

На правах рукописи



Поваров Кирилл Юрьевич

**Электронный спиновый резонанс в  
квазидвумерных антиферромагнетиках на  
треугольной и квадратной решетках**

01.04.09 – физика низких температур

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте физических проблем им. П. Л. Капицы  
Российской академии наук.

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

Официальные оппоненты: д. ф.–м. н., профессор, Московский  
Государственный Университет  
им. М. В. Ломоносова  
Васильев Александр Николаевич

к. ф.–м. н., старший научный сотрудник,  
Институт общей физики  
им. А. М. Прохорова РАН  
Мухин Александр Алексеевич

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

Защита состоится « 15 » мая 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационно-  
го совета Д 002.103.01 при Институте физических проблем им. П. Л. Капицы  
РАН, расположенном по адресу: 119334 Москва, ул. Косыгина, д. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физических  
проблем им. П. Л. Капицы РАН.

Автореферат разослан «    » апреля 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д. ф.–м. н., профессор,  
член–корреспондент РАН



Прозорова Л. А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** При низких температурах в диэлектрических кристаллах, содержащих магнитные ионы, обычно реализуется магнитоупорядоченное состояние. Это упорядочение, ферромагнитное или антиферромагнитное, возникает за счет обменного взаимодействия между ионами. Для антиферромагнетиков упорядоченная компонента спина редуцирована относительно номинального значения за счет квантовых флуктуаций. Чем меньше величина спина магнитного иона, тем более интенсивными становятся квантовые флуктуации. Кроме того, влияние квантовых флуктуаций особенно велико в случае пониженной размерности системы обменных связей, поэтому в некоторых низкоразмерных системах дальний порядок традиционного типа оказывается невозможен даже при  $T = 0$ . Под дальним порядком традиционного типа мы понимаем порядок с ненулевым средним значением проекции спина магнитного иона  $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ . Сильно коррелированное, но не упорядоченное в указанном смысле основное состояние системы называется «коллективным парамагнетиком» или *спиновой жидкостью*. Спин-жидкостные состояния, обладающие щелью в спектре возбуждений, являются устойчивыми относительно малых возмущений. В случае бесщелевого спектра слабые взаимодействия, дополняющие систему обменных связей до трехмерной, приводят к упорядочению квазинизкоразмерного магнетика при малой, но конечной температуре. Тем не менее, в случае бесщелевого спектра имеется обширная область температур от температуры упорядочения до температуры Кюри–Вейсса,  $T_N < T < \Theta_{CW}$ , в которой система сильно коррелирована в отсутствие дальнего порядка. Состояния такого типа весьма схожи со спиновыми жидкостями по своим термодинамическим свойствам и спектрам возбуждений, поэтому также часто называются спин-жидкостными. Мы используем термин «спиновая жидкость» в этом, более широком смысле.

Поиск спиновых жидкостей и их изучение являются одним из ключевых направлений в физике конденсированного состояния последних двадцати лет. Для квазиодномерных систем спин-жидкостные состояния к настоящему времени изучены достаточно подробно как с экспериментальной, так и с теоретической стороны. Последнему способствовала применимость большого числа теоретических методов к одномерным системам и возможность аналитического вычисления многих величин для случая  $S = 1/2$ . Существенный прогресс

в этих исследованиях был обусловлен успехами в области синтеза сложных веществ и выращивания кристаллов, дающими возможность изучения большого количества новых модельных соединений. Двумерные спиновые жидкости к настоящему моменту изучены значительно менее подробно. Появляющиеся в последние годы модельные квазидвумерные соединения со спином  $S = 1/2$  являются объектом интенсивного экспериментального изучения; к таким соединениям относятся и исследуемые в данной работе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  и  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Хотя при достаточно низких температурах в этих соединениях и развивается дальний порядок, он оказывается существенно редуцирован квантовыми флуктуациями, а в области температур выше  $T_N$  исследуемые системы демонстрируют спин–жидкостное сильно коррелированное поведение. Мы изучаем спектры магнитного резонанса этих соединений как в спин–жидкостной, так и в упорядоченной фазах. Спектроскопия электронного спинового резонанса является одним из ключевых методов исследования магнитных систем. Метод магнитного резонанса имеет значительно большее разрешение по энергии, чем спектроскопия рассеяния нейтронов, но, в отличие от нее, ограничен единственным значением волнового вектора  $k = 0$ , поскольку в экспериментах по электронному спиновому резонансу возбуждается однородная спиновая прецессия. Магнитный резонанс является эффективным инструментом для изучения низкоэнергетической структуры спектра в центре зоны Бриллюэна. Резонансная спектроскопия чрезвычайно чувствительна к различным видам анизотропии и особенностям упорядоченной структуры, которые проявляются в частотно–полевых зависимостях. Ширина резонансной линии также содержит информацию о времени жизни элементарных возбуждений, спин–спиновом и спин–решеточном взаимодействии. Таким образом, применение метода магнитного резонанса к квазидвумерным квантовым магнетикам является интересной и перспективной научной задачей, поскольку спиновый резонанс позволяет исследовать малые энергетические щели, анизотропию и структуру спинового упорядочения.

**Цель диссертационной работы.** Цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании двух систем со спином  $S = 1/2$ , имеющих две различные геометрии обменных связей: треугольную решетку (соединение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ) и квадратную решетку (соединение  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ ). Основным ин-

струментом является метод электронного спинового резонанса, применяемый в широком диапазоне температур (от 25 К до 0.1 К) и частот (от 5 до 150 ГГц). В исследовании  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  также применяется измерение намагниченности с помощью магнетометра с вибрирующим образцом.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые обнаружены и проанализированы:

- Сдвиг и расщепление сигнала магнитного резонанса в спин–жидкостной фазе квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .
- Сосуществование в упорядоченной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  спектров магнитного резонанса спирального антиферромагнетика и спиновой жидкости.
- Внутриплоскостная анизотропия в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , обусловленная слабой ромбической деформацией квадратной решетки.
- Скачкообразное изменение знака константы слабой анизотропии в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при спин–флоп переходе или при изменении направления магнитного поля.
- Спин–флоп переход и бикритическая точка на фазовой диаграмме для магнитного поля, направленного вдоль легкой оси  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

Перечисленные выше положения выносятся на защиту.

**Апробация работы.** Изложенные в диссертации результаты были представлены на:

1. Всероссийских совещаниях по физике низких температур НТ-XXXV (Черноголовка, сентябрь 2009) и НТ-XXXVI (Санкт-Петербург, июль 2012)
2. Международных симпозиумах по спиновым волнам Spin Waves 2009 (Санкт-Петербург, июнь 2009) и Spin Waves 2011 (Санкт-Петербург, июнь 2011)

3. Мартовском заседании американского физического общества APS March Meeting 2011 (Даллас, март 2011)
4. Международной конференции «Novel Phenomena in Frustrated Systems» (Санта-Фе, май 2011)
5. Международной конференции по низким температурам (LT26) (Пекин, август 2011)
6. Международном симпозиуме по магнетизму MISM 2011 (Москва, август 2011)
7. Семинарах и ученых советах в ИФП им. П. Л. Капицы РАН

**Публикации.** Изложенные в диссертации результаты были опубликованы в следующих работах в рецензируемых научных журналах:

1. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, A. Ya. Shapiro  
*Modes of magnetic resonance in the spin liquid phase of  $Cs_2CuCl_4$*   
Phys. Rev. Lett. **107**, 037204 (2011)
2. A. I. Smirnov, K. Yu. Povarov, S. V. Petrov, A. Ya. Shapiro  
*Magnetic resonance in the ordered phases of the 2D frustrated quantum magnet  $Cs_2CuCl_4$*   
Phys. Rev. B. **85**, 184423 (2012)
3. A.I.Smirnov, K.Yu.Povarov, O.A.Starykh, A.Ya.Shapiro, S.V.Petrov  
*Low Energy Dynamics in Spin-Liquid and Ordered Phases of  $S = 1/2$  Antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$*   
Journal of Physics: Conference Series **400**, 032091 (2012)

Также результаты диссертации опубликованы в следующих тезисах конференций и препринтах:

1. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, S. V. Petrov, Yu. F. Orekhov, A. Ya. Shapiro  
*Spin resonance modes in the spin - liquid and ordered phases of a triangular lattice antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$ : spin gap above the Neel point*  
Тезисы XXXV Совещания по физике низких температур (НТ-35) (2009)

2. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, A. Ya. Shapiro  
*ESR as a probe of spinon excitations of the spin-1/2 antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$*   
Bulletin of the American Physical Society, **56** (2011)
3. К. Ю. Поваров, А. И. Смирнов, К. Ланди  
*Аномальная мода магнитного резонанса в двухосном  $S=1/2$  антиферромагнетике  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*   
Тезисы XXXVI Совещания по физике низких температур (НТ-36) (2012)
4. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, C. P. Landee  
*Switching of anisotropy and phase diagram of a Heisenberg square lattice  $S = 1/2$  antiferromagnet  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*   
arXiv:1303.0619 [cond-mat.str-el] (2013)

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

### Часть I. Обзор ключевых понятий.

Первая часть диссертации посвящена обзору ключевых понятий физики низкоразмерных магнетиков, а также введению в экспериментальную технику, используемую в данной работе.

**В первой главе** излагается проблема основного состояния системы спинов  $S = 1/2$  с гейзенберговским антиферромагнитным обменом для решеток пониженной размерности. Классическое решение, неелевская волновая функция  $|\uparrow\downarrow\uparrow \dots\rangle$  не является собственным состоянием гамильтониана Гейзенберга. Параметры основного состояния могут быть вычислены аналитически лишь в небольшом числе случаев, например, в антиферромагнитной цепочке спинов  $S = 1/2$  [1]. Сначала обсуждаются свойства цепочки спинов  $S = 1/2$ , в которой пертурбативный относительно неелевского основного состояния подход оказывается неприменимым, однако возможность получения точных ре-

зультатов существует. В спиновой цепочке отсутствует дальний порядок даже при  $T = 0$ , а элементарным возбуждением оказывается спинон со спином  $S = 1/2$ . Существование спинонов отличает спиновую цепочку от традиционных антиферромагнетиков, в которых элементарным возбуждением является магنون со спином  $S = 1$ . Поскольку в процессах рассеяния и поглощения фотонов или нейтронов спин меняется на единицу, экспериментально измеряемым спектром возбуждений является континуум, соответствующий возбуждению пар спинонов. Далее обсуждаются свойства системы спинов  $S = 1/2$  на квадратной решетке. В отсутствие аналитического решения сочетание пертурбативных [2] и численных [3] методов позволяет достаточно точно определить основное состояние и спектры возбуждений данной системы. Эта модель имеет дальний порядок с редукцией спина 40% при  $T = 0$  [3] и закон дисперсии ее возбуждений соответствует классическому случаю с точностью до перенормировки скорости спиновых волн. Последней обсуждается модель на искаженной треугольной решетке (обмен вдоль «основания» треугольника  $J$  и вдоль «боковых сторон»  $J'$ ). Для квантового антиферромагнетика с искаженной треугольной решеткой основное состояние определяется единственным параметром  $J'/J$ . Спиральный порядок, соответствующий классическому основному состоянию, сохраняется лишь в некотором диапазоне значений этого параметра; при выходе за этот диапазон возникает квантово-разупорядоченная фаза. Антиферромагнетики с искаженной треугольной решеткой интерполируют между спиновыми цепочками (предел  $J'/J \rightarrow 0$ ) и антиферромагнетиками с квадратной решеткой (предел  $J'/J \rightarrow \infty$ ).

**Во второй главе** излагаются принципы магнитного резонанса. Акцент сделан на антиферромагнитном резонансе (АФМР) и влиянии анизотропии на спектр. Также обосновывается применимость метода для исследования сильно коррелированных неупорядоченных спиновых систем [4].

Затем в этой главе описывается использованное экспериментальное оборудование. Вначале обсуждается конструкция и принцип действия спектрометра магнитного резонанса, затем описываются использованные в работе криостаты и спектрометрические вставки к ним. В работе применяется метод так называемого многочастотного спинового резонанса, позволяющий получить подробную зависимость энергии возбуждения в центре зоны Бриллюэна от магнитного поля. Анализ этой зависимости позволяет определить щели в



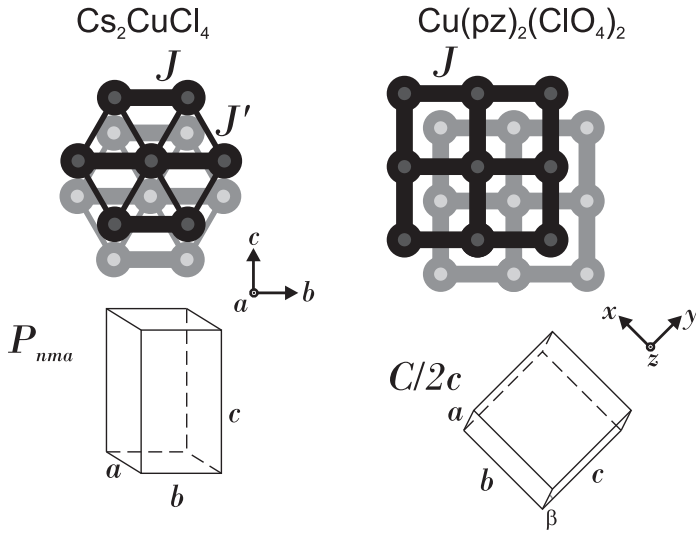


Рис. 1. Магнитные решетки  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  (слева) и  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  (справа). Также приведены элементарные ячейки этих соединений (не в масштабе) и обозначены системы координат, принятые в данной работе.

спектре, анизотропию и структуру параметра порядка. Также вкратце описывается устройство магнетометра с вибрирующим образцом, применявшегося при изучении фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

## ЧАСТЬ II. СПИНОННЫЙ РЕЗОНАНС В $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .

Вторая часть диссертации описывает исследования квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  (магнитный ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет спин  $S = 1/2$ ).

В третьей главе производится обзор предшествующих работ, связанных с  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Данный антиферромагнетик стал объектом интенсивного изучения с середины 90-х годов прошлого века в связи с ростом интереса к квантово-разупорядоченному магнетизму. Наиболее яркой особенностью  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  является наличие континуума возбуждений с квазиодномерной дисперсией в спин-жидкостной фазе [5]. В упорядоченной фазе ниже  $T_N = 0.62$  К этот континуум сосуществует с характерными для упорядоченной структуры спиновыми волнами. Такое сосуществование двух типов спектров может свидетельствовать о близости  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  к квантовой критической точке [6]. Параметры обменного гамильтониана  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  были определены Колди с соавторами посредством измерения дисперсии спиновых волн в высокополевой насыщенной фазе [7]. Поскольку фаза  $|\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$  является основным состоянием гамильтониана, спектры спиновых волн в насыщенной фазе позволяют точно определить его параметры. Были получены следующие значения обменных интегралов (см. рис. 1):  $J = 4.35$  К — вдоль цепочек в направ-

лении  $b$ ,  $J' \simeq 0.33J$  — межцепочечный обмен,  $J'' \simeq D'_a \simeq 10^{-2}J$  — обмен между плоскостями и  $a$ -компонента вектора Дзялошинского–Мории (ДМ) на межцепочечной связи. При рассмотрении треугольной решетки лишь с двумя типами связей  $J$ ,  $J'$  экспериментальный спектр  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в области континуума можно описать с единственным подгоночным параметром на основании представления о связанных спинонах в слабо взаимодействующих соседних цепочках [8].

Несколько позже Токивой и соавторами была подробно изучена фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при температурах вплоть до 50 мК [9]. Было обнаружено, что при поле, лежащем в плоскости  $bc$ , существует большое количество различных промежуточных фаз между спиральной и насыщенной. Объяснение фазовой диаграммы дали Старых с соавторами в работе [10]. Ими было показано, что ввиду фрустрации упорядочение в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  контролируется слабыми взаимодействиями ( $J''$ , а также взаимодействиями ДМ), на порядки меньшими основного обмена  $J$ . Обмен  $J'$ , несмотря на сравнимость по величине с обменом  $J$ , слабо влияет на свойства  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Из-за фрустрации соединение оказывается эффективно квазиодномерным.

Таким образом,  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  является необычной системой, демонстрирующей квантово–критические свойства.

**В четвертой главе** излагаются результаты исследований спин–жидкостной фазы  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  методом магнитного резонанса. Мы обнаруживаем существенное изменение спектра парамагнитного резонанса ( $g_a = 2.20$ ,  $g_b = 2.08$  и  $g_c = 2.30$ ) при понижении температуры ниже  $\sim 4$  К, что значительно выше  $T_N$ . Так, для поля, приложенного вдоль оси  $b$ , возникает щель в спектре, достигающая 14 ГГц при понижении температуры до 1.3 К. В случае же поля, направленного вдоль оси  $a$ , формируется резонансный дублет. Аналогичный дублет возникает и в поле, направленном вдоль оси  $c$ , однако при  $T = 1.3$  К он остается слабовыраженным. Мы интерпретируем эти явления как проявление влияния однородного взаимодействия ДМ на спектр возбуждений спиновой цепочки. Однородное взаимодействие ДМ между магнитными ионами цепочек является уникальной структурной особенностью  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Теория магнитного резонанса в таких цепочках была построена в работе [11]. Однородное взаимодействие ДМ в спиновых цепочках приводит к небольшому смещению континуума возбуждений вдоль оси волновых векторов. Тогда во

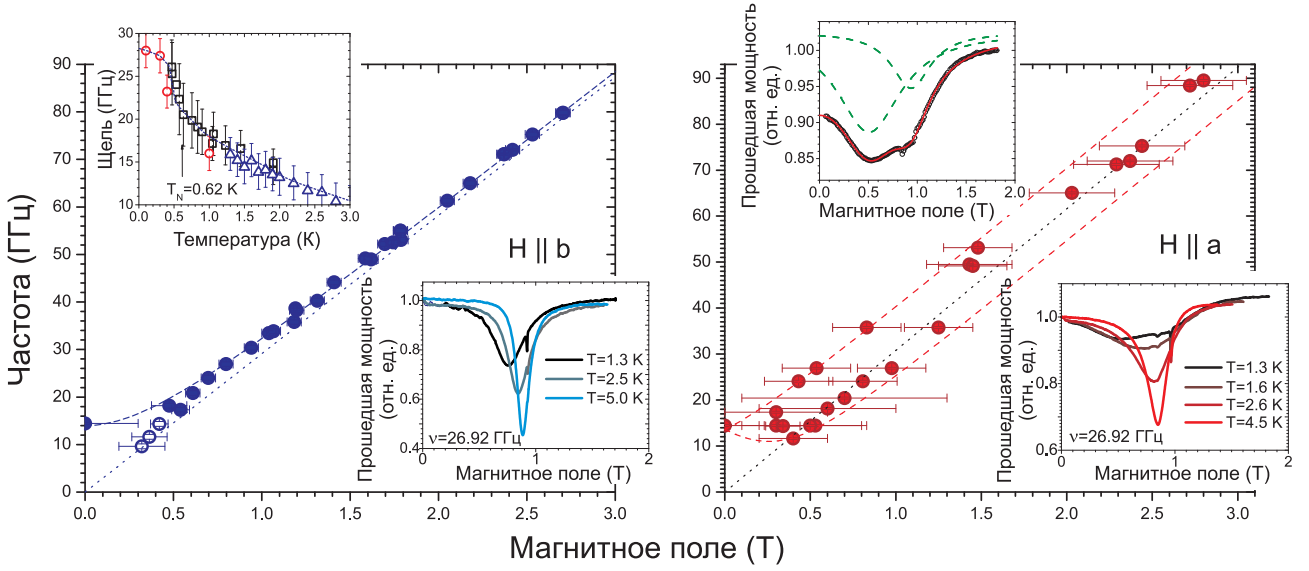


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $T = 1.3$  К, поле вдоль  $b$  (слева) и  $a$  (справа). Пунктирные линии — теория (см. текст). На нижних вставках показаны примеры изменения линии с температурой. На верхней вставке левой панели показана зависимость щели от температуры. На верхней вставке правой панели показана подгонка резонансной кривой двумя лоренцианами.

внешнем поле континуум возбуждений спиновой цепочки приобретает конечную ширину на нулевом волновом векторе. Эта ширина пропорциональна величине вектора ДМ. Частоты магнитного резонанса соответствуют краям этого континуума и таким образом формируется дублет. С учетом особенностей структуры  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , где присутствует четыре неэквивалентных цепочки, отличающиеся направлением вектора ДМ  $\mathbf{D} = (\pm D_a, 0, \pm D_c)$ , частоты магнитного резонанса для точных ориентаций записываются в виде

$$\begin{aligned}
 (2\pi\hbar\nu)^2 &= (g_a\mu_B H \pm \frac{\pi D_a}{2})^2 + \frac{(\pi D_c)^2}{4} \text{ при } H \parallel a, \\
 (2\pi\hbar\nu)^2 &= (g_b\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4}(D_a^2 + D_c^2) \text{ при } H \parallel b, \\
 (2\pi\hbar\nu)^2 &= (g_c\mu_B H \pm \frac{\pi D_c}{2})^2 + \frac{(\pi D_a)^2}{4} \text{ при } H \parallel c.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Из спектров магнитного резонанса при  $T = 1.3$  К (см. рис. 2) можно оценить величины компонент вектора ДМ как  $D_a/4\hbar = 8$  и  $D_c/4\hbar = 11$  ГГц. Угловые зависимости спектров при  $T = 1.3$  К также соответствуют пред-

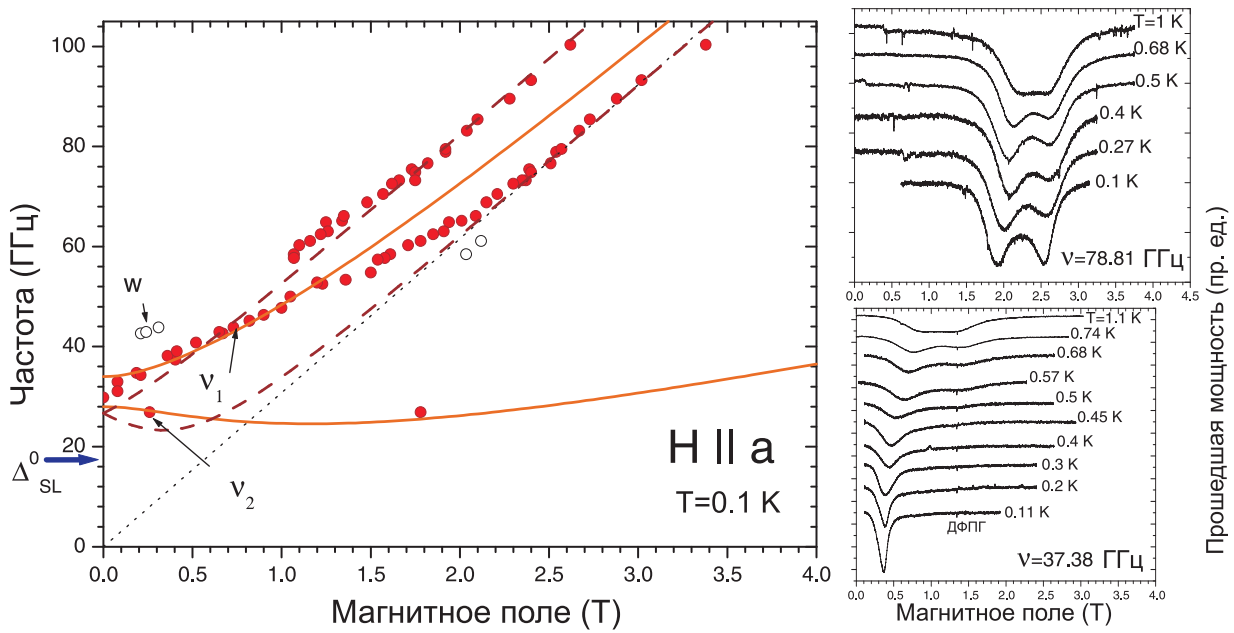


Рис. 3. Спектры магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $T = 0.1$  К, поле вдоль  $a$ . Пунктирные линии — перенормированная модель с взаимодействием ДМ, сплошные линии — АФМР в обменно-симметричной модели со спиральной структурой (см. текст). Справа показаны температурные эволюции дублета на частотах 37 и 79 ГГц.

сказаниям этой модели. Дополнительным контрольным экспериментом являлось наблюдение зависимости величины поглощения в нулевом поле от поляризации СВЧ-излучения относительно направления вектора ДМ. Как и предполагает данная интерпретация, это поглощение максимально, когда переменное поле поляризовано вдоль направления  $b$ , то есть перпендикулярно вектору ДМ. Однако, чувствительность нашего эксперимента к поглощению в нулевом поле на частотах порядка  $D/4\hbar$  является недостаточной для количественной интерпретации результатов поляризационного эксперимента.

**В пятой главе** описываются спектры магнитного резонанса в упорядоченных фазах  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , а также эволюция спектра при переходе через  $T_N$ . Для достижения низких, вплоть до 0.1 К температур был использован спектрометр, сопряженный с рефрижератором растворения KELVINOX 400НА. Было обнаружено, что температурная эволюция линии магнитного резонанса существенно зависит от частоты и направления магнитного поля. Так, при внешнем поле, приложенном вдоль оси  $b$ , в спин-жидкостной фазе имеется единственная линия, смещенная относительно парамагнитного резонанса.

При переходе через  $T_N$  эта линия сохраняется на всех частотах, и изменяется главным образом динамика роста щели с понижением температуры (см. вставку на рис. 2). Спектр при низкой температуре соответствует тому, что ожидается для спиральной структуры с двухосной анизотропией. Как было описано выше, при внешнем поле, приложенном вдоль осей  $a$  или  $c$  в спинжидкостной фазе при низких температурах развивается дублет. Эксперимент демонстрирует, что дальнейшее поведение дублета при охлаждении ниже  $T_N$  зависит от отношения частоты резонанса  $\nu$  к характерной обменной частоте  $\nu_{ex} \sim \frac{J}{2\pi\hbar} \sim 50$  ГГц. При  $\nu \lesssim \nu_{ex}$  верхняя линия дублета исчезает ниже  $T_N$  и дублет превращается в моду АФМР спирального антиферромагнетика с двухосной анизотропией. При  $\nu \gtrsim \nu_{ex}$  дублет в упорядоченной фазе остается практически без изменений. Наиболее отчетливо это поведение проявляется при  $H \parallel a$  (см. рис. 3), поскольку в этом случае оно не осложнено фазовыми переходами, индуцированными полем (магнитное поле приложено перпендикулярно плоскости спирали и плавно деформирует ее в схлопывающийся конус). Также на рис. 3 представлены образцы температурной эволюции линии магнитного резонанса для больших и малых частот.

Спиральная структура может быть задана параметром порядка, состоящим из двух взаимно перпендикулярных единичных векторов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ :  $\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle \propto \mathbf{l}_1 \cos \mathbf{q}\mathbf{r} + \mathbf{l}_2 \sin \mathbf{q}\mathbf{r}$ . Мы описываем магнитный резонанс в такой структуре в рамках модели обменной симметрии [12], предполагающей следующий лагранжиан 1 моля магнетика:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \frac{\chi_{\perp}(1-\eta)}{4\gamma^2} \left( (\dot{\mathbf{l}}_1 + \gamma[\mathbf{l}_1 \times \mathbf{H}])^2 + (\dot{\mathbf{l}}_2 + \gamma[\mathbf{l}_2 \times \mathbf{H}])^2 \right) \\ & + \frac{\chi_{\perp}(1+\eta)}{4\gamma^2} (\dot{\mathbf{n}} + \gamma[\mathbf{n} \times \mathbf{H}])^2 - \frac{1}{2}(An_a^2 + Bn_c^2), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2]$  и  $\eta = 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}$ ; константы анизотропии  $A < 0$  и  $A < B$  определяют спираль в плоскости  $bc$  в качестве основного состояния.

На рисунке 3 видно, что на малых частотах спектры АФМР описываются формулами макроскопической модели:

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2}{2} + (\gamma H)^2 \frac{2 + \eta^2}{4} \pm \left( \frac{(\omega_{10}^2 - \omega_{20}^2)^2}{4} + 2(\gamma H)^2 (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2) \frac{(1 + \eta)^2}{4} + 4(\gamma H)^4 \frac{(1 - \eta^2)^2}{16} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Эта модель имеет лишь два параметра, соответствующие щелям в нулевом поле  $\omega_{10}^2 = \frac{-A}{\chi_{\perp}} \gamma^2$  и  $\omega_{20}^2 = \frac{B - A}{\chi_{\perp}} \gamma^2$ ;  $g$ -фактор и отношение восприимчивостей опеределаются независимым образом. На больших частотах теряется соответствие модели спиральной структуры и наблюдается дублет, аналогичный тому, что наблюдался в спин-жидкостной фазе, однако с несколько большим значением вектора ДМ.

Различие спектров в области низких и высоких частот в определенном смысле находится в соответствии со спектром, полученным неупругим рассеянием нейтронов [5]: на малых энергиях спектр соответствует упорядоченной структуре, а на больших — неупорядоченной. Иными словами, в той области энергий, где в нейтронном рассеянии наблюдался спин-волновой пик, наблюдается мода АФМР, а в области энергий, где наблюдался континуум, наблюдается спионный дублет магнитного резонанса. «Переходное» значение энергии в нейтронном эксперименте также порядка  $J$ ; подобное поведение наблюдалось и в других низкоразмерных структурах [13]. При  $T = 0.1$  К также наблюдается серия фазовых переходов в полях вдоль осей  $b$  и  $c$ ; эти переходы проявляются как резкий скачок частоты магнитного резонанса в критическом поле. В промежуточных фазах при  $H \parallel c$  мы также наблюдаем помимо высокочастотного дублета низкочастотные моды АФМР, идентификация которых затруднена ввиду сложной неколлинеарной структуры этих фаз.

*Выводы второй части:*

Обнаружен новый тип спектра магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Этот новый «спионный» резонанс есть проявление двухчастичного континуума возбуждений цепочки  $S = 1/2$ , модифицированного взаимодействием Дзялошинского–Мории. В упорядоченной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  мы наблюдаем сосуществование мод антиферромагнитного резонанса с модами спионного резонанса, что является дополнительным свидетельством близости

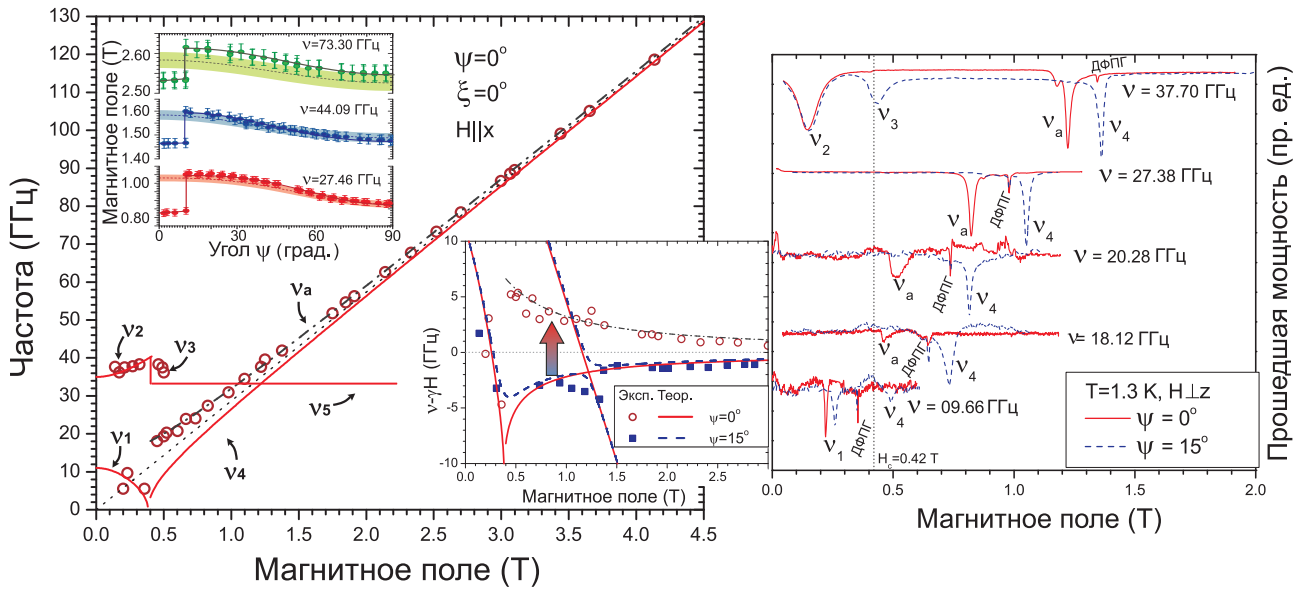


Рис. 4. Левая панель: спектр АФМР в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $T = 1.3 \text{ K}$ ,  $H \parallel x$ . Сплошные линии — теория (см. текст). Верхняя вставка: угловые зависимости АФМР на нескольких частотах в плоскости  $xu$ . Нижняя вставка: сравнение спектров АФМР для  $H \parallel x$  и  $\widehat{Hx} = 15^\circ$ . Правая панель — примеры линий АФМР для  $H \parallel x$  и  $\widehat{Hx} = 15^\circ$  на нескольких частотах.

сти  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  к квантовой критической точке.

### ЧАСТЬ III. СКАЧОК АНИЗОТРОПИИ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

Третья часть диссертации посвящена исследованию  $S = 1/2$  антиферромагнетика на квадратной решетке  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , сочетающему методики магнитного резонанса и измерения намагниченности.

**В шестой главе** излагаются предшествующие результаты исследований магнитных явлений в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Это соединение представляет собой магнетик слоистого типа, состоящий из слабо взаимодействующих плоскостей, в которых ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связываются молекулами  $\text{pz} = (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ , формируя таким образом квадратную решетку обменных связей (элементарная ячейка кристалла при этом является моноклинной и квадратная магнитная решетка имеет слабое ромбическое искажение; см. рис. 1) [14]. Мюонный резонанс и термодинамические измерения [15] обнаруживают в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  упорядочение ниже  $T_N = 4.25 \pm 0.05$ . Восприимчивость монокристаллов и кривая

намагничивания порошкового образца  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  соответствуют  $S = 1/2$  антиферромагнетику на квадратной решетке с величиной обмена  $J = 17.5$  К. Данные нейтронного рассеяния [16] непосредственно подтверждают наличие коллинеарного порядка ниже  $T_N$  и спектр возбуждений, согласующийся с квазиклассическим расчетом для случая квадратной решетки. Редукция упорядоченной компоненты спина в основном состоянии достигает 50%, что свидетельствует о существенном влиянии квантовых флуктуаций. Также по величине щели в спектре определяется наличие анизотропии легкоплоскостного типа с характерной энергией  $10^{-3} J$ . Яркой особенностью фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  является рост  $T_N$  в магнитном поле, также свидетельствующий о низкоразмерной природе магнетизма в данном соединении.

**В седьмой главе** описываются результаты измерений спектров магнитного резонанса в парамагнитной и антиферромагнитной фазах  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Выше  $T_N$  спектр магнитного резонанса  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  соответствует парамагнетику со значениями  $g$ -факторов  $g_x = g_y = 2.05$  и  $g_z = 2.28$ . В упорядоченной фазе спектры магнитного резонанса демонстрируют существенную зависимость от направления магнитного поля. Угловая зависимость в плоскости  $bc$  обнаруживает слабую внутривекторную анизотропию, добавочную относительно главной анизотропии, удерживающей спины в данной плоскости. Кроме того, угловые зависимости в плоскости  $bc$  при  $T = 1.3$  К показывают наличие двух типов кристаллических блоков, ориентированных взаимно перпендикулярно. Как блочная структура подобного вида, так и внутривекторная анизотропия в отдельном кристалле, по-видимому, являются следствиями малой, порядка  $5 \cdot 10^{-3}$  Å, разности периодов  $b$  и  $c$ . Отношение интенсивности линий, принадлежащих к различным типам блоков, меняется от образца к образцу, но не зависит от температурной истории: при последовательном отогреве от 1.3 К до комнатной температуры и охлаждении обратно до 1.3 К отношение интенсивностей сохраняется, что свидетельствует о том, что блочность не является связанной с магнитным упорядочением, но заложена уже в высокотемпературной структуре кристаллов. Это также находит подтверждение в данных рентгеноструктурного анализа образцов. С точки зрения магнитных свойств кристаллические блоки являются различимыми только при поле, имеющем проекцию на плоскость  $bc$  и при  $T \lesssim T_N$ . Среди многочисленных образцов имеется один практически монокристаллический



с соотношением объемов блоков  $\sim 1/30$ . Как показывают спектры АФМР монокристаллического образца и описанные ниже магнитные измерения, ось  $x$ , соответствующая оси второго порядка  $b$ , является легкой — в нулевом поле параметр порядка направлен вдоль нее. В отдельно взятом кристаллите спектр соответствует двухосному антиферромагнетика с щелями  $\Delta_z = 35 \pm 2$  и  $\Delta_y = 11 \pm 2$  ГГц в большинстве направлений магнитного поля. Однако, существует малая область углов вблизи оси  $x$ , в которой спектр проявляет неожиданные аномальные свойства выше поля спин-флопа  $H_c \simeq 0.4$  Т. Ниже поля спин-флопа спектр соответствует модели двухосного коллинеарного антиферромагнетика во всех направлениях магнитного поля. В малом интервале углов при  $H > H_c$  линия АФМР находится слева от поля парамагнитного резонанса, тогда как после спин-флопа она должна находиться справа. Эмпирически частотно-полевая зависимость этой аномальной моды описывается выражением  $\nu_a = \sqrt{\left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 + \Delta_a^2}$ , где  $\Delta_a = 14$  ГГц. Переход от  $\nu_a$  к расчетному поведению, соответствующему «нормальной» моде АФМР  $\nu_4 = \sqrt{\left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 - \Delta_y^2}$ , происходит скачкообразным образом при отклонении магнитного поля от оси  $x$  в плоскости  $xy$ , превышающем  $\psi_c \simeq 10^\circ$  (см. рис. 4). От величины внешнего поля этот угол не зависит. При отклонении поля к оси  $z$  скачкообразный переход по углу отсутствует и мода  $\nu_a$  переходит в расчетную  $\nu_{zz} = \sqrt{\left(\frac{g_z \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 + \Delta_z^2}$  плавным образом. Аномальная мода  $\nu_a$  при переходе через  $T_N$  также демонстрирует критическое уширение линии вблизи точки перехода и выше температуры упорядочения частота резонанса совпадает с  $\frac{g \mu_B}{2\pi \hbar} H$ . Аномальное значение частоты моды  $\nu_a$  свидетельствует о том, что эффективная внутриплоскостная анизотропия изменяет свой знак в точке спин-флопа. Для объяснения этого скачкообразного изменения мы проанализировали влияние инвариантов четвертого порядка на спектр коллинеарного двухосного антиферромагнетика. Члены четвертого порядка в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , в принципе, могут быть сравнимы с членами второго порядка вследствие малости ромбического искажения квадратной решетки. Было обнаружено, что хотя инвариант  $(l_x l_y)^2$ , будучи сравнимым по величине с членом  $l_y^2$ , может приводить к изменению эффективной анизотропии после спин-флопа, он не приводит к разрывным угловым зависимостям, существенно искажает спектр АФМР во всех направлениях поля и нарушает

наблюдаемое соотношение между  $H_c$  и щелью при  $H = 0$ . Таким образом, учет поправок четвертого порядка не позволяет последовательно описать наблюдаемые эффекты. Природа наблюдаемой перестройки спектра выше  $H_c$  на данный момент остается неясной. В малых полях двухосная модель остается справедливой для всех направлений магнитного поля, и с ее помощью мы можем установить соответствие между щелями спектра  $\Delta_{y,z}$  и параметрами анизотропии обмена  $\delta J_{y,z}$  в гамильтониане

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\langle i,i' \rangle} J \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i'} - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \hat{\mathbf{S}}_i \\ & - \sum_{\langle i,i' \rangle} \left( \delta J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_{i'}^y + \delta J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_{i'}^z \right), \end{aligned} \quad (4)$$

Теория спиновых волн с поправками по  $1/S$  [17] дает соотношение между щелью и анизотропией обмена  $\Delta_{y,z} = 1.2\sqrt{2J\delta J_{y,z}}$ . Это соответствует  $\delta J_z/J = 3.1 \cdot 10^{-3}$  и  $\delta J_y/J = 3.1 \cdot 10^{-4}$ ; первая величина согласуется с данными нейтронного рассеяния [16], а величина щели  $\Delta_y$  (и, соответственно,  $\delta J_y$ ) находится вне пределов чувствительности нейтронного метода.

**В восьмой главе** описываются результаты измерения намагниченности  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  как функции магнитного поля и температуры. Изучение особенностей  $M(\mathbf{H}, T)$  позволяет построить подробную фазовую диаграмму изучаемого соединения и дополняет данные магнитного резонанса. В поле  $H \perp x$  наши данные согласуются с результатами предыдущих исследований [16]. В случае поля, направленного вдоль легкой оси  $x$ , изотермические кривые намагничивания демонстрируют хорошо выраженный спин-флоп переход (левая панель рис. 5). Дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$  демонстрирует следующую особенность: она имеет разрыв на правом крыле пика, соответствующего спин-флопу, при отклонении  $H$  от  $x$  на угол, меньший  $\psi_c$ ; при отклонении же на больший угол разрыв резко исчезает и пик становится гладким с обеих сторон. Разрывность кривой  $dM/dH$  скоррелирована с возникновением аномалии в спектре АФМР, и также остается необъясненной на данный момент. Вдали от поля перехода кривые намагничивания для  $\psi \lesssim \psi_c$  и  $\psi \gtrsim \psi_c$  идентичны.

Бикритическая точка, в которой сходятся фазовые границы парамагнитной, антиферромагнитной и опрокинутой антиферромагнитной фаз, является

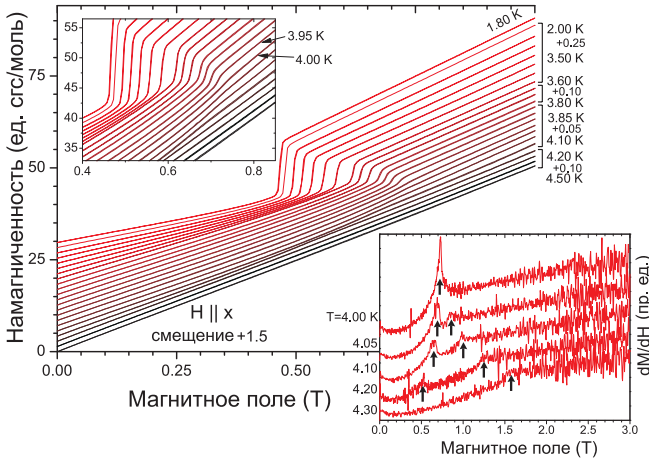
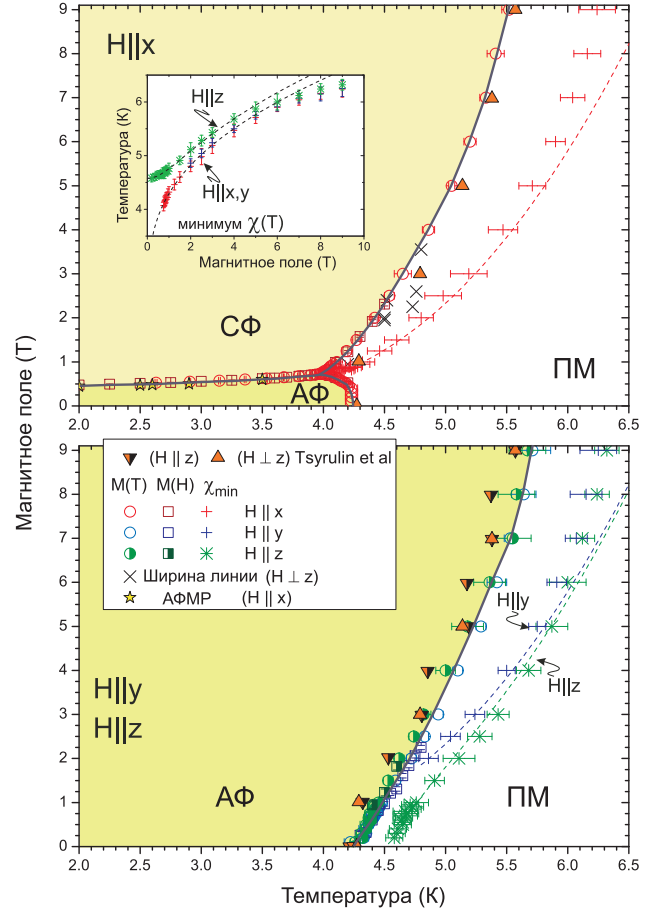


Рис. 5. Слева — изотермические кривые намагничивания  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  и их производные; поле вдоль оси  $x$ . Справа — фазовые диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  для трех направлений магнитного поля. Сплошные линии — условные границы фаз. На фазовой диаграмме также отмечены минимумы  $M(T)/H$ , пунктир — теория (см. текст).



ся точкой локального минимума зависимости  $T_N(H)$ . Границы фаз вблизи бикритической точки  $(T_c, H_c)$  демонстрируют скейлинговые соотношения

$$H^2(T) - H_c^2 = A \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) \pm B_{\pm} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{\phi}. \quad (5)$$

Экспериментально определенный показатель  $\phi = 1.4 \pm 0.2$  больше, чем показатель для трехмерного случая с двухосной анизотропией  $\phi_{3D} = 1.18$  [18]. Это является следствием низкой размерности магнитной решетки  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Также следствием квазидвумерности  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  является значительный, до 35% рост  $T_N$  в больших полях для всех направлений магнитного поля.

В полях вдоль оси  $x$  выше  $\sim 0.8$  Т на кривых  $M(T)/H$  возникает характерный минимум при  $T > T_N$ . Аналогичное явление наблюдается и при приложении поля вдоль оси  $y$  в полях выше  $\sim 1.5$  Т. При приложении внешнего поля вдоль оси  $z$  минимум существует даже в пределе  $H \rightarrow 0$ . В численных симуляциях [19, 20] было показано, что этот минимум характерен для двумерного антиферромагнетика с легкоплоскостной анизотропией, а также мо-

жет индуцироваться внешним магнитным полем, поскольку магнитное поле создает эффективную легкоплоскостную анизотропию в двумерной системе. Величина создаваемой внешним полем эффективной анизотропии пропорциональна  $H^2$ . На основании численного моделирования была предложена следующая эмпирическая формула для оценки температуры минимума, зависящей от обмена и анизотропии:

$$T_{min} = \frac{4\pi\rho_s}{\ln\left(\frac{C}{\delta_{eff}}\right)}, \quad (6)$$

где  $C = 160$ ,  $\delta_{eff}$  есть относительная величина легкоплоскостной анизотропии, а  $\rho_s \simeq 0.22J$  — перенормированная спиновая жесткость [19]. Зависимость  $T_{min}(\mathbf{H})$  в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  хорошо согласуется с обобщенной интерпретацией формулы (6). Эта интерпретация включает как экспериментально определенную величину «естественной» легкоплоскостной анизотропии, так и эффект наведения анизотропии магнитным полем. Для направлений  $H \perp z$  мы учитываем только влияние магнитного поля, так что  $\delta_{eff}^{xy} = \beta \left( \frac{g_{xy}\mu_B H}{k_B J} \right)^2$ . Для  $H \parallel z$  мы учитываем и внешнее поле, и легкоплоскостную анизотропию:  $\delta_{eff}^z = \frac{\delta J_z}{J} + \beta \left( \frac{g_z \mu_B H}{k_B J} \right)^2$ . Используя  $\delta J_z$  как подгоночный параметр, мы получаем хорошее соответствие формулы (6) экспериментальным данным (см. рисунок 5) при величине анизотропии, близкой к определенной посредством АФМР.

*Выводы третьей части:*

С помощью АФМР и измерений намагниченности мы обнаруживаем дополнительную внутриплоскостную анизотропию в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , характерная энергия которой составляет порядка  $\sim 10^{-4}J$ . В узком интервале углов вблизи оси этой анизотропии мы также наблюдаем резкое изменение ее знака выше поля спин-флопа  $H_c$  посредством АФМР. Специфические черты фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , такие, как рост  $T_N$  в магнитном поле, поведение фазовых границ вблизи бикритической точки и особенности восприимчивости в сильно коррелированной парамагнитной области, являются характерными для двумерных  $S = 1/2$  антиферромагнетиков.

**В Заключение** перечислены основные результаты, полученные в диссертации. Обсуждаются дальнейшие перспективные направления теоретиче-

ских так и экспериментальных исследований. Предлагаются конкретные эксперименты, которые могут помочь глубже проникнуть в суть обнаруженных явлений.

## Цитированная литература

- [1] H. Bethe, *Z. Physik* **71**, 205 (1931).
- [2] M. Mourigal, M. E. Zhitomirsky, and A. L. Chernyshev, *Phys. Rev. B* **82**, 144402 (2010).
- [3] S. R. White and A. L. Chernyshev, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 127004 (2007).
- [4] K. Katsumata, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R589 (2000).
- [5] R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1335 (2001).
- [6] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- [7] R. Coldea, D. A. Tennant, K. Habicht, P. Smeibidl, C. Wolters, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137203 (2002).
- [8] M. Kohno, O. A. Starykh, and L. Balents, *Nature Physics* **3**, 790 (2007).
- [9] Y. Tokiwa, T. Radu, R. Coldea, H. Wilhelm, Z. Tylczynski, and F. Steglich, *Phys. Rev. B* **73**, 134414 (2006).
- [10] O. A. Starykh, H. Katsura, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **82**, 014421 (2010).
- [11] S. Gangadharaiah, J. Sun, and O. A. Starykh, *Phys. Rev. B* **78**, 054436 (2008).
- [12] А. Ф. Андреев и В. И. Марченко, *УФН* **130**, 39 (1980).
- [13] B. Lake, D. A. Tennant, C. D. Frost, and S. E. Nagler, *Nature Materials* **4**, 329 (2005).
- [14] F. M. Woodward, P. J. Gibson, G. B. Jameson, C. P. Landee, M. M. Turnbull, and R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **49**, 4256 (2007).

- [15] F. Xiao, F. M. Woodward, C. P. Landee, M. M. Turnbull, C. Mielke, N. Harrison, T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, P. Babkevich, and F. L. Pratt, *Phys. Rev. B* **79**, 134412 (2009).
- [16] N. Tsyrlin, F. Xiao, A. Schneidewind, P. Link, H. M. Rønnow, J. Gavilano, C. P. Landee, M. M. Turnbull, and M. Kenzelmann, *Phys. Rev. B* **102**, 134409 (2010).
- [17] Z. Weihong, J. Oitmaa, and C. J. Hamer, *Phys. Rev. B* **43**, 8321 (1991).
- [18] J. M. Kosterlitz, D. R. Nelson, and M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **13**, 412 (1976).
- [19] A. Cuccoli, T. Roscilde, R. Vaia, and P. Verrucchi, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167205 (2003).
- [20] A. Cuccoli, T. Roscilde, R. Vaia, and P. Verrucchi, *Phys. Rev. B* **68**, 060402 (2003)