

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Московский Физико-Технический институт  
(Государственный университет)

Выпускная квалификационная работа бакалавра.

Применение метода магнитного резонанса к исследованию  
спин-щелевых магнетиков.

Студент 722гр. Скоблин Г. М.

Научный руководитель:  
к. ф.-м. н. Глазков В. Н.

Москва, 2011г.

Введение. ....	3
Свойства спин-щелевых магнетиков. ....	3
Экспериментальная методика и образцы. ....	7
Кристаллографические и магнитные свойства спин-щелевого магнетика РНСС..	7
Экспериментальная методика.....	13
Полученные результаты. ....	17
Проявление щелевого спектра возбуждений. ....	17
Изменение критического поля с допированием. ....	20
Заключение. ....	22
Выводы.....	22
Благодарности. ....	23
Литература.....	24

## **Введение.**

### ***Свойства спин-щелевых магнетиков.***

Задача об основном состоянии системы спинов на регулярной решетке, связанных антиферромагнитным образом с гейзенберговским гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum J_{i,j} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

является одной из основных задач теории магнетизма. Простое упорядоченное состояние, описываемое неелевской волновой функцией (соответствующей чередованию состояний «спин вверх» и «спин вниз»), не является собственным для гейзенберговского гамильтониана. Однако, в реальных трехмерных системах упорядочение все же происходит при температуре порядка величины обменного интеграла. Этот порядок можно описать как порядок неелевского типа со средним спином на узле несколько меньшим номинального значения. Это уменьшение может быть описано как эффект квантовых флуктуаций.

Понижение размерности системы приводит к увеличению роли квантовых флуктуаций и в двумерных системах сдвигает температуру упорядочения до нуля, а в одномерных и вовсе приводит к тому, что порядок невозможен даже при нулевой температуре.

С экспериментальной точки зрения, все реальные кристаллы трехмерны. Однако, существуют так называемые квазиодномерные и квазидвумерные системы, в которых обменное взаимодействие вдоль одного или двух направлений слабое. Это может быть вызвано особенностями кристаллографической структуры образца. Такими особенностями могут быть, например, разное расстояние между магнитными ионами в решетке по разным направлениям, вызванное наличием в промежутках между магнитными ионами больших органических молекул, или разная геометрия суперобменной связи магнитных ионов в разных направлениях. Такие магнетики предоставляют возможность для экспериментального исследования одно- и двумерных систем.

Другим случаем, в котором неелевский порядок не формируется, являются спин-щелевые магнетики. Характерной особенностью спектра магнитных возбуждений в этих системах является наличие энергетической щели между основным состоянием и возбужденными состояниями.

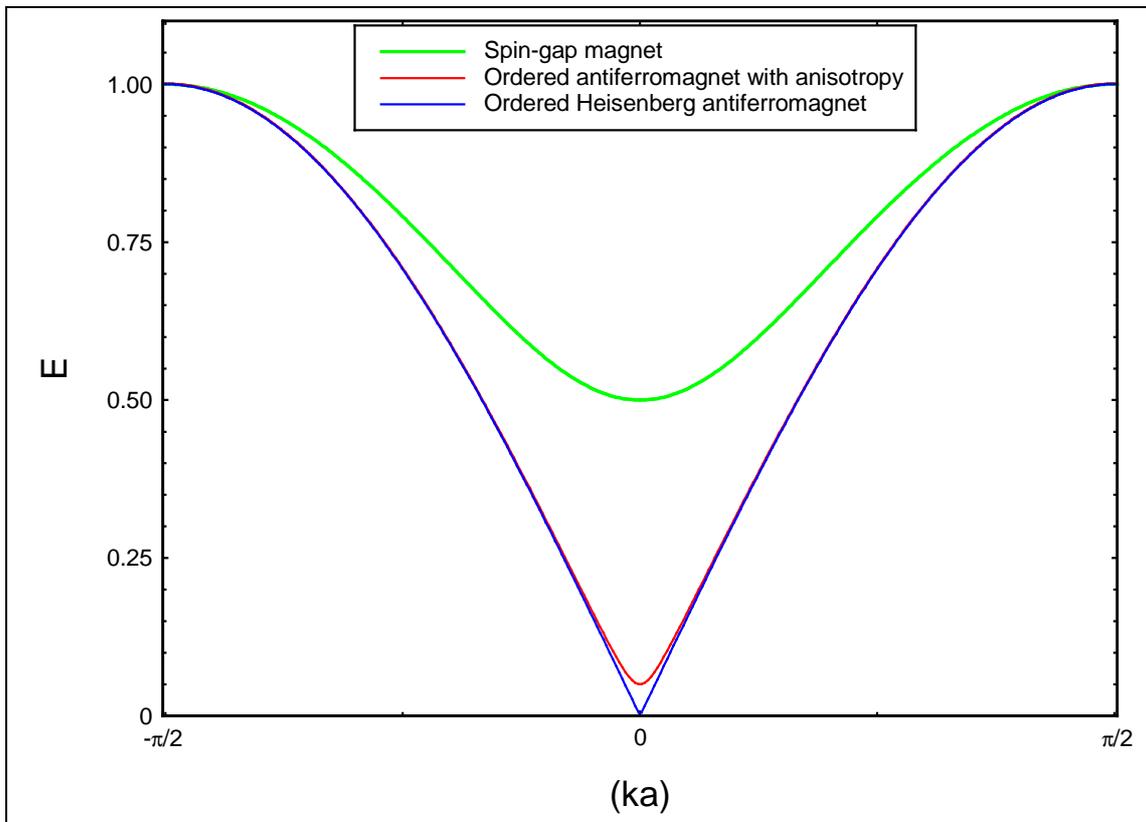


Рис. 1: Схема спектров магнитных возбуждений в антиферромагнетике.

В изотропном упорядоченном антиферромагнетике спектр бесщелевой:  
 $\varepsilon(k) = |\sin(ka)|$

Но если есть сколь угодно малая анизотропия, в спектре появляется щель, и ее значение составляет величину порядка  $\sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_e}$ , где  $\varepsilon_a$  – характерная энергия анизотропии, а  $\varepsilon_e$  – характерная обменная энергия. В спин-щелевых системах щель, которая имеет обменную, а не анизотропную природу, то есть возникает и в изотропном гейзенберговском магнетике, может составлять значительную долю от максимальной энергии.

Строго говоря, из-за отсутствия порядка это не ветвь возбуждений, а граница континуума. Но, как показывает эксперимент, во многих случаях плотность состояний имеет максимум вблизи границы, поэтому, с точки зрения наблюдаемых эффектов, она ведет себя именно как ветвь.

Простейшим примером возникновения щели обменной природы является изолированный димер: два спина, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием. Основное состояние является синглетным со спином  $S=0$ , возбужденные состояниями является триплет со спином  $S=1$ . Энергетическая щель между основным и возбужденными состояниями равна величине обменного интеграла. При достаточно слабом (или фрустрированном) междимерном взаимодействии это свойство сохраняется при объединении димеров в одномерные (димеризованная цепочка,  $\text{CuGeO}_3$  [Reglault 1996]), двумерные (система Шастри-Сазерленда [Shastry 1981, Kagaya 1999]) или трехмерные ( $\text{TlCuCl}_3$  [Oosawa 2002]) системы.

<p>Рис. 2а: Димеризованная цепочка</p>	<p>Рис. 2б: система Шастри-Сазерленда</p>

Примерами появления щели в спектре недимеризованной системы являются так называемые халдейновские магнетики (одномерные цепочки одиночных спинов  $s = 1$ ). Щель в спектре возбуждений в таких магнетиках – это чисто квантовый эффект, для которого принципиально отличие спинов  $1/2$  и  $1$  [Haldane 1982].

Неупорядоченное состояние в спин-щелевых магнетиках оказывается устойчивым по отношению к слабым возмущениям и сохраняется вплоть до низких температур, что позволяет исследовать это состояние в реальных кристаллах.

Также представляет интерес влияние внешних воздействий на неупорядоченное состояние. Такими воздействиями могут быть введение магнитных и/или немагнитных примесей в исследуемый магнетик, приложение внешнего давления или магнитного поля.

Примером влияния магнитного поля на простейшую спин-щелевую систему – димер – является расщепление в поле возбужденного триплетного уровня. Энергия одной из компонент

уменьшается с увеличением поля, поэтому в некотором поле происходит пересечение с уровнем  $S=0$ . Это поле называется полем закрытия щели  $H_c$ . В макроскопических спин-щелевых системах также может происходить закрытие энергетической щели в поле  $H_c$ . При этом происходит переход в индуцированное полем АФМ состояние. Такое поведение существенно отличает спин-щелевые магнетики от обычных антиферромагнетиков, в которых приложение большого поля разрушает антиферромагнетизм и происходит переход в индуцированное полем ФМ состояние.

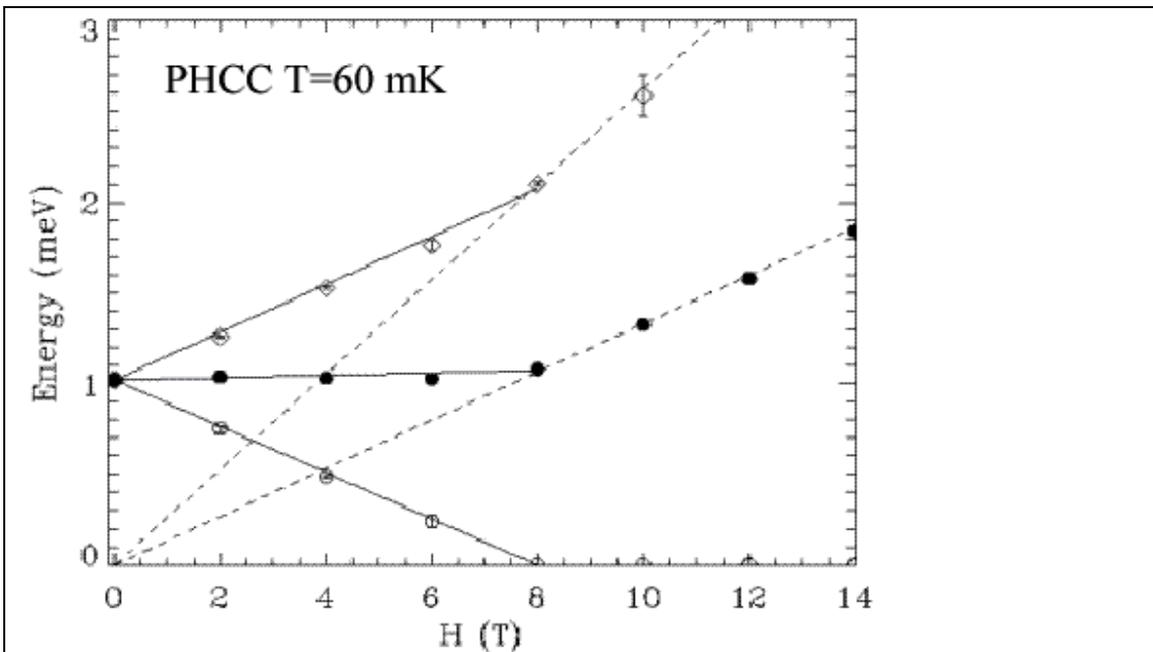


Рис. 3: Расщепление триплетного уровня энергии в магнитном поле, закрытие энергетической щели в поле  $H_c$  [Stone 2007].

Введение контролируемых примесей в структуру магнетика может индуцировать магнитный порядок при конечных температурах, хотя чистое соединение не упорядочивается ( $\text{CuGeO}_3$  [Глазков 2003],  $\text{TlCuCl}_3$ ). Также случайный беспорядок в кристаллической структуре может влиять на поведение вблизи  $H_c$ . В частности, для трехмерной системы димеров со случайным беспорядком в обменных связях предсказано существование новой, так называемой бозе-стекольной фазы.

## **Экспериментальная методика и образцы.**

### ***Кристаллографические и магнитные свойства спин-щелевого магнетика РНСС.***

В данной работе рассмотрен спин-щелевой магнетик с химической формулой  $C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6$ , сокращенно обозначаемый РНСС (от Piperazinium HexaChlorodiCuprate,), в котором ионы хлора были частично замещены ионами брома.

Кристаллографическая структура РНСС представляет собой плоскости «лестниц» из попарно объединенных магнитных ионов меди. Эта структура изображена на Рис. 4. Как видно из рисунка, геометрия обменных связей РНСС достаточно сложна. Самое сильное обменное взаимодействие происходит между ионами меди в комплексном анионе  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ . А сами анионы посредством водородной связи  $H - Cl \cdots H - Cl$  связаны между собой в плоскости, между которыми расположены большие молекулы пиперазина  $C_4H_{10}N_2$ . Поэтому обменная энергия между ионами меди в плоскости через несколько атомов по водородной связи меньше, чем в димере  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ , но все равно сильно больше, чем между плоскостями. Этим и объясняется квазидвумерная геометрия обменных связей типа «плоскости из лестниц».

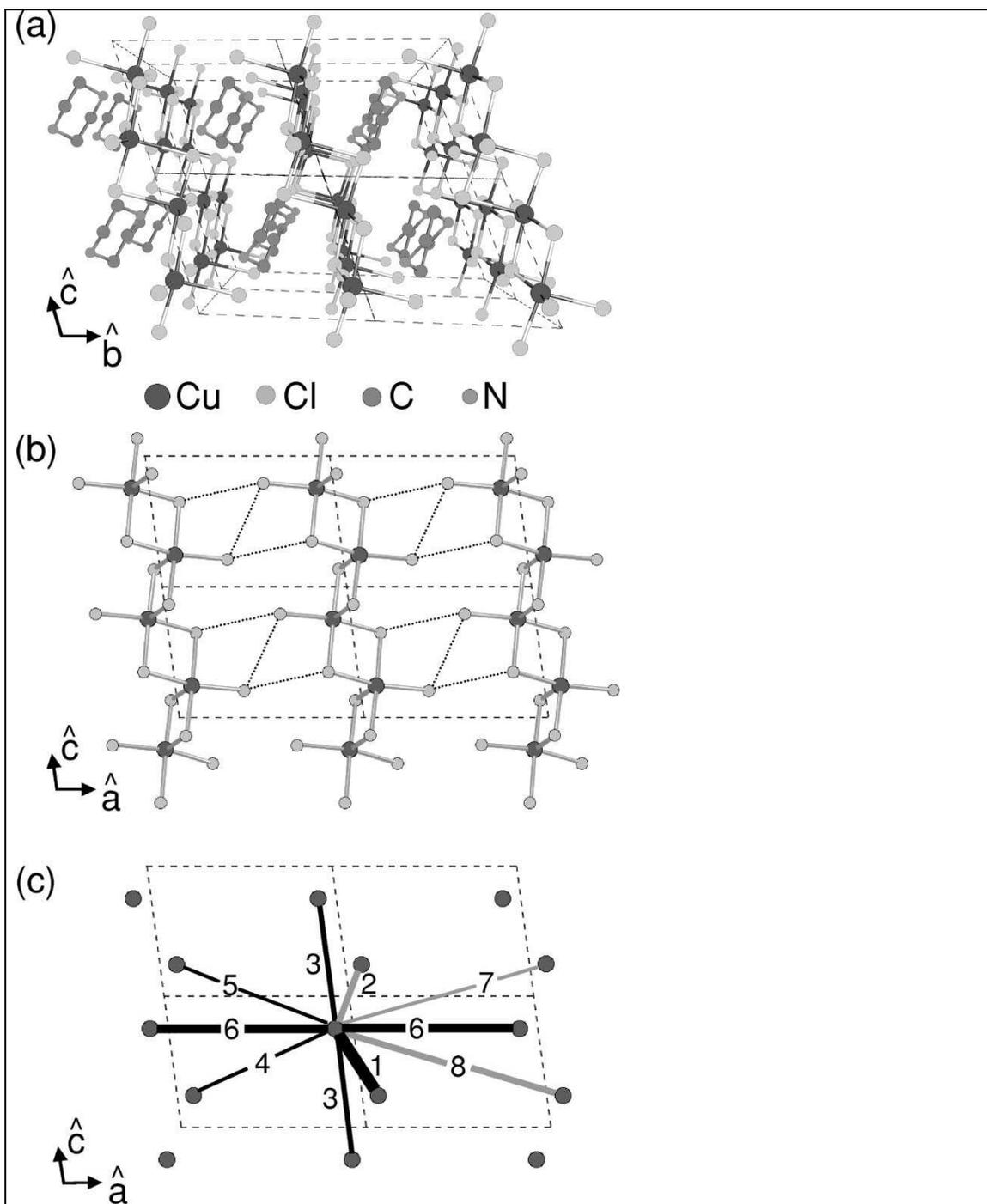


Рис. 4:

(a) Кристаллографическая структура РНСС

(b) Структура характерной плоскости

(c) Геометрия магнитных связей РНСС, цифрами обозначены порядковые номера обменных интегралов по убыванию абсолютной величины. [Stone 2001]

Bond number	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$ d $ (Å)	6 bonds		8 bonds	
					$J_d \langle S_0 \cdot S_d \rangle$			
1	-0.19	0.12	0.51	3.450	-1.3(3)	-1.4(3)		
2	0.19	-0.12	0.49	3.442	0.7(3)	0.6(3)		
3	0	0	1	6.104	-0.3(1)	-0.4(1)		
4	0.81	0.12	0.51	6.730	0.1(3)	-0.2(3)		
5	0.81	0.12	-0.49	7.879	-0.0(3)	-0.1(3)		
6	1	0	0	7.984	-0.92(5)	-0.95(5)		
7	1.19	-0.12	0.49	9.439			0.1(2)	
8	-1.19	0.12	0.51	10.296			0.6(2)	

Рис. 4d: Таблица значений обменных интегралов. [Stone 2001]

На Рис. 5 представлена зависимость восприимчивости чистого РНСС от температуры.

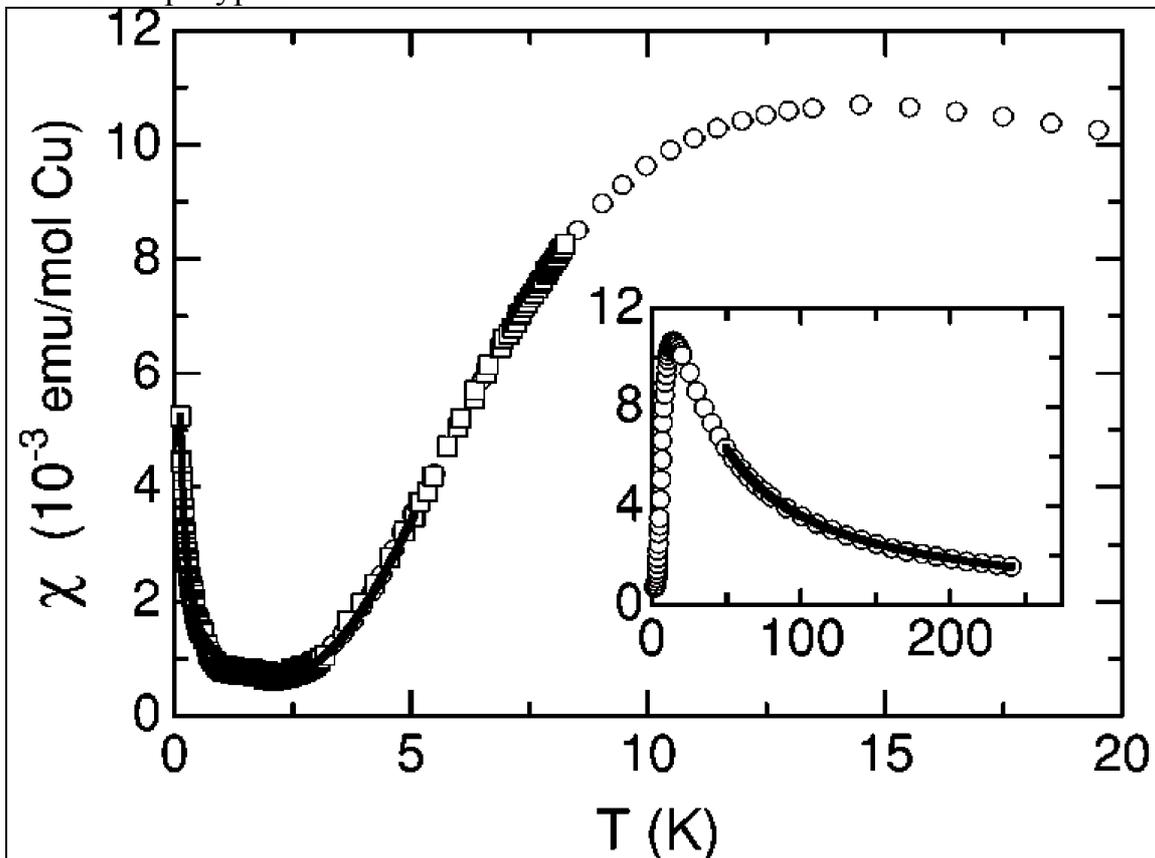


Рис. 5: Зависимость восприимчивости от температуры.

Квадраты: дифференциальная восприимчивость монокристалла.

Кружки: статическая восприимчивость порошка. Для измерения статической восприимчивости был использован SQUID-магнетометр, для измерения дифференциальной восприимчивости – магнетометр со сбалансированными катушками. [Stone 2001]

Такая форма кривой типична для спин-щелевых систем и объясняется следующим. При высоких температурах, больших внутримерного обменного интеграла, выполняется закон Кюри-Вейсса. Максимум восприимчивости при температуре около 15К соответствует возникновению антиферромагнитных корреляций, то есть эта температура примерно соответствует характерному значению обменного интеграла. Падение восприимчивости ниже 10К является следствием наличия энергетической щели: с понижением температуры термоактивированные магнитные возбуждения вымерзают. Рост восприимчивости ниже 2К обусловлен неизбежным наличием в образце парамагнитных примесей, которые в силу закона Кюри становятся видны на фоне вымерзших возбуждений в образце. По этой низкотемпературной части зависимости, обусловленной примесями, можно оценить их концентрацию в образце. Для образцов чистого РНСС в наших сериях эта оценка составила  $4 \cdot 10^{-4}$  на йон меди.

Спектр магнитных возбуждений был измерен в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов.

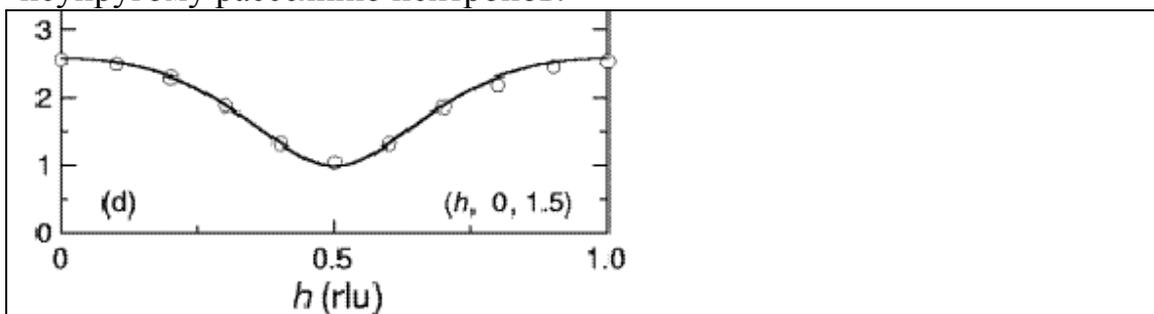


Рис. 6: Спектр спиновых возбуждений в РНСС в одном из направлений. [Stone 2001]

Также при этом была получена структура уровней в магнитном поле, и наблюдалось закрытие щели.

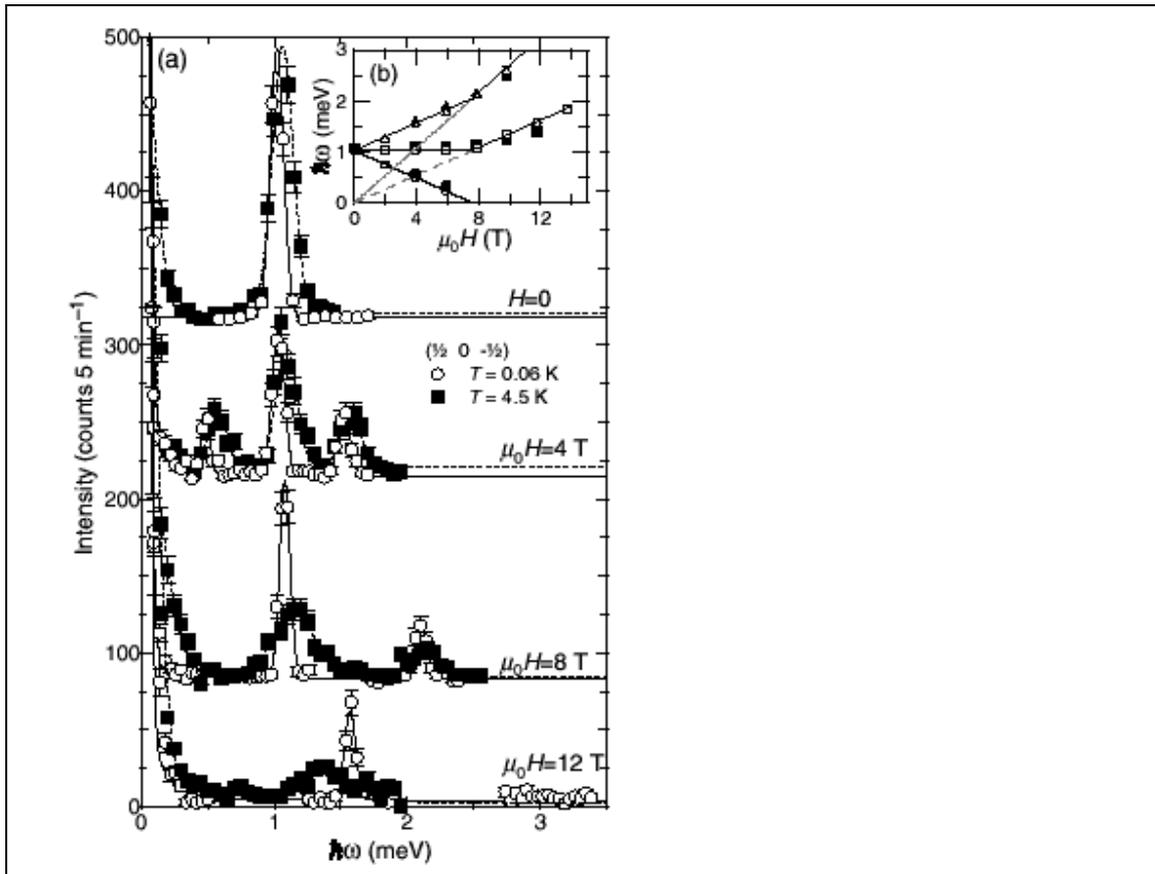


Рис. 7: Расщепление триплетного уровня возбуждений в магнитном поле, закрытие щели. Измерено методом неупругого рассеяния нейтронов. [Stone 2007]

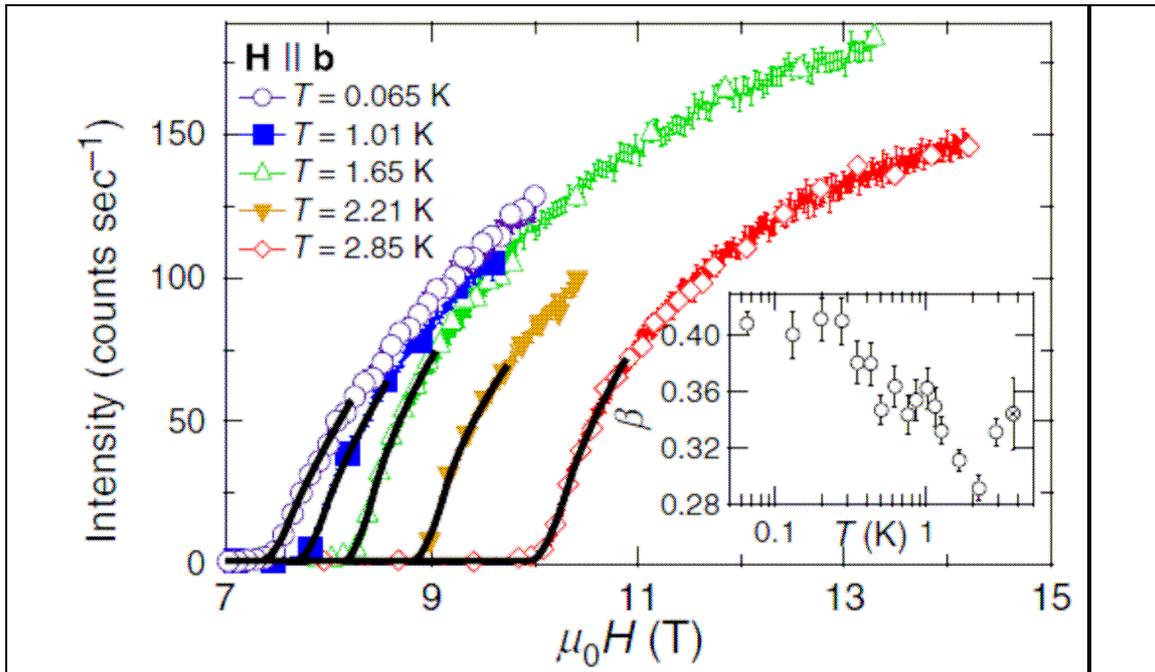
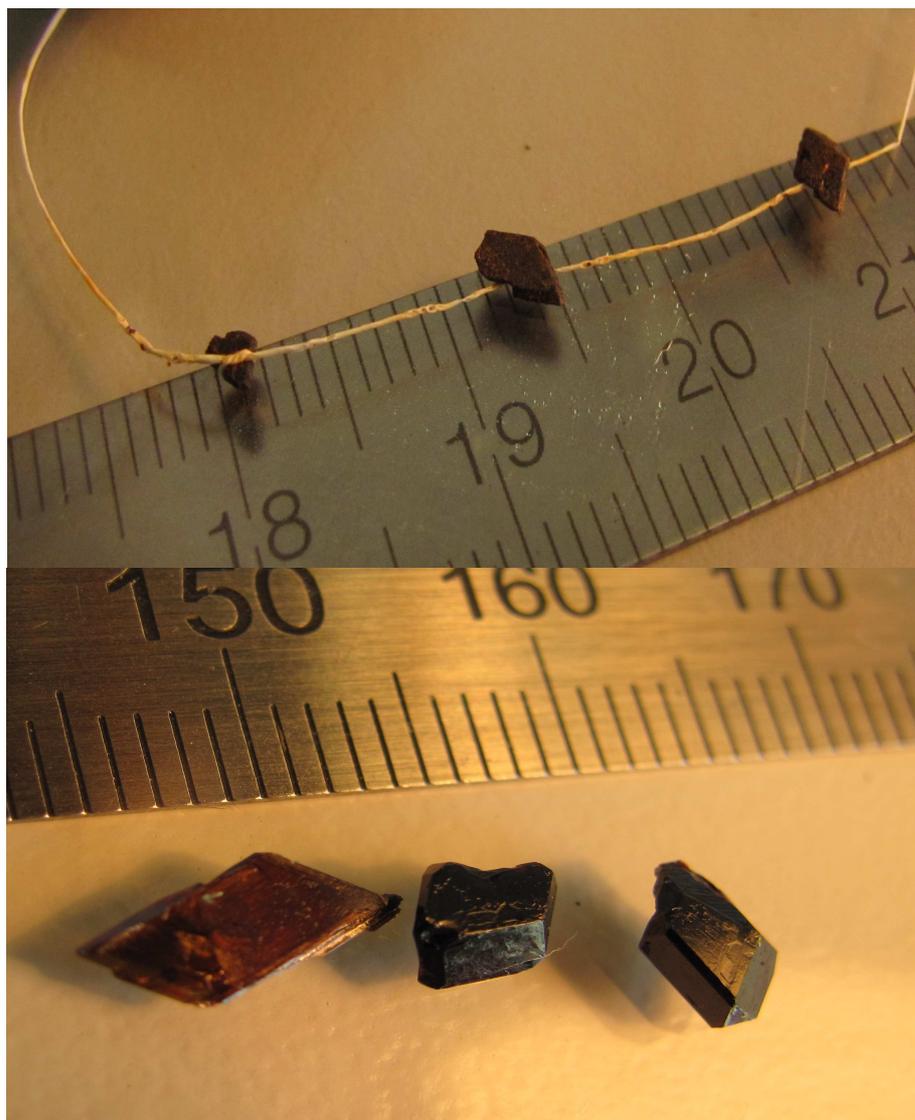


Рис. 8: Интенсивность антиферромагнитного рефлекса от температуры и поля. Выше критического поля есть АФМ порядок, подтвержденный непосредственным наблюдением антиферромагнитного брэгговского пика. [Stone 2007]

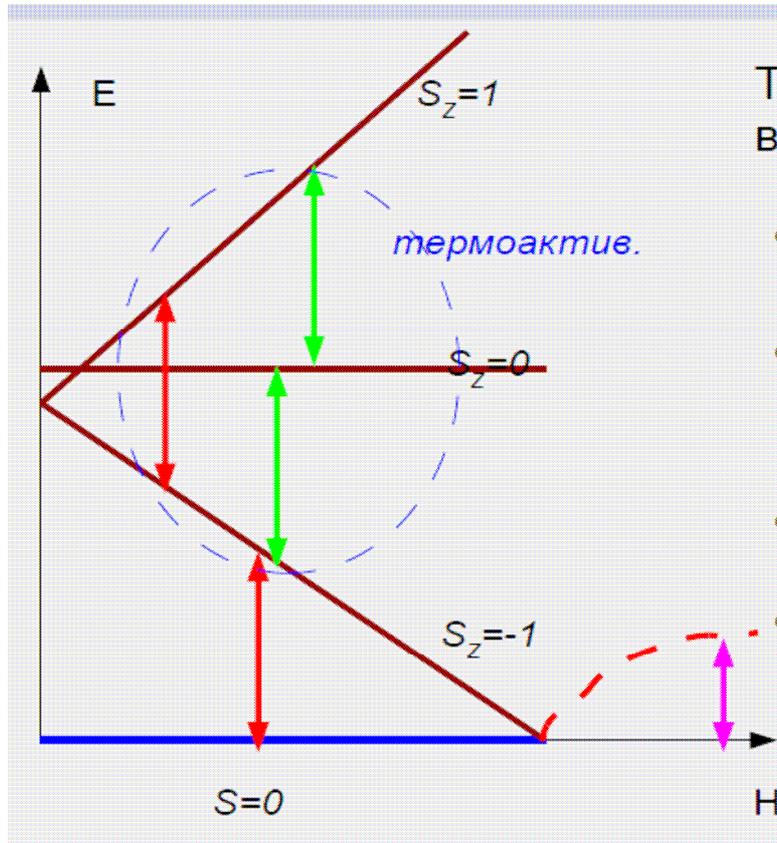
Данное вещество представляет для нас интерес, поскольку оказывается возможным вырастить серию кристаллов, допированных ионами Вг с концентрацией примеси до 10%, что позволяет изучать влияние примесей на неупорядоченное состояние в широких диапазонах концентраций. Кроме того, до сих пор в нашей лаборатории изучались либо трехмерные, либо квазиодномерные спин-щелевые магнетики, тогда как РНСС является квазидвумерной системой.

Образцы чистого и допированного бромом РНСС были выращены из зародыша, подвешенного в насыщенном растворе в условиях градиента температуры. Рост и первичный контроль образцов осуществлялся в Лаборатории нейтронного рассеяния Федерального технического университета Цюриха (ETH-Zurich). Образцы имели естественную огранку, облегчающую их монтаж при измерениях. Структура образцов была проверена методом рентгеновской дифракции, показавшей, что при концентрации примеси до 10% формируется такая же кристаллографическая структура, что и в чистом соединении.



***Экспериментальная методика.***

Для исследования образцов применялась методика электронного парамагнитного резонанса.



Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является информативным методом исследования магнитных систем, описанных выше. Явление ЭПР представляет собой резонансное поглощение радиочастотного излучения за счет переходов между спиновыми уровнями энергии.

$$\hat{H} = (\hat{H}_0 - \mu^z \mathbf{H}) - \mu^x h \cos \omega t$$

$$p_{ij} \propto \left| \langle i | \mu^x | j \rangle \right|^2 \cdot \delta(\omega_{ij} - \omega)$$

Поглощенная в образце СВЧ-мощность зависит от мнимой части высокочастотной восприимчивости, добротности резонатора и коэффициента заполнения.

$$P_{abs} \propto \chi''(\omega) Q \eta$$

Для узких линий поглощения при помощи соотношения Крамерса-Кронига можно установить связь между статической восприимчивостью и интегральной интенсивностью поглощения.

$$\chi_{стат} \propto \int \chi''(H) dH$$

Как видно из схемы уровней в магнитном поле, сигнал ЭПР может наблюдаться на следующих переходах:

- Переходы внутри мультиплета с изменением проекции спина на 1. Это термоактивированные разрешенные переходы, интенсивность поглощения зависит от заселенности уровней, которая растет с увеличением температуры.
- Переход внутри мультиплета с изменением проекции спина на 2. Это термоактивированный «двухквантовый» переход, запрещенный в осевой симметрии. Запрет может сниматься при нарушении осевой симметрии.
- Переход синглет-триплет, запрещенный как переход между разными мультиплетами.
- Сигнал АФМР в упорядоченной фазе выше критического поля.

Характерные частоты СВЧ излучения в эксперименте составляют 10-100 ГГц (частоте 10 ГГц соответствует энергия 0.06 meV). Это позволяет с большой точностью исследовать низкоэнергетичные переходы, которые трудно наблюдать другими методами. Так, метод неупругого рассеяния нейтронов сталкивается с техническими сложностями при изучении процессов с передачей энергии  $< 0.3 \text{ meV}$ .

Энергетическая щель в чистом РНСС имеет величину порядка 1 meV, что соответствует СВЧ частоте 240 ГГц, достижимой в эксперименте. Характерный масштаб температур, соответствующий этой щели  $\sim 10 \text{ K}$ , что также лежит в практически достижимой области.

Все измерения магнитного резонанса проводились в ИФП РАН на частотах от 25 до 73 ГГц. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 9. Исследуемый образец помещается в резонатор, который связывается волноводами с генератором СВЧ и квадратичным детектором. В ходе эксперимента измеряется сигнал, прошедший через резонатор. В качестве источников СВЧ излучения использовались три генератора с частотными диапазонами 25 – 38 ГГц, 37.5 – 53.5 ГГц, 53.5 – 78.3 ГГц. При изменении внешнего магнитного поля регистрируется поглощение СВЧ мощности в образце на заданной частоте излучения. Кривая поглощения записывается как зависимость мощности, прошедшей через резонатор от магнитного поля, создаваемого соленоидом. В качестве источника магнитного поля использовался сверхпроводящий магнит, который обеспечивал поле до 65 кЭ.

Резонатор был окружен вакуумной рубашкой, наполненной гелием при низком давлении в качестве теплообменного газа.

Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 1.7К до 20К. Температуры из диапазона 4.2 – 20К получались нагреванием образца и резонатора в жидком гелии при атмосферном давлении, температуры диапазона 1.7 – 4.2К получались сначала откачкой паров гелия, что приводило к охлаждению жидкого гелия, резонатора и образца до 1.7К, а затем нагреванием до нужной температуры. Измерения температуры проводились при помощи заранее откалиброванного термометра сопротивления, находившегося в тепловом контакте с медным резонатором.

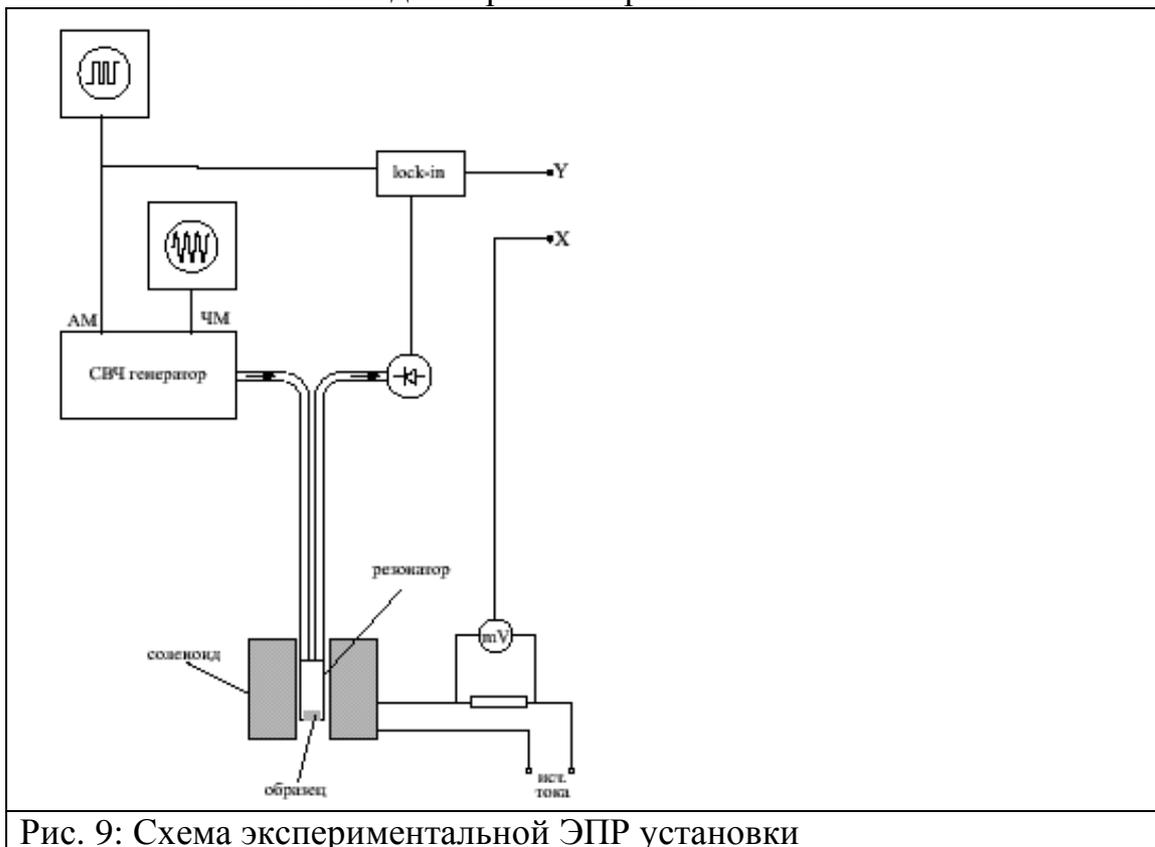
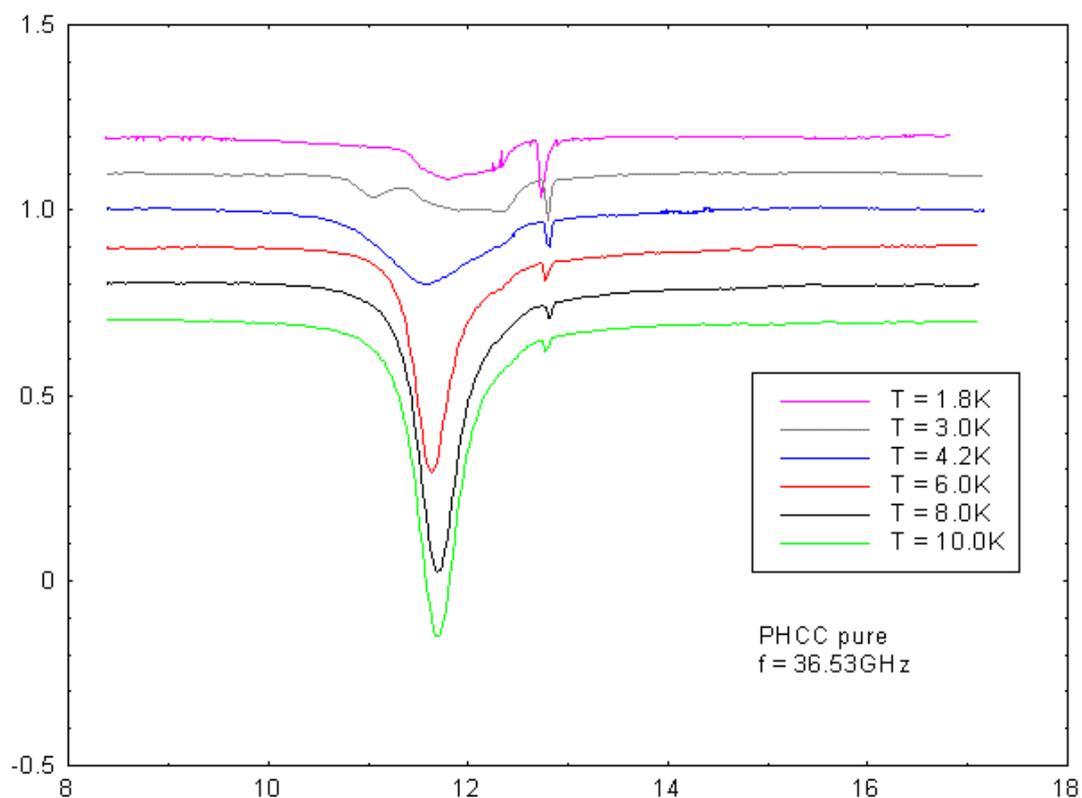


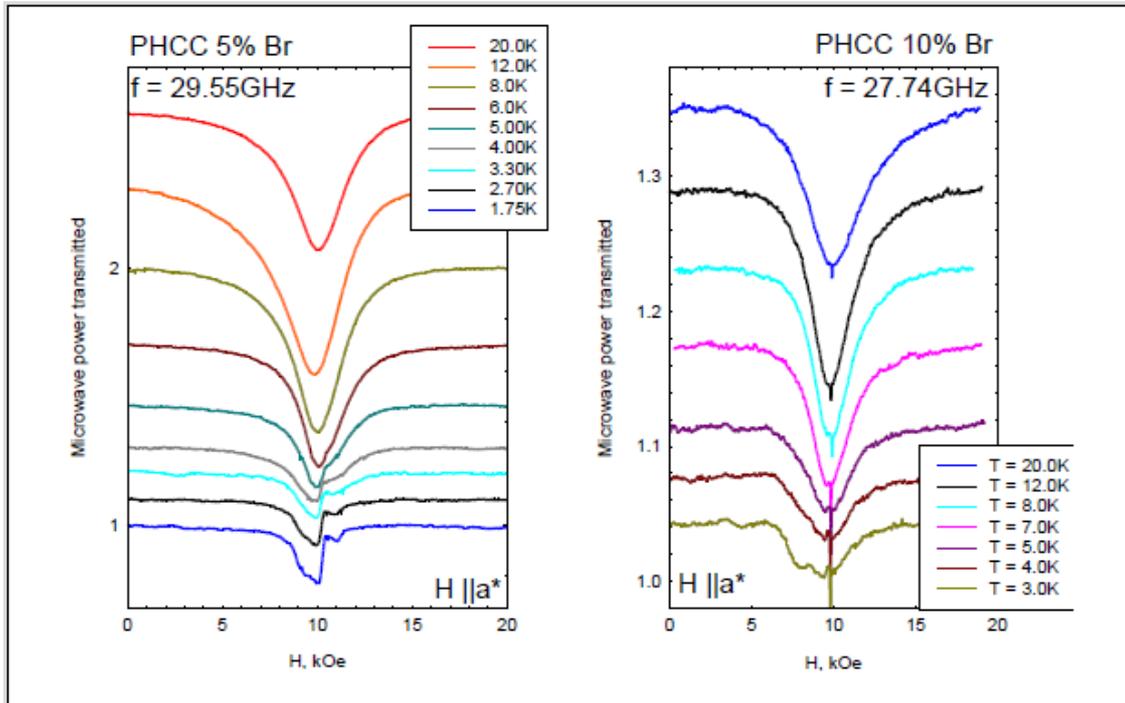
Рис. 9: Схема экспериментальной ЭПР установки

## Полученные результаты.

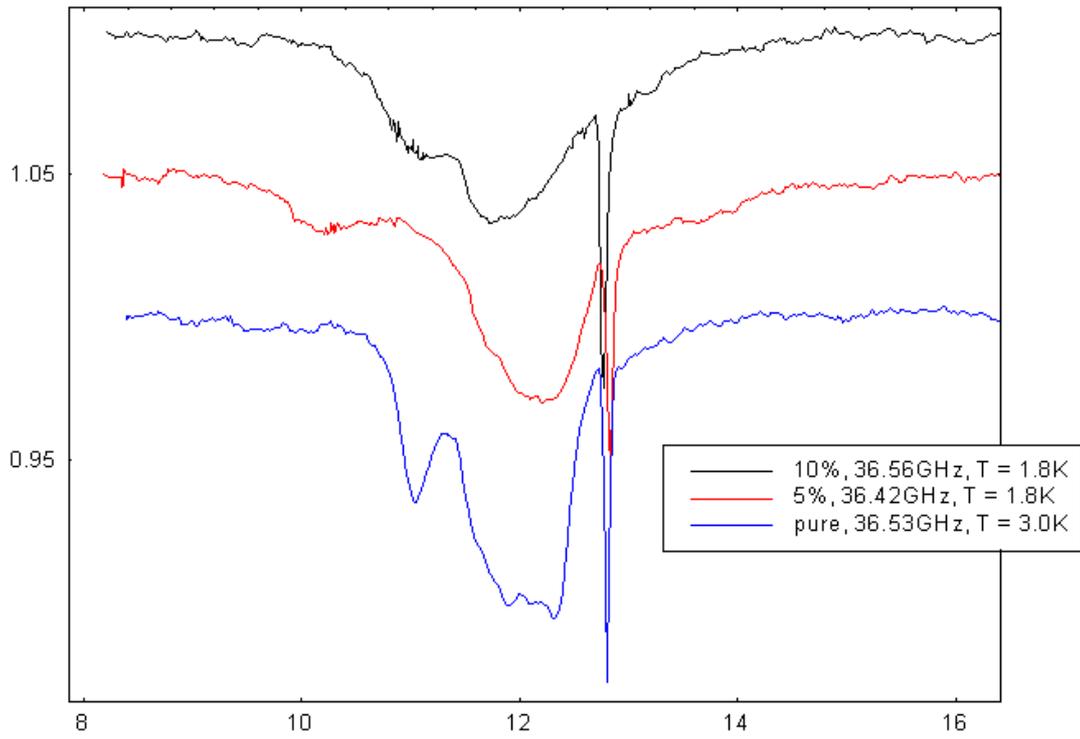
### *Проявление щелевого спектра возбуждений.*

Для того, чтобы убедиться в том, что РНСС – спин-щелевая система, были исследованы зависимости линий поглощения от температуры для чистого соединения и для разных концентраций примесных ионов Вг.

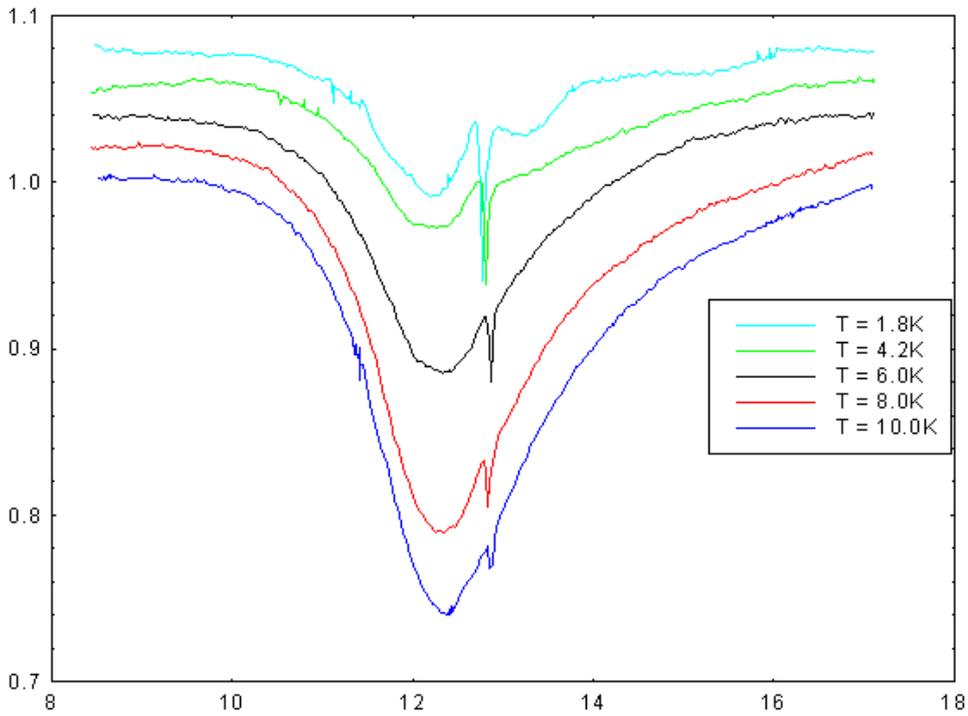




Как видно из рисунков, интенсивность поглощения растет с температурой, что подтверждает термоактивированную природу этих возбуждений. Ниже примерно 4К линия расщепляется на две компоненты, что также можно объяснить приведенной выше структурой уровней спиновых возбуждений. Сами расщепленные компоненты теряют интенсивность с понижением температуры, а растущая парамагнитным образом на их фоне компонента – это сигнал от неконтролируемых примесей в образце.



PHCC-5%Br, 0deg, 04-04-2011 f = 36.42GHz



### Изменение критического поля с допированием.

Для того чтобы убедиться, что допирование влияет на величину критического поля, были сняты ориентационные зависимости резонансного поля. Как видно из графика, при 10К эффективный g-фактор уменьшается с увеличением концентрации брома, что находится в согласовании с предыдущими результатами по восприимчивости (Рис. 11). Также ранее была замечена зависимость критического поля от температуры (Рис. 12).

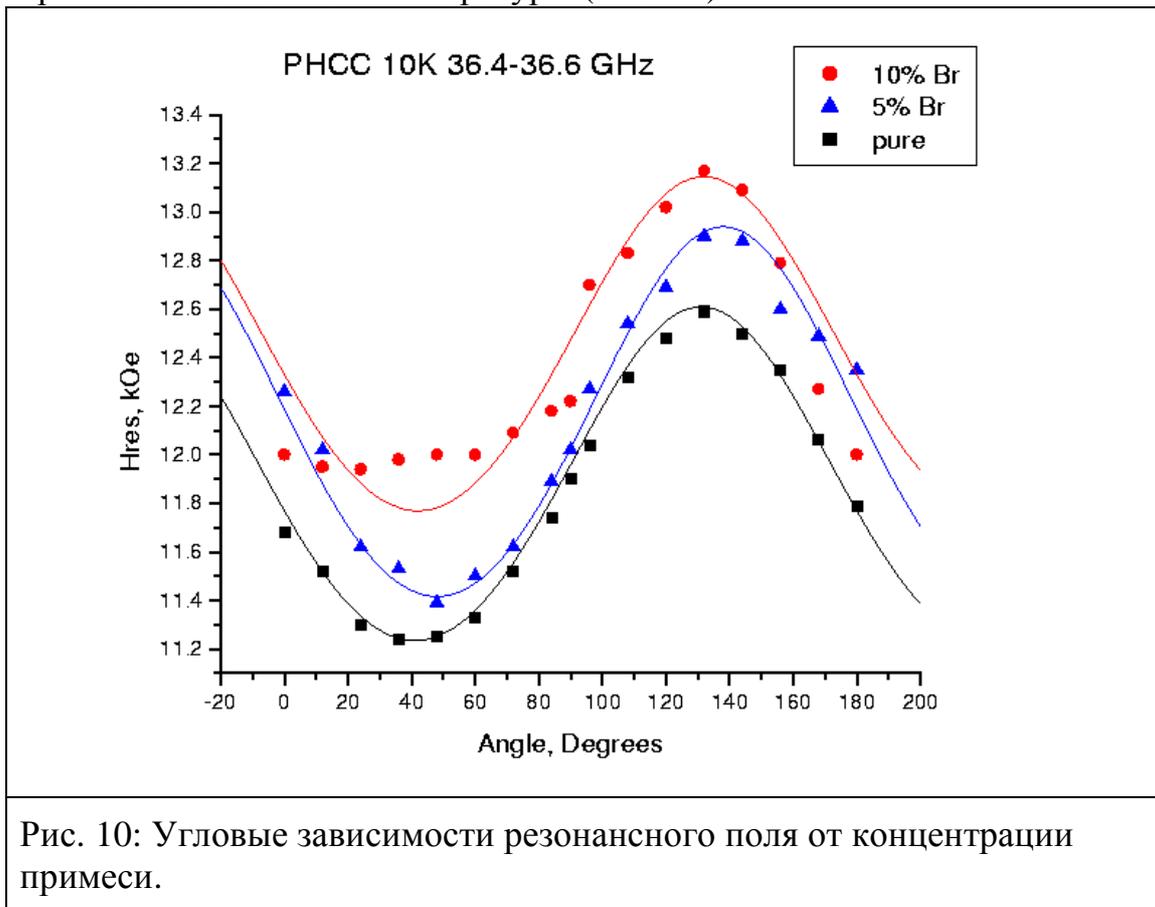


Рис. 10: Угловые зависимости резонансного поля от концентрации примеси.

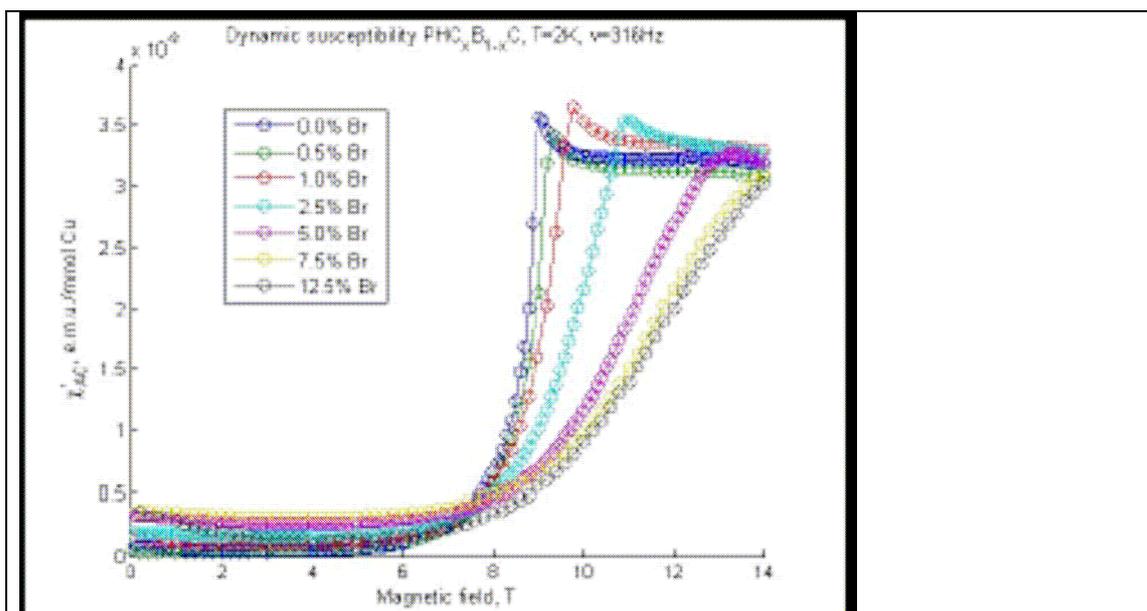


Рис. 11: Зависимость восприимчивости от поля для разных концентраций. [Huvonen 2010]

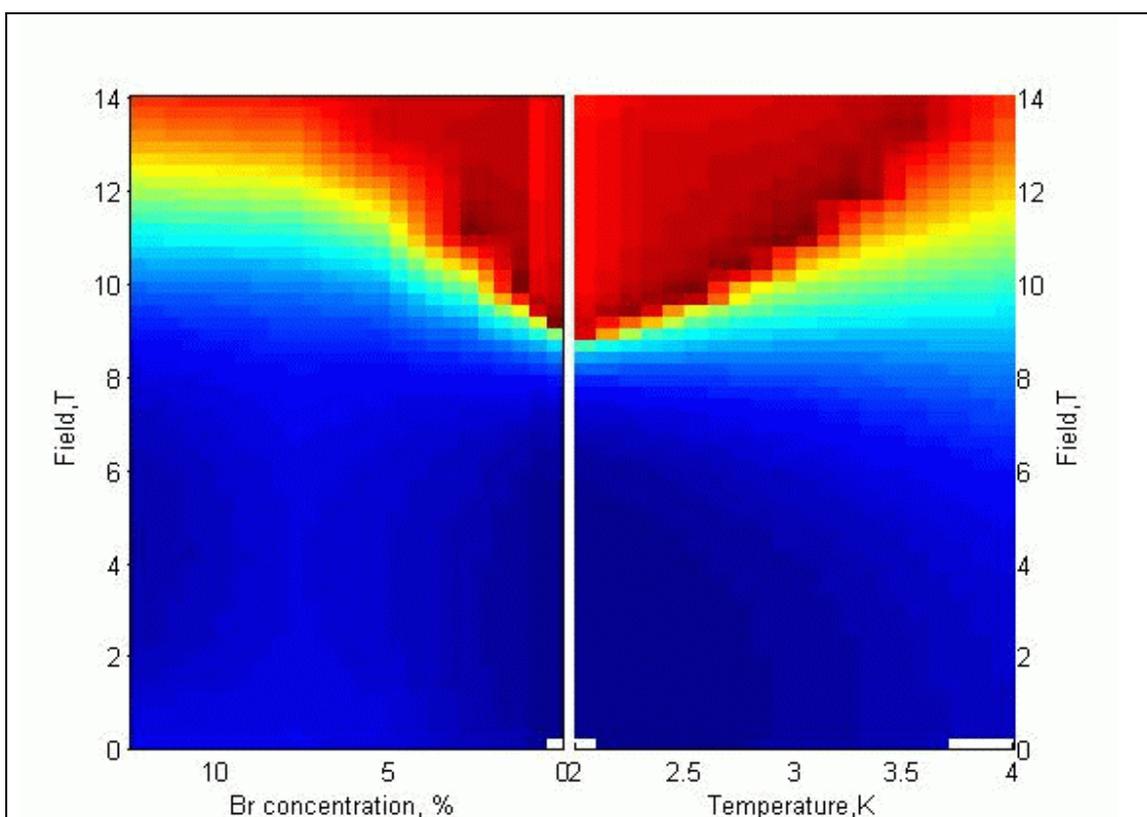


Рис. 12: Слева: зависимость критического поля от концентрации примеси. Справа: зависимость критического поля от температуры. [Huvonen 2010]

## **Заключение.**

### ***Выводы.***

1. Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет получать информацию о свойствах спин-щелевых магнетиков.
2. Начато исследование влияния допирования на свойства спин-щелевого магнетика РНСС.

### ***Благодарности.***

Автор считает необходимым поблагодарить Глазкова Василия Николаевича - за научное руководство, за многие полезные и интересные обсуждения, за доверие проводить эксперименты самостоятельно, Смирнова Александра Ивановича – за помощь в первых шагах, за требовательность к пониманию, и всех сотрудников ESR Group за дружелюбную атмосферу в коллективе.

Автор благодарен Татьяне Янковой и Дэну Хювонену за выращенные образцы в Лаборатории нейтронного рассеяния Федерального технического университета Цюриха (ETH-Zurich), без которых работа не могла бы быть выполнена, Дэну Хювонену за предоставленные данные по статическим магнитным свойствам серии образцов, профессору Андрею Желудеву, который является инициатором проекта по изучению влияния допирования на свойства спин-щелевого магнетика РНСС.

### **Литература.**

*L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhalenne, A. Revcolevchi*, Physical Review B53 (1996), 5579

*B. Sriram Shastry, Bill Sutherland*, Physica 108B (1981), 1069

*F. D. M. Haldane*, Physical Review B 25 (1982), 4925

*A. Oosawa, T. Kato, H. Tanaka, K. Kakurai, M. Muppler, and H.-J. Mikeska*, Physical Review B, Volume 65, 094426 (2002)

*H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda*, Phys. Rev. Lett. 82, 3168 (1999) - Published April 12, 1999

*M. B. Stone, C. Broholm, D. H. Reich, P. Schiffer, O. Tchernyshyov, p. Vorderwisch and N. Harrison*

Field-driven phase transitions in a quasi-two-dimensional quantum antiferromagnet, New Journal of Physics 9 (2007) 31

*M. B. Stone, I. Zaliznyak, D. H. Reich and C. Broholm* Physical Review B, Volume 64, 144405 (2001)

*В. Глазков* Кандидатская диссертация, ИФП (2003)

*D. Huvonen* 2010 Не опубликовано.