mathbf{H} \parallel a, b$ обнаружена слабая мода обменного происхождения, позволяющая определить главные обменные интегралы в насыщенной фазе. Появление слабой резонансной моды в полях, больших поля насыщения, соответствует теоретическими исследованиями, проведенными М.Е. Житомирским с использованием спин-волновой теории

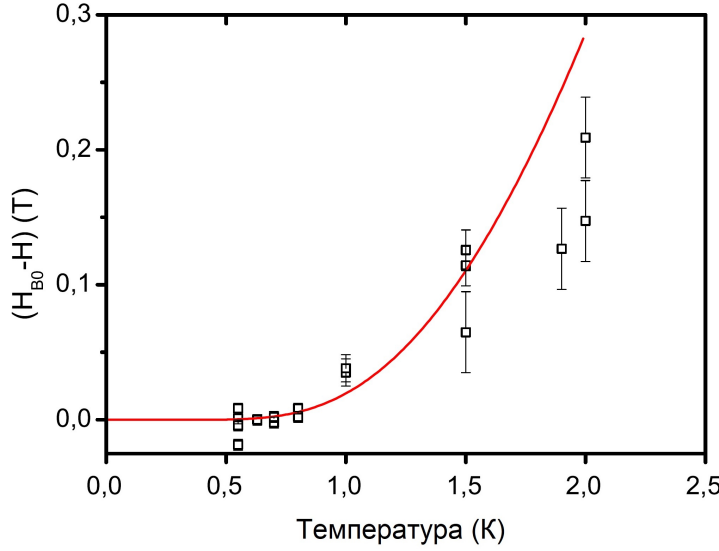


Рис. 3: Зависимость сдвига резонансного поля H моды B относительно поля H_{B0} от температуры на частоте 197 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$ ($H_{B0} = H(T = 0.5 \text{ K}) = 11 \text{ T}$). Сплошная линия красного цвета – теоретический расчет по формуле (6).

и представленными в дополнительном материале работы [A1]. Анализ показывает, что в ЭСР экспериментах данная мода возбуждается благодаря взаимодействию Дзялошинского-Мории на диагональных связях с векторами $\mathbf{D}'_{1-4}$ при наличии ненулевой компоненты D'_b (Рис. 1). При этом энергия этой моды совпадает с энергией магнонов, бегущих вдоль оси c , возбуждаемых на границе “обменной” зоны Бриллюэна с точностью до $O\left(\frac{(D'_b)^2}{J'}\right)$. Согласно теоретическим выводам, частотно-полевая зависимость дополнительной резонансной моды для поля, направленного вдоль осей a, b, c , выражается формулой

$$2\pi\hbar\nu_B = g_{a,b,c}\mu_B H - 4J' + O\left(\frac{(D'_b)^2}{J'}\right) \quad (5)$$

где $O\left(\frac{(D'_b)^2}{J'}\right)$ – малая поправка к спектру, не превышающая нескольких процентов в сравнении с J' (согласно произведенным в диссертации оценкам). В результате из анализа спектра ЭСР установлены значения главных обменных интегралов J и J' : $J = 4.7 \pm 0.2 \text{ K}$, $J' = 1.43 \pm 0.07 \text{ K}$, а также произведена оценка компоненты D'_b векторов $\mathbf{D}'_{1-4}$: $D'_b \simeq 0.36 \text{ K}$. Величина J' определялась по значению сдвига резонансной частоты слабой моды относительно ларморовской частоты, величина J – по значению поля насыщения при $\mathbf{H} \parallel b$ и вычисленного диагонального обмена J' , величина D'_b

– из отношения интенсивности слабой резонансной моды к интенсивности моды, возбуждаемой на ларморовской частоте.

Кроме этого, экспериментально получена зависимость сдвига резонансного поля слабой моды от температуры. При разогреве образца слабая мода демонстрирует сдвиг в область высоких частот. Полученные данные находятся в согласии с расчетами, проведенными М.Е. Житомирским в рамках ангармонической спин-волновой теории, как по знаку, так и по величине. Температурно-зависимая поправка $\delta E(T)$ к энергии магнонных возбуждений, соответствующих слабой моде, в насыщенной ферромагнитной фазе для Cs_2CuCl_4 в обменном приближении выражается по формуле

$$\delta E(T) = \frac{8J'}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}q_y a}{2}\right)}{e^{\frac{E_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (6)$$

где суммирование по $\mathbf{q}$ производится в первой зоне Бриллюэна обменной структуры Cs_2CuCl_4 , q_x – компонента вектора $\mathbf{q}$ вдоль оси b , q_y – компонента $\mathbf{q}$ вдоль оси c , а $E_{\mathbf{q}}$ – спектр спиновых волн в обменном приближении. Результаты численного расчета представлены на Рис. 3. Как видно, экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с теорией.

В четвертой главе излагаются результаты экспериментов по магнитному резонансу в квазиодномерных антиферромагнетиках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ со спином $S = \frac{1}{2}$ магнитных ионов Cu^{2+} . Сначала кратко обсуждается кристаллическая структура, затем приводится обзор предыдущих работ по этим веществам.

Эти соединения представляют собой магнетики, состоящие из спиновых цепочек, протяженных вдоль оси a (структура кристаллов изображена на Рис. 4). В работе [13] Хэльга и соавторов были впервые проведены исследования статических и динамических свойств данных веществ с использованием монокристаллических образцов. Установлено, что температурные

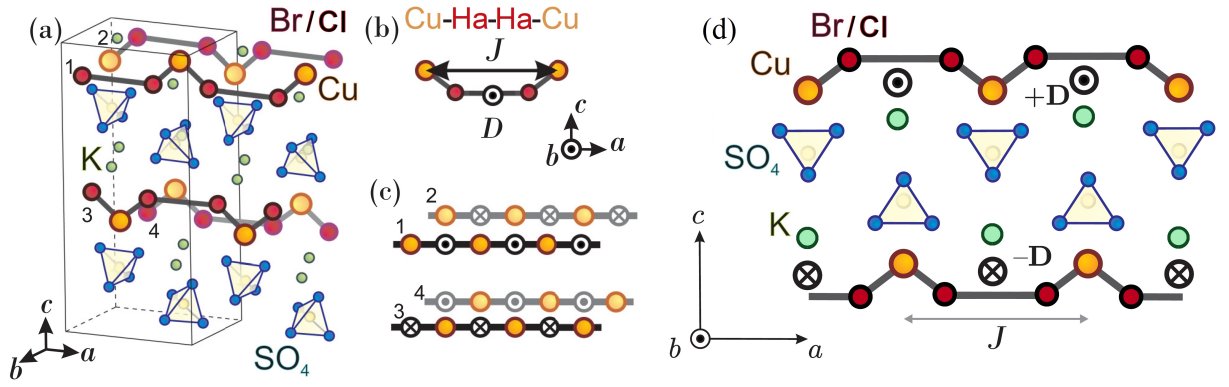


Рис. 4: (а) Схематическое представление кристаллической структуры $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Na}_2$ (Na – галогены Cl или Br). Ионы Cu^{2+} занимают четыре неэквивалентные позиции, обозначенные на рисунке цифрами 1 – 4. (b) Ионы Cu^{2+} , связанные главным обменом J посредством двух атомов галогена, формируют цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ вдоль оси a . Вектор $\mathbf{D}$ – параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории спинов в цепочках, разрешенный симметрией. (c) Две пары неэквивалентных спиновых цепочек 1, 2 и 3, 4 с противоположным направлением вектора $\mathbf{D}$. (d) Эскиз кристаллографической структуры, показанный в ac -плоскости.

зависимости магнитной восприимчивости и магнитной части теплоемкости, а также кривые намагничивания, полученные в обоих кристаллах, соответствуют слабо взаимодействующим цепочкам спинов $S = \frac{1}{2}$ с величинами главных обменов $J^{\text{Cl}} = 3.2$ К и $J^{\text{Br}} = 20.4$ К в хлористом и бромистом соединениях соответственно. Данные нейтронного рассеяния подтверждают квазиодномерный характер спиновых возбуждений в виде спионного континуума в спиновых цепочках, вытянутых вдоль оси a . Симметричный анализ кристаллической структуры хлористого и бромистого соединений показывает, что внутри цепочек возможно существование однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$, направленным вдоль оси b . Причем внутри одной цепочки вектор $\mathbf{D}$ направлен в одну сторону, а в каждой соседней цепочке – в противоположную (панель (d) на Рис. 4). Теоретический анализ спектра спиновых волн в поле насыщения в хлористом соединении [14] позволил определить величины межцепочечных обме-

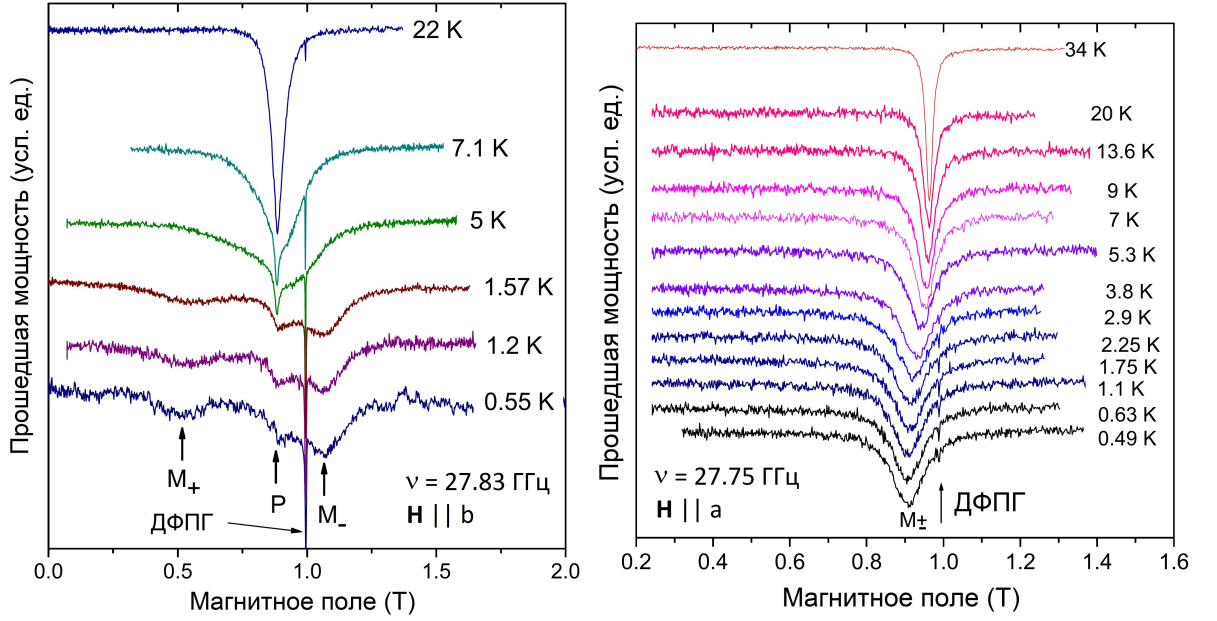


Рис. 5: Температурные эволюции сигнала ЭСР на частоте 27.8 ГГц в полях $\mathbf{H} \parallel b$ (рисунок слева) и $\mathbf{H} \parallel a$ (рисунок справа). Моды M_+ и M_- – компоненты спинного дублета, $M_{\pm}$ – щелевая мода, P – парамагнитная линия, связанная с остаточными дефектами. Узкая резонансная линия – метка ДФПГ ($g = 2.00$).

нов $J_b^{Cl} = 0.45$ K, $J_c^{Cl} \simeq 0.08$ K и $J_{\perp}^{Br} \simeq 30$ мК. Таким образом, отношение внутрицепочечного обмена к междоцепочечному $\frac{J}{J_{\perp}}$ в бромистом соединении равно 230, а в хлористом – 7.

В следующей части описываются оригинальные результаты измерений спектров магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе магнетика $K_2CuSO_4Br_2$ в широком диапазоне температур и частот. Проведенные измерения охватывают спектры ЭСР как ниже, так и выше энергетической щели, как в области высоких $T > T_J = J/k_B \simeq 20.7$ K, так и низких $T < T_J$ температур. При температурах выше T_J наблюдается парамагнитный резонанс на ларморовской частоте с g -факторами $g_a = g_c = 2.05$ и $g_b = 2.24$. Однако, при понижении температуры ниже T_J обнаруживается существенная модификация спектра ЭСР, зависящая от направления магнитного поля (Рис. 5): для поля, приложенного вдоль оси b , возникает щель в спектре, а в случае поля, направленного вдоль оси a , формируется дублет резонансных

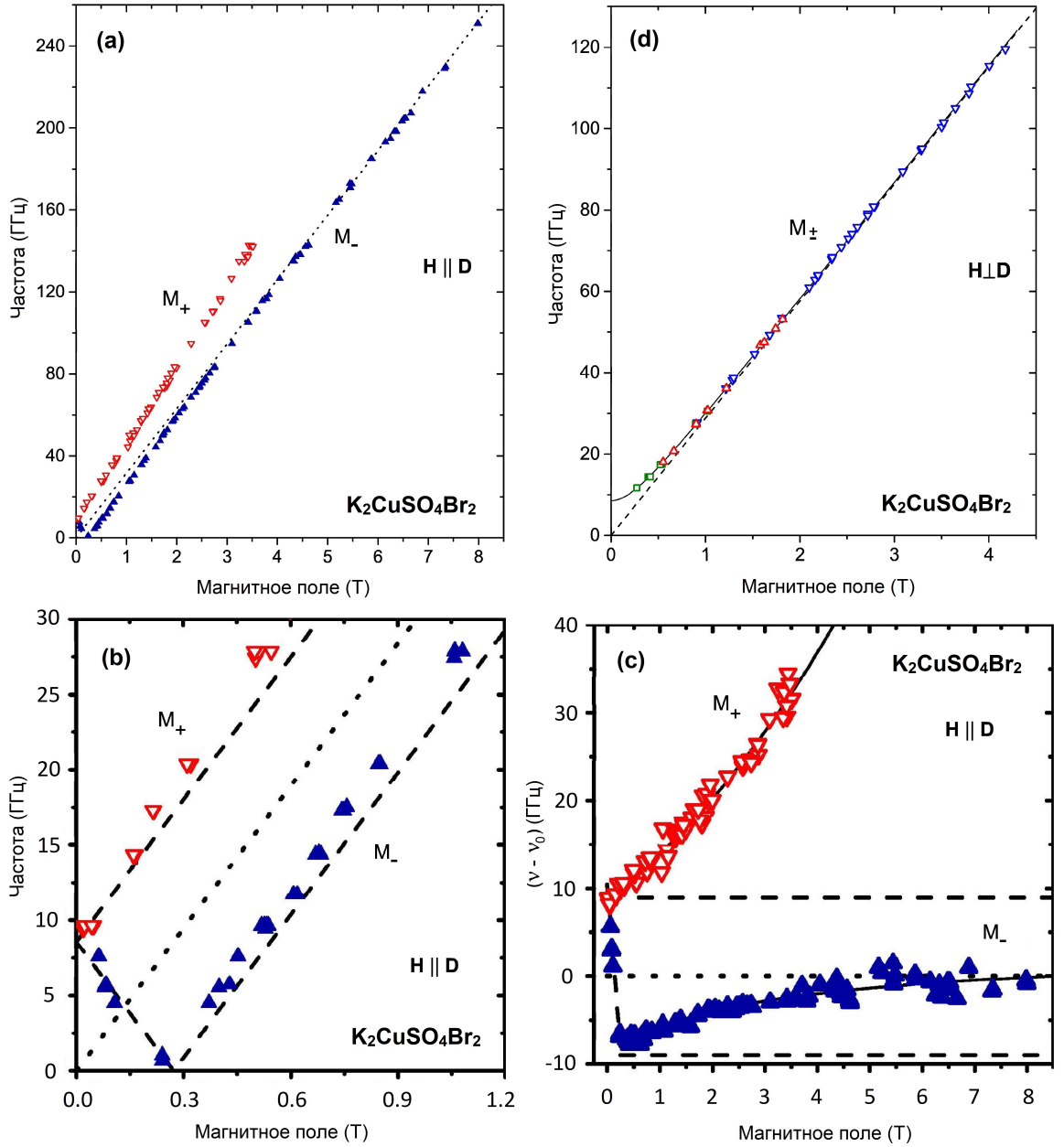


Рис. 6: Панель (а): частотно-полевая зависимость спектра ЭСР, измеренная при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.5 - 1.3$ К. Пунктирные линии с коротким штрихом – ларморовская частота $\nu_0 = g_b \mu_B H / (2\pi \hbar)$. Панель (b): низкочастотная часть частотно-полевой диаграммы. Пунктирные линии с длинным штрихом – теоретические зависимости (7) с параметрами $D = 0.27$ К и $g_b = 2.24$. Панель (с): сдвиг резонансной частоты относительно частоты ν_0 парамагнитного резонанса, сплошные линии проведены для наглядности. Панель (d): частотно-полевая зависимость спектра ЭСР при $\mathbf{H} \parallel a, c$ в низкотемпературном пределе, пунктирная линия – ларморовская частота $\nu_0 = g_{\perp} \mu_B H / (2\pi \hbar)$, сплошная линия – теоретическая зависимость (8) с параметрами $D = 0.27$ К и $g_{\perp} = 2.05$.

линий. В области слабых полей частотно-полевые зависимости спектров, полученные в полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ (Рис. 6), а также угловые зависимости резонансных линий находятся в хорошем согласии с теорией спинонного резонанса, возникающего в присутствии однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории [4, 9]. Теория предсказывает при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ соответственно частоты:

$$2\pi\hbar\nu_{\pm} = \left| g_b\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D \right| \quad (7)$$

$$2\pi\hbar\nu_{\pm} = \sqrt{(g_{\perp}\mu_B H)^2 + \left(\frac{\pi D}{2}\right)^2} \quad (8)$$

где $g_{\perp}$ – значение g -фактора для направления магнитного поля перпендикулярно оси b .

Экспериментально полученные частотно-полевые зависимости в области полей ниже 1 Т хорошо соответствуют теоретическим формулам (7) и (8) и позволяют определить значения энергетической щели в нулевом поле $\Delta = 8.7$ ГГц и параметра Дзялошинского-Мории $D = 0.27 \pm 0.01$ К. Обнаружено, что с увеличением магнитного поля, приложенного вдоль оси b , происходит расхождение компонент спинонного дублета, и затем верхняя компонента дублета исчезает в поле, составляющем лишь 13 % от поля насыщения (Рис. 6). Рассмотрение магнитного резонанса в сильных полях выходит за рамки теории, построенной в работах [3, 4].

В результате обобщения экспериментальных данных по наблюдению исчезновения дублета в сильных полях и при высоких температурах для кристаллов, изученных в данной Диссертации, сформулированы эмпирические критерии обнаружения спинонного дублета, устанавливающие области температур и полей, в которых возможно его наблюдение: $T < T_{DJ} = \sqrt{DJ}/k_B$, $H < H_{DJ} \simeq \sqrt{H_{sat}D/(g_b\mu_B)} = \sqrt{2DJ}/(g_b\mu_B)$. Для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ эти критерии дают значения $T_{DJ} = 2.35$ К, $H_{DJ} = 3$ Т, что находится

в удовлетворительном согласии с данными (Рис. 5 и Рис. 6). В кристалле Cs_2CuCl_4 спинный дублет пропадает в поле 4 Т (Рис. 2). Вычисляя поле исчезновения дублета по эмпирически установленной выше формуле, получаем оценку в 2 Т, что находится в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов. Физический смысл полученных результатов и эмпирических условий наблюдения дублета заключается в том, что дублет формируется в результате влияния как обменного взаимодействия, так и взаимодействия Дзялошинского-Мории, причем зеемановская и тепловая энергии не должны быть сильно больше энергии взаимодействия Дзялошинского-Мории.

Кроме того, в экспериментах по ЭСР в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ обнаружен сигнал от магнитных дефектов. В предположении взаимодействия дефектов со спиновыми цепочками удастся качественно описать уширение и обменное сужение примесной моды в рамках теории обменного сужения спектра.

В последней части диссертации излагаются оригинальные результаты исследования эволюции спектра ЭСР в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ при охлаждении ниже температуры Кюри-Вейсса, составляющем около 3 К. Измерения охватывают широкий диапазон температур и частот. В этих экспериментах мы наблюдаем качественное соответствие с теорией о модификации спинного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с образованием дублета линий.

Полученные данные находят свое естественное объяснение в связи с тем, что в данном кристалле значение главного междоцепочечного обмена $J_{\perp}$ оказывается больше параметра D , и иерархия обменных связей имеет вид $J \gg J_{\perp} > D$, поэтому ожидается существенное подавление формирования тонкой структуры в результате конкуренции однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и относительно сильного междоцепочечного обмена. Как было установлено выше, $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$, являясь более одномер-

ным в сравнении с $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, в наилучшей степени удовлетворяет условиям наблюдения модификации спионного континуума спиновых цепочек под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории в силу преобладания вклада последнего в формирование низкочастотной спиновой динамики. Иерархия взаимодействий в бромистом соединении имеет вид $J \gg D \gg J_\perp$.

Эксперименты показывают, что в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ при понижении температуры ниже $T_J = J/k_B \simeq 3.2$ К дублет резонансных линий спионного типа не наблюдается, однако, видна нижняя компонента дублета. В произвольной ориентации магнитного поля наблюдается только одиночный магнитный резонанс на частоте, отличной от ларморовской (Рис. 7). При температурах выше T_J имеется обычный парамагнитный резонанс со значениями g -факторов $g_a = g_c = 2.07$ и $g_b = 2.33$. При охлаждении мы обнаруживаем открытие энергетической щели в нулевом поле и анизотропное поведение низкочастотной компоненты спионного дублета (Рис. 8).

Подгоняя экспериментальные данные $\Delta\nu(H)$ в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель на Рис. 8) соотношением (8), мы получаем щель $\Delta = 2.0 \pm 0.2$ ГГц и параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории $D = 0.06 \pm 0.01$ К. Проводя с использованием значения $D = 0.06$ К теоретическую зависимость для низкочастотной компоненты дублета в поле $\mathbf{H} \parallel b$ на нижней панели Рис. 8, обнаруживаем согласие только в знаке, но не по величине. Экспериментально установленное значение сдвига составляет только 1/3 от ожидаемого. Таким образом, смещение низкочастотной компоненты дублета оказалось меньше теоретически предсказанного, и высокочастотная компонента, если и существует в спектре возбуждений, имеет слишком малую интенсивность для того, чтобы ее выявить в наших опытах. Эмпирические критерии формирования спионного дублета дают значения $H_{DJ} = 0.6$ Т и $T_{DJ} = 0.44$ К. Условия наших экспериментов им удовле-

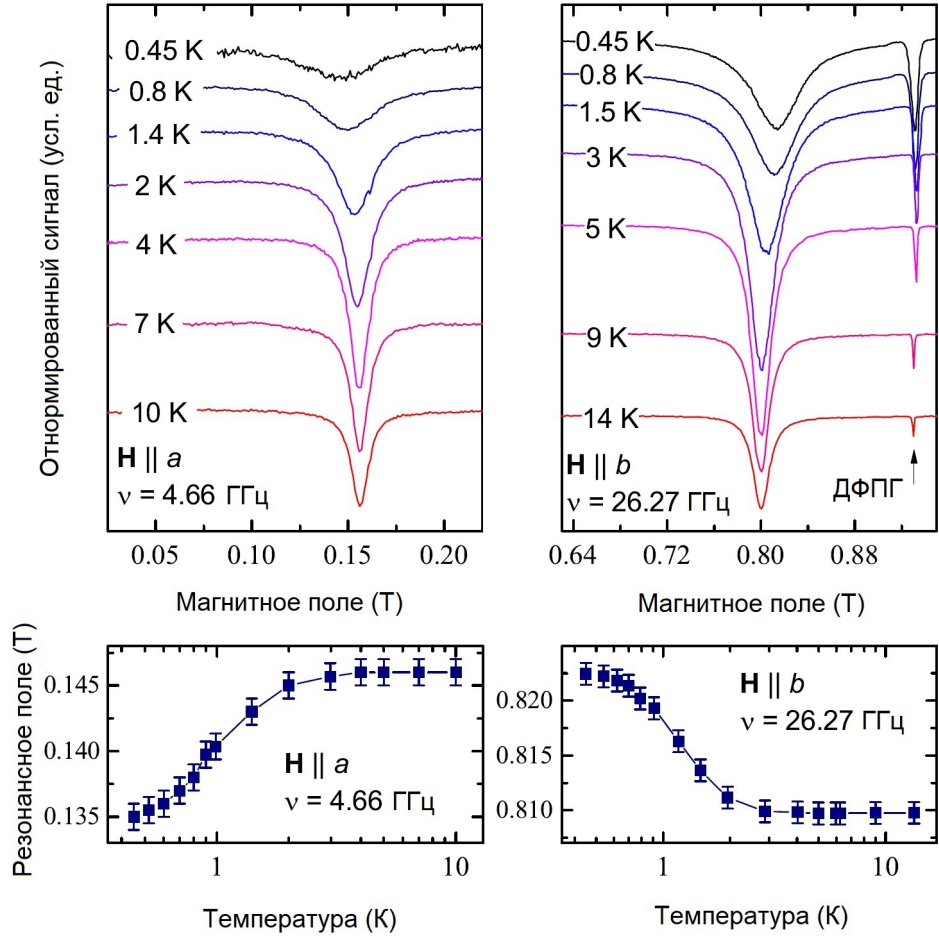


Рис. 7: Температурные эволюции линии ЭСР (верхние панели) и зависимости резонансного поля от температуры (нижние панели), полученные в поле $\mathbf{H} \parallel a$ при $\nu = 4.66$ ГГц (левые панели) и в поле $\mathbf{H} \parallel b$ при $\nu = 26.27$ ГГц (правые панели). Вертикальной стрелкой отмечено положение узкой линии – метки ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

творяют. В результате можно прийти к заключению, что неполное формирование спионного дублета в спектре ЭСР обусловлено существенным влиянием межцепочечного обмена. При этом трансформация континуума возбуждений под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории имеется, причем измеренный спектр соответствует кроссоверу между спектром изолированной спиновой цепочки с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории, в котором формируется спионный дублет, и спектром ларморовского типа, характерным для гейзенберговских магнитных систем.

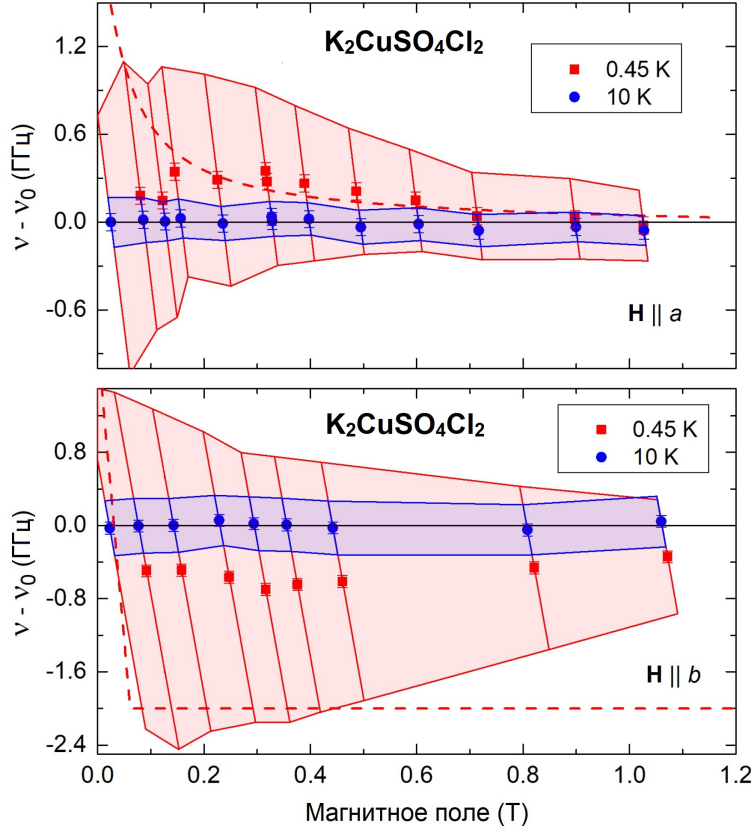


Рис. 8: Сдвиг резонансной частоты при $T = 0.45$ К относительно частоты магнитного резонанса при $T = 10$ К в поле $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель) и $\mathbf{H} \parallel b$ (нижняя панель). Пунктирные линии – теоретические зависимости для щелевой резонансной моды и низко-частотной компоненты спинонного дублета согласно формулам (8) и (7) со щелью $\Delta = \pi D/2 = 2$ ГГц и g -факторами $g_{\perp} = 2.07$ и $g_b = 2.33$. Заштрихованные области – области поглощения, превышающего половину от его максимального значения.

Для проверки наших представлений о наблюдаемых эффектах наряду с оценкой величины D из щели $\Delta = \pi D/2$ мы также получаем значение $D = 0.16 \pm 0.01$ К из анализа угловой зависимости высокотемпературной ширины линии ЭСР, основываясь на теории, описанной в работе [15]. Данное значение оказывается в три раза больше значения, полученного из анализа низкотемпературного спектра ЭСР. Тем не менее, имеется качественное соответствие между различными оценками D , что естественно ввиду существенных отклонений от идеальной одномерной модели с $J_{\perp} = 0$.

В заключении перечисляются основные результаты диссертационной работы, а также обсуждаются возможные пути дальнейших исследований в данной области.

Основные результаты работы.

- Изучено поведение низкочастотной тонкой структуры спионного континуума в сильных магнитных полях в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 . Обнаружен коллапс дублета резонансных линий ЭСР (спионного дублета) при увеличении поля до половины поля насыщения.
- Исследован спектр магнитного резонанса в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 при низких температурах в полях выше поля насыщения. Наряду с интенсивной резонансной линией на ларморовской частоте обнаружена слабая резонансная мода с частотным сдвигом, соответствующим энергии междоцепочечного обмена. Возбуждение этой моды, запрещенной для наблюдения в обменном приближении, объясняется наличием взаимодействия Дзялошинского-Мории между спинами в соседних цепочках. Температурная зависимость сдвига резонансного поля моды выявляет взаимное отталкивание магнонов. Результаты находятся в согласии со спин-волновой теорией.
- Изучен спектр магнитного резонанса в квазиодномерном антиферромагнетике $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$. В спин-жидкостной фазе обнаружены энергетическая щель в нулевом поле, тонкая структура в виде дублета резонансных линий и мягкая мода в магнитном поле. Полученные частотно-полевые диаграммы в слабых полях находятся в хорошем согласии с теорией о модификации спионного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Выявлено исчезновение спионного дублета в поле, составляющем 13 % от поля насыщения.
- Исследован спектр магнитного резонанса в квазиодномерном антиферромагнетике $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$. Обнаружена энергетическая щель в нулевом поле. Частотно-полевая зависимость спектра находится в качественном согласии с теорией формирования тонкой структуры под

действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории, однако, спин-щелевая мода и спионный дублет существенно подавлены в результате конкуренции междоцепочечного обмена с взаимодействием Дзялошинского-Мории. Наблюдаемый спектр представляет собой кроссовер между щелевым спектром изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории и спектром ларморовского типа квазиодномерного гейзенберговского антиферромагнетика.

- В результате анализа спектров магнитного резонанса, полученных в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 и в квазиодномерных антиферромагнетиках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ в широком диапазоне температур и частот, установлены эмпирические критерии, определяющие температуру формирования и поле исчезновения спионного дублета резонансных линий в антиферромагнитных цепочках спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории.

Перспективы дальнейших исследований.

Полученные в рамках настоящей диссертации экспериментальные результаты стимулируют дальнейшие теоретические исследования перестройки спектра магнитного резонанса в цепочках спинов $S = \frac{1}{2}$ под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории при конечных температурах и в сильных полях, а также при рассмотрении слабо связанных спиновых цепочек. Открытым остается вопрос о спектрах элементарных возбуждений в упорядоченных низкотемпературных фазах соединений $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, в которых упорядоченная компонента ожидается малой, и спектр должен проявлять особенности как упорядоченного магнетика, так и квантовой жидкости, и, возможно, демонстрировать резонансные моды принципиально нового типа.

Список публикаций

- A1 Zvyagin S. A., Kamenskyi D., Ozerov M., Wosnitza J., Ikeda M., Fujita T., Hagiwara M., Smirnov A. I., Soldatov T. A., Shapiro A. Ya., Krzystek J., Hu R., Ryu H., Petrovic C., Zhitomirsky M. E. Direct Determination of Exchange Parameters in Cs_2CuBr_4 and Cs_2CuCl_4 : High-Field Electron-Spin-Resonance Studies. // Physical Review Letters. – 2014. – V. 112. – № 7. – P. 077206.
- A2 Smirnov A. I., Soldatov T. A., Povarov K. Yu., Shapiro A. Ya. High-field magnetic resonance of spinons and magnons in the triangular lattice $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnet Cs_2CuCl_4 . // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – № 17. – P. 174412.
- A3 Smirnov A. I., Soldatov T. A., Povarov K. Yu., Hälg M., Lorenz W. E. A., Zheludev A. Electron spin resonance in a model $S = \frac{1}{2}$ chain antiferromagnet with a uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction. // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – № 13. – P. 134417.
- A4 Soldatov T. A., Smirnov A. I., Povarov K. Yu., Hälg M., Lorenz W. E. A., Zheludev A. Spin gap in a quasi-1D $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnet $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$. // Physical Review B. – 2018. – V. 98. – № 14. – P. 144440.

Литература

1. Bethe H. // Z. Physik. – 1931. – V. 71. – № 3-4. – P. 205-226.
2. Faddeev L. D., Takhtajan L. A. // Phys. Lett. A. – 1981. – V. 85. – № 6-7. – P. 375-377.
3. Karimi H., Affleck I. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – № 17. – P. 174420.
4. Gangadharaiah S., Sun J., Starykh O. A. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – № 5. – P. 054436.
5. Heidarian D., Sorella S., Becca F. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – № 1. – P. 012404.
6. Coldea R. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – № 13. – P. 137203.
7. Coldea R., Tennant D. A., Tylczynski Z. // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – № 13. – P. 134424.
8. Kohno M., Starykh O. A., Balents L. // Nat. Phys. – 2007. – V. 3. – P. 790-795.
9. Povarov K. Yu. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 107. – № 3. – P. 037204.
10. Smirnov A. I. et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – № 18. – P. 184423.
11. Starykh O. A., Katsura H., Balents L. // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – № 1. – P. 014421.
12. Kohno M. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – № 3. – P. 037203.
13. Hälg M. et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90. – № 17. – P. 174413.
14. Blosser D. et al. // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 96. – № 13. – P. 134406.
15. Fayzullin M. A. et al. // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88. – № 17. – P. 174421.