

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

На правах рукописи

УДК 538.955

Солдатов Тимофей Александрович

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

Специальность 01.04.09 — физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

проф., д. ф.-м. н.

А.И. Смирнов

Москва – 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Низкоразмерные магнетики со спином магнитного иона $S = \frac{1}{2}$	16
1.1 Гейзенберговская $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнитная цепочка	16
1.1.1 Статические и динамические свойства	16
1.1.2 Однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$	22
1.2 Гейзенберговский $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнетик на треугольной решетке	28
1.2.1 Основное состояние	28
1.2.2 Статические и динамические свойства	31
Глава 2. Методика эксперимента	32
2.1 Электронный спиновый резонанс в магнетиках	32
2.1.1 Теоретические основы	32
2.1.2 Экспериментальные установки и эксперимент	37
2.1.3 Генераторы СВЧ	41
2.1.4 Спектрометрические вставки	42
2.2 Определение главных осей в кристалле на рентгеновском моно- кристальном дифрактометре SMART APEX II	49
2.2.1 Принцип работы. Условия дифракции.	50
2.2.2 Рабочая установка и процедура определения кристалли- ческой структуры образца	52
Глава 3. Магнитный резонанс в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 в сильных полях	57
3.1 Основные сведения о магнитных свойствах Cs_2CuCl_4	57
3.1.1 Кристаллическая структура	57

3.1.2	Обзор предшествующих работ	58
3.2	Результаты экспериментов в кристаллах Cs_2CuCl_4 в сильном поле	65
3.2.1	Исследуемые образцы и методы	65
3.2.2	Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль оси a	66
3.2.3	Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль оси b	74
3.2.4	Интерпретация и сравнение с теорией	79
3.2.5	Основные выводы	90
Глава 4. Магнитный резонанс в квазиодномерных антиферромагнетиках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$		
4.1	Основные сведения о магнитных свойствах	92
4.1.1	Кристаллическая структура	92
4.1.2	Обзор предшествующих работ	93
4.2	Особенности взаимодействий в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$	100
4.3	Результаты экспериментов в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$	103
4.3.1	Исследуемые образцы и методы	103
4.3.2	Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль осей a , b и c	105
4.3.3	Угловые зависимости резонансных линий	113
4.3.4	Интерпретация и сравнение с теорией	115
4.4	Результаты экспериментов в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$	121
4.4.1	Исследуемые образцы, методы и анализ резонансных линий	123
4.4.2	Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль осей a , b и c	125

4.4.3	Угловые зависимости резонансных линий	133
4.4.4	Интерпретация и сравнение с теорией	135
4.4.5	Основные выводы	142
	Заключение	145
	Список публикаций	149
	Литература	150

Введение

Актуальность работы.

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. Гамильтониан системы магнитных ионов в кристаллах имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}(\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (1)$$

где угловые скобки в $\langle i, j \rangle$ обозначают однократное суммирование по каждой паре спинов $i \neq j$, а J_{ij} – обменные интегралы. Если $J < 0$, то

говорят о ферромагнитном обмене, если $J > 0$ – об антиферромагнитном обмене. Обычно в гамильтониан включают обменные взаимодействия только между ближайшими соседями, так как обменный интеграл экспоненциально спадает с увеличением расстояния между магнитными ионами. Для ферромагнетика волновой функцией основного состояния является волновая функция $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$, собственная для гамильтониана (1). 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 некоторых случаях задача Гейзенберга решается точно, например, для одномерной цепочки антиферромагнитно взаимодействующих спинов $S = \frac{1}{2}$ (“анзац Бете” [1]) и для двумерной системы димеров Шастри-Сазерленда [2].

Если спиновая система при $T = 0$ оказывается упорядоченной, то при увеличении температуры, как правило, следует ожидать один или несколько фазовых переходов, сопровождающихся либо сменой упорядоченной структуры, либо исчезновением магнитного порядка. Согласно теореме Мермина-Вагнера [3], при конечной температуре в одномерных и двумерных изотропных магнитных системах с ограниченным радиусом обменного взаимодействия (ферромагнитного или антиферромагнитного) дальний порядок не устанавливается. Под дальним порядком здесь понимается упорядочение с ненулевым средним значением проекции спина магнитного иона $\langle S_i^z \rangle \neq 0$. Под одномерной магнитной системой подразумевается спиновая цепочка, а под двумерной – система спинов, расположенных в плоскости. Размерность спинового пространства равна трем. Следует отметить, что в некоторых низкоразмерных системах дальний порядок не возникает даже при $T = 0$. Примерами таких систем служат цепочки антиферромагнитно взаимодей-

ствующих спинов $S = \frac{1}{2}$ [1, 4], халдейновские цепочки спинов $S = 1$ [5], димерные сети [2], “спиновые лестницы” [6] и фрустрированные системы. Питаевским и Стрингари в работе [7] показано отсутствие упорядочения в цепочках антиферромагнитно связанных одинаковых спинов произвольной величины. Сильно коррелированное, но не упорядоченное основное состояние системы называется спиновой жидкостью или коллективным парамагнетиком. В трехмерных спиновых системах, как правило, устанавливается магнитный порядок при конечной температуре T_N , называемой точкой Нееля. 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 $m \lesssim S$. Чем меньше величина спина магнитного иона и ниже размерность спиновой системы, тем больше относительное значение квантовой редукции параметра порядка. В двумерных магнитных системах, в которых может существовать дальний порядок при $T = 0$, также ожидается значительное уменьшение упорядоченной компоненты спина.

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, например, если локализованные магнитные моменты расположены в цепочках или плоскостях, изолированных друг от друга группами немагнитных атомов. В первом случае вещество называют квазиодномерным магнетиком, во втором случае – квазидвумерным магнетиком.

Халдейн с помощью теоретико-полевых методов показал, что свойства изолированных антиферромагнитных цепочек целых и полуцелых спинов существенно различаются друг от друга [5]. Им было указано на наличие щели обменной природы в спектре возбуждений цепочек спинов $S = 1, 2, \dots$

и бесщелевого спектра возбуждений цепочек спинов $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$. В халдейновском магнетике, содержащем цепочки спинов $S = 1$, основное неупорядоченное состояние устойчиво по отношению к слабому междоцепочечному обмену даже при $T = 0$, в то время как в магнетиках, содержащих цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$, достаточно сколь угодно малого междоцепочечного взаимодействия, чтобы при $T = 0$ трехмерная система одномерных цепочек перешла в упорядоченное состояние. Можно сформулировать общее утверждение по отношению к квазинизкоразмерным магнетикам: спин-жидкостные состояния одномерных и двумерных подсистем, обладающие щелью в спектре возбуждений, устойчивы относительно малых возмущений в кристаллах, однако, в случае бесщелевого спектра слабые междоцепочечные или межплоскостные обменные взаимодействия приводят к упорядочению при малой, но конечной температуре. Для квазинизкоразмерного магнетика имеется обширная область температур от температуры упорядочения до температуры Кюри-Вейсса $T_N < T \ll \theta_{CW}$, 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.

В трехмерных ферромагнетиках и антиферромагнетиках, находящихся в упорядоченном состоянии, элементарными магнитными возбуждениями являются магноны, несущие спин $S = 1$ и представляющие собой спиновые волны. Данные возбуждения рассматриваются как распространяющиеся в кристалле колебания намагниченности магнитных подрешеток. Спектр спиновых волн в таких магнетиках оказывается близок к рассчитанному в квазиклассическом приближении (с заменой спиновых операторов их средними значениями и переходом к приближению молекулярного поля). Однако, для квантовых магнетиков, находящихся в спин-жидкостном состоянии,

задача по определению спектра возбуждений становится более сложной, поскольку магнитный порядок отсутствует, и спины сильно флуктуируют. При этом спектр возбуждений модельных одномерных или двумерных спиновых подсистем удастся вычислить, используя численные методы, а в некоторых случаях и выразить аналитически. Например, для гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ спектр элементарных возбуждений определен точно [8, 9]. Оказалось, что элементарными возбуждениями в такой системе являются спиноны, несущие дробный спин $S = \frac{1}{2}$, а в экспериментах по рассеянию нейтронов в магнетиках, содержащих цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$, наблюдаемый спектр возбуждений с $\Delta S^z = 0, \pm 1$ имеет характер континуума (так называемого двухспинонного континуума). В “спиновых лестницах” и халдейновских цепочках спинов $S = 1$ элементарными возбуждениями являются триплетные возбуждения, несущие спин $S = 1$ [10, 11], причем спектр обладает энергетической щелью. И спиноны, и триплетные возбуждения представляют собой экзотические квантовые объекты. Поэтому поиск новых квантовых магнетиков и изучение спектра возбуждений 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 данной диссертации в монокристаллах этих соединений методом электронного спинового резонанса (ЭСР) исследуются детали спектра магнитных возбуждений при нулевом волновом векторе. Спектроскопия магнитного резонанса является эффективным методом изучения магнитных систем наряду с методом рассеяния нейтронов. В отличие от последнего, она имеет значительно большее разрешение по энергии,

хотя недостатком в экспериментах по ЭСР является нечувствительность по отношению к возбуждениям с ненулевым волновым вектором. Одним из ключевых преимуществ методики ЭСР является возможность изучения тонких деталей низкоэнергетического спектра возбуждений вблизи центра зоны Бриллюэна, что позволяет определять малые энергетические щели, выявлять слабые добавочные взаимодействия спинов и исследовать особенности структуры магнитного упорядочения.

Цель диссертационной работы. 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 со спином магнитного иона $S = \frac{1}{2}$ 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, применяемый 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.

- 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. 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 модификации спинонного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Выявлено исчезновение спинонного 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 спинонный 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 диапа-

зоне температур и частот, установлены эмпирические критерии, определяющие температуру формирования и поле исчезновения спинонного дублета резонансных линий в антиферромагнитных цепочках спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории.

Положения, перечисленные выше, выносятся на защиту.

Значимость.

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

Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключение и Библиографии.

Во Введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и задачи работы, методология, также обоснована научная новизна,

значимость результатов, представлена апробация работы и приведено краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе изложены основные магнитные свойства гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ и гейзенберговского антиферромагнетика со спином $S = \frac{1}{2}$ на треугольной решетке. Также подробно обсужден вопрос о модификации спинонного континуума спиновой цепочки под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Описаны результаты теоретических и экспериментальных исследований, показывающих, что в спектре ЭСР в нулевом поле открывается энергетическая щель, а в слабых полях формируется тонкая структура в виде дублета резонансных линий.

Во второй главе обсуждены теоретические основы магнитного резонанса и методика эксперимента, представлены описания экспериментальных установок и спектрометрических вставок для исследования ЭСР, а также приведены 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 дано краткое описание рентгеновского монокристалльного дифрактометра SMART APEX II, при помощи которого устанавливались главные кристаллографические направления в исследуемых образцах, изложены принцип работы прибора и процедура определения кристаллической структуры образца.

Третья глава посвящена исследованию высокополевого магнитного резонанса в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 на искаженной треугольной решетке. Приведены основные сведения о кристалле. Проведен обзор предыдущих экспериментальных и теоретических работ. Описан эксперимент, показывающий, что наблюдаемый в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ дублет резонансных линий исчезает вблизи половины поля насыщения. В полях

выше поля насыщения при $\mathbf{H} \parallel a, b$ обнаружена слабая мода обменного происхождения, позволяющая определить главные обменные интегралы в рамках теории спиновых волн в насыщенной фазе, когда эффекты квантовых перенормировок отсутствуют и не мешают точно определить спектр. При увеличении температуры эта мода демонстрирует сдвиг в направлении высоких частот, свидетельствуя о взаимном отталкивании магнонов, в согласии с расчетами, проведенными в рамках ангармонической спин-волновой теории.

В четвертой главе приведены результаты экспериментов по магнитному резонансу в квазиодномерных антиферромагнетиках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$. Кратко обсуждена кристаллическая структура, а также представлен обзор предыдущих работ по этим веществам. В бромистом соединении обнаружено хорошее согласие с теорией модификации спинонного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с образованием дублета линий, в то время как в хлористом соединении имеется лишь качественное соответствие. Полученные данные находят свое естественное объяснение в связи с тем, что в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории D много больше величины междоцепочного обмена $J_\perp$, удовлетворяя критерию применимости теории, построенной для изолированной спиновой цепочки, в то время как в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ значение междоцепочечного обмена $J_\perp$ оказывается больше параметра D , поэтому ожидается существенное подавление формирования тонкой структуры в результате конкуренции однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и относительно сильного междоцепочечного обмена.

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

Глава 1. Низкоразмерные магнетики со спином магнитного иона $S = \frac{1}{2}$

1.1. Гейзенберговская $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнитная цепочка

1.1.1. Статические и динамические свойства

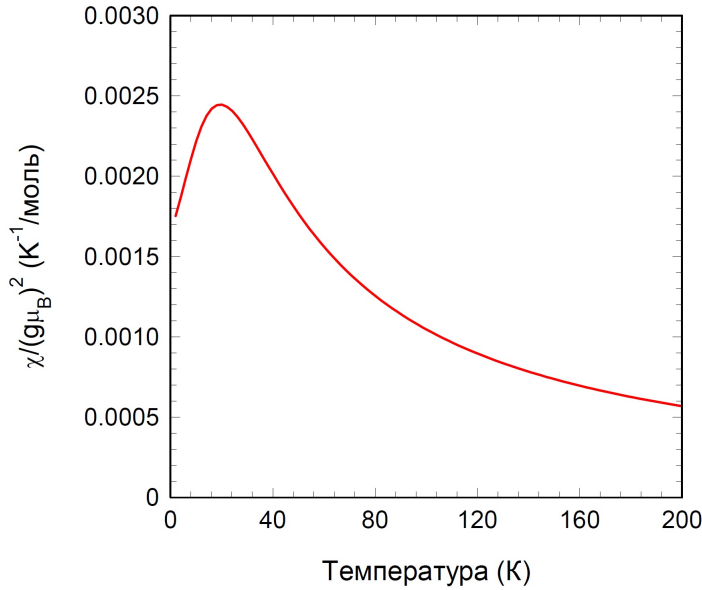


Рис. 1.1: Магнитная восприимчивость антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с обменом $J = 30$ К (интерполяция восприимчивости, полученной Боннер и Фишером [12], по формуле (1.3)).

Решение задачи об основном состоянии гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ известно. Оно было найдено Бете в 1931 году [1] при помощи рекурсивной процедуры, называемой “анзатц Бете”. Энергия основного состояния вычислена Хультенем в 1938 году [4]. В расчете на узел решетки она составляет

$$E_{gr} = J \left(\frac{1}{4} - \ln 2 \right) \quad (1.1)$$

что меньше энергии неелевского состояния, составляющей $-\frac{J}{4}$. Корреляции в такой системе спадают степенным образом

$$\langle S_n^z S_{n+k}^z \rangle = -\frac{\sin(\pi k/2)}{(\pi k)^2} \quad (1.2)$$

При $T = 0$ спиновая цепочка находится в критическом состоянии: радиус корреляции равен бесконечности, но дальний порядок отсутствует: $\langle S_n^z \rangle = 0$.

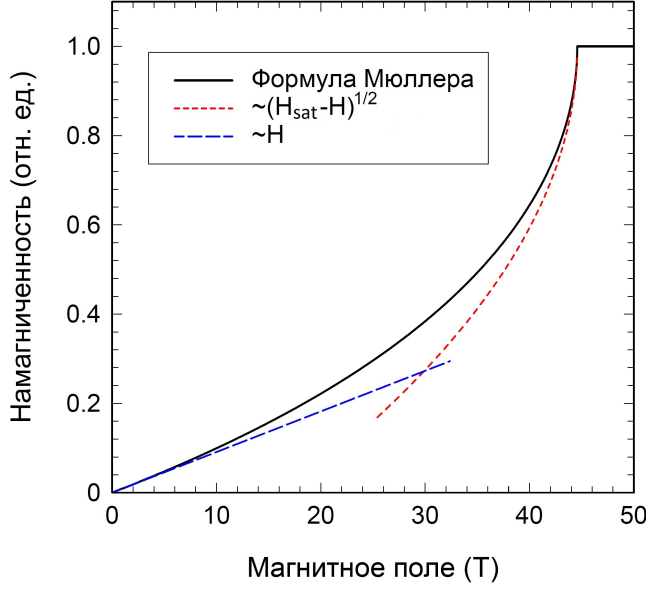


Рис. 1.2: Кривая намагничивания антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с обменом $J = 30$ К. Синий пунктир – линейная асимптотика в малом поле $M(H) = \frac{(g\mu_B)^2}{\pi^2 J} H$, красный пунктир – асимптотика вблизи поля насыщения (1.4), черная линия – согласно формуле Мюллера (1.5)

Восприимчивость антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ вычислена Боннер и Фишером в 1964 году [12] на основе анализа конечных спиновых цепочек. Восприимчивость в расчете на один спин удобно представить интерполяционной формулой, полученной в работе [13]

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2k_B T} \frac{0.25 + 0.14995 \left(\frac{J}{2k_B T}\right) + 0.30094 \left(\frac{J}{2k_B T}\right)^2}{1 + 1.9862 \left(\frac{J}{2k_B T}\right) + 0.68854 \left(\frac{J}{2k_B T}\right)^2 + 6.0626 \left(\frac{J}{2k_B T}\right)^3} \quad (1.3)$$

Однако, результаты Боннер и Фишера некорректно описывают поведение восприимчивости при температурах $T \lesssim 0.1J$. Асимптотика при низких температурах получена Эггертом, Аффлеком и Такахаши в 1994 году с помощью анзаца Бете и теоретико-полевых методов [14].

Кривая намагничивания одномерной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ при $T = 0$ рассчитана Гриффитсом в 1964 году на основе анализа конечных цепочек [15]. Поле насыщения составляет $H_{sat} = \frac{2J}{g\mu_B}$, и при $H \rightarrow H_{sat}$ справедлива асимптотика для намагниченности в расчете на узел решетки [16]:

$$M(H) = g\mu_B S \left(1 - \frac{4}{\pi} \sqrt{1 - \frac{H}{H_{sat}}}\right) \quad (1.4)$$

В работе Мюллера [9] дается аналитически полученная кривая намагничивания цепочки (в расчете на один магнитный ион) во всем диапазоне

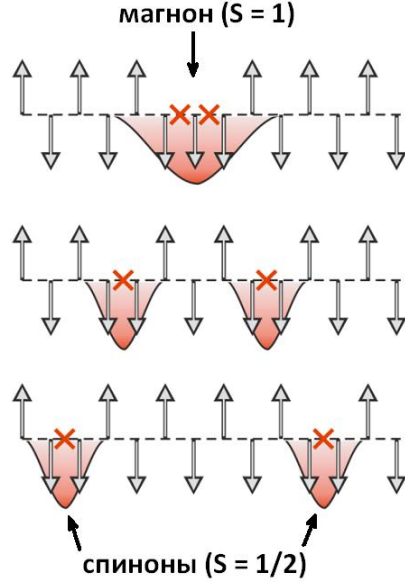


Рис. 1.3: Распад магнона на две доменные стенки – “спиона” – в спиновой цепочке. Энергия двух доменных стенок точно равна энергии магнона и не зависит от расстояния между ними.

магнитных полей:

$$M(H) = \frac{2g\mu_B S}{\pi} \arcsin \left(\frac{1}{1 - \frac{\pi}{2} + \frac{\pi J}{g\mu_B H}} \right) \quad (1.5)$$

Нижняя граница спектра возбуждений для спиновой цепочки $S = \frac{1}{2}$ вычислена де Клуазо и Пирсоном в 1962 году [17]:

$$\varepsilon_L(k) = \frac{\pi J}{2} |\sin(ka)| \quad (1.6)$$

Стоит отметить, что в классической спин-волновой теории получен закон дисперсии спиновых волн, который отличается от этого выражения отсутствием множителя $\frac{\pi}{2}$ [18].

Фаддеев и Тахтаджан в 1981 году в работе [8] сделали вывод о том, что элементарными возбуждениями в антиферромагнитной цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ являются квазичастицы, несущие спин $S = \frac{1}{2}$, – так называемые спионы. Закон дисперсии спионов определен в рамках квантового метода обратной задачи рассеяния [19].

Данная квазичастица имеет наглядную интерпретацию при рассмотрении в спиновой цепочке квазиклассического возбуждения – магнона со спином $S = 1$, соответствующего перевороту одного спина (Рис. 1.3). Такое

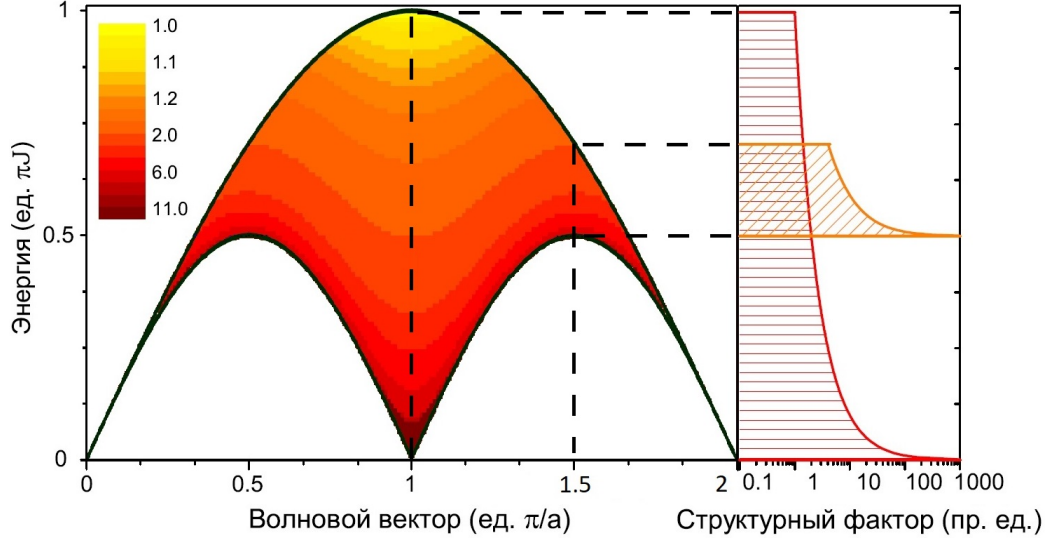


Рис. 1.4: Спинонный континуум согласно анзатцу Мюллера (1.8). Сплошными линиями показаны границы континуума, вычисленные по формулам (1.6) и (1.7), цветом представлена величина динамического структурного фактора, выраженная в условных единицах. Справа показаны сечения континуума для $k = \frac{\pi}{a}$ (красный цвет) и $k = \frac{\pi}{2a}$ (оранжевый цвет).

возбуждение без затрат энергии распадается на две доменные стенки – два спинона, которые могут свободно перемещаться вдоль цепочки. Спин магнтона распределяется между двумя доменными стенками, поэтому доменная стенка несет спин $S = \frac{1}{2}$.

Согласно правилам отбора в процессах поглощения фотонов и рассеяния нейтронов $\Delta S^z = 0, \pm 1$, и, таким образом, спиноны возбуждаются парами. Поэтому измеряемый экспериментально спектр переданной энергии при поглощении фотонов и рассеянии нейтронов в квазиодномерных магнитных системах является континуумом (каждому волновому вектору k в двухчастичном процессе соответствует некоторый диапазон энергий ε). Нижняя граница двухспинонного континуума соответствует спектру, найденному де Клуазо и Пирсоном (1.6), а верхняя граница есть $\varepsilon_U(k) = 2\varepsilon_L(k/2)$:

$$\varepsilon_U(k) = \pi J \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (1.7)$$

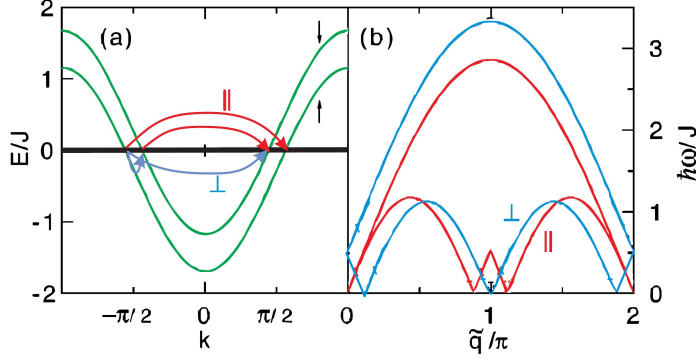


Рис. 1.5: Левый рисунок: Расщепление спинонного спектра магнитным полем и возможные переходы с изменением спина (синие стрелки) и без изменения спина (красные стрелки) в представлении спиновых фермионов. Правый рисунок: Континуумы возбуждений, соответствующие этим двум типам переходов. Адаптировано из работы [21].

В работе Мюллера [9] получена величина для спектральной плотности такого континуума. Динамический структурный фактор выражается следующим соотношением:

$$S(\varepsilon, k) \propto \frac{\theta(\varepsilon - \varepsilon_L(k))\theta(\varepsilon_U(k) - \varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_L(k)^2}} \quad (1.8)$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда. Функция $S(\varepsilon, k)$ пропорциональна сечению рассеяния нейтронов с передачей волнового вектора $\mathbf{k}$ и энергии ε и может быть измерена в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [20]. Спинонный континуум изображен на Рис. 1.4.

В 1981 году Мюллер в работе [9] изучил эволюцию границ двухспионного континуума в магнитном поле. Используя анзац Бете, он получил аналитические формулы для границ континуума в зависимости от поля.

Позже задачу по нахождению спектра возбуждений в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ в магнитном поле удалось решить методом вторичного квантования. Дендер и соавторы в 1997 году [21] построили спектр возбуждений в гейзенберговской цепочке в магнитном поле, пользуясь результатами теории [22, 23], в которой осуществляется переход от спиновых операторов к операторам рождения и уничтожения спиновых фермионов

и применяется приближение среднего поля. В данной теории квазичастицами тоже являются спиноны, несущие спин $S = \frac{1}{2}$. Закон дисперсии этих квазичастиц имеет вид (левая панель на Рис. 1.5):

$$\varepsilon_{\downarrow,\uparrow}(k) = -\frac{\pi J}{2}\cos(ka) \pm \frac{1}{2}g\mu_B H \quad (1.9)$$

где $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, знак “+” соответствует фермионам с проекцией спина $\downarrow$, знак “-” – фермионам с проекцией спина $\uparrow$.

Энергия Ферми ε_F равна 0, и в основном состоянии фермионы заполняют все позиции ниже уровня Ферми. В нулевом поле закон дисперсии фермионов является вырожденным по проекции спина, поверхность Ферми состоит из двух точек $k_F = \pm\frac{\pi}{2a}$. При приложении внешнего магнитного поля происходит расщепление фермионного спектра, и точки Ферми для каждого типа фермионов становятся различными.

Возбуждением в данной модели является пара “частица-дырка”, возникающая в результате переноса фермиона из состояния под поверхностью Ферми в состояние над поверхностью Ферми. Рассматривая такие возбуждения, в данном подходе получается спектр в виде двухспионного континуума. Переход фермиона может осуществляться как с переворотом, так и без переворота спина фермиона. В случае, когда спин фермиона не меняется, переход происходит внутри одной ветви спектра, а в случае с изменением спина – с одной ветви на другую. Переходы с $\Delta S^z = 0$ и $\Delta S^z = \pm 1$ становятся различимы и соответствуют двум типам спионных континуумов возбуждений: $S_{\parallel}(\varepsilon, k)$ и $S_{\perp}(\varepsilon, k)$, границы которых изображены на правой панели Рис. 1.5. В первом случае возникают мягкие моды на несоразмерном волновом векторе вблизи $\frac{\pi}{a}$, во втором – вблизи 0 и $\frac{2\pi}{a}$. Мягкие моды первого типа экспериментально обнаружены Дендером и соавторами в эксперименте по рассеянию нейтронов [21], что является одним из подтвержде-

ний концепции спинов, как элементарных возбуждений, несущих дробный спин $S = \frac{1}{2}$, в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$.

1.1.2. Однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$

Рассмотрим задачу о нахождении спектра возбуждений в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории [24,25], характеризуемым векторным параметром $\mathbf{D}$, где взаимодействие Дзялошинского-Мории является малым возмущением: $|\mathbf{D}| \ll J$. Приведем краткое описание рассуждений, основываясь на работах [26,27], в которых решается эта задача. Анализ показывает, что квантовая цепочка при этом остается в разупорядоченном состоянии.

Пусть $\mathbf{D} = (D_x, D_y, D_z) = (0, 0, D)$. Гамильтониан исследуемой системы примет следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_n \left(J(\hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_{n+1}) + D[\hat{\mathbf{S}}_n \times \hat{\mathbf{S}}_{n+1}]^z \right) \quad (1.10)$$

Следуя работе [27], переопределим спиновые переменные с помощью унитарного преобразования

$$\hat{S}_n^+ = \hat{S}_n'^+ e^{i\alpha n}, \quad \hat{S}_n^- = \hat{S}_n'^- e^{-i\alpha n}, \quad \hat{S}_n^z = \hat{S}_n'^z \quad (1.11)$$

где $\alpha = -\frac{D}{J}$, перепишем гамильтониан в виде

$$\hat{\mathcal{H}}' = J' \sum_n \left(\hat{S}_n'^x \hat{S}_{n+1}'^x + \hat{S}_n'^y \hat{S}_{n+1}'^y + \frac{J}{J'} \hat{S}_n'^z \hat{S}_{n+1}'^z \right) \quad (1.12)$$

где $J' = \sqrt{J^2 + D^2}$, исключив взаимодействие Дзялошинского-Мории с точностью до членов порядка $\left(\frac{D}{J}\right)^2$.

В итоге, решение задачи сводится к рассмотрению гейзенберговской цепочки с анизотропией легкоплоскостного типа. Величина этой легкоплос-

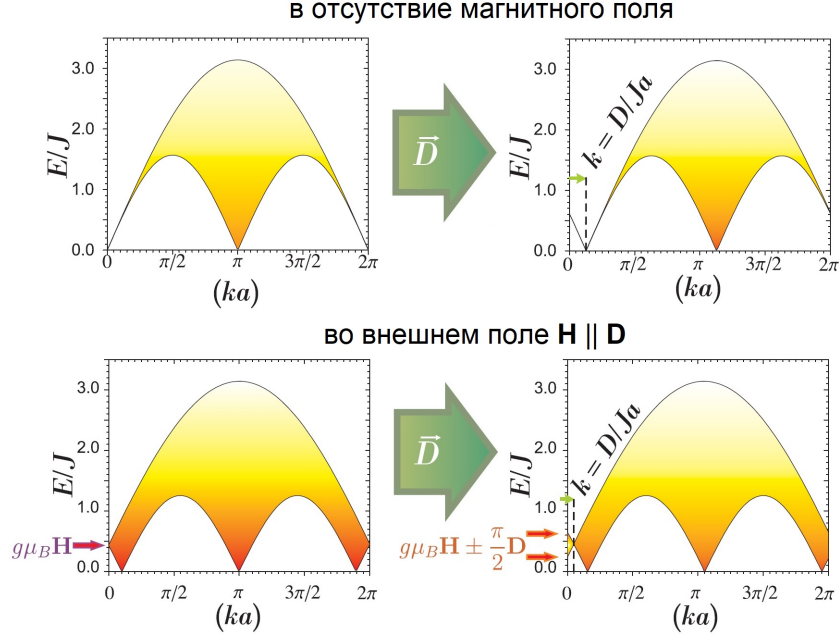


Рис. 1.6: Влияние взаимодействия Дзялошинского-Мории на спектр поперечных спиновых возбуждений квантовой цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ в нулевом поле (верхние панели) и в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ (нижние панели). Сдвиг спектра на волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$ приводит к открытию энергетической щели при $k = 0$.

костной анизотропии имеет порядок $\left(\frac{D}{J}\right)^2$, то есть это малый эффект. Главный результат возмущения исходной гейзенберговской цепочки взаимодействием Дзялошинского-Мории в линейном по параметру $\frac{D}{J}$ приближении заключается в смещении спектра системы, которое получается введением преобразования (1.11). Вследствие этого преобразования спектр, соответствующий гамильтониану (1.12), оказывается смещенным относительно спектра исходной задачи (1.10) на волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$ (a – период спиновой цепочки).

Если пренебречь анизотропными членами второго порядка малости, то спектр цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории есть спектр гейзенберговской цепочки, смещенный на волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$. В результате в спектре возбуждений на нулевом волновом векторе открывается энергетическая щель.

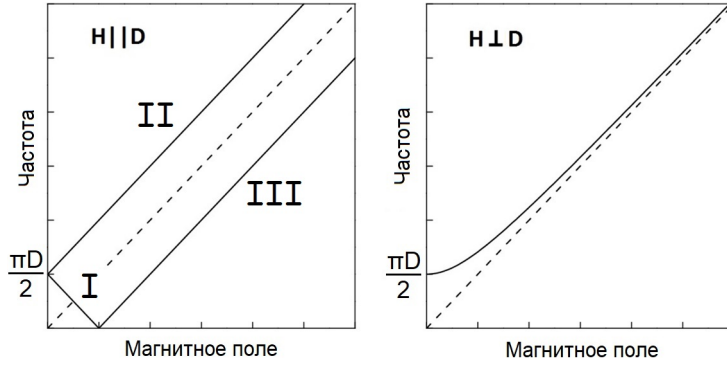


Рис. 1.7: Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории в приближении слабых полей $H \ll \frac{J}{g\mu_B}$ и при $T = 0$.

Приведенный выше вывод справедлив и для цепочки с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории, помещенной в магнитное поле. Во внешнем поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ сдвиг континуума возбуждений по волновому вектору приводит к тому, что при $k = 0$ возникает конечная ширина континуума порядка D , соответствующего поперечным возбуждениям. Так как спектральная плотность континуума для поперечных спиновых возбуждений на малых волновых векторах максимальна вблизи его границ (верхняя левая панель на Рис. 1.8), а в экспериментах по спиновому резонансу обнаруживаются только поперечные спиновые возбуждения, то ожидаются две резонансные частоты, отстоящие от $\frac{g\mu_B H}{2\pi\hbar}$ на $\pm \frac{D}{4\hbar}$ (Рис. 1.6). Детальный анализ, проведенный в работе [27], предсказывает для произвольного направления магнитного поля $\mathbf{H}$ относительно вектора Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}$ и при $T = 0$ следующие частоты магнитного резонанса:

$$2\pi\hbar\nu = \left| g\mu_B \mathbf{H} \pm \frac{\pi}{2} \mathbf{D} \right| \quad (1.13)$$

Случай $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$:

$$2\pi\hbar\nu = \left| g\mu_B H \pm \frac{\pi}{2} D \right| \quad (1.14)$$

Случай $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$:

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4} D^2} \quad (1.15)$$

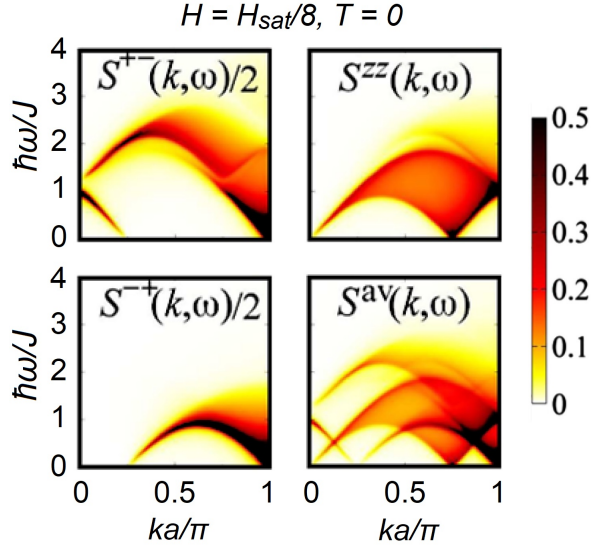


Рис. 1.8: Спектральная плотность двухспионного континуума возбуждений в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ при $T = 0$ в магнитном поле, составляющем $1/8$ от поля насыщения, вычисленная с использованием анзатца Бете. $S^{+-}(k, \omega)$ и $S^{-+}(k, \omega)$ – динамические структурные фактора, соответствующие поперечным спиновым возбуждениям; в экспериментах по магнитному резонансу элементарные возбуждения данного типа индуцируются под действием высокочастотного переменного поля с правой и левой круговыми поляризациями соответственно, $S^{zz}(k, \omega)$ – фактор для продольных спиновых возбуждений, $S^{av}(k, \omega) = (S^{+-}(k, \omega) + S^{-+}(k, \omega) + 4S^{zz}(k, \omega))/6$ – усредненный фактор, ожидаемый в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Адаптировано из работы [28].

Следует отметить, что частотно-полевая зависимость резонанса, выражающаяся по формуле (1.14), верна только в слабых полях $H \ll \frac{J}{g\mu_B}$, поскольку теория построена в низкочастотном приближении. В теории предполагается, что ширина континуума, соответствующего поперечным возбуждениям, на волновом векторе $k_D = \frac{D}{aJ}$ остается постоянной при увеличении магнитного поля. В действительности спионный континуум одномерной гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ существенно деформируется под действием магнитного поля. Таким образом, учитывая деформацию континуума под действием магнитного поля, можно получить частотно-полевую зависимость, которая является модификацией спектра ЭСР (1.14).

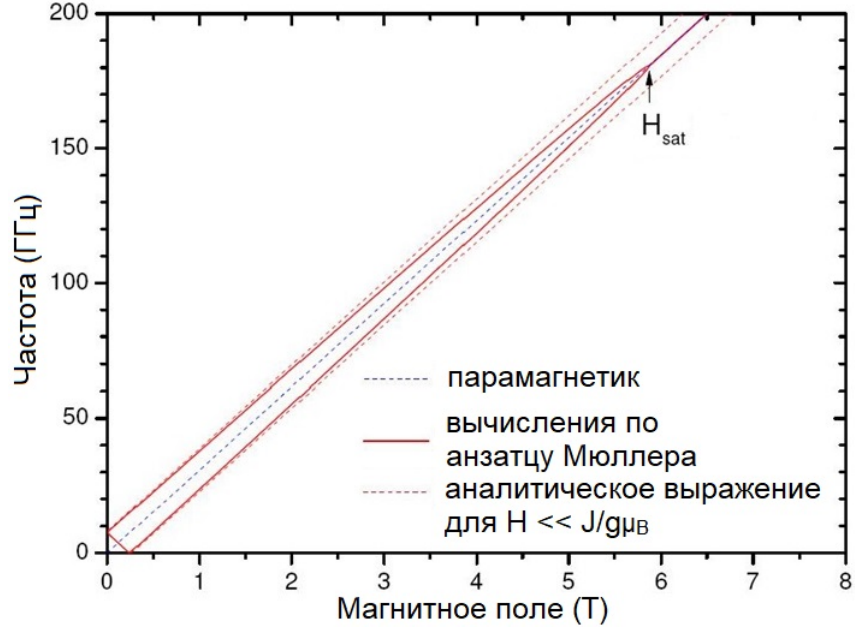


Рис. 1.9: Частотно-полевая зависимость ЭСР, ожидаемая в цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$ в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и при $T = 0$ в рамках теории, построенной в работах [26, 27], в которой дополнительно учитывается влияние магнитного поля на ширину двухспионного континуума поперечных возбуждений на волновом векторе $k_D = \frac{D}{aJ}$. Анализ произведен Поваровым в Приложении к работе [A2] и базируется на исследованиях спектра возбуждений гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ в магнитном поле [9]. В расчете использовались величины обменного интеграла $J = 4$ К, g -фактора $g = 2$ и вектора Дзялошинского-Мории $D = 0.24$ К.

Влияние магнитного поля на спектр спионного континуума было исследовано Мюллером и его коллегами в работе [9], в которой также были выведены аналитические формулы для границ континуума возбуждений в зависимости от поля. Поваров, воспользовавшись результатами работы [9], получил зависимости положения границ континуума от магнитного поля при фиксированном значении волнового вектора k (Приложение к работе [A2]). Согласно теории, построенной в работах [26, 27], верхняя и нижняя границы континуума на волновом векторе $k_D = \frac{D}{aJ}$ соответствуют высокочастотной и низкочастотной компонентам дублета при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$, поэтому эти зависимости при $k = k_D$ дают искомую частотно-полевою диаграмму,

которая выражается по следующим формулам:

$$\begin{aligned}
2\pi\hbar\nu_1 &= J \left(\pi + \frac{g\mu_B H}{J} \left(1 - \frac{\pi}{2} \right) \right) \sin \left(\frac{k_D}{2} \right) \cos \left(\frac{k_D}{2} - \frac{\pi M(H)}{g\mu_B} \right) - g\mu_B H \\
2\pi\hbar\nu_2 &= J \left(\pi + \frac{g\mu_B H}{J} \left(1 - \frac{\pi}{2} \right) \right) \sin \left(\frac{\pi}{2} - \frac{k_D}{2} \right) \cos \left(\frac{\pi}{2} - \frac{k_D}{2} - \frac{\pi M(H)}{g\mu_B} \right) \\
2\pi\hbar\nu_3 &= J \left(\pi + \frac{g\mu_B H}{J} \left(1 - \frac{\pi}{2} \right) \right) \sin \left(\frac{\pi}{2} + \frac{k_D}{2} \right) \cos \left(\frac{\pi}{2} + \frac{k_D}{2} - \frac{\pi M(H)}{g\mu_B} \right)
\end{aligned}$$

здесь намагниченность одномерной гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ $M(H)$ определяется по формуле Мюллера (1.5), а резонансные частоты ν_1 , ν_2 и ν_3 относятся к падающей ветви I и растущим ветвям II, III соответственно (обозначения имеются на Рис. 1.7).

Этот спектр представлен на Рис. 1.9. Для расчета были взяты величины обменного интеграла $J = 4$ К, g -фактора $g = 2$ и вектора Дзялошинского-Мории $D = 0.24$ К. Таким образом, анализ влияния магнитного поля на ширину двухспионного континуума на волновом векторе k_D показывает, что дублет резонансных линий, также как и континуум, перестает существовать по крайней мере в полях выше поля насыщения.

Далее в диссертации спионным резонансом называется магнитный резонанс антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории, характерной чертой спектра которого является открытие энергетической щели в нулевом поле и формирование тонкой структуры в виде дублета резонансных линий при низких температурах.

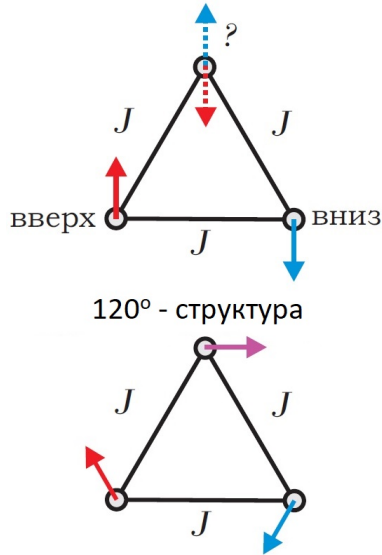


Рис. 1.10: Верхний рисунок: Невозможность установления неелевского порядка в спиновой системе. Нижний рисунок: Классическое основное состояние спиновой системы.

1.2. Гейзенберговский $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнетик на треугольной решетке

1.2.1. Основное состояние

Двумерная система спинов $S = \frac{1}{2}$ на треугольной решетке является объектом множества интересных и трудоемких исследований. Неелевский порядок в такой системе не обладает наименьшей энергией даже в классическом случае, поскольку треугольная геометрия приводит к фрустрации обменных связей. Под фрустрацией понимается невозможность минимизации энергии для всех парных взаимодействий между соседними спинами в системе. Так, на Рис. 1.10 сверху показано, что при антиферромагнитном упорядочении двух любых спинов (один спин – “вниз”, другой – “вверх”) третий спин не может быть противоположно направлен этим двум спинам одновременно. Для классического антиферромагнетика (то есть при $S \rightarrow \infty$ или при замене операторов на средние значения в гамильтониане Гейзенберга) на треугольной решетке основным состоянием в нулевом магнитном поле является планарная структура, в которой спины расположены под углом 120° друг к другу (Рис. 1.10). Это решение обобщается на случай искажен-

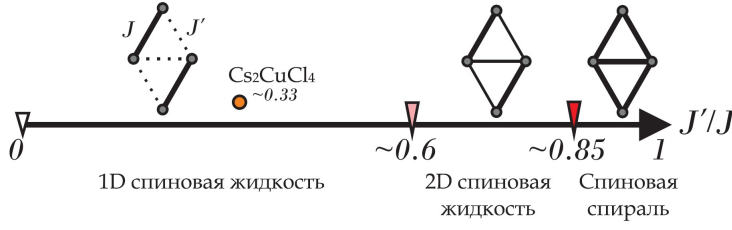


Рис. 1.11: Диаграмма для описываемой гамильтонианом (1.16) модели при $T = 0$ [35].

ной треугольной решетки, в которой обмены вдоль “основания” треугольника J и вдоль “боковых сторон” J' различны. Такая система описывается гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_n (\hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_{n+1}) + J' \sum_{\langle n,k \rangle} (\hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_k) \quad (1.16)$$

Здесь обмен J связывает спины вдоль одномерных цепочек (суммирование по n), а обмен J' есть диагональная связь между такими цепочками (суммирование по n, k). Согласно решению задачи Нагамии [29], в классическом приближении основным состоянием в нулевом магнитном поле является планарная спиральная структура с волновым вектором $\mathbf{q}$ таким, что

$$\cos(\pi q) = -\frac{J'}{2J} \quad (1.17)$$

где вектор $\mathbf{q}$ направлен вдоль направления выделенного обмена J . В случае $J = J'$ выражение (1.17) приводит к 120-градусной планарной структуре.

Проблема квантового рассмотрения гейзенберговского антиферромагнетика со спином $S = \frac{1}{2}$ на треугольной решетке усложнена в связи с необходимостью и сложностью учета квантовых флуктуаций, которые для малого спина являются сильными. В отличие от одномерного случая, для двумерной треугольной решетки способ построения точного аналитического решения неизвестен. В 1973 году Андерсон предложил модель “резонансных валентных связей” [18]. Предложенное Андерсоном основное состояние при $T = 0$ является неупорядоченным и представляет собой пример спиновой жидкости. Кроме того, согласно его модели элементарные возбуждения име-

ют спин $S = \frac{1}{2}$ и являются аналогами спинов, о которых уже упоминалось выше.

Более поздние теоретические расчеты [30] и численное моделирование [31–33] показали существование 120-градусного дальнего порядка при $T = 0$ для случая неискаженной треугольной решетки. Этот порядок оказывается слабым, редукция спина на узле достигает 75%. Окончательного согласия по поводу фазовой диаграммы модели с искаженной треугольной решеткой при $T = 0$ до сих пор не существует. Установленными фактами [29, 34, 35] можно считать существование спиновой жидкости в пределе $\frac{J'}{J} \rightarrow 0$, спирального порядка вблизи $\frac{J'}{J} \sim 1$ и порядка неелевского типа при $\frac{J'}{J} \rightarrow \infty$, когда решетка становится эквивалентна квадратной. Численные Монте-Карло симуляции, сделанные в работе [35], показывают отсутствие дальнего порядка в широком диапазоне $\frac{J'}{J}$. Согласно этому численному моделированию, изменение параметра $\frac{J'}{J}$ в пределах от 0 до 1 в гамильтониане (1.16) дает два перехода: первый – от одномерных корреляций к двумерным, второй – от неупорядоченного основного состояния к спиральной структуре. Соответствующая фазовая диаграмма изображена на Рис. 1.11. В изучаемом в данной работе соединении Cs_2CuCl_4 магнитные ионы расположены на искаженной треугольной решетке с $\frac{J'}{J} \approx 0.34$. Треугольная система с таким соотношением обменов попадает в область диаграммы, в которой отсутствует дальний порядок. Согласно этому результату, Cs_2CuCl_4 упорядочивается за счет следующих по малости взаимодействий таких, как межплоскостное взаимодействие и взаимодействие Дзялошинского-Мории между спинами на треугольной решетке (§ 3.1.2).

1.2.2. Статические и динамические свойства

Восприимчивость системы с искаженной треугольной решеткой была вычислена в работе [36] и выражается как многочлен по степеням $\frac{1}{T}$. Коэффициенты при степенях $\frac{1}{T}$ также являются многочленами от $\frac{J'}{J}$. Восприимчивость реальной спиновой системы на треугольной решетке Cs_2CuCl_4 [37] при не слишком низких температурах находится в согласии с этими вычислениями.

Нулевые квантовые колебания также сильно влияют на спектр спиновых волн. Вычисление квантовых поправок к спектру возбуждений для основного состояния неискаженной треугольной решетки [38], а также получение этого спектра путем численного моделирования [39, 40] показали, что классическая картина спиновых волн оказывается сильно модифицированной. В последних двух работах было показано, что спектр магнонов оказывается не только сильно перенормированным по сравнению с классическим результатом, но также имеет нескольких новых особенностей – ”ротонных минимумов” на границах зоны Бриллюэна, отсутствующих в классической теории спиновых волн.

Спектр магнонных возбуждений в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) является бесщелевым, в реальных же квазидвумерных магнетиках на треугольной решетке, как правило, имеются добавочные взаимодействия (например, кристаллическая одноионная анизотропия), за счет которых в спектре открывается энергетическая щель в упорядоченной фазе.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1. Электронный спиновый резонанс в магнетиках

2.1.1. Теоретические основы

Электронный спиновый резонанс является распространенным инструментом в исследовании магнитных явлений. Суть явления кратко формулируется следующим образом: происходит резонансное поглощение фотона за счет переходов между расщепленными в магнитном поле зеемановскими энергетическими уровнями спиновой системы.

Для системы невзаимодействующих спинов $S = \frac{1}{2}$ в магнитном поле $\mathbf{H}$ (Рис. 2.1) энергия расщепления равна

$$\Delta E = g\mu_B H \Delta S = g\mu_B H \quad (2.1)$$

где μ_B – магнетон Бора, $g = 2$ – g -фактор свободного электрона, $\Delta S = 1$. Поглощение падающего фотона, несущего спин $S = 1$, может происходить при

$$\hbar\omega = g\mu_B H \quad (2.2)$$

Строгое квантовомеханическое описание явления магнитного резонанса, справедливое как для взаимодействующих, так и для невзаимодействующих спиновых систем, сводится к рассмотрению гамильтониана вида

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}_z H - \hat{\mu}_x h \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

Здесь $\hat{\mu}_{x,z}$ – операторы магнитного момента в проекциях на оси x и z соответственно, H – величина внешнего постоянного магнитного поля, вектор которого направлен вдоль оси z , h – амплитуда внешнего осциллирующего поля, вектор которого направлен вдоль оси x , $\hat{\mathcal{H}}_0$ – гамильтониан невозмущенной системы.

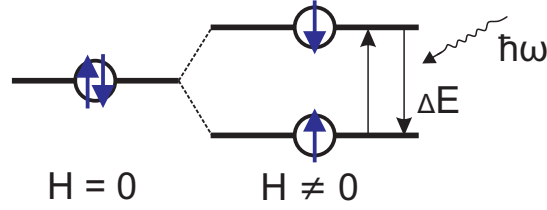


Рис. 2.1: Расщепление спиновых подуровней магнитным полем и переход между ними с поглощением (испусканием) фотона для $S = \frac{1}{2}$.

Пусть $|a\rangle$, $|b\rangle$ и E_a , E_b – собственные состояния и соответствующие им собственные значения для гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}_z H$ невозмущенной системы, причем $E_b > E_a$. Вероятность перехода ρ_{ab} между стационарными состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$ в единицу времени для невозмущенного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}'$ в рамках теории возмущений выражается следующим соотношением:

$$\rho_{ab} = \frac{\pi \hbar^2}{\hbar} |\langle a | \hat{\mu}_x | b \rangle|^2 \delta(\Delta E_{ab} - \hbar \omega) \quad (2.4)$$

Здесь $\Delta E_{ab} = E_b - E_a$ – разность между энергиями состояний $|b\rangle$ и $|a\rangle$.

Заселенности состояний в условиях теплового равновесия определяются следующими формулами:

$$n_a = N_0 \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{ab}}{k_B T}}} \quad (2.5)$$

$$n_b = N_0 \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E_{ab}}{k_B T}}} \quad (2.6)$$

разность заселенностей:

$$n_a - n_b = N_0 \operatorname{th}\left(\frac{\Delta E_{ab}}{2k_B T}\right) \quad (2.7)$$

и отношение заселенностей:

$$\frac{n_b}{n_a} = e^{-\frac{\Delta E_{ab}}{k_B T}} \quad (2.8)$$

где $n_{a,b}$ – заселенности уровней a и b соответственно, $N_0 = n_a + n_b$ – количество спинов в системе, T – температура системы.

Мощность поглощения W системой падающей на нее электромагнитной волны определяется двумя процессами – излучением и поглощением – и выражается по формуле

$$W = \hbar\omega(n_a - n_b)\rho_{ab} \quad (2.9)$$

Таким образом, из формул (2.4), (2.7) и (2.9) следует, что поглощаемая мощность пропорциональна

$$W \propto \omega \hbar^2 N_0 \operatorname{th}\left(\frac{\Delta E_{ab}}{2k_B T}\right) |\langle a | \hat{\mu}_x | b \rangle|^2 \quad (2.10)$$

Отсюда видно, что поглощаемую двухуровневой магнитной системой мощность можно повысить за счет увеличения размеров образца, частоты излучения, амплитуды переменного магнитного поля и уменьшения температуры системы. Благодаря процессам релаксации происходит обратный переход из $|b\rangle$ в $|a\rangle$. При этом энергия поглощенного поля переходит в энергию тепловых колебаний кристаллической решетки.

В данной работе эксперименты производились с использованием монокристаллических образцов.

Применяемое в эксперименте характерное магнитное поле составляет примерно 1 Т. Согласно формуле (2.2) характерная частота поглощаемого фотона и соответствующая ей длина волны равны 30 ГГц и 1 см. Таким образом, отношение волнового вектора СВЧ-фотона к волновому вектору обратной решетки есть величина порядка

$$\frac{k_\omega}{k_D} \sim \frac{a_B}{\lambda} \sim 10^{-7} \quad (2.11)$$

Следовательно, при магнитном резонансе изучаются возбуждения спиновой системы практически в центре зоны Бриллюэна $k \simeq 0$, что соответствует пространственно однородным колебаниям.

Величина потерь, связанных с поглощением СВЧ-мощности в образце, определяется мнимой частью обобщенной восприимчивости образца

$\chi''(\omega, k \simeq 0) = \chi''(\omega, 0)$. Обобщенное условие резонанса типа (2.2) записывается в виде $H_{res} = H_{res}(\omega, 0)$. Для обычного парамагнетика в резонансе χ'' имеет особенность вида

$$\chi''(H) \propto \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_{res}(\omega, 0)}{\Delta H_{1/2}} \right)^2} \quad (2.12)$$

где $\Delta H_{1/2}$ – полуширина на полувысоте кривой, описываемой $\chi''(H)$.

Поглощаемая в образце мощность электромагнитной волны, пронизывающей рассматриваемый образец, определяется следующей формулой:

$$P_{samp} = \frac{1}{2} \omega \chi'' \int_s h^2 dV \quad (2.13)$$

где h – амплитуда магнитного СВЧ-поля, интегрирование производится по объему образца. Для того, чтобы зафиксировать и измерить малую мощность потерь, образец помещается в резонатор, в котором возбуждается мода колебаний на определенной частоте. Потери в резонаторе без образца записываются в виде

$$P_{res} = \frac{\omega}{8\pi Q_0} \int_r h^2 dV \quad (2.14)$$

где Q_0 – добротность не связанного с трактом резонатора, определяемая омическими потерями, интеграл берется по объему резонатора. Итак, отношение потерь в объеме образца к потерям в стенках резонатора равно

$$\frac{P_{samp}}{P_{res}} = 4\pi \chi'' Q_0 \eta \quad (2.15)$$

где $\eta = \frac{\int_s h^2 dV}{\int_r h^2 dV}$ – коэффициент заполнения.

Эксперимент по ЭСР при измерении “на проход” ставится следующим образом. В резонаторе (часто используемые: прямоугольный, цилиндрический, тороидальный) просверливаются два отверстия связи. Через одно отверстие осуществляется накачка электромагнитной энергии на частоте, соответствующей какой-либо резонансной моде резонатора. С помощью дру-

того отверстия измеряется прошедший сигнал с использованием детектора. Исследуемый образец размещается в пучности магнитного поля колебательной моды резонатора, и резонатор вместе с образцом помещаются во внешнее однородное магнитное поле. Резонатор при этом находится в контакте с тепловым резервуаром при определенной температуре. В экспериментах записывается зависимость прошедшего через резонатор сигнала от поля (осуществляются одновременно развертка магнитного поля и запись сигнала детектора) – резонансная линия на определенной частоте при заданной температуре.

При измерении “на проход” и точном совпадении резонансной частоты резонатора и частоты излучения СВЧ (в частности, в отсутствие частотной модуляции) наблюдаемый на детекторе сигнал связан с χ'' по формуле [41–43] (при условии, что $|\chi'| \ll 1$ во всем диапазоне магнитных полей):

$$U = \frac{U_0}{(1 + 4\pi\chi''Q\eta)^2} \quad (2.16)$$

где $Q = \frac{Q_0}{1 + \beta_1 + \beta_2}$ – добротность резонатора, имеющего связь с волноводами, но без образца, β_1 и β_2 – коэффициенты связи резонатора и волноводного тракта, определяемые только геометрией (диаметром отверстий и расположением), U_0 – величина проходящего через резонатор сигнала в отсутствие образца. В случае малой восприимчивости χ'' либо малого размера образца (или, что то же самое, малого коэффициента заполнения) формулу (2.16) можно разложить в ряд Тейлора. В итоге, считая, что связь оптимальная и $\beta_1 + \beta_2 = 1$, получим

$$U = U_0(1 - 4\pi\chi''Q_0\eta) \quad (2.17)$$

В таком приближении уменьшение мощности, связанное с поглощением энергии в образце в результате ЭСР, описывается лоренцевой функцией. При интерпретации экспериментальных данных формула (2.17) дает хоро-

шее приближение, но при сильном поглощении падающей мощности или в случае большого размера образца следует пользоваться точной формулой (2.16). Согласно формуле (2.16), для того, чтобы чувствительность была наибольшей, необходимо максимизировать соотношение (2.15). Это достигается, во-первых, увеличением коэффициента η (то есть увеличением размеров образца и его размещением в области резонатора, где осциллирующее магнитное поле имеет максимальную амплитуду) и, во-вторых, увеличением добротности резонатора.

Кроме того, существует общая связь между мнимой и действительной частью восприимчивости спиновой системы. Она выражается одним из соотношений Крамерса-Кронига [44]:

$$\chi'(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.18)$$

В условиях поглощения мощности на микроволновой частоте в парамагнетике можно считать $\mathbf{k} = 0$. Частота поглощения связана с магнитным полем соотношением (2.2). Тогда уравнение (2.18) преобразуется к более простому виду

$$\chi'(0, 0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(0, H)}{H} dH \quad (2.19)$$

Таким образом, в случае, когда резонансная линия имеет резкий максимум поглощения, а поглощение энергии образцом мало, и применима формула (2.17), интеграл по полю величины поглощения ЭСР пропорционален статической однородной магнитной восприимчивости.

2.1.2. Экспериментальные установки и эксперимент

Эксперименты по ЭСР производились с использованием криостата с откачкой ^4He для работы при температурах до 1.3 К и криостата с откач-

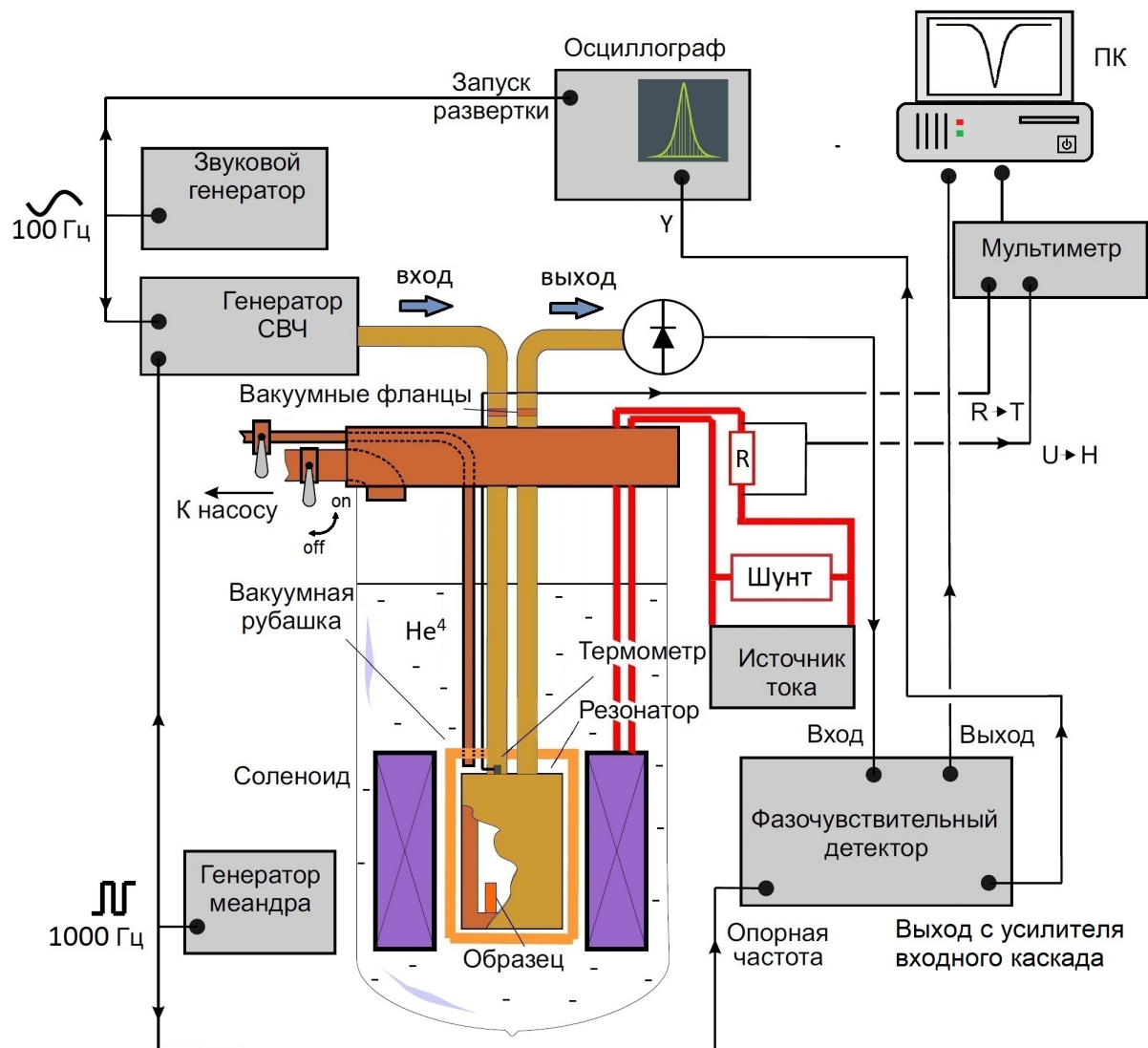


Рис. 2.2: Блок-схема экспериментальной установки с откачкой ^4He для работы при температурах до 1.3 K. Нагреватель на резонаторе, позволяющий менять его температуру, и червячный механизм, дающий возможность вращать образец относительно направления внешнего магнитного поля, на данной схеме не представлены и изображены на Рис. 2.4. Относительные размеры элементов установки искажены для удобства восприятия.

кой ^3He для работы при температурах до 0.45 K. Блок-схема экспериментальной установки с откачкой ^4He представлена на Рис. 2.2. В нем смонтирован сверхпроводящий соленоид, критическое поле которого составляет $H_c = 8$ T при температуре 1.5 K. Схематическое изображение экспериментальной установки с откачкой ^3He показано на Рис. 2.3. Этот крио-

стат оснащен сверхпроводящим соленоидом, позволяющим создавать поле до $H_c = 12$ Т при температуре 4.2 К. Откачка ^3He осуществляется сорбционным насосом. В качестве сорбента используется активированный уголь.

Низкотемпературные спектрометрические измерения выполняются с применением двойной модуляции сигнала. Излучение генератора СВЧ модулируется как по амплитуде (меандром с частотой порядка 1 кГц), так и по частоте (синусоидой либо пилообразным периодическим сигналом с частотой порядка 100 Гц). Глубина частотной модуляции полагается малой относительно частоты излучения и примерно равна 10 – 30 МГц:

$$\nu = \nu_0 + \delta\nu \sin(\omega t), \quad \delta\nu \ll \nu_0 \quad (2.20)$$

где частота ν_0 сигнала подбирается соответствующей частоте одной из резонансных мод резонатора.

Модулированный сигнал от генератора подается по входному волноводу на вход резонатора с образцом, возбуждая в нем колебательную моду. Прошедшее через резонатор СВЧ-излучение через выходной волновод попадает на детектор. Напряжение на квадратичном детекторе пропорционально мощности падающей на него электромагнитной волны. Источник (генератор СВЧ) и приемник (кристаллический детектор) находятся при комнатной температуре. В приборе с откачкой ^4He волноводная ячейка размещается внутри вакуумной рубашки, контактирующей с жидким гелием. В вакуумную рубашку напускается теплообменный газ (гелий). В приборе с откачкой ^3He волноводная ячейка располагается в вакуумном объеме и имеет тепловой контакт с камерой откачки ^3He при помощи медного хладопровода. Такая конструкция позволяет с помощью нагревателя изменять температуру резонатора вместе с образцом относительно температуры либо гелиевой ванны в приборе с откачкой ^4He , либо бульбочки с ^3He в приборе с откачкой ^3He . В качестве нагревателя используется константановая прово-

фенилпикрилгидразида (ДФПГ) – парамагнетика с g -фактором $g = 2.00$, используемого для калибровки магнитного поля. Напряжение с детектора подается на вход синхронного детектора, опорным сигналом для которого является сигнал амплитудной модуляции. Постоянная времени синхронного детектирования сигнала много больше периода и частотной, и амплитудной модуляции. Амплитудная модуляция применяется в целях улучшения соотношения “сигнал - шум” путем синхронного детектирования, а частотная модуляция – в целях уменьшения влияния расстройки резонатора, связанной как с увеличением динамической восприимчивости χ' образца вблизи резонансного поля H_{res} , так и со случайным дрейфом частоты генератора. Кроме того, сигнал с выхода усилителя входного каскада фазочувствительного детектора подается на осциллограф, развертка которого запускается частотно модулирующим сигналом для контроля настройки в резонанс. Температура регулируется нагревателем и измеряется с помощью калиброванного термометра сопротивления, приклеенного непосредственно к резонатору. Показания приборов подаются на компьютер, где они обрабатываются при помощи программы, написанной в среде программирования *LabView* (Рис. 2.2).

2.1.3. Генераторы СВЧ

Применялись следующие генераторы – источники СВЧ излучения (форма записи: марка генератора, частотный диапазон, излучающий элемент):

- Г4-76А, 400 – 1200 МГц, клистрон ;
- Г4-78, 1.2 – 1.8 ГГц, клистрон ;
- Г4-79, 1.8 – 2.5 ГГц, клистрон ;
- Г4-80, 2.5 – 4 ГГц, клистрон ;

- Г4-81, 4 – 5.5 ГГц, клистрон ;
- Г4-111, 6 – 18 ГГц, клистрон ;
- Г4-155, 18 – 26 ГГц, диод Гана ;
- Г4-156, 25 – 37 ГГц, диод Гана ;
- Г4-141, 36 – 56 ГГц, лампа обратной волны ;
- Г4-142, 56 – 80 ГГц, лампа обратной волны ;
- РГ4-14, 78 – 117 ГГц, лампа обратной волны ;
- Г4-161, 120 – 145 ГГц, лампа обратной волны ;
- КИ-2, 120 – 180 ГГц, лампа обратной волны ;
- КИ-1, 180 – 250 ГГц, лампа обратной волны ;
- КИ-0, 250 – 350 ГГц, лампа обратной волны ;

Приборы имеют встроенный регулятор выходной мощности и частоты сигнала. Генераторы серии Г4 и РГ4 оснащены внешней амплитудной модуляцией СВЧ сигнала, а генераторы Г4-155, Г4-156, Г4-141, Г4-142 в дополнение к этому – внешней частотной модуляцией.

2.1.4. Спектрометрические вставки

В этом разделе дано описание спектрометрических вставок в криостат с откачкой ^4He (температуры до 1.3 К) и в криостат с откачкой ^3He (температуры до 0.45 К) (Рис. 2.2 и Рис. 2.3). Для работы с криостатом с откачкой ^4He используются вставки нескольких конструкций, предназначенные для измерений на различных частотных диапазонах: вставка с несъемным прямоугольным резонатором, рассчитанным на длину волны СВЧ-сигнала $\lambda = 1.5$ см, вставка с несъемным прямоугольным резонатором на длину волны $\lambda = 3$ см, вставка со съёмными квазиторoidalным и спиральным резонаторами. Для выставления точной ориентации образцов и снятия угловых

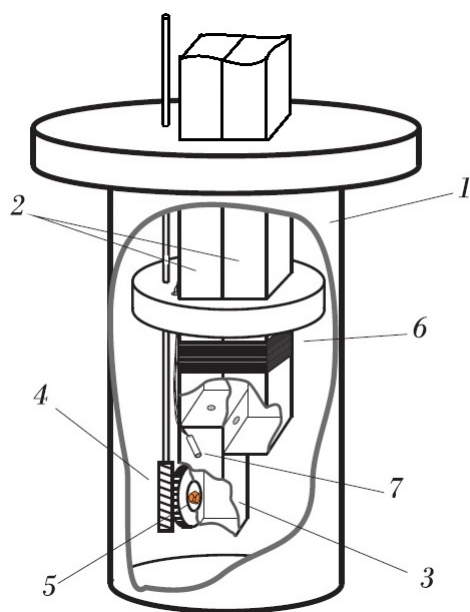


Рис. 2.4: Изображение экспериментальной ячейки с поворотным механизмом в разрезе. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – вакуумная рубашка, 2 – волноводы, 3 – резонатор, 4 – вращательный механизм, 5 – образец, 6 – нагреватель, 7 – термометр. Рисунок из работы [43].

зависимостей ЭСР мы пользовались только вставкой с прямоугольным резонатором на $\lambda = 1.5$ см, дополнительно оснащенной червячным механизмом, позволяющим изменять ориентацию образца относительно постоянного магнитного поля. Криостат с откачкой ^3He оснащен спектрометрической вставкой с прямоугольными волноводами со съёмными цилиндрическим резонатором и волноводной ячейкой проходного типа с диафрагмой, а также спектрометрической вставкой с коаксиальными волноводами со съёмными прямоугольным резонатором на $\lambda = 3$ см, квазиторoidalным и спиральным резонаторами.

Прямоугольный резонатор на $\lambda = 1.5$ см. Эскиз измерительной ячейки спектрометрической вставки для работы на длине волны $\lambda = 1.5$ см изображен на Рис. 2.4. Образец находится на вращающейся платформе, вставленной в его боковую стенку. Это позволяет с помощью червячной передачи изменять ориентацию образца относительно внешнего магнитного поля непосредственно во время эксперимента и таким образом исследовать угловую зависимость ЭСР. С помощью нагревателя, помещенного на резонатор, контролируется температура образца, которая определяется ка-

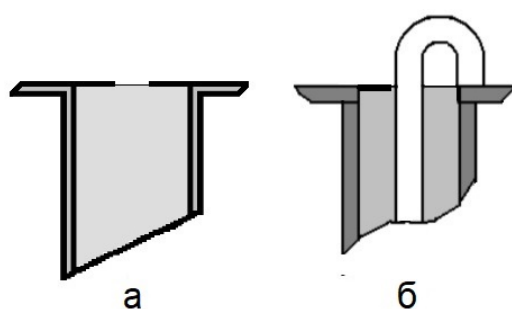


Рис. 2.5: а – отверстие связи для возбуждения волн в резонаторе с использованием прямоугольного волновода, б – петля связи для возбуждения волн в резонаторе с использованием коаксиальной линии.

либрованным термометром сопротивления, приклеенным непосредственно к резонатору.

Размеры прямоугольного резонатора составляют $5.5 \times 11 \times 38$ мм, и его главные рабочие моды есть TE_{01n} . Минимальная рабочая частота, соответствующая моде TE_{011} , составляет $\nu \simeq 18$ ГГц. В силу конструктивных особенностей вставки, связанных с расположением образца на боковой стенке резонатора, наиболее чувствительной к сигналу ЭПР является мода TE_{013} , имеющая частоту $\nu \simeq 27$ ГГц. Данный резонатор применяется для измерений на частотах вплоть до 150 ГГц. Его добротность варьируется в пределах от 2000 до 4000 в зависимости от резонансной моды.

В качестве волноводного тракта используются прямоугольные волноводы сечением 5.5×11 мм. Связь волновода с резонатором осуществляется через небольшое отверстие, расположенное в общей для них металлической перегородке – стенке резонатора (Рис. 2.5 а).

Прямоугольный резонатор на $\lambda = 3$ см. Спектрометрическая вставка с прямоугольным СВЧ-резонатором, рассчитанным на длину волны $\lambda = 3$ см, применяется на частотах $\nu = 9 - 21$ ГГц. Главное его отличие от описанного выше заключается в отсутствии вращательного механизма: образец помещается непосредственно на съемное дно резонатора.

Размеры прямоугольного резонатора составляют $10 \times 17 \times 40$ мм, и его главные рабочие моды есть TE_{01n} . Минимальная рабочая частота соответствует моде TE_{011} и составляет $\nu \simeq 9.6$ ГГц (является основной модой резонатора). Также можно настроиться и проводить измерения на следующих менее чувствительных модах (их интенсивность спадает с увеличением резонансной частоты): $TE_{012} - 11.6$ ГГц, $TE_{013} - 14.3$ ГГц, $TE_{014} - 17.4$ ГГц, $TE_{015} - 20.7$ ГГц. Добротность резонатора на данных частотах находится в пределах 3000.

Для сообщения генератора СВЧ и детектора с резонатором используются коаксиальные линии – два цилиндрических проводника, представляющие собой тонкостенную трубку и центральную жилу, расположенные концентрически. Внутренний диаметр внешней трубки коаксиала равен 5.6 мм, а диаметр жилы коаксиала – 1.5 мм. Связь коаксиального волновода с резонатором осуществляется при помощи петли, представляющей собой удлиненную вовнутрь резонатора жилу коаксиальной линии, изогнутую в виде полукольца и замкнутую на стенку резонатора (Рис. 2.5 б). При этом в стенке резонатора, к которой примыкают волноводы, проделываются два отверстия в виде узких щелей, через которые и пропускаются петли.

Квазиторoidalный и спиральный резонаторы. На низких частотах применение объемных резонаторов становится нерациональным из-за больших размеров, поэтому в работе используются квазиторoidalный резонатор открытого типа и спиральный резонатор. В качестве волно-

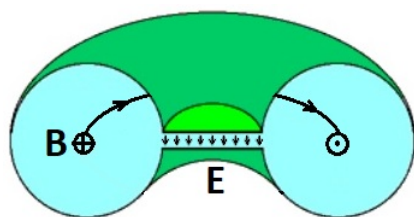


Рис. 2.6: Схематическое изображение торoidalного резонатора в разрезе. В зазоре показано переменное электрическое поле, а в полости – переменное магнитное поле.

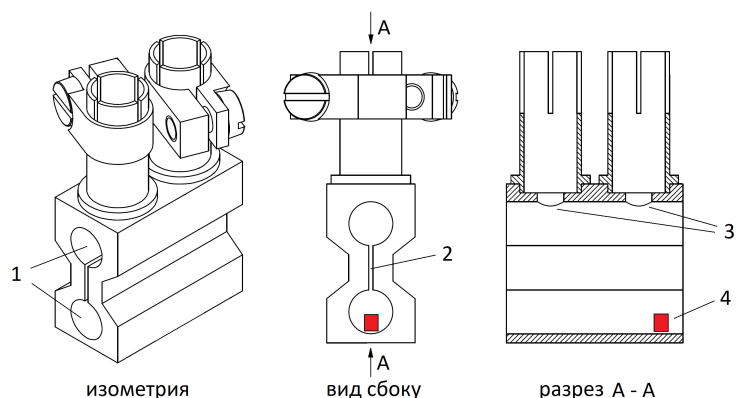


Рис. 2.7: Изображение квазиторoidalного резонатора. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – сквозные цилиндрические отверстия, 2 – узкий разрез, 3 – отверстия связи, 4 – образец.

водных трактов используются коаксиальные линии, связанные с резонатором при помощи петель (описание изложено выше).

Отличие квазиторoidalного резонатора от торoidalного заключается в том, что вместо торoidalной полости используются два сквозных цилиндрических отверстия, оси которых параллельны друг другу. Примерные размеры такого резонатора составляют $20 \times 20 \times 10$ мм, диаметр цилиндрических отверстий – 5 мм, ширина узкого зазора, соединяющего отверстия, – 0.5 мм. При этом собственная резонансная частота квазиторoidalного резонатора равна $\nu \simeq 5$ ГГц (Рис. 2.6 и Рис. 2.7). Резонансную частоту резонатора удастся понизить до 2.5 ГГц путем помещения в узкий разрез тефлоновой или металлической изолированной пластины. Добротность такого резонатора оказывается равной около 500.

Для проведения ЭСР экспериментов на частотах $\nu \sim 1$ ГГц применяется спиральный резонатор (Рис. 2.8). Спиральный объемный резонатор представляет собой проволочную спираль, размещенную внутри медного экрана для защиты от влияния внешних металлических частей. Экран вносит добавку в емкость катушки и снижает ее резонансную частоту. Тепловой контакт спирали с экраном осуществляется посредством клея БФ-2, при помощи которого спираль фиксируется на нижней стенке экрана. При этом спираль крепится как можно дальше от боковых стенок экрана, чтобы избежать его значительное влияние на сдвиг частоты. Петли связи уста-

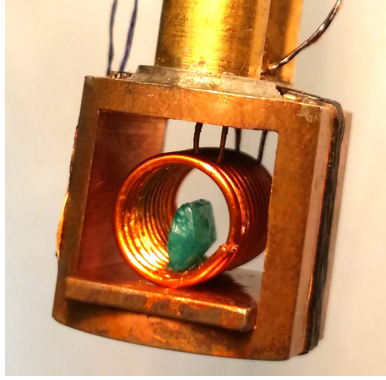


Рис. 2.8: Фотография спирального резонатора с образцом.

навливаются вплотную к спирали ближе к ее торцевым сторонам. Рабочая частота такого резонатора приблизительно определяется по эмпирически установленной формуле

$$\nu = \frac{c}{2l} \quad (2.21)$$

где l – длина проволоки, из которой скручена спираль. Добротность резонатора составляет около 300.

Цилиндрический резонатор и волноводный переход с диафрагмой. Для данных резонаторов волноводными трактами являются прямоугольные волноводы сечением 3.4×7.2 мм. Их связь с резонатором осуществляется через малые отверстия.

Цилиндрический резонатор имеет съемное дно, куда кладется исследуемый образец. Между дном и цилиндрическими стенками резонатора существует зазор, необходимый для подавления нежелательных мод типа TM , которые совпадают по частоте с рабочими модами типа TE . Диаметр резонатора равен 16 мм, его высота составляет 8 – 12 мм (в зависимости от выбранного для эксперимента съемного дна). Минимальная рабочая частота такой экспериментальной ячейки $\nu \simeq 25$ ГГц. Этот резонатор применяется в диапазоне частот $\nu = 25 - 250$ ГГц. Поглощаемая образцом мощность пропорциональна мнимой части обобщенной восприимчивости образца χ'' . Так для обычного парамагнетика в случае слабого поглощения СВЧ резо-

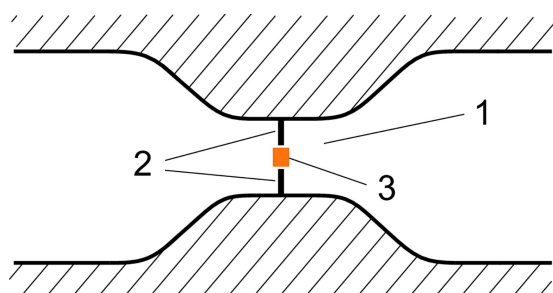


Рис. 2.9: Продольное сечение волноводного перехода с диафрагмой. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – волноводное сужение, 2 – диафрагма, 3 – образец.

нансная линия имеет лоренцеву форму. Если при этом действительная часть обобщенной восприимчивости образца χ' значительно меняется вблизи резонансного поля, то резонатор перестраивается (“уплывает” резонансная частота возбуждаемой моды), и ЭСР-линия получается слегка искаженной (“Приложение В” работы [43]). Этот эффект удастся преодолеть на частотах вплоть до 250 ГГц, подбирая размер образца и используя частотную модуляцию, как описано выше. Добротность цилиндрического резонатора принимает значения в пределах от 2000 до 5000 в зависимости от резонансной моды.

Волноводный переход представляет собой сужающийся соединительный канал прямоугольного сечения с диафрагмой, в отверстие которой кладется исследуемый образец (Рис. 2.9). Сечение сужения имеет размеры 1.7×7.2 мм, а отверстие в диафрагме – порядка 2 мм в диаметре. Таким образом, подаваемый генератором по входному волноводу СВЧ-сигнал напрямую проходит через образец и через выходной волновод попадает на детектор, при этом некоторая доля электромагнитной энергии поглощается образцом. Волноводный переход отличается от резонатора тем, что он не требует подстройки частоты. Однако, теперь мощность проходящего сигнала определяется суперпозицией действительной χ' и мнимой χ'' частей обобщенной восприимчивости образца [45], в связи с чем резонансная линия не является лоренцевой кривой. Волноводный переход с диафрагмой применяется для записи линий на частотах до 350 ГГц.

2.2. Определение главных осей в кристалле на рентгеновском монокристалльном дифрактометре SMART APEX II

Рентгеновский монокристалльный дифрактометр SMART APEX II, разработанный Bruker AXS, применяется для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллов методом рентгеновской дифракции, то есть для определения периодов кристаллической решетки, формы и структуры элементарной ячейки кристаллов с уточнением положения атомов. Программное обеспечение, разработанное для дистанционного автоматизированного управления установкой, позволяет установить направления глав-

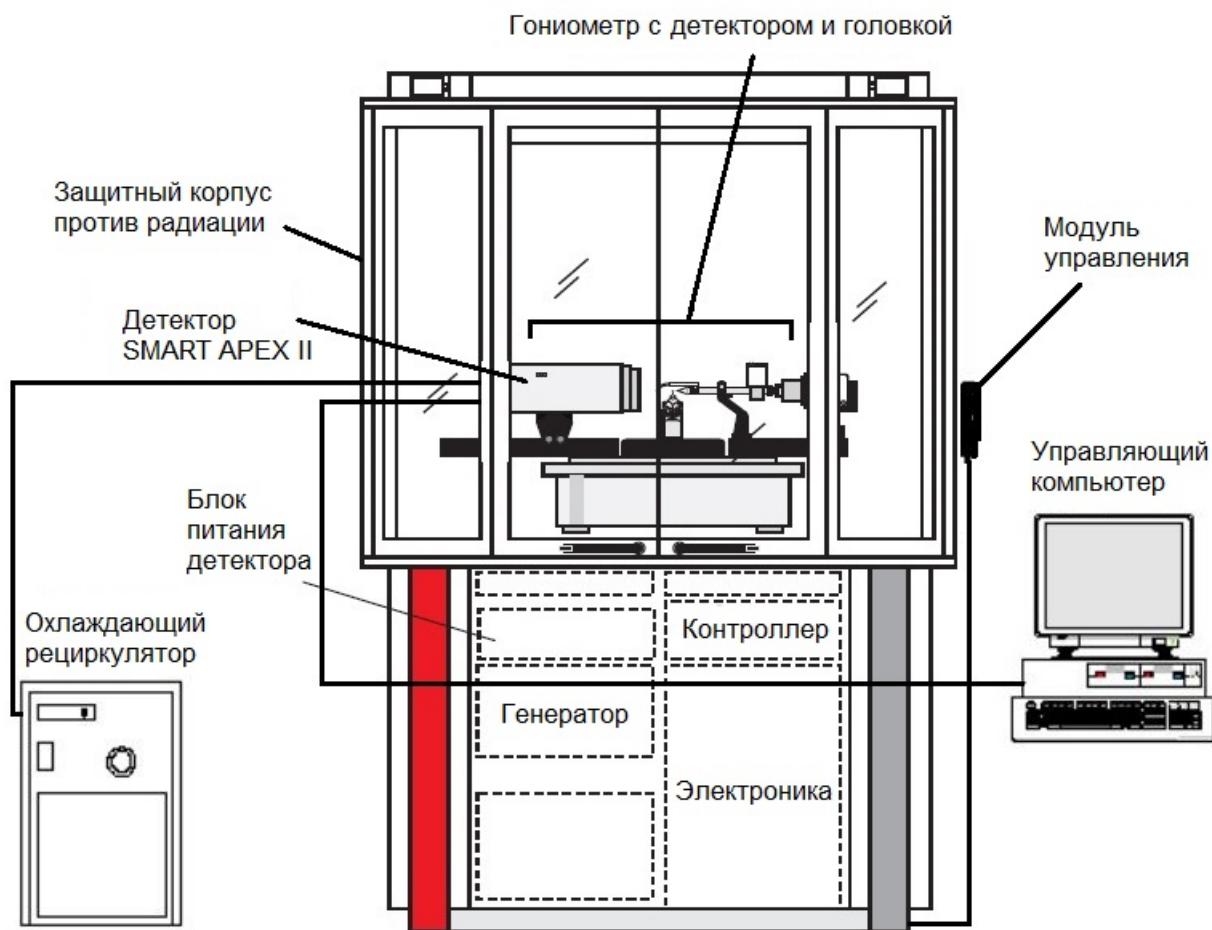


Рис. 2.10: Рентгеновский монокристалльный дифрактометр SMART APEX II: основные элементы [46].

ных осей в исследуемом кристалле при помощи видеомикроскопа и визуализировать на образце расположение стандартных граней.

2.2.1. Принцип работы. Условия дифракции.

На данном дифрактометре производится исследование структуры кристаллов методом дифракции рентгеновского излучения. В этой установке монохроматическое излучение, которое называют характеристическим, получается при неупругом столкновении быстрых электронов с атомами молибдена. Характеристическое излучение имеет линейчатый спектр с узкой линией на длине волны $\lambda = 0.071073$ нм. Поскольку длина волны падающего излучения сравнима с постоянной решетки в кристалле, то можно наблюдать один или более дифрагированных пучков в направлениях, сильно отличающихся от направления падающего пучка. Данный дифрактометр позволяет определить атомную структуру вещества, пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла, положения ядер и распределение электронов

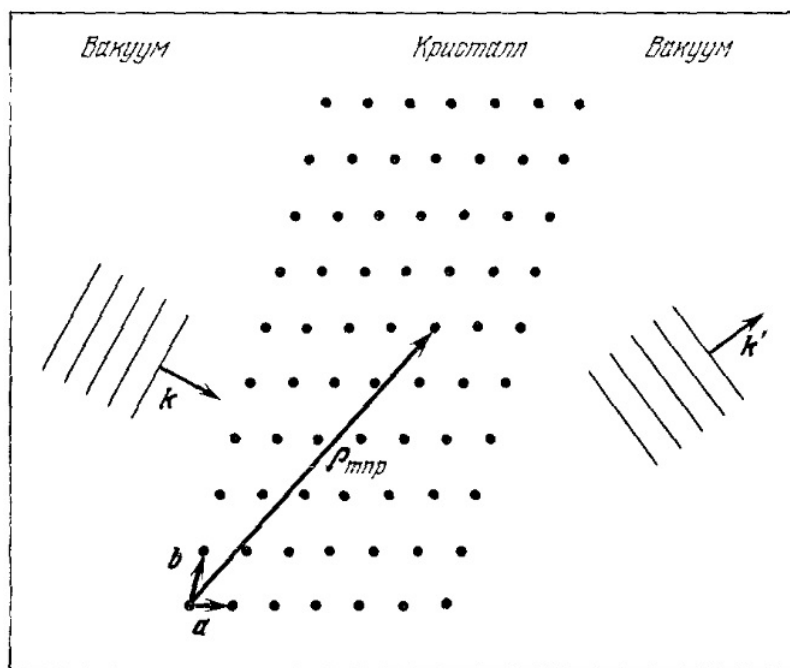


Рис. 2.11: Общая картина дифракции [47].

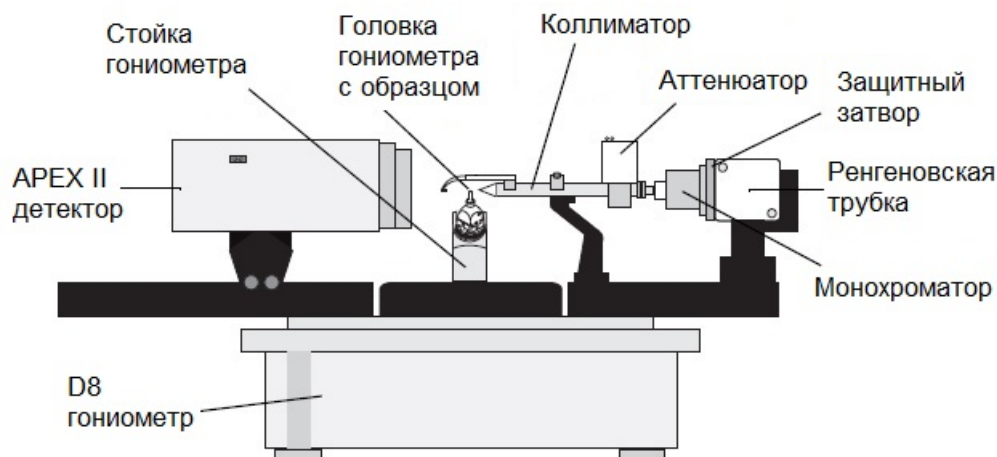


Рис. 2.12: Компоненты D8 гониометра. Генератор рентгеновского излучения с коллиматором и детектор находятся на одной вращательной платформе, а головка гониометра — на другой [46].

внутри ячейки в исследуемом кристалле. Однако, в нашей работе установка использовалась для определения направлений кристаллографических осей относительно граней образца. Часто удается подобрать образец с естественной огранкой, что облегчает последующий перенос желаемой ориентации кристалла в резонатор.

Когда на атом в кристалле падает электромагнитная волна, она может быть частично или целиком рассеяна электронами этого атома. Частота излучения при этом не меняется. Пусть кристаллическая решетка задается тремя векторами $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, и для простоты одинаковые точечные центры рассеяния расположены в узлах решетки, а векторы обратной решетки задаются векторами $\mathbf{A} = 2\pi \frac{[\mathbf{b}, \mathbf{c}]}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})}$, $\mathbf{B} = 2\pi \frac{[\mathbf{c}, \mathbf{a}]}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})}$, $\mathbf{C} = 2\pi \frac{[\mathbf{a}, \mathbf{b}]}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})}$ соответственно. Рассмотрим падающую на кристалл электромагнитную волну с волновым вектором $\mathbf{k}$. При этом из кристалла выходит волна с волновым вектором $\mathbf{k}'$, которая образуется в результате дифракции (Рис. 2.11).

Пусть положение узлов пространственной решетки ρ_{mnp} относительно фиксированного узла определяется выражением $\rho_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$,

где $m, n, p \in \mathbf{Z}$, а положение узлов обратной решетки $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$, где $h, k, l \in \mathbf{Z}$. Тогда узлы обратной решетки имеют следующий физический смысл: всякий вектор обратной решетки $\mathbf{G}_{hkl}$ определяет правило отбора для волнового вектора $\mathbf{k}'$ дифрагированной волны [47]:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl} \text{ или } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl} \quad (2.22)$$

Поскольку для рассеянной в результате дифракции волны $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, то условие дифракции принимает следующий вид:

$$2(\mathbf{k}, \mathbf{G}_{hkl}) + G_{hkl}^2 = 0 \quad (2.23)$$

которое называется условием Лауэ [47].

2.2.2. Рабочая установка и процедура определения кристаллической структуры образца

Установка состоит из следующих основных элементов (Рис. 2.10):

- APEX II CCD детектор

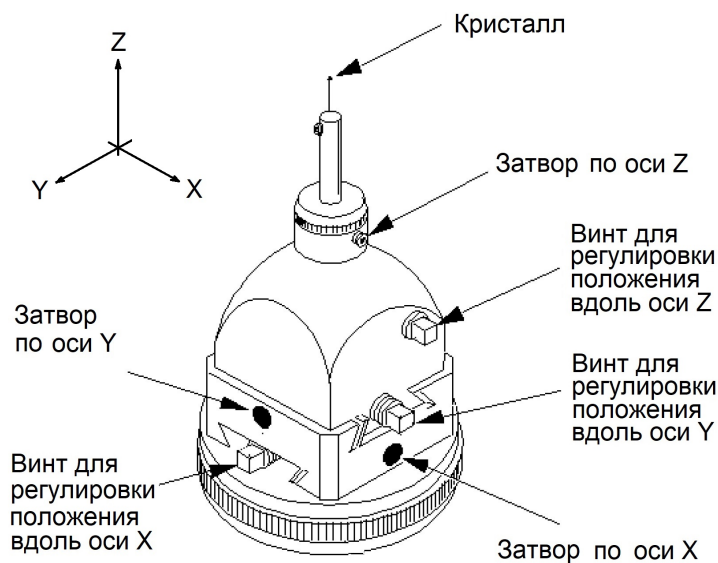


Рис. 2.13: Головка гониометра [46].

- Трехосный гониометр
- K780 генератор X-лучей
- Камера с функцией блокировки доступа и сигнальными индикаторами, защищающая от радиации
- D8 контроллер
- Охлаждающий рециркулятор для детектора
- Компьютер
- Видеомикроскоп

Компоненты D8 гониометра представлены на Рис. 2.12. Устройство головки гониометра показано на Рис. 2.13.

Для распознавания кристаллической структуры исследуемого образца применяется метод вращения, когда кристалл поворачивается в монохроматическом пучке рентгеновских лучей. При некоторой ориентации образец может занимать такое положение, при котором происходит отражение падающей волны. Падающий пучок дифрагирует на определенной системе атомных плоскостей кристалла всякий раз, когда при вращении удовлетворяется условие (2.23). При этом детектор дифрактометра обнаруживает пучок, если он попадает на детекторную матрицу, а управляющий компьютер запоминает его направление в пространстве.

Наиболее значимым элементом SMART APEX II дифрактометра является D8 гониометр. Основные компоненты гониометра – головка гониометра (держатель образца), детектор и рентгеновская трубка. Монохроматизация падающего рентгеновского пучка обеспечивается с помощью монокристаллического монохроматора, расположенного следом за трубкой. D8 гониометр имеет горизонтально ориентированную платформу с двумя трэками, на которых устанавливаются рентгеновская трубка и детектор. Трэк

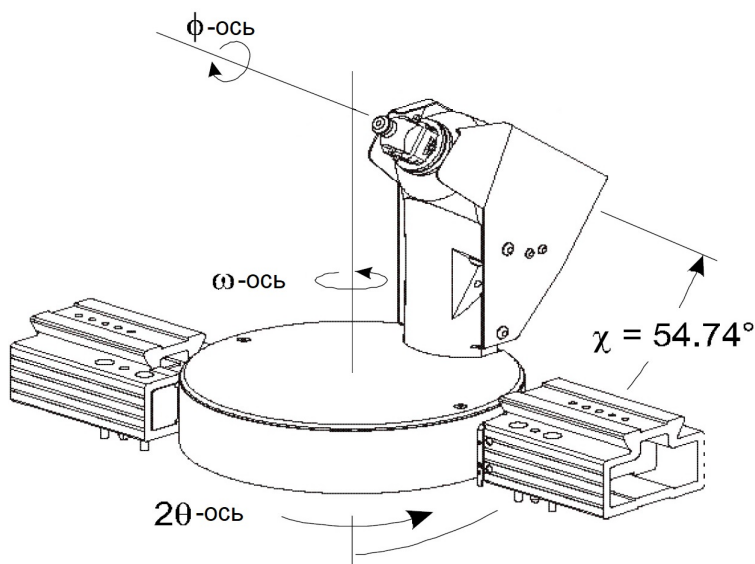


Рис. 2.14: Оси вращения D8 гониометра [46].

с рентгеновской трубкой неподвижен, а трэк с детектором закреплен на вращающемся вокруг 2θ -оси механизме. На данной платформе имеется дополнительная площадка, оснащенная вращающимся вокруг ω -оси механизмом. На ней устанавливается головка гониометра. Угол между ϕ -осью головки гониометра и плоскостью платформы составляет $\chi = 54.74^\circ$ и фиксирован. Исследуемый образец крепится на держателе (в качестве держателя используется стеклянная палочка), который монтируется в механизм, встроенный в головку гониометра. Этот механизм позволяет поворачивать образец вокруг ϕ -оси на 360° (Рис. 2.14).

Задача по определению главных кристаллографических направлений в кристалле делится на три этапа:

1. Поиск и отбор наиболее интенсивных дифракционных максимумов;
2. Определение дифракционных отклонений $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ для каждой выбранной дифракционной картины;
3. Определение базисных векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ кристаллической решетки образца.

На первом этапе устанавливается угол вокруг оси 2θ , определяющий положение детектора относительно направления рентгеновского луча. Затем

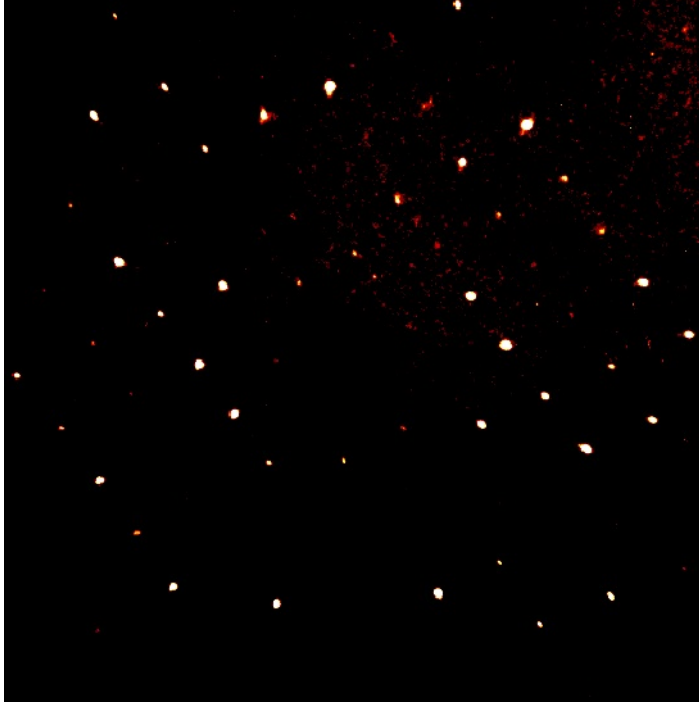


Рис. 2.15: Пример дифрактограммы, полученной в кристалле $K_2CuSO_4Cl_2$. Кристалл занимает промежуточное положение относительно направления рентгеновского пучка и экрана детектора.

происходит сбор дифракционных картин, получаемых на детекторе, сопровождаемый медленным вращением образца вокруг осей ω и ϕ (диапазоны углов поворота, шаг поворота и порядок задаются в программе). Дифракционные картины сохраняются в памяти компьютера, также запоминаются положения образца и детектора. На втором этапе на компьютере производится анализ дифракционных картин, из которого определяются векторы $\Delta \mathbf{k}$ для наиболее интенсивных и острых дифракционных максимумов.

На третьем этапе выполняется следующая вычислительная задача: Пусть удалось определить M штук векторов $\Delta \mathbf{k}$: $\Delta \mathbf{k}_m$, где $m = \overline{1, M}$. Согласно условию (2.23), для каждого $\Delta \mathbf{k}_m$, найдутся такие $h_m, k_m, l_m \in \mathbf{Z}$, что $\Delta \mathbf{k}_m = h_m \mathbf{A} + k_m \mathbf{B} + l_m \mathbf{C}$. С помощью вычислительных методов на компьютере подбираются такие вектора $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$, чтобы записанное выше условие выполнялось для всех $m = \overline{1, M}$. После чего вычисляются вектора $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ кристаллической решетки исследуемого образца и устанавливается направление главных осей относительно кристалла.

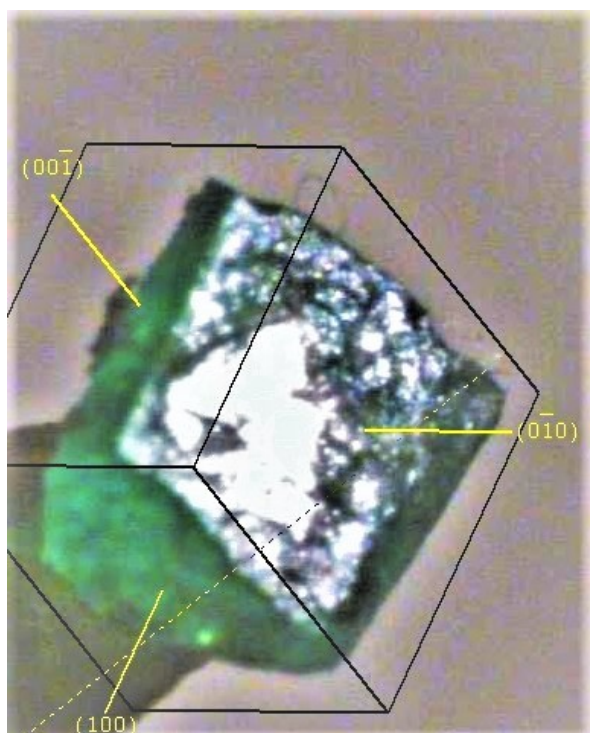


Рис. 2.16: Фотография образца соединения $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, снятая с камеры дифрактометра SMART APEX II. Черные линии на панели – построенные по результатам анализа дифрактограмм кристаллографические плоскости, желтые линии – нормали к кристаллографическим плоскостям.

Далее с помощью видеомикроскопа и управляемой программы можно восстановить ориентацию стандартных граней на изображении держателя с кристаллом. В случае, если образец имеет естественную грань, совпадающую с одной из стандартных граней, определенных на дифрактометре, перенос образца в нужной ориентации в резонатор значительно облегчается. Пример дифрактограммы, снятой для образца $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, показан на Рис. 2.15. Фотография образца $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, полученная камерой SMART APEX II, представлена на Рис. 2.16.

Глава 3. Магнитный резонанс в квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 в сильных полях

Данная часть диссертации посвящена экспериментальному исследованию магнитного резонанса в Cs_2CuCl_4 в сильном магнитном поле, в частности, наблюдению эволюции спионного дублета резонансных линий при увеличении магнитного поля вплоть до поля насыщения. В этой главе излагаются оригинальные результаты, полученные в работах [A1] и [A2].

3.1. Основные сведения о магнитных свойствах Cs_2CuCl_4

3.1.1. Кристаллическая структура

Диэлектрическое соединение Cs_2CuCl_4 кристаллизуется в орторомбическую структуру с пространственной группой P_{nma} и параметрами решетки $a = 9.769 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 7.607 \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $c = 12.381 \pm 0.001 \text{ \AA}$ при комнатной температуре [49]. Параметры решетки, определенные при помощи дифрактометра SMART APEX II в наших образцах, принимают следующие значения: $a = 9.76 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b = 7.61 \pm 0.05 \text{ \AA}$ и $c = 12.37 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Структу-

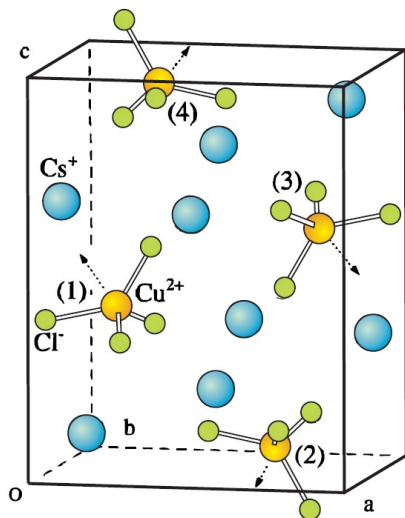


Рис. 3.1: Элементарная ячейка кристалла Cs_2CuCl_4 . Ионы Cu^{2+} занимают четыре неэквивалентные позиции, обозначенные на рисунке цифрами (1) – (4). Пунктирными стрелками показаны направления локальных осей симметрии. Рисунок из работы [48].

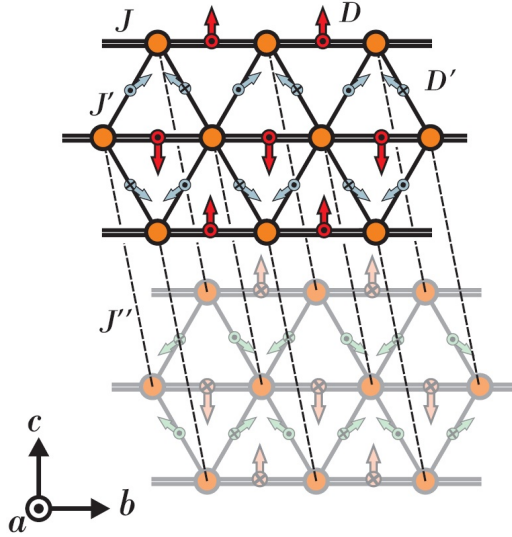


Рис. 3.2: Обменные связи в Cs_2CuCl_4 согласно работе [59]. Двойной сплошной, сплошной и пунктирной линией обозначены обмены J , J' и J'' соответственно. Голубые стрелки обозначают взаимодействие Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}'$, красные – $\mathbf{D}$. Вектора $\mathbf{D}$ лежат в плоскости ac .

ра кристалла изображена на Рис. 3.1. Одна элементарная ячейка содержит четыре иона Cu^{2+} , каждый из которых находится в центре тетраэдра, образованного ионами хлора. Ионы меди обладают спином $S = \frac{1}{2}$. Они расположены в плоскостях bc на искаженной треугольной решетке (Рис. 3.2). Через одну элементарную ячейку проходят два таких слоя. При выращивании кристаллов Cs_2CuCl_4 из раствора образуются продолговатые прозрачные оранжевые кристаллы, вытянутые в направлении оси b .

3.1.2. Обзор предшествующих работ

Первые исследования ЭПР в Cs_2CuCl_4 проводились в 1964 году Шарноффом [50,51]. В этих работах парамагнитный резонанс изучался при температурах $T = 300$ К и $T = 77$ К. При таких температурах Cs_2CuCl_4 ведет себя как обычный парамагнетик. Экспериментально определен анизотропный g -фактор медного иона. Значения g -фактора для главных направлений в кристалле составляют $g_a = 2.200 \pm 0.002$, $g_b = 2.083 \pm 0.001$ и $g_c = 2.297 \pm 0.002$.

Следующим этапом в исследовании магнитных свойств Cs_2CuCl_4 было измерение магнитной восприимчивости поликристаллических образцов вплоть до температуры $T = 1.1$ К [52], проведенное в 1985 году. Обнару-

женный широкий максимум на зависимости магнитной восприимчивости от температуры при $T \sim 3$ К проинтерпретирован как признак квазиодномерного антиферромагнетика. Получена оценка температуры Кюри-Вейсса $\theta_{CW} \simeq 5$ К и основного обменного интеграла $J \simeq 2$ К, исходя из теоретических результатов Боннер–Фишера для одномерных спиновых цепочек.

Дальнейший шаг в изучении Cs_2CuCl_4 был выполнен в 1996 – 2001 годах, когда Колди с соавторами проделали тщательное нейтронографическое исследование магнитных свойств этого низкоразмерного антиферромагнетика при низких температурах как в отсутствие магнитного поля [53], так и при его приложении [54, 55]. Обнаружено, что в Cs_2CuCl_4 реализуется спиральное упорядочение ниже $T_N \simeq 0.62$ К с вектором спиральной структуры $\mathbf{q} = (0, 0.472\frac{2\pi}{b}, 0)$, направленным вдоль кристаллографической оси b , при этом плоскость вращения спинов почти совпадает с плоскостью bc . С увеличением магнитного поля, приложенного вдоль оси a , происходит постепенная трансформация структуры из спиральной в коническую вплоть до схлопывания в поле насыщения $H_{sat} \simeq 8$ Т. При $\mathbf{H} \parallel c$ в поле 1.4 Т магнетик переходит в фазу, называемую эллиптической.

В 2003 году Колди, Теннант и Тылчинский опубликовали детальное исследование спектра спиновых возбуждений в нулевом магнитном поле при

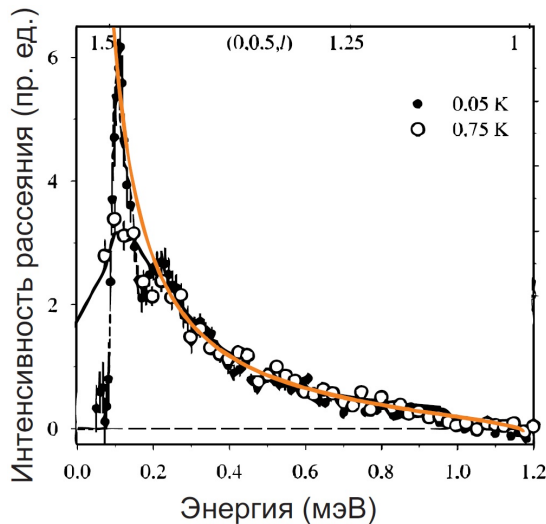


Рис. 3.3: Пример спектра нейтронного рассеяния в Cs_2CuCl_4 при температурах как выше, так и ниже T_N . Сплошная оранжевая линия – расчет в рамках квазиодномерного подхода [58] на основе представлений о спинонах, характерных для гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$. Рисунок из работы [56].

различных температурах [56]. Выявлена особенность спектра при температурах ниже T_N – сосуществование острого пика на малых энергиях, соответствующего рассеянию на магнонах, и широкого континуума, простирающегося в область больших энергий (Рис. 3.3). При переходе через точку Нееля T_N острый пик исчезает, а континуум при этом сохраняется и практически не деформируется. Для описания существующего как выше, так и ниже T_N континуума теории спиновых волн оказывается недостаточно. Правильного описания континуума возбуждений удалось достигнуть при рассмотрении спинов – квазичастиц со спином $S = \frac{1}{2}$, характерных именно для одномерных спиновых систем.

Измерения магнитной восприимчивости и спектров возбуждений методом неупругого рассеяния нейтронов свидетельствуют в пользу одномерной природы магнетизма Cs_2CuCl_4 . Однако, оказалось, что данный магнетик по характеру обменных связей является квазидвумерным.

В 2002 году Колди с соавторами получили значения основных обменных интегралов в Cs_2CuCl_4 [57]. Поместив систему в магнитное поле $H \simeq 12$ Т, большее поля насыщения, они измерили спектр возбуждений в индуцированной полем ферромагнитной фазе с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Затем, рассчитав спектр спиновых волн аналитически и сравнив экспериментальные результаты с теоретическим предсказанием, они определили параметры исходного спинового гамильтониана. Найденные таким образом значения не подвержены влиянию квантовых перенормировок, поскольку в насыщенной фазе квантовые флуктуации полностью подавлены, и задача решается точно. Получены следующие значения обменных интегралов: главного обмена $J \simeq 4.35$ К, диагонального обмена $J' \simeq 0.34J = 1.48$ К, межплоскостного обмена $J'' \simeq 0.05J = 0.22$ К. Также удалось зафиксировать величину компоненты взаимодействия Дзялошинского-Мории $D'_a \simeq 0.05J = 0.24$ К. Полная структура свя-

зей в кристалле Cs_2CuCl_4 приведена на Рис. 3.2. Таким образом, выяснено, что антиферромагнетик Cs_2CuCl_4 является квазидвумерным, а не квазиодномерным, поскольку отношение главных обменных интегралов $\frac{J'}{J} \simeq 0.34$ порядка единицы.

Магнитные свойства квазидвумерного антиферромагнетика Cs_2CuCl_4 совпадают со свойствами изолированных спиновых цепочек по причине фрустрации междоцепочечных взаимодействий J' , приводящей к эффективному ослаблению связи цепочек (§ 1.2.1). Это обстоятельство количественно проанализировано Хайдерианом и его коллегами в 2009 году в работе [35]. С помощью численных симуляций показано проявление одномерного характера спин-спиновых корреляций в случае, когда параметр J' принимает значения $0 < J' < 0.6J$ (Рис. 1.11). Кроме того, в 2007 году Коно, Балентс и Старых проделали теоретическое исследование континуума возбуждений в слабо связанных спиновых цепочках [58]. Они показали, что спектр возбуждений в Cs_2CuCl_4 , полученный Колди в работах [55, 56], можно описать на основе представления о спинонах. При этом континуум возбуждений для волнового вектора $\mathbf{k}$ вдоль спиновых цепочек практически совпадает с двухспионным континуумом возбуждений в изолированной гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ (Рис. 3.3).

В 2006 году группой Токивы подробно исследована фазовая диаграмма Cs_2CuCl_4 для всех трех главных направлений магнитного поля [37]. Комбинируя данные термодинамических и магнитных измерений с предыдущими результатами рассеяния нейтронов, им удалось получить полную фазовую диаграмму. Поля ферромагнитного насыщения для направления поля вдоль кристаллографических осей a , b и c равны соответственно $H_{sat}^a = 8.44$ Т, $H_{sat}^b = 8.89$ Т, $H_{sat}^c = 8.00$ Т. Предположительная теоретическая интерпретация фазовой диаграммы дана Старых и соавторами в работе [59] в 2010 году. Показано, что из-за фрустрации обмены J' являют-

ся скомпенсированными, и упорядочение наступает за счет следующих по малости взаимодействий. В Cs_2CuCl_4 такими взаимодействиями являются межплоскостной обмен J'' вдоль направления a , а также взаимодействие Дзялошинского-Мории с векторами $\mathbf{D}$ и $\mathbf{D}'$ (Рис. 3.2). Конкуренция между этими малыми добавками к основным обменным интегралам приводит к наблюдаемой разнообразной фазовой диаграмме для полей в плоскости bc , в то время как для $\mathbf{H} \parallel a$ индуцированные полем переходы отсутствуют, и изменение структуры под действием внешнего поля сводится к плавной трансформации из плоской спирали в схлопывающийся конус.

В 2009 – 2012 годах Поваров и Смирнов с соавторами предприняли детальное исследование Cs_2CuCl_4 методом магнитного резонанса [61–63]. ЭСР-эксперименты проделаны в широком диапазоне температур как выше, так и ниже точки Нееля T_N вплоть до температуры 0.1 К, в результате магнитный резонанс изучен как в упорядоченной, так и в спин-жидкостной фазе. Следует отметить, что первые эксперименты по ЭСР до температуры Нееля T_N , но еще в парамагнитной фазе были проведены в 1998 году [60]. Обнаружено, что при понижении температуры до T_N возникает сильная анизотропия спектра поглощения СВЧ: наблюдается значительное смещение линии с открытием щели в нулевом поле в случае, когда поле приложено вдоль спиновых цепочек, и превращение линии в дублет при приложении поля перпендикулярно спиновой цепочке.

Наблюдаемый в спин-жидкостной фазе Cs_2CuCl_4 спектр спионного резонанса удалось объяснить при помощи теории [27]. Согласно выводам, полученным в работе [61], существенная модификация спектра ЭСР в Cs_2CuCl_4 при температурах выше точки Нееля T_N обусловлена проявлением спионного характера возбуждений и влиянием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$ в этих цепочках на двухспи-

нонный континуум. Результаты теоретического анализа изложены выше в § 1.1.2.

Таким образом, помимо взаимодействия Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}'$ на диагональных связях J' , существует однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$ на главных обменных связях J (Рис. 3.2), действие которого на двухспиновый континуум возбуждений обнаружено в экспериментах по магнитному резонансу, что было невозможно установить из нейтронных экспериментов в силу недостаточной разрешающей способности.

Элементарная ячейка Cs_2CuCl_4 содержит четыре неэквивалентных вида спиновых цепочек, различающихся направлением вектора $\mathbf{D}$ (Рис. 3.2). Симметричный анализ кристаллической структуры Cs_2CuCl_4 показывает [59], что вектор $\mathbf{D}$ лежит в плоскости ac и, следовательно, он может быть записан в виде $\mathbf{D} = (\pm D_a, 0, \pm D_c)$. Тогда, согласно формуле (1.13), получаются следующие частоты магнитного резонанса в слабых полях и при $T = 0$ при направлении поля вдоль главных осей a , b и c :

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{\left(g_a\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D_a\right)^2 + \frac{(\pi D_c)^2}{4}} \quad (3.1)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_b\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4}(D_a^2 + D_c^2)} \quad (3.2)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{\left(g_c\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D_c\right)^2 + \frac{(\pi D_a)^2}{4}} \quad (3.3)$$

Теория предсказывает щелевую моду при $\mathbf{H} \parallel b$ и дублет резонансных линий при направлениях $\mathbf{H} \parallel a, c$. В случае спин-жидкостной фазы Cs_2CuCl_4 , существующей при конечных температурах, эта теория может использоваться лишь как приближение, поскольку ее предметом являются невзаимодействующие спиновые цепочки при $T = 0$. Дополнительным различием между спин-жидкостной фазой Cs_2CuCl_4 и теоретической моделью является наличие добавочных взаимодействий (таких, как J' , J'' , D' ;

Рис. 3.2). Они также могут приводить к неполному количественному соответствию между теорией и наблюдениями.

В 2011 году в работе [61] измерены спектры ЭСР при $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ в спин-жидкостной фазе Cs_2CuCl_4 при $T = 1.3$ К в низкочастотном диапазоне, построены угловые зависимости резонансных полей на частоте $\nu = 27$ ГГц при вращении образца в плоскостях ab , ac и bc по отношению к магнитному полю, а также исследована поляризационная зависимость поглощения СВЧ в нулевом поле. Набор данных находится в согласии с теоретической интерпретацией о влиянии однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на двухспиновый континуум цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$ в Cs_2CuCl_4 .

В 2012 году в работе [62] изучен спектр магнитного резонанса при $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ при температурах ниже точки упорядочения $T_N = 0.62$ К вплоть до $T = 0.1$ К. Как оказалось, спектр ЭСР в упорядоченных фазах Cs_2CuCl_4 на высоких частотах ($\nu \gtrsim 80$ ГГц) соответствует наблюдавшемуся при более высоких температурах в разупорядоченной фазе спиновому резонансу, в то время как на низких частотах ($\nu \lesssim 40$ ГГц) – антиферромагнитному резонансу планарной магнитной структуры с двухосной анизотропией. При этом переход между спин-волновым и спиновым резонансом происходит на характерной частоте $\nu_{ex} \sim \frac{J}{2\pi\hbar} \sim 80$ ГГц. Этот результат согласуется с данными нейтронной спектроскопии [55, 56]: в неупругом рассеянии нейтронов наблюдается характерный для упорядоченной структуры спектр на малых энергиях (узкие спин-волновые пики) и характерный для спин-жидкостной фазы континуум возбуждений при больших энергиях, а значение энергии “кроссовера” от спин-волновых возбуждений к спиновому континууму совпадает с величиной внутрицепочечного обменного интеграла J .

Также в работе [62] определены величины компонент вектора $\mathbf{D}$ при $T = 0$ экстраполяцией к нулевой температуре наблюдавшейся в спин-

жидкостной фазе зависимости для эффективной щели в поле вдоль оси b : $D_a \simeq 0.08J = 0.34$ К, $D_c \simeq 0.11J = 0.46$ К.

В 2013 году Файзуллин с соавторами исследовали ширину резонансной линии в Cs_2CuCl_4 как теоретически, так и экспериментально [64]. Согласно построенной ими теории, при температурах $T \leq 150$ К анизотропия ширины ЭСР-линии обусловлена однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$. Компоненты этого вектора определены в квазиклассическом приближении по измеренным при $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ и $T = 100$ К значениям ширины линии: $D_a \simeq 0.08J = 0.33$ К, $D_c \simeq 0.08J = 0.36$ К. Значения D_a и D_c находятся в согласии с величинами, полученными в работе [62].

3.2. Результаты экспериментов в кристаллах Cs_2CuCl_4 в сильном поле

3.2.1. Исследуемые образцы и методы

Образцы Cs_2CuCl_4 были приготовлены А. Я. Шапиро в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН из водного раствора. Направление вытянутости выращенных из раствора кристаллов соответствует оси b . Направление осей a и c в кристаллах Cs_2CuCl_4 определялось либо из ЭСР-экспериментов по вращению образца в криостате с откачкой ^4He с учетом известных значений g -факторов g_a и g_c , либо с использованием рентгеновского дифрактометра SMART APEX II.

Основные эксперименты проводились на криостате с откачкой ^3He , при помощи которого достигалась температура 0.45 К. Как правило, во время проведения измерений на частотах выше 180 ГГц устанавливалась температура порядка 0.5 К, что было связано с перегревом экспериментальной ячейки падающим СВЧ-излучением при установке мощности генератора, необходимой для уверенной регистрации прошедшего сигнала. В

опытах использовалась спектрометрическая вставка с прямоугольными волноводами с применением двух экспериментальных ячеек: цилиндрического резонатора и волноводного перехода с диафрагмой (подробное описание изложено в § 2.1.4). В нашем эксперименте первая ячейка применялась для записи резонансных линий на частотах 60 – 250 ГГц, а вторая ячейка – в широком частотном диапазоне 60 – 350 ГГц. Исследуемые образцы имели характерный размер порядка 1 мм.

3.2.2. Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль оси a

Для изучения зависимости формы спионного дублета от магнитного поля следует выбрать такую температуру, при которой дублет резонансных линий достаточно хорошо выражен. В работе [62] изучена температурная эволюция спионного дублета при переходе из спин-жидкостной фазы в упорядоченную фазу в слабых полях (дублет наблюдается при $\mathbf{H} \parallel a, c$; формулы (3.1) и (3.3)). Выяснено, что такой переход не искажает спектра спионного резонанса в Cs_2CuCl_4 на частотах выше 80 ГГц: при понижении температуры ниже 1 К спионный дублет становится лучше разрешим и продолжает формироваться вплоть до температуры 0.1 К. На Рис. 3.4 пред-

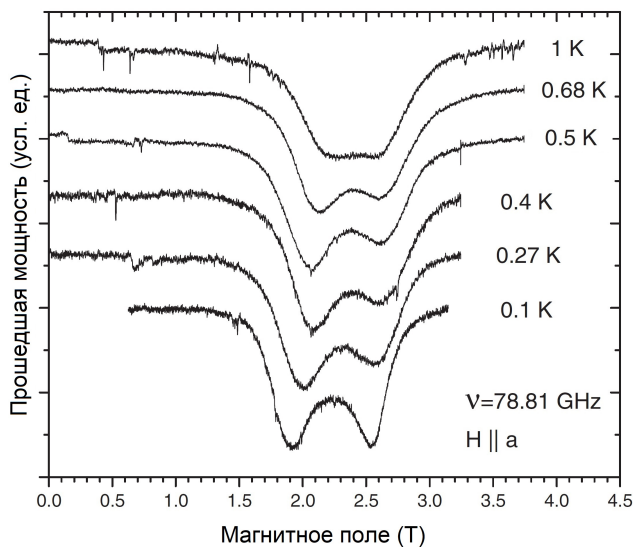


Рис. 3.4: Температурная эволюция резонансной линии в Cs_2CuCl_4 на частоте $\nu = 78.81$ ГГц при ориентации магнитного поля вдоль оси a . Наблюдаемый в спин-жидкостной фазе дублет остается практически неизменным при переходе через T_N . Рисунок из работы [62].

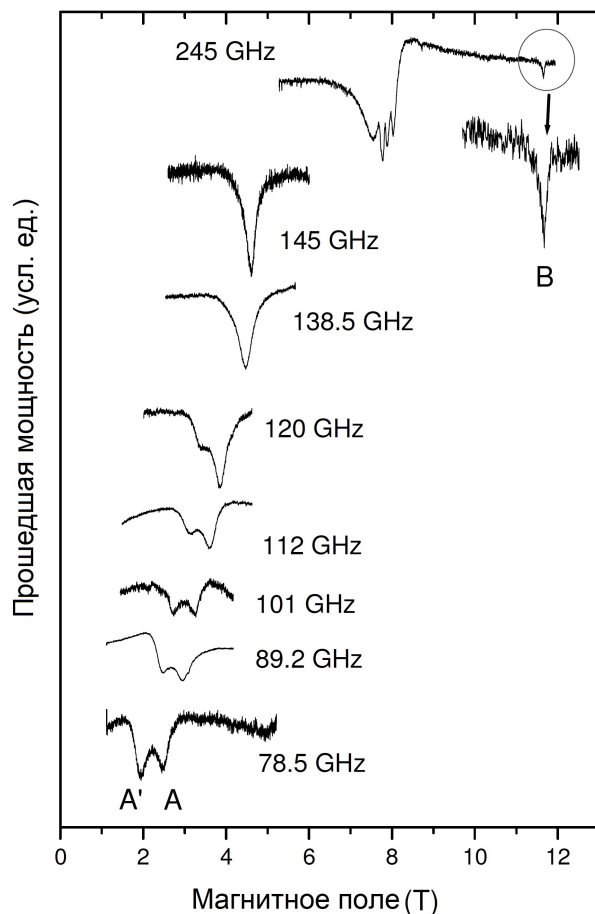


Рис. 3.5: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.5$ К на разных частотах с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой. Увеличение выделенного окружностью участка резонансной кривой составляет $\times 6$ по вертикали и $\times 3$ по горизонтали.

ставлена температурная эволюция дублета на частоте $\nu = 78.81$ ГГц при ориентации магнитного поля вдоль оси a , из которой видно, что в наших экспериментах частотно-полевою зависимость спионного дублета ЭСР можно было исследовать при $T = 0.5$ К, поскольку при данной температуре компоненты дублета достаточно хорошо различимы, в то время как фазовый переход магнитного упорядочения не искажает спектр спионного дублета ЭСР для частот выше 80 ГГц.

Исследование спионного дублета в Cs_2CuCl_4 производилось при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно плоскости треугольной решетки вдоль кристаллографической оси a , так как при такой ориентации вплоть до поля насыщения отсутствуют какие-либо фазовые переходы, индуцированные полем (§ 3.1.2).

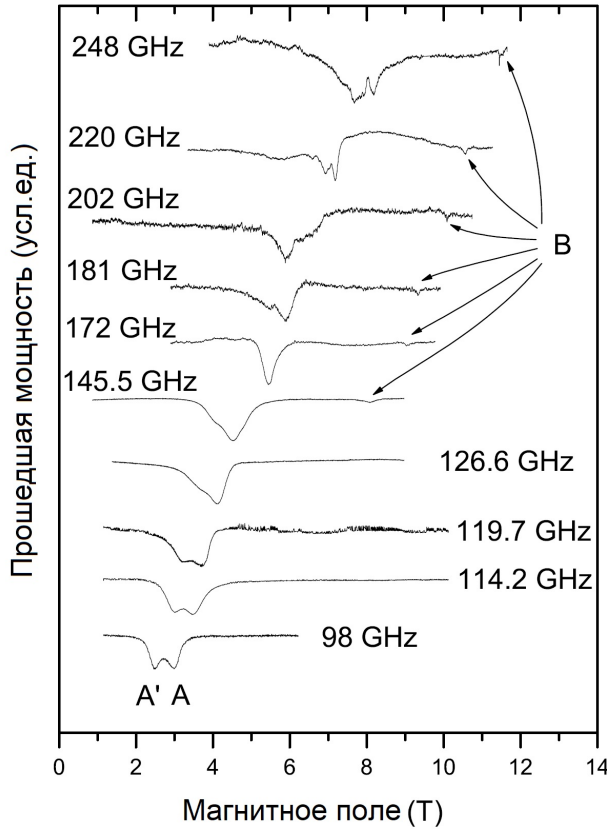


Рис. 3.6: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.5$ К на разных частотах с использованием цилиндрического резонатора. Стрелками показано положение слабой резонансной моды B . Изрезанность линий на частотах выше 170 ГГц обусловлена электродинамическими резонансами, возникающими внутри образца вблизи резонансного поля.

В экспериментах применялся как цилиндрический резонатор, так и волноводный переход с диафрагмой. Эволюция резонансных линий с изменением частоты показана на Рис. 3.5 и Рис. 3.6.

ЭСР-линии, изображенные на Рис. 3.5, получены с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой. Здесь резонансная линия на частоте 245 ГГц записана с использованием образца массой 4.6 мг. Остальные линии сняты для образца массой 1.8 мг. На Рис. 3.6 представлены примеры полученных с помощью цилиндрического резонатора ЭСР-линий для образца массой 6 мг. Применение большого образца позволяет хорошо прописать слабую высокополевою резонансную моду, приводя, однако, к искажению низкополевою резонансной линии.

Записи линий на Рис. 3.5 и Рис. 3.6 показывают, что с увеличением магнитного поля низкополевая (высокочастотная) компонента дублета A' постепенно теряет интенсивность по отношению к интенсивности высокополевою (низкочастотной) компоненты A , и в поле $H_{col} \simeq 4$ Т (на частоте

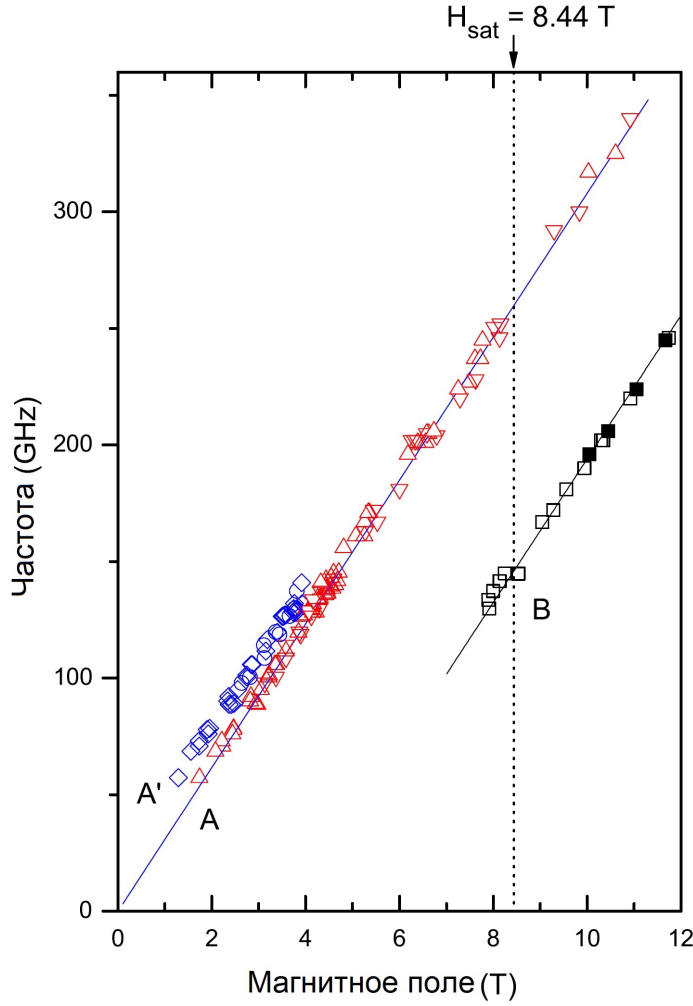


Рис. 3.7: Спектр ЭСР в Cs_2CuCl_4 при $T = 0.5$ К, поле вдоль оси a . Данные на графике, отмеченные символами $\triangle$, $\diamond$, $\blacksquare$, получены при помощи волноводного перехода с диафрагмой, ∇ , $\circ$, $\square$ – при помощи цилиндрического резонатора. Сплошная линия синего цвета – спектр парамагнитного резонанса на ларморовской частоте ν_0 (3.4), сплошная линия черного цвета – спектр моды B (3.17).

$\nu_{col} \simeq 145$ ГГц) дублет окончательно трансформируется в одиночную линию ЭСР с ларморовской частотой ν_0 :

$$2\pi\hbar\nu_0 = g_a\mu_B H \quad (3.4)$$

где $g_a = 2.20$. При дальнейшем увеличении магнитного поля одиночная резонансная линия продолжает существовать как ниже поля насыщения $H_{sat}^a = 8.44$ Т, так и выше него в состоянии магнитного насыщения.

Кроме того, в магнитных полях выше 8 Т наблюдается значительно более слабая ЭСР-линия, обозначенная на Рис. 3.5 и Рис. 3.6 как мода B . Отношение интегральной интенсивности I_B моды B к интенсивности I_0 резонансной моды, наблюдаемой на ларморовской частоте ν_0 , составляет

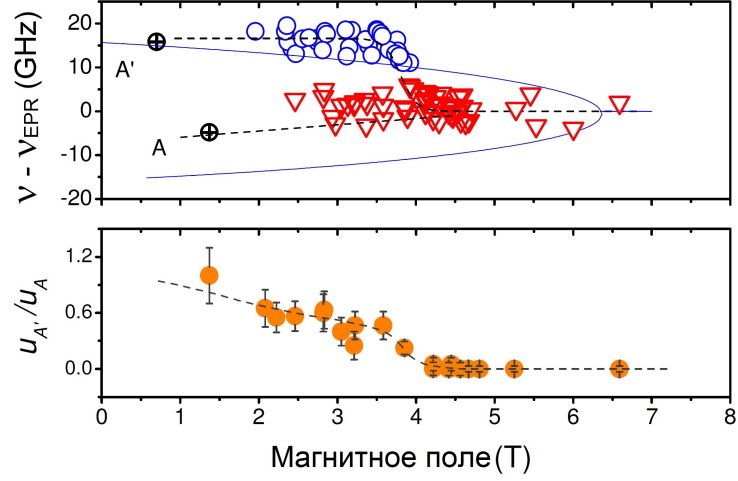


Рис. 3.8: Верхний рисунок: Сдвиг резонансной частоты компонент A и A' дублета относительно частоты ν_0 парамагнитного резонанса в поле $\mathbf{H} \parallel a$. Данные, отмеченные символом $\oplus$, соответствуют резонансу на частоте 35 ГГц в спин-жидкостной фазе при $T = 1$ К [62], $\circ$, ∇ – при $T = 0.5$ К. Сплошная линия – границы двухспионного континуума на волновом векторе q_D (§ 1.1.2). Нижний рисунок: Зависимость отношения амплитуд компонент дублета $U_{A'}/U_A$ от резонансного поля компоненты A .

$\frac{I_B}{I_0} \sim 1.5\%$. Итоговая частотно-полевая зависимость всех резонансных мод при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.5$ К показана на Рис. 3.7.

Коллапс дублета с увеличением поля проиллюстрирован на Рис. 3.8. На верхнем рисунке представлена зависимость сдвига резонансной частоты компонент A и A' дублета относительно частоты ν_0 от внешнего магнитного поля, на нижнем – зависимость отношения амплитуды $U_{A'}$ компоненты A' к амплитуде U_A компоненты A от резонансного поля компоненты A . Экспериментальные данные охватывают диапазон частот 80 – 200 ГГц.

Как было отмечено выше в § 2.1.4, поглощаемая мощность СВЧ-излучения в цилиндрическом резонаторе пропорциональна мнимой части обобщенной восприимчивости χ'' образца, а в волноводной ячейке – линейной комбинации ее действительной χ' и мнимой χ'' части. Проверить, насколько существенно происходит искажение формы линии ЭСР, получаемой с помощью волноводного перехода с диафрагмой, можно, если разогреть ис-

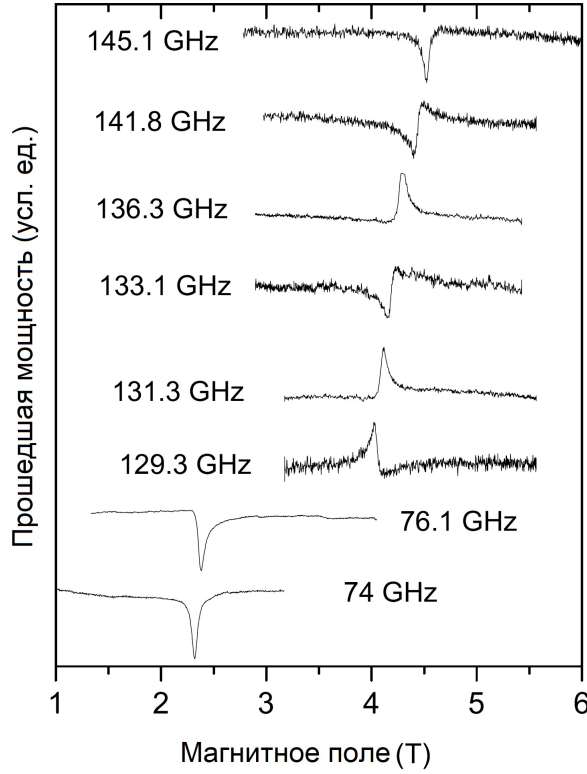


Рис. 3.9: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 30$ К на частотах 74 – 145 ГГц с использованием волноводно-го перехода с диафрагмой.

следуемый образец Cs_2CuCl_4 до температуры выше 10 К, при которой линия ЭСР имеет лоренцевскую форму. Для лоренцевской формы линии ЭСР мнимая часть χ'' и действительная часть χ' обобщенной восприимчивости выражаются следующими формулами [44]:

$$\chi''(H) = \frac{C}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_{1/2}} \right)^2} \quad (3.5)$$

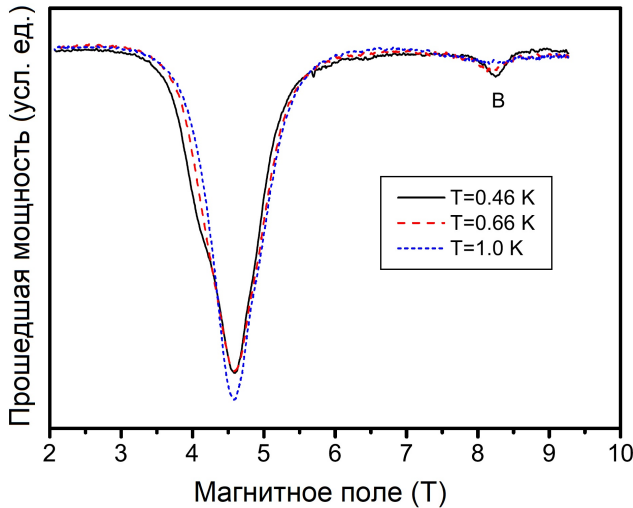


Рис. 3.10: Температурная эволюция резонансной линии в Cs_2CuCl_4 при $\mathbf{H} \parallel a$ на частоте 142 ГГц.

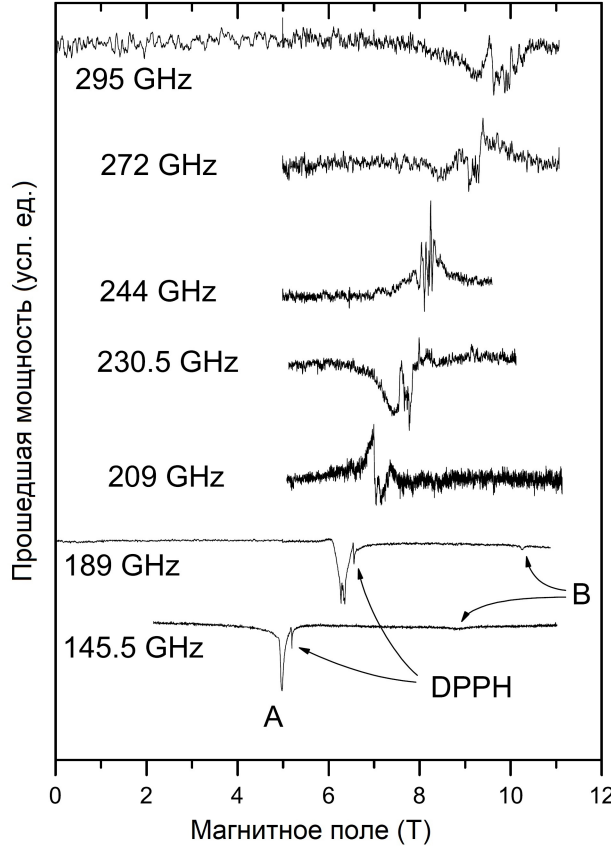


Рис. 3.11: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.5$ К на разных частотах с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой. На двух нижних кривых имеется метка ДФПГ (DPPH).

$$\chi'(H) = \frac{H - H_0}{\Delta H_{1/2}} \cdot \frac{C}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_{1/2}} \right)^2} \quad (3.6)$$

где H – внешнее магнитное поле, H_0 – резонансное магнитное поле, соответствующее частоте ν_0 СВЧ-излучения согласно формуле (3.4), $\Delta H_{1/2}$ – полуширина на полувывоте кривой $\chi''(H)$, C – постоянная, определяющая интенсивность поглощения.

Мы изучили магнитный резонанс в образце Cs_2CuCl_4 массой 1.8 мг при $T = 30$ К и $\mathbf{H} \parallel a$ с использованием волноводной ячейки и выяснили, что форма резонансной линии в самом деле определяется как мнимой χ' , так и действительной χ'' частью обобщенной восприимчивости образца. Записи линий, продемонстрированные на Рис. 3.9, показывают, что кривая ЭСР представляет собой линейную комбинацию χ' и χ'' согласно формулам (3.6) и (3.5).

Следует отметить, что для образцов с характерными размерами порядка 2 мм (массой 5 – 6 мг) записи резонансных линий на частотах выше 150 ГГц получались сильно искаженными (изрезанными) (верхняя кривая, снятая на частоте 245 ГГц, на Рис. 3.5 и кривые, записанные на частотах 181 ГГц, 202 ГГц, 220 ГГц, 248 ГГц, на Рис. 3.6). Изрезанность линий объясняется возникновением дополнительных паразитных резонансов в образце в полях вблизи резонансного поля для интенсивной моды на расстоянии порядка $2\Delta H_{1/2}$, где действительная χ' и мнимая χ'' части обобщенной восприимчивости значительно изменяются. Большие значения восприимчивости χ' приводят к появлению электродинамических резонансов внутри исследуемого диэлектрического магнетика при определенных значениях внешнего магнитного поля, когда половина длины волны λ внутри образца становится сравнимой с его характерным размером d или кратна ему:

$$d \sim n \frac{\lambda}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots; \quad \lambda = \frac{c}{\nu \sqrt{\epsilon \mu}}, \quad \epsilon \approx const, \quad \mu = 1 + 4\pi\chi' \quad (3.7)$$

Для того, чтобы исключить влияние паразитных резонансов, необходимо выбирать образцы размеров, значительно меньших длины волны СВЧ-излучения.

Для записи интенсивной ЭСР-линии, наблюдаемой на ларморовской частоте ν_0 , использовались образцы размером около 1 мм (массой 1.8 мг), а для записи слабой моды B – образцы размером около 2 мм (массой 5 – 6 мг). В итоге, проделывая манипуляции с размерами образца, нам удалось избавиться от дополнительных электродинамических резонансов для интенсивной моды на частотах ниже 250 ГГц. ЭСР-линии, принадлежащие диапазону частот 250 – 350 ГГц, как правило, все равно получались сильно искаженными вблизи резонансного поля для интенсивной линии, поэтому положение этого резонанса определялось с большой погрешностью.

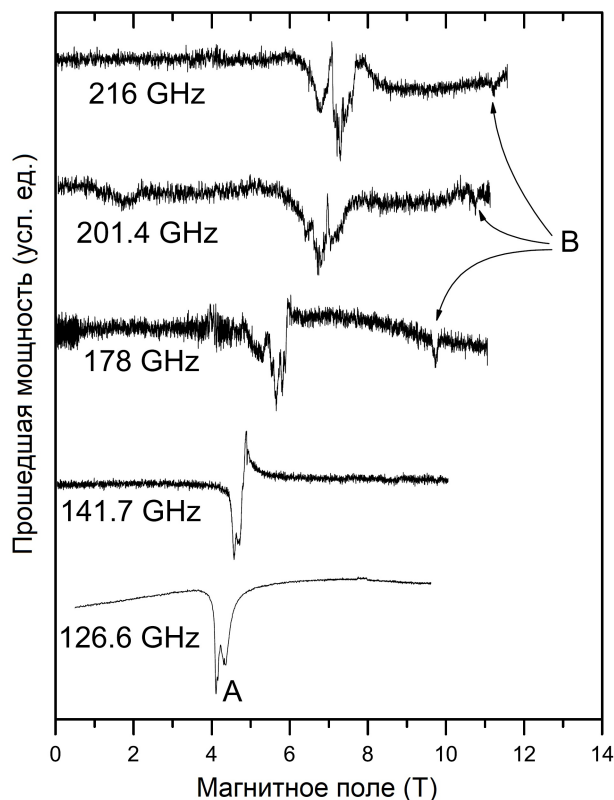


Рис. 3.12: Примеры резонансных линий в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.5$ К на разных частотах с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой.

На Рис. 3.10 представлены резонансные линии на частоте 142 ГГц, полученные с помощью цилиндрического резонатора для образца массой 6 мг при различных температурах. Эти записи линий демонстрируют отсутствие “изрезанности”, связанной с электродинамическими резонансами внутри образца, как для интенсивной, так и для слабой моды. Как видно из температурной эволюции, слабо выраженная компонента A' дублета и мода B теряют свою интенсивность с повышением температуры, и при $T = 1$ К наблюдаются только интенсивная линия магнитного резонанса на ларморовской частоте ν_0 и едва различимая широкая резонансная линия в сильных полях, соответствующая моде B .

3.2.3. Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль оси b

В работе [62] показано, что при $\mathbf{H} \parallel b$ в слабых полях в спинжидкостной фазе (при температурах, больших температуры упорядочения 0.62 К и меньших температуры Кюри-Вейсса 4 К) имеется только одиноч-

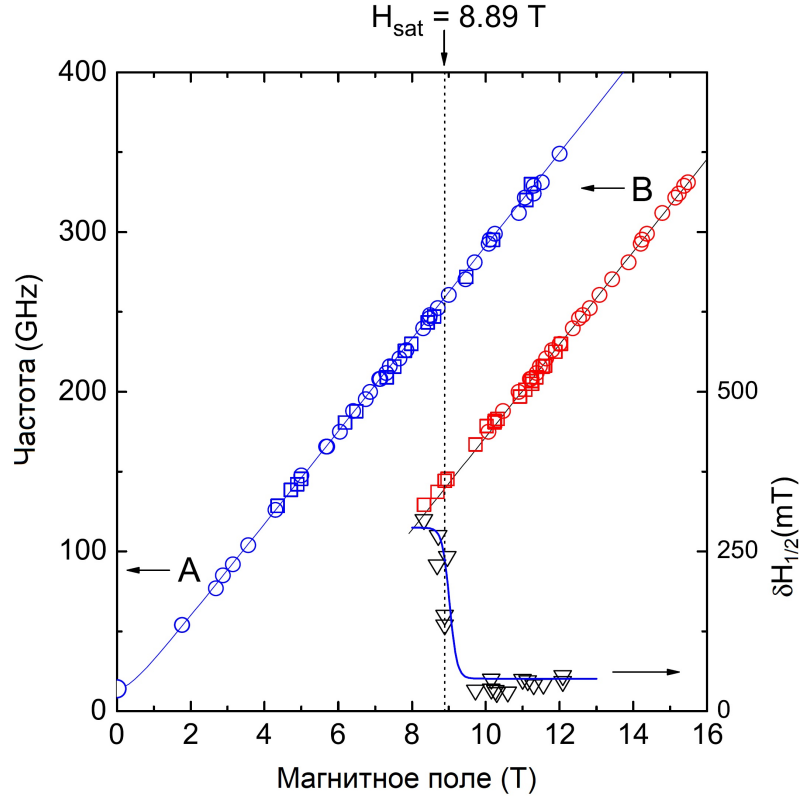


Рис. 3.13: Спектр ЭСР в Cs_2CuCl_4 при ориентации поля вдоль оси b . Символы $\square$ – экспериментальные данные при $T = 0.5$ K (данное исследование, ИФП им. П. Л. Капицы РАН), $\circ$ – при $T = 1.5$ K (Dresden High Magnetic Field Laboratory (HLD)). Сплошная тонкая линия синего цвета – спектр щелевой моды (формула (3.8)), сплошная линия черного цвета – спектр моды B (формула (3.17)). Символы ∇ – зависимость полуширины резонансной линии моды B от резонансного поля. Сплошная толстая линия синего цвета – подгонка ступенчатой функцией фермиевского типа по экспериментальным точкам.

ная резонансная линия, смещенная от парамагнитного резонанса в область меньших полей, – щелевая мода спионного резонанса A , резонансная частота ν_A которой описывается выражением

$$2\pi\hbar\nu_A = \sqrt{(g_b\mu_B H)^2 + \Delta^2} \quad (3.8)$$

где $g_b = 2.08$, Δ – энергетическая щель. Величина Δ монотонно растет с понижением температуры и при $T = 0$ принимает значение $\Delta = \frac{\pi}{2}\sqrt{D_a^2 + D_c^2} = 18.7$ ГГц. При $\mathbf{H} \parallel b$ в спиральной фазе (при температурах, меньших температуры упорядочения 0.62 K) на частотах ниже

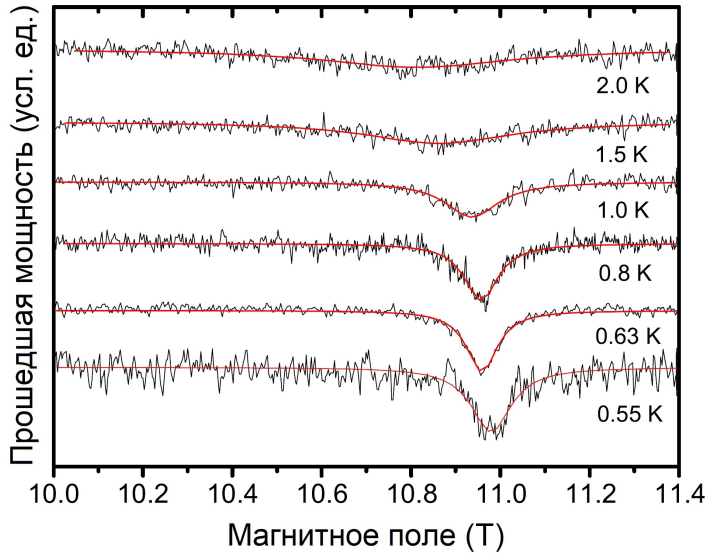


Рис. 3.14: Температурная эволюция моды B в Cs_2CuCl_4 на частоте 197 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$. Сплошные линии красного цвета – подгонки экспериментальных данных лоренцевой функцией, задающейся формулами (2.12) и (2.17).

40 ГГц наблюдается антиферромагнитный резонанс, соответствующий планарному антиферромагнетику с двухосной анизотропией, а на частотах выше 80 ГГц – одиночный спиновый резонанс с частотой, близкой к частоте ν_0 парамагнитного резонанса, определяемой по формуле

$$2\pi\hbar\nu_0 = g_b\mu_B H \quad (3.9)$$

В области частот от 40 до 80 ГГц отмечается плавный переход между двумя типами спектров ЭСР. Таким образом, при $\mathbf{H} \parallel b$ в Cs_2CuCl_4 как в упорядоченной, так и в разупорядоченной фазе в ЭСР-экспериментах на частотах выше 80 ГГц ожидается одиночный спиновый резонанс на частоте ν_0 .

Исследования магнитного резонанса в Cs_2CuCl_4 в сильных полях были проведены при $T = 0.5$ К с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой. Эволюция резонансных линий с увеличением частоты изображена на Рис. 3.11 и Рис. 3.12. ЭСР-линии, продемонстрированные на Рис. 3.11, получены для образца массой 1.8 мг. Представленные на Рис. 3.12 примеры резонансных линий записаны для образца массой 14 мг.

Из Рис. 3.11 и Рис. 3.12 следует, что резонансная мода, наблюдаемая на ларморовской частоте ν_0 , существует во всем диапазоне магнитных полей как ниже поля насыщения $H_{sat}^b = 8.89$ Т, так и выше него. Помимо этого,

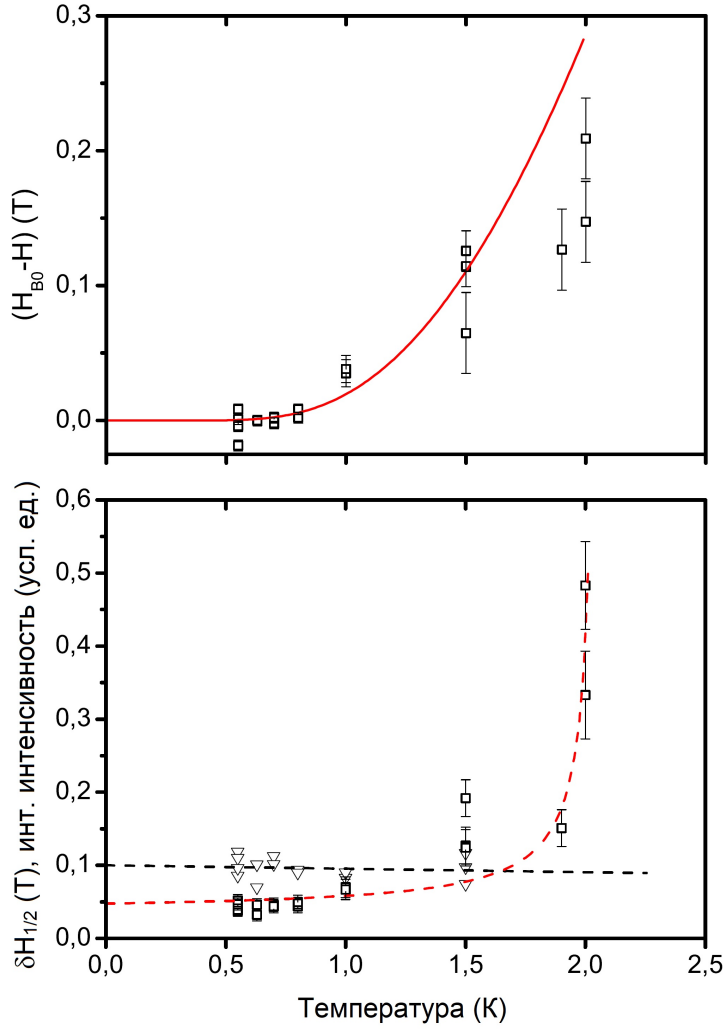


Рис. 3.15: Верхний рисунок: Зависимость сдвига резонансного поля H моды B относительно поля H_{B0} от температуры на частоте 197 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$ ($H_{B0} = H(T = 0.5 \text{ K}) = 11 \text{ T}$). Сплошная линия красного цвета – теоретический расчет по формуле (3.21). Нижний рисунок: Температурная зависимость интегральной интенсивности (символы ∇) и полуширины резонансной линии (символы $\square$) моды B на частоте 197 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$. Пунктирные кривые красного и черного цвета – линии, проведенные для наглядности по соответствующим экспериментальным точкам.

в полях больше 8 Т имеется слабая резонансная линия, аналогичная моде B для случая $\mathbf{H} \parallel a$, которую мы тоже обозначаем, как мода B . Частотно-полевая зависимость резонансных мод при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.5 \text{ K}$ представлена на Рис. 3.13.

Как показывают ЭСР-эксперименты, для малого образца массой 1.8 мг и размером около 1 мм резонансные линии получаются изрезанными на частотах выше 150 ГГц (Рис. 3.11), а для образца массой 14 мг и размером около 2 мм – на частотах выше 120 ГГц (Рис. 3.12) из-за влияния паразитных электродинамических резонансов, описанных выше.

В данном эксперименте детально изучена температурная и полевая эволюция моды B . Использовалась ориентация внешнего магнитного поля

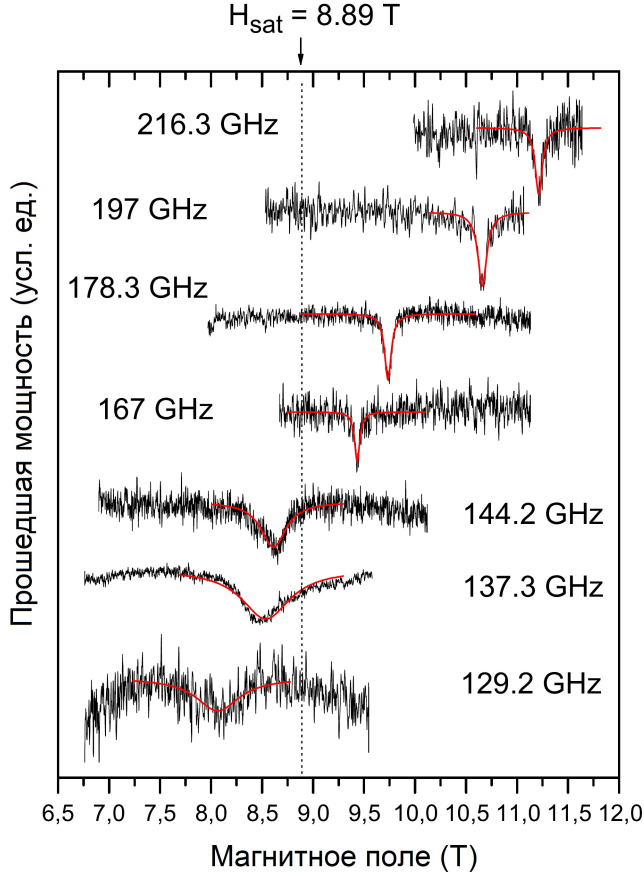


Рис. 3.16: Примеры резонансных линий моды B в Cs_2CuCl_4 , записанные при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.6$ К на разных частотах с использованием волноводной ячейки проходного типа с диафрагмой. Сплошные линии красного цвета – подгонки экспериментальных данных лоренцевой функцией, задаваемой формулами (2.12) и (2.17).

именно вдоль оси b , поскольку для этой ориентации теоретическая интерпретация имеет наибольшую точность применительно к Cs_2CuCl_4 (детально этот вопрос обсуждается в § 3.2.4). Измерения проводились для образца массой 14 мг.

Исследование температурной эволюции производилось на частоте 197 ГГц. На Рис. 3.14 приведены примеры резонансных линий моды B на частоте 197 ГГц при различных температурах. Как видно из рисунка, резонансная линия моды B с увеличением температуры уширяется, а резонансное поле H – смещается в область меньших полей. На верхнем Рис. 3.15 показана зависимость сдвига резонансного поля H моды B относительно поля H_{B0} от температуры, где поле H_{B0} соответствует резонансному полю моды B при $T = 0.5$ К и равно 11 Т. На нижнем Рис. 3.15 представлены температурные зависимости полуширины резонансной линии и интегральной интенсивности моды B .

На Рис. 3.16 показаны записанные на разных частотах ЭСР-линии моды B при $T = 0.6$ К, демонстрирующие полевою эволюцию формы резонансной линии. Определена зависимость полуширины резонансной линии моды B от резонансного поля. Она помещена на Рис. 3.13. Исчезновение моды B при переходе через поле магнитного насыщения $H_{sat}^b = 8.89$ Т сопровождается сильным уширением резонансной линии.

3.2.4. Интерпретация и сравнение с теорией

Структура взаимодействий в кристалле. В кристаллах Cs_2CuCl_4 система магнитных ионов Cu^{2+} , обладающих электронным спином $S = \frac{1}{2}$ и взаимодействующих друг с другом антиферромагнитным образом, расположена в плоскостях bc с искаженной треугольной решеткой (Рис. 3.1 и Рис. 3.2).

Симметричный анализ кристаллической структуры Cs_2CuCl_4 показывает [59], что имеется шесть различных векторов Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}_{1,2}$ и $\mathbf{D}'_{1-4}$ в плоскости bc , характеризующих взаимодействие Дзялошинского-Мории между спинами:

$\mathbf{D}_{1,2} = (D_a, 0, (-1)^{i_c} D_c)$, $\mathbf{D}'_{1,2} = (D'_a, (-1)^{i_c} D'_b, (-1)^{i_c} D'_c)$, $\mathbf{D}'_{3,4} = (-D'_a, (-1)^{i_c} D'_b, -(-1)^{i_c} D'_c)$, где i_c – номер b -цепочки вдоль оси c . Эти вектора схематически показаны на Рис. 3.2. Вектора $\mathbf{D}_{1,2}$ имеют ненулевые a - и c -компоненты D_a и D_c , а для векторов $\mathbf{D}'_{1-4}$ ни одна из a -, b -, c -компонент $D'_{a,b,c}$ не равна нулю.

Запишем модельный гамильтониан магнитной системы bc -слоя в Cs_2CuCl_4 во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$ с учетом всех имеющихся взаимодействий:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = \sum_i \{ & J(\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_1}) + J'(\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_2} + \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_3}) + (\mathbf{D}_{1,2} \cdot [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_1}]) + \\ & + (\mathbf{D}'_{1,2} \cdot [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_2}]) + (\mathbf{D}'_{3,4} \cdot [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+\delta_3}]) - g\mu_B(\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i) \} \end{aligned} \quad (3.10)$$

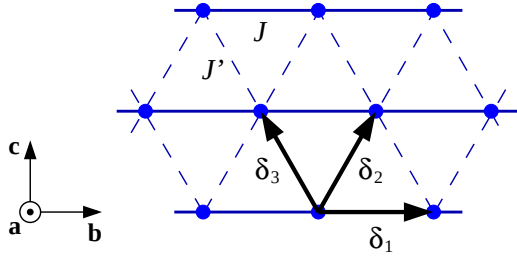


Рис. 3.17: Структура обменных связей в Cs_2CuCl_4 в плоскости bc . Сплошной и пунктирной линией обозначены обмены J и J' соответственно. Вектора δ_{1-3} – вектора трансляции обменной структуры.

где i – номер спина в bc -плоскости, вектора $\delta_1 = (0, b, 0)$, $\delta_{2,3} = \left(0, \pm \frac{b}{2}, \frac{c}{2}\right)$ (Рис. 3.17), J – обменный интеграл для спинов в цепочках, направленных вдоль оси b , J' – обменный интеграл для спинов, расположенных на диагоналях в соседних цепочках, $\mathbf{D}_{1,2}$, $\mathbf{D}'_{1-4}$ – вектора Дзялошинского-Мории.

Главные обменные интегралы J и J' , межплоскостной обменный интеграл J'' , а также значение компоненты D'_a векторов $\mathbf{D}'_{1-4}$ были получены из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в насыщенной фазе [57]: $J = 4.34 \pm 0.06$ К, $J' = 1.48 \pm 0.06$ К, $J'' \simeq 0.22$ К, $D'_a \simeq 0.24$ К. Значения компонент D_a и D_c векторов $\mathbf{D}_{1,2}$ были определены как из анализа спектров спионного резонанса при низких температурах [61, 62] – $D_a \simeq 0.34$ К, $D_c \simeq 0.46$ К, так и из исследования полуширины резонансной линии ЭСР при высоких температурах [64] – $D_a \simeq 0.33$ К, $D_c \simeq 0.36$ К (§ 3.1.2).

В настоящей работе предлагается еще один подход к определению величин главных обменных интегралов J , J' методом ЭСР. Дополнительно производится оценка значения компоненты D'_b векторов $\mathbf{D}'_{1-4}$ (интерпретация и анализ экспериментальных данных производится ниже).

Исчезновение спионного дублета. В Cs_2CuCl_4 фрустрация обменных связей J' приводит к эффективной расцепленности спиновых цепочек, направленных вдоль оси b , поэтому магнитные свойства Cs_2CuCl_4 при низких температурах совпадают со свойствами изолированных спиновых цепочек. Это подтверждается тем, что в экспериментах по неупругому

рассеянию нейтронов [54–56] наблюдается континуум элементарных возбуждений, весьма схожий с двухспионным континуумом для гейзенберговской цепочки. Этот континуум удастся теоретически описать на основе представления о спинонах [58].

Особенностью магнитной структуры Cs_2CuCl_4 является наличие однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории между спинами в цепочках, протяженных вдоль оси b (с векторами $\mathbf{D}_{1,2}$; Рис. 3.17). Существование этого взаимодействия подтверждается исследованиями Cs_2CuCl_4 методом ЭСР в слабых полях [61, 62].

Как было отмечено выше, из теоретического анализа [27] следует, что однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории, описываемое вектором $\mathbf{D}$, в изолированной гейзенберговской цепочке с периодом a и обменом J модифицирует двухспионный континуум возбуждений, смещая спектр на малый волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$. Как следствие, в слабых полях $H \ll \frac{J}{g\mu_B}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ в ЭСР-экспериментах должна появиться дублетная линия с резонансными частотами, отстоящими от ларморовской частоты на величину $\pm \frac{D}{4\hbar}$, а при $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ – щелевая мода со щелью $\Delta = \frac{\pi D}{2}$ (теория изложена в § 1.1.2).

Ранее в экспериментах по магнитному резонансу в Cs_2CuCl_4 спионный дублет резонансных линий обнаружен при ориентации поля вдоль осей a , c как в спин-жидкостной фазе, так и в упорядоченной фазе на частотах выше 80 ГГц (§ 3.1.2). В настоящей работе мы провели исследование эволюции дублета при $\mathbf{H} \parallel a$ с увеличением поля вплоть до поля магнитного насыщения.

При увеличении магнитного поля в гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ происходит подавление квантовых флуктуаций, которое приводит к схлопыванию двухспионного континуума. Количественная зависимость положения границ континуума от поля вычислена Мюллером в работе [9].

Пользуясь этими результатами, Поваров в Приложении к работе [A2] установил, что с увеличением внешнего поля происходит уменьшение ширины двухспионного континуума гейзенберговской цепочки на волновом векторе $k_D = \frac{D}{aJ}$, которая полностью коллапсирует в поле магнитного насыщения. Таким образом, в сильном поле, по крайней мере в поле насыщения, дублет должен исчезнуть (§ 1.1.2). На верхнем Рис. 3.8 сплошной линией синего цвета показан расчетный спектр ЭСР в дублетной ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ для гейзенберговской цепочки с обменным интегралом $J = 4.35$ К и однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с вектором $\mathbf{D}$ таким, что $|\mathbf{D}| = D_a = 0.34$ К. Следует отметить, что поле насыщения $H_{sat} = 6.3$ Т для изолированной гейзенберговской цепочки отличается от поля насыщения $H_{sat}^a = 8.44$ Т для Cs_2CuCl_4 при $\mathbf{H} \parallel a$ в силу наличия междоцепочечных обменных связей J' .

Однако, в наших экспериментах мы видим существенное расхождение с данной грубой оценкой поля схлопывания дублета. Наблюдаемый при $\mathbf{H} \parallel a$ дублет исчезает в поле $H_{col} = 4.2$ Т, составляющем примерно половину от поля насыщения H_{sat}^a , что значительно меньше поля насыщения $H_{sat} = 6.3$ Т даже для изолированной гейзенберговской цепочки.

Подавление спиновых флуктуаций и сужение континуума магнитным полем представляют собой только одну из предполагаемых причин исчезновения спионного дублета. Другой причиной может быть нарушение условия малости зеемановской энергии по сравнению с энергией однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Дело в том, что в теории, построенной в работах [26, 27], показано влияние взаимодействия Дзялошинского-Мории на двухспионный континуум именно в слабых магнитных полях $H \ll \frac{J}{g\mu_B}$, которое в линейном по параметру $\frac{D}{J}$ приближении сводится к смещению спектра возбуждений на малый волновой вектор $k_D = \frac{D}{aJ}$.

В сильных полях данное рассмотрение может оказаться неверным. Обобщая экспериментальные результаты по наблюдению исчезновения спионного дублета в сильных полях мы предлагаем эмпирические условия наблюдения дублета, учитывающие влияние как обменного взаимодействия, так и взаимодействия Дзялошинского-Мории на образование дублета (об этих критериях речь пойдет ниже в § 4.3.4).

Еще одной причиной исчезновения дублета может служить то обстоятельство, что существование континуума возбуждений в Cs_2CuCl_4 и соответствующего ему спионного дублета в слабых полях есть следствие фрустрации обменных связей J' в спин-коррелированной магнитной системе, которое приводит к эффективному развязыванию цепочек. Так как с увеличением внешнего поля антиферромагнитные спин-спиновые корреляции сменяются ферромагнитными, то фрустрация связей J' пропадает, в результате чего взаимодействие между цепочками в Cs_2CuCl_4 восстанавливается. Таким образом, концепция слабо связанных спиновых цепочек в Cs_2CuCl_4 становится неприменимой в сильных полях, поэтому при возрастании внешнего поля одномерный характер спиновых возбуждений должен сменяться двумерным, а спионный дублет – перестраиваться в одиночную резонансную моду, возбуждаемую на ларморовской частоте, что мы и обнаруживаем в эксперименте.

В наших экспериментах обнаруживается пропадание именно высокочастотной компоненты A' спионного дублета. Этот факт находится в согласии с теоретическим исследованием спектральной плотности двухспионного континуума гейзенберговской цепочки в магнитном поле [28], из которого следует, что интенсивность элементарных возбуждений вблизи верхней границы континуума, соответствующего поперечным возбуждениям, по отношению к интенсивности возбуждений вблизи нижней границы уменьшается с увеличением внешнего поля.

Спектр ЭСР в полях, больших поля насыщения. Спектры ЭСР, экспериментально полученные в Cs_2CuCl_4 при $\mathbf{H} \parallel a, b$ в спин-коррелированной фазе (при $T = 0.5$ К для $\mathbf{H} \parallel a$, Рис. 3.7; при $T = 0.5$ К и $T = 1.5$ К для $\mathbf{H} \parallel b$, Рис. 3.13) демонстрируют наличие двух резонансных мод различных интенсивностей в полях, больших поля насыщения: интенсивной резонансной линии на частоте ν_0

$$2\pi\hbar\nu_0 = g_{a,b}\mu_B H \quad (3.11)$$

и слабой резонансной моды B на частоте ν_B

$$2\pi\hbar\nu_B = g_{a,b}\mu_B H - \Delta_B \quad (3.12)$$

В экспериментах величина Δ_B практически не зависит от ориентации внешнего магнитного поля в пределах погрешности измерений и равна $\Delta_B = 119 \pm 2$ ГГц.

Появление слабой моды B в полях, больших поля насыщения, подтверждается теоретическими исследованиями, проведенными М.Е. Житомирским с использованием спин-волновой теории и представленными в дополнительном материале [65] работы [A1]. Анализ показывает, что в ЭСР экспериментах слабая резонансная мода B обнаруживается благодаря взаимодействию Дзялошинского-Мории на диагональных связях с векторами $\mathbf{D}'_{1-4}$ при наличии ненулевой компоненты D'_b (Рис. 3.2). При этом энергия моды B совпадает с энергией спиновых волн магнитной системы Cs_2CuCl_4 на границе “обменной” зоны Бриллюэна с точностью до $O\left(\frac{(D'_b)^2}{J'}\right)$ (точка B на правой нижней панели Рис. 3.18). Под “обменной” зоной Бриллюэна понимается первая зона Бриллюэна для структуры обменных связей в плоскости bc в кристалле Cs_2CuCl_4 . Так как период реальной кристаллической структуры Cs_2CuCl_4 вдоль оси c больше периода структуры обменных связей в два раза, то зона Бриллюэна для магнитной структуры Cs_2CuCl_4

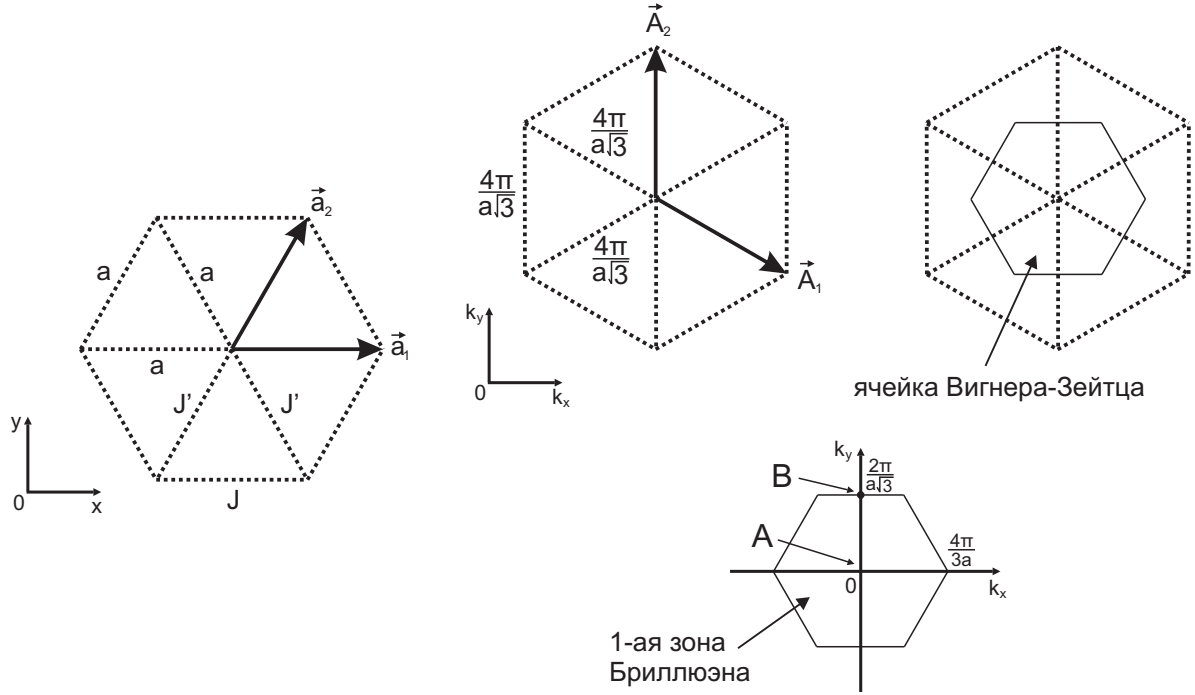


Рис. 3.18: На рисунке слева: Треугольная решетка с ионами Cu^{2+} в узлах, выражающая магнитную структуру плоскости bc в кристалле Cs_2CuCl_4 в обменном приближении. $a_1 = (a, 0)$, $a_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$ – вектора примитивных трансляций данной решетки. На рисунке справа: Обратная решетка к прямой решетке на левом рисунке. $A_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\right)$, $A_2 = \left(0, \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\right)$ – вектора примитивных трансляций обратной решетки. На рисунке снизу: первая зона Бриллюэна в обменном приближении. Точками A и B обозначены наблюдаемые в ЭСР-экспериментах магнетонные возбуждения. Оси x и y совпадают с направлениями b и c в кристалле соответственно.

представляет собой вдвое сложенную вдоль оси c зону Бриллюэна для обменной структуры. Поэтому возникает дополнительное спиновое возбуждение на нулевом волновом векторе, соответствующее возбуждению магнитной системы на границе “обменной” зоны Бриллюэна (Рис. 3.19). Так как в ферромагнитно упорядоченной фазе квантовые флуктуации полностью подавлены, то спиновую динамику удастся описать в рамках гармонической спин-волновой теории.

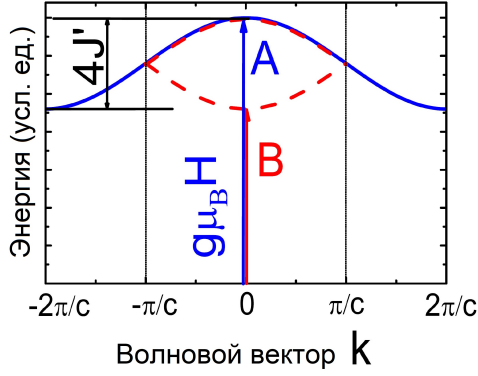


Рис. 3.19: Спектр магнонных возбуждений в Cs_2CuCl_4 в насыщенной фазе с волновым вектором $\mathbf{k}$, направленным вдоль оси c . Сплошная линия синего цвета – спектр возбуждений в обменном приближении, пунктирная линия красного цвета – спектр возбуждений для сложной зоны Бриллюэна. Стрелками A и B обозначены наблюдаемые в экспериментах ЭСР-переходы.

Согласно теоретическим выводам [65], частотно-полевая зависимость моды B для поля, направленного вдоль оси b , выражается формулой

$$2\pi\hbar\nu_B = g_b\mu_B H - 4\sqrt{(J')^2 + (D'_b)^2} \quad (3.13)$$

а для поля, направленного вдоль осей a , c – формулами

$$2\pi\hbar\nu_B = g_{a,c}\mu_B H - 4J' + O\left(\frac{(D'_b)^2}{J'}\right) \quad (3.14)$$

Следует отметить, что наибольшая точность теоретического расчета достигается при направлении поля вдоль оси b , поскольку при этом в полях выше поля насыщения все спины ориентируются строго параллельно внешнему магнитному полю, и параметры D_a , D'_a , D_c , D'_c не вносят существенного вклада в спектр магнонных возбуждений.

В поле $\mathbf{H} \parallel b$ отношение интенсивности I_B моды B к интенсивности I_0 резонансной моды на частоте ν_0 приближенно равно [65]

$$\frac{I_B}{I_0} \simeq \left(\frac{D'_b}{2J'}\right)^2 \quad (3.15)$$

Используя значение обменного интеграла $J' \simeq 1.48$ К, полученное методом неупругого рассеяния нейтронов группой Теннанта и Колди в работе [57], и

оценку отношения $\frac{I_B}{I_0} \sim 1.5\%$, находим величину компоненты D'_b :

$$D'_b \simeq 2J' \sqrt{\frac{I_B}{I_0}}, \quad D'_b \simeq 0.08J \simeq 0.36 \text{ K}.$$

Раскладывая (3.13) в ряд Тейлора по малому параметру D'_b , имеем:

$$2\pi\hbar\nu_B = g_b\mu_B H - 4\sqrt{(J')^2 + (D'_b)^2} \simeq g_b\mu_B H - 4J' \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{D'_b}{J'}\right)^2\right), \quad (3.16)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{D'_b}{J'}\right)^2 \sim 3\%$$

Отсюда следует, что вклад D'_b в частотно-полевую зависимость моды B мал, и поэтому сдвиг резонансной частоты ν_B моды B относительно ларморовской частоты ν_0 практически изотропен по отношению к направлению внешнего магнитного поля, с чем и согласуются экспериментальные данные. Таким образом, спектр ЭСР слабой моды B для поля, направленного вдоль трех кристаллографических осей a , b , c , можно выразить формулами

$$2\pi\hbar\nu_B \simeq g_{a,b,c}\mu_B H - 4J' \quad (3.17)$$

Из (3.12) и (3.17) независимым образом определяем величину обменного интеграла J' : $J' \simeq \frac{\Delta_B}{4}$, $J' = 1.43 \pm 0.07 \text{ K}$.

Поля насыщения $H_{sat}^{b,a,c}$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль осей b , a , c находятся по формулам [65]:

$$g_b\mu_B H_{sat}^b = 2J \left(1 + \frac{J'}{2J}\right)^2 + \frac{(D'_b)^2}{2J} \quad (3.18)$$

$$g_{a,c}\mu_B H_{sat}^{a,c} = 2J \left(1 + \frac{J'}{2J}\right)^2 + O\left(\frac{(D'_b)^2}{J}\right) \quad (3.19)$$

Так как величина $\left(\frac{D'_b}{2J}\right)^2 \sim 1\%$, то вкладом D'_b в формулы (3.18) и (3.19) можно пренебречь и записать следующие выражения для полей насыщения $H_{sat}^{a,b,c}$:

$$g_{a,b,c}\mu_B H_{sat}^{a,b,c} \simeq 2J \left(1 + \frac{J'}{2J}\right)^2 \quad (3.20)$$

Используя известное значение для поля насыщения вдоль оси b $H_{sat}^b = 8.89$ Т, полученное группой Токивы в работе [37], а также найденное выше значение диагонального обменного интеграла $J' \simeq 1.43$ К, определяем величину главного обменного интеграла J из (3.20):

$$J \simeq \left(\frac{g_b \mu_B H_{sat}^b}{4} - \frac{J'}{2} \right) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{(J')^2}{\left(g_b \mu_B H_{sat}^b / 2 - J' \right)^2}} \right), \quad J = 4.7 \pm 0.2 \text{ К.}$$

Итак, установленные нами значения обменных интегралов J и J' находятся в согласии со значениями, полученными в работе [57], в пределах погрешности измерений.

Как показывают записи ЭСР-линий на Рис. 3.14, при нагревании образца резонансное поле моды B сдвигается в область слабых полей, что означает возрастание собственной частоты магнонов при термическом возбуждении дополнительных магнонов. Это наблюдение объясняется тем, что при увеличении в магнитной системе концентрации магнонов, осуществляющемся подогревом образца, возникает положительная добавка к энергии магнонов, связанная с их отталкиванием друг от друга: чем больше концентрация магнонов в системе, тем больше энергия отталкивающего взаимодействия, а значит, и энергия их резонансного возбуждения. Явление взаимного отталкивания магнонов становится понятным, если заметить, что в ферромагнитно поляризованной магнитной системе двум перевернутым спинам энергетически невыгодно находиться в соседних позициях, поскольку взаимодействие между спинами является антиферромагнитным.

В ЭСР-экспериментах мода B практически полностью исчезает при разогревании образца до температуры $T = 2$ К (при этом резонансная линия моды B сильно уширяется; Рис. 3.14). Это связано с тем, что резонансная частота моды B определяется энергией магнонных возбуждений на волновом векторе $\mathbf{k}$, направленном вдоль оси c , дисперсия которых обеспечивается диагональными обменными связями с обменом $J' \simeq 1.45$ К. Поэтому

магнонные возбуждения, соответствующие резонансной моде B , должны пропадать при температуре $T \sim J' \sim 2$ К, что подтверждается экспериментальными данными.

Кроме того, М.Е. Житомирским вычислена температурно-зависимая поправка к спектру магнонных возбуждений в насыщенной ферромагнитной фазе для Cs_2CuCl_4 в обменном приближении при помощи ангармонической спин-волновой теории [A2]. Поправка $\delta E(T)$ к энергии магнонных возбуждений, соответствующих моде B , выражается по формуле:

$$\delta E(T) = \frac{8J'}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 - \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}q_y a}{2}\right)}{e^{\frac{E_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (3.21)$$

где суммирование по $\mathbf{q}$ производится в первой зоне Бриллюэна обменной структуры Cs_2CuCl_4 (Рис. 3.18). Здесь $E_{\mathbf{k}}$ – магнонный спектр в обменном приближении [65]:

$$E_{\mathbf{k}} = g\mu_B H - 2(J + J') + 2J \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 2J' \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \quad (3.22)$$

Результаты численного расчета выражения (3.21) представлены на верхней панели Рис. 3.15. Суммирование проводилось путем стандартного перехода к интегрированию по первой зоне Бриллюэна, изображенной на Рис. 3.18. Вычисление выполнено для поля $H = 11$ Т, направленного вдоль оси b , что соответствует резонансной частоте 197 ГГц моды B . Для расчета использовались значения обменных интегралов J и J' , полученные в данной работе. Интегрирование мы производили в среде функционального программирования *Wolfram Mathematica*. Как видно из верхней панели Рис. 3.15, экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с теоретическим расчетом как по знаку температурного эффекта сдвига резонансной частоты, так и по значению сдвига.

3.2.5. Основные выводы

Детально изучен спектр ЭСР в Cs_2CuCl_4 на частотах больше “обменной” частоты $\frac{J}{2\pi\hbar} \sim 80$ ГГц и в полях как выше, так и ниже поля насыщения при $\mathbf{H} \parallel a, b$.

- Установлено, что спионный дублет исчезает в поле вблизи половины поля насыщения. Исчезновение дублета сопровождается постепенным уменьшением амплитуды его высокочастотной компоненты. Такая эволюция качественно согласуется с перестройкой двухспионного континуума гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ в поле.
- В полях выше поля насыщения обнаружена слабая мода помимо интенсивной резонансной линии на ларморовской частоте. Ее резонансная частота на 119 ГГц меньше ларморовской частоты. Частотно-полевая зависимость и интенсивность слабой моды находятся в согласии с гармонической спин-волновой теорией в насыщенной фазе. Согласно этой теории слабая мода соответствует границе “обменной” зоны Бриллюэна.
- Экспериментально получена зависимость сдвига резонансного поля слабой моды от температуры, обнаруживающая взаимное отталкивание магнонов. Сдвиг резонансного поля этой моды находится в согласии с ангармонической спин-волновой теорией как по знаку, так и по величине.
- Из анализа спектра ЭСР в рамках гармонической спин-волновой теории в насыщенной фазе установлены значения главных обменных интегралов J и J' : $J = 4.7 \pm 0.2$ К, $J' = 1.43 \pm 0.07$ К, а также произведена оценка компоненты взаимодействия Дзялошинского-Мории $D'_b \simeq 0.36$ К. 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.

Глава 4. Магнитный резонанс в квазиодномерных антиферромагнетиках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$

В последней части диссертации излагаются оригинальные результаты, полученные в работах [A3] и [A4].

4.1. Основные сведения о магнитных свойствах

4.1.1. Кристаллическая структура

Диэлектрические магнитные кристаллы $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ имеют орторомбическую решетку с пространственной группой $Pnma$ с параметрами решетки $a = 7.732 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 6.078 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 16.292 \pm 0.001 \text{ \AA}$ [66] и $a = 7.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 6.30 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 16.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [67] соответственно. В наших образцах параметры решетки, установленные при помощи дифрактометра SMART APEX II, принимают следующие значения: в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ – $a = 7.74 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b = 6.06 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 16.30 \pm 0.05 \text{ \AA}$, в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ – $a = 7.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b = 6.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 16.42 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Структура кристаллов изображена на Рис. 4.1. Элементарная ячейка содержит четыре магнитных иона меди Cu^{2+} со спином $S = \frac{1}{2}$, расположенные в неэквивалентных позициях. Они формируют спиновые цепочки вдоль направления a . Через одну элементарную ячейку проходят две пары эквивалентных спиновых цепочек. Кристаллы выращивались в водных растворах методом медленного испарения или температурного градиента [68]. При выращивании образуются прозрачные продолговатые огранённые кристаллы, вытянутые вдоль оси b . Образцы хлористого соединения получают светло-голубого цвета, а образцы бромистого соединения имеют темно-зеленый цвет.

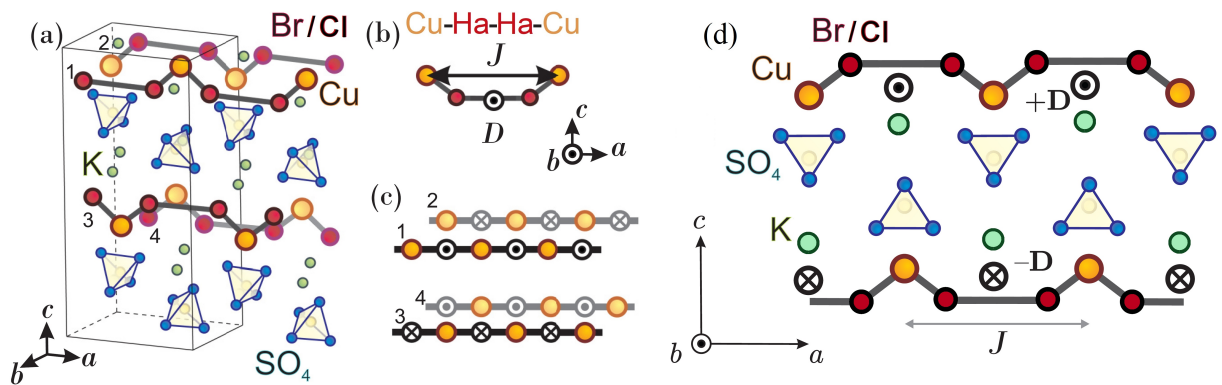


Рис. 4.1: (а) Схематическое представление кристаллической структуры $K_2CuSO_4Na_2$ (Na – галогены Cl или Br). Ионы Cu^{2+} занимают четыре неэквивалентные позиции, обозначенные на рисунке цифрами 1 – 4. (b) Ионы Cu^{2+} , связанные главным обменом J посредством двух атомов галогена, формируют цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ вдоль оси a . Вектор D – параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории спинов в цепочках, разрешенный симметрией. (с) Две пары эквивалентных спиновых цепочек 1, 4 и 2, 3 с противоположным направлением вектора D . (d) Эскиз кристаллографической структуры, показанный в ac -плоскости.

4.1.2. Обзор предшествующих работ

Кристаллографическая структура вещества $K_2CuSO_4Cl_2$ установлена в 1976 году в работе [66]. Структура родственного бромистого соединения изучена в 2013 году в работах Хэльга и соавторов [67, 70]. В этих же работах впервые проведены исследования статических и динамических свойств как $K_2CuSO_4Cl_2$, так и $K_2CuSO_4Br_2$ с использованием монокристаллических образцов.

Установлено, что температурные зависимости магнитной восприимчивости, а также магнитной части теплоемкости обоих соединений имеют широкий максимум, являющийся характерной особенностью низкоразмерных магнитных систем. Используя интерполяционные функции для магнитной восприимчивости и теплоемкости антиферромагнитной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ [71], произведены оценки главных обменных интегралов $J^{Cl} = 3.2 \pm 0.1$ K

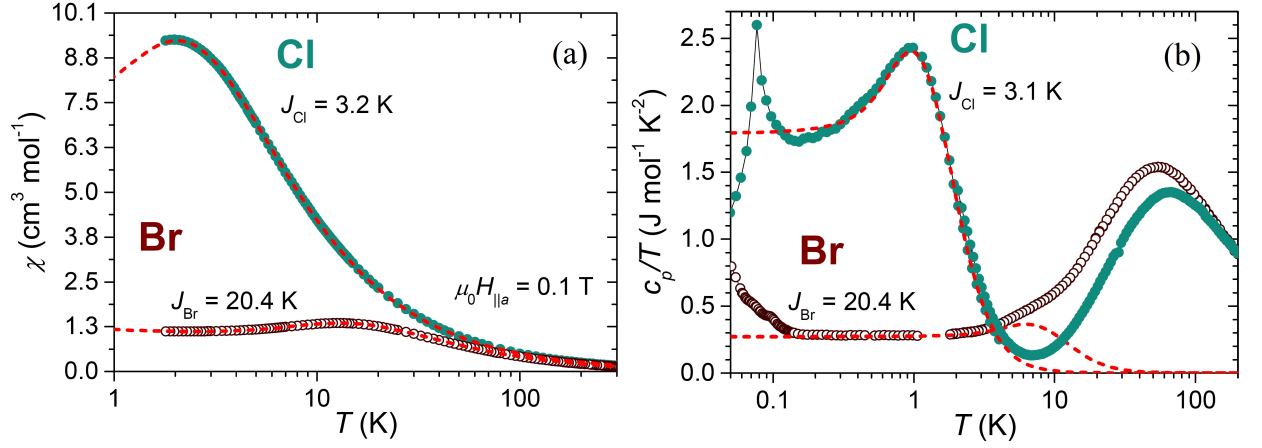


Рис. 4.2: Статическая магнитная восприимчивость χ в магнитном поле 0.1 Т, приложенном вдоль оси a , (панель (а)) и теплоемкость единицы температуры C/T в нулевом поле (панель (b)) в образцах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Na}_2$ (Na – галогены Cl или Br). ● и ○ – экспериментальные точки для хлористого и бромистого соединений соответственно. Пунктирные красные кривые – теоретические зависимости для цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ согласно теории Боннер-Фишера [71]. Острый пик на температурной зависимости C/T для хлористого соединения соответствует фазовому переходу в упорядоченное состояние. Широкие пики на температурных зависимостях C/T для хлористого и бромистого соединений, наблюдаемые при высоких температурах, связаны с фоновыми возбуждениями. Рисунок из работы [67].

и $J^{Br} = 20.4 \pm 0.1$ К (Рис. 4.2). Результаты измерений намагниченности, полученные в полях $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ при $T = 0.5$ К для хлористого соединения и при $T = 3$ К для бромистого соединения, находятся в согласии с квантовыми Монте-Карло симуляциями [72] для цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с использованием обменных взаимодействий, взятых из экспериментов по измерению восприимчивости и теплоемкости, и g -факторов $g_a = g_c = g_{\perp} \simeq 2.03$ и $g_b \simeq 2.24$. Более точные значения главных обменных интегралов J_a в обоих соединениях определены из нейтронографических исследований. Для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ поле насыщения невелико ($H_{sat} = 4.5 - 5$ Т). Измерив спектр возбуждений в насыщенной ферромагнитной фазе, рассчитав спектр спиновых волн аналитически и затем сравнив с экспериментальными результатами, полу-

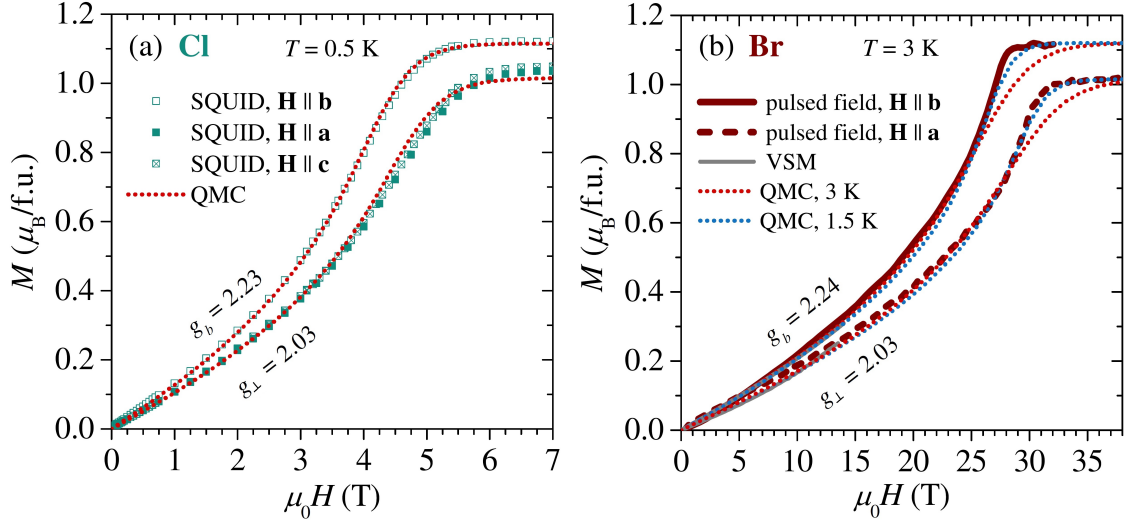


Рис. 4.3: Кривые намагничивания M , снятые в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ при температуре 0.5 K (панель (a) – с использованием SQUID магнетометра) и в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ при температуре 3 K (панель (b) – с использованием импульсных полей и вибрационного магнетометра). Пунктирные линии – результаты квантовых Монте-Карло симуляций [72]. Рисунок из работы [70].

чена величина главного обмена $J_a^{\text{Cl}} = 2.9 \pm 0.3$ K (Рис. 4.4). Однако, для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ поле насыщения слишком велико ($H_{\text{sat}} = 27 - 30$ T), поэтому величина главного обмена определялась иначе – путем измерения и анализа спионного континуума в цепочках в нулевом поле (Рис. 4.4). В результате экспериментов получено значение главного обмена $J_a^{\text{Br}} = 20.7 \pm 0.2$ K.

Таким образом, установлено, что $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ являются квазиодномерными антиферромагнетиками, состоящими из слабо связанных спиновых цепочек, вытянутых вдоль оси a (Рис. 4.1).

Кроме этого, проведен симметричный анализ кристаллической структуры хлористого и бромистого соединений (детали вывода изложены в работе [70]). Показано, что в спиновых цепочках 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 (па-

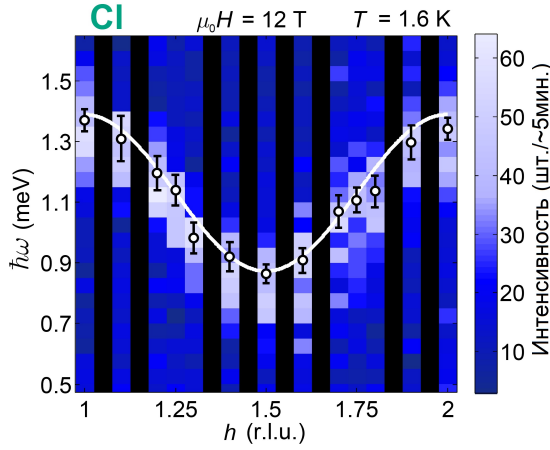


Рис. 4.4: Карта интенсивности магнонных возбуждений в направлении оси a (вектор $\mathbf{q} = (2\pi h; 0; 0)$ направлен вдоль спиновых цепочек) в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ в насыщенной фазе ($H = 12$ Т, $\mathbf{H} \parallel c$) при $T = 1.6$ К. $\circ$ – экспериментальные точки, полученные из анализа сканов по энергии. Белая сплошная линия – кривая дисперсии спиновых волн $\hbar\omega = g_c\mu_B H - J_a^{\text{Cl}}(1 - \cos(2\pi h))$. Рисунок из работы [67].

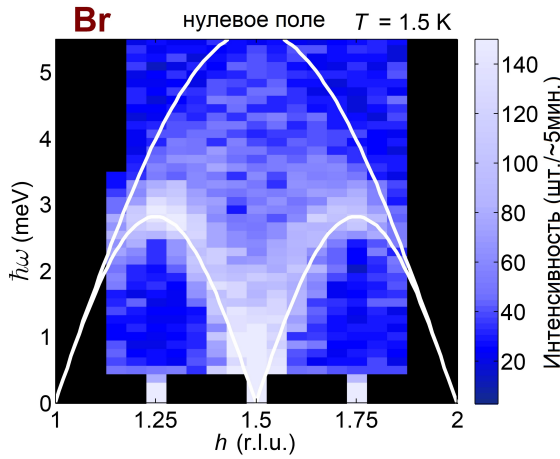


Рис. 4.5: Карта интенсивности спинонного континуума возбуждений в направлении оси a (вектор $\mathbf{q} = (2\pi h; 0; 0)$ направлен вдоль спиновых цепочек) для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ в нулевом поле при $T = 1.5$ К. Белые сплошные линии – нижняя и верхняя граница континуума согласно формулам (1.6) и (1.7) с обменом $J_a^{\text{Br}} = 20.7$ К. Рисунок из работы [67].

нель (d) на Рис. 4.1). Необходимым условием для существования взаимодействия Дзялошинского-Мории является отсутствие центра инверсии между соседними спинами в кристалле. В веществах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ это взаимодействие определяется расположением немагнитных ионов Cl и Br соответственно. Однородность взаимодействия Дзялошинского-Мории в данных кристаллах обусловлена тем, что немагнитные ионы, прилежащие к каждой спиновой цепочке, расположены с одной стороны от цепочки (Рис. 4.1). Снятые на частоте 27 ГГц пробные температурные зависимости линий ЭСР в бромистом соединении при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel a, b$

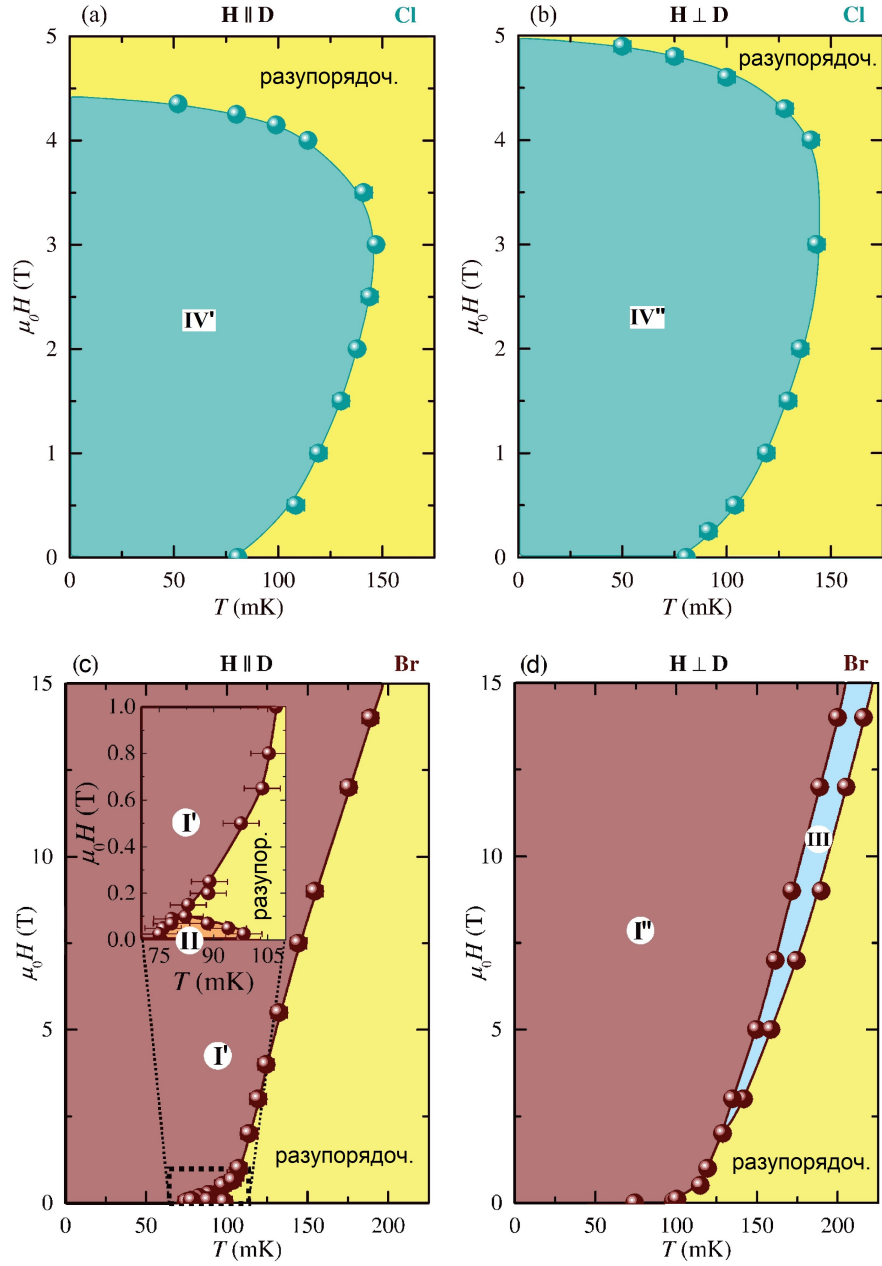


Рис. 4.6: Фазовые диаграммы $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ в полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ (панель (a)) и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ (панель (b)) и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ в полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ (панель (c)) и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ (панель (d)). Фазы I' , I'' , II , III , IV' , IV'' проинтерпретированы как различные магнитоупорядоченные состояния. ● – данные теплоемкости. Выделенные цветом области обозначают различные фазы. Сплошные линии, представляющие границы фаз, проведены для наглядности. Рисунок из работы [70].

демонстрируют существенную модификацию спектра – при понижении температуры в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ наблюдаемая одиночная резонансная линия

смещается в область слабых полей, в то время как при $\mathbf{H} \parallel b$ расщепляется на две компоненты, каждая из которых смещается в области слабых и сильных полей, а третья остается неподвижной, свидетельствуя о наличии примесей или разрывов спиновых цепочек в образце. Обнаруженная модификация ЭСР-спектра находится в согласии с теорией о влиянии однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на спектр возбуждений в цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ и свидетельствует о наблюдении спионного резонанса (§ 1.1.2). В результате произведена оценка величины D для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$: $D^{Br} = 0.24 - 0.31$ К. Полагая в хлористом и бромистом соединениях одинаковыми отношения D/J [25], получена оценка величины D для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$: $D^{Cl} \sim 0.05$ К.

Воспользовавшись данными по измерению зависимостей теплоемкости от температуры в различных полях, в работе [67] построены фазовые диаграммы для направлений магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ как в хлористом, так и в бромистом соединениях без идентификации упорядоченных структур с обозначениями их границ (Рис. 4.6). Установлено, что температуры магнитного упорядочения в нулевом поле составляют $T_N^{Cl} \simeq 77$ мК и $T_N^{Br} \simeq 100$ мК соответственно.

На основе этих данных в работе [67] произведена оценка величин межцепочечных обменов в рамках теории среднего поля [73] с применением квантовых Монте-Карло симуляций [74]: $J_{\perp}^{Cl} \simeq 30$ мК, $J_{\perp}^{Br} \simeq 30$ мК. Оказалось, что порядок возникает при более низких температурах по сравнению с типичной температурой упорядочения $T_N \sim \sqrt{JJ_{\perp}}$ в квазиодномерном антиферромагнетике со спином $S = \frac{1}{2}$, где J – внутрицепочечный обмен, а $J_{\perp}$ – межцепочечный обмен. Столь низкие температуры Нееля удается объяснить наличием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории с противоположно направленными векторами $\mathbf{D}$ в соседних цепочках. Конкуренция этих взаимодействий в соседних цепочках приводит к необычной

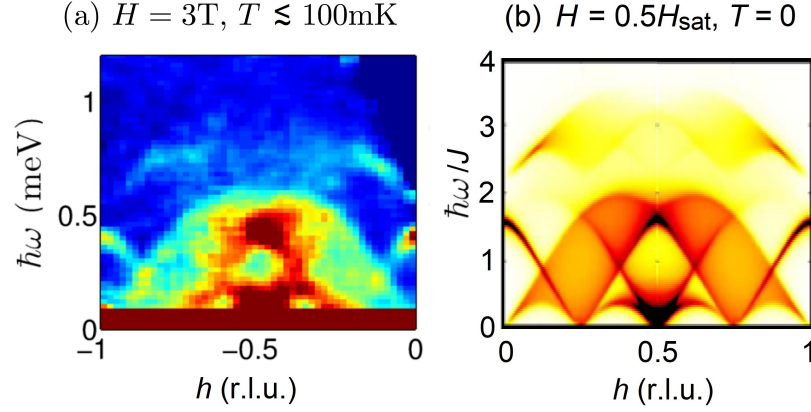


Рис. 4.7: Карта интенсивности континуума двухспиновых возбуждений $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ в направлении оси a ($\mathbf{q} = (2\pi h; 0; 0)$ направлен вдоль спиновых цепочек) в поле $H = 3$ Т при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T \lesssim 0.1$ К (панель (a) [76]) в сравнении с теоретическим предсказанием при $T = 0$ (панель (b) [28]).

фрустрации междоцепочечных обменных связей $J_\perp$, эффективному развязыванию спиновых цепочек и, как следствие, запаздыванию магнитного упорядочения.

Экстраполировав по температуре к нулю полученные на фазовых диаграммах для $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ границы раздела упорядоченной и разупорядоченной фаз, были определены поля насыщения при $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \perp b$: $H_{sat}^b = 4.47$ Т, $H_{sat}^\perp = 4.99$ Т.

В 2017 году Блоссер и его коллеги [75] проделали тщательное нейтронографическое исследование спектра спиновых возбуждений в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ в поле $\mathbf{H} \parallel b$ как ниже, так и выше поля насыщения. Спектры спиновых волн, снятые в поле насыщения $H_{sat}^b = 4.47$ Т, позволили определить более точные значения междоцепочечных обменов J_b^{Cl} и J_c^{Cl} по сравнению с оценками, произведенными в работе [67]. Измерив спектры возбуждений в направлениях b и c , выявлено отсутствие дисперсии в направлении c в пределах экспериментальных ошибок, откуда получена оценка сверху величины обменного интеграла $J_c^{Cl} < 0.1$ К, в то время как в направлении b обнаружено

дисперсное поведение. В результате анализа спектра спиновых волн удалось определить величину обмена $J_b^{Cl} = 0.45$ К.

Таким образом, антиферромагнетик $K_2CuSO_4Cl_2$ является квазиодномерным со слабо связанными спиновыми цепочками в ab -слоях. Сравнивая континуум двухспионных возбуждений в поле $H = 3$ Т, приложенном в направлении a , при $T \lesssim 0.1$ К (данные эксперимента взяты из работы [76]) с аналитически полученным спектром для изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ при $T = 0$ [28] (Рис. 4.7), можно заключить, что в разупорядоченной фазе при низких температурах в хлористом соединении спин-спиновые корреляции сохраняют одномерный характер по крайней мере в полях меньше 3 Т, указывая на эффективную расцепленность спиновых цепочек.

В 2017 году Старых и Джин в работе [77] проделали детальное теоретическое исследование фазовых диаграмм слабо связанных $S = \frac{1}{2}$ цепочек со взаимодействием Дзялошинского-Мории, однородным внутри цепочек, но альтернированным в соседних цепочках. В этой работе произведена идентификация магнитоупорядоченных фаз в хлористом и бромистом соединениях на основе экспериментальных данных, полученных в работе [67]. Кроме этого, установлены более точные значения межцепочечных обменов $J_{\perp}$ с учетом однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории в рамках спин-цепочечного приближения в теории среднего поля: $J_c^{Cl} \simeq 0.08$ К, $J_{\perp}^{Br} \simeq 0.09$ К.

4.2. Особенности взаимодействий в кристаллах $K_2CuSO_4Cl_2$ и $K_2CuSO_4Br_2$

Магнитные кристаллы $K_2CuSO_4Cl_2$, $K_2CuSO_4Br_2$ вместе с Cs_2CuCl_4 принадлежат к классу спин-цепочечных соединений, в спиновых цепочках которых магнитные ионы Cu^{2+} со спином $S = \frac{1}{2}$ связаны как антиферро-

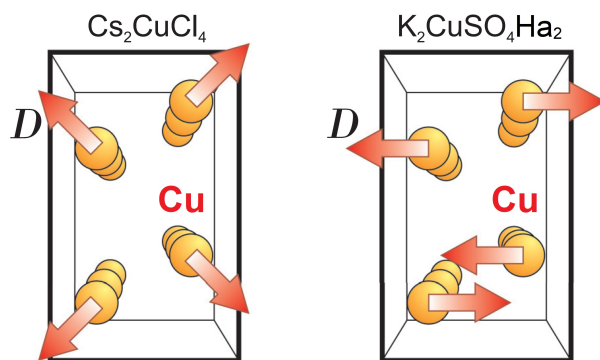


Рис. 4.8: Сравнение векторов Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}$ в Cs_2CuCl_4 и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Ha}_2$ (Ha – галогены Cl или Br) в спиновых цепочках, проходящих через элементарную ячейку.

магнитным гейзенберговским обменом, так и однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории.

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 [78]. В экзотическом случае однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории классическое упорядочение имело бы вид спиральной структуры с несозмерным волновым вектором $k_D = \frac{D}{aJ}$. В квантовой спиновой цепочке магнитный порядок отсутствует, тем не менее происходит модификация континуума спионных возбуждений в виде сдвига спектра континуума на величину k_D (§ 1.1.2).

Каждое из вышеупомянутых соединений демонстрирует хорошо выраженный двухспионный континуум возбуждений, обнаруживаемый в экспериментах по рассеянию нейтронов, наличие которого является необходимым условием для формирования спионного дублета в результате влияния однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. В квазидвумерном антиферромагнетике на треугольной решетке Cs_2CuCl_4 наблюдаемый континуум хорошо соответствует одномерным цепочкам спинов $S = \frac{1}{2}$ по при-

чине фрустрации диагональных обменных связей (§ 3.1.2)), в то время как и в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, и в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ существование континуума обусловлено именно слабостью обменного взаимодействия между спиновыми цепочками: отношение внутрицепочечного обмена к междцепочечному $\frac{J}{J_\perp}$ в бромистом соединении равно 230, а в хлористом – 7.

Другой отличительной особенностью хлористого и бромистого соединений по отношению к Cs_2CuCl_4 является расстановка векторов $\mathbf{D}$ в соседних спиновых цепочках, представленная на Рис. 4.8. $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ содержат только две неэквивалентные цепочки, отличающиеся друг от друга противоположными направлениями векторов $\mathbf{D}$, между тем как в Cs_2CuCl_4 имеются четыре цепочки с различными векторами $\mathbf{D}$. Коллинеарная структура векторов $\mathbf{D}$ в хлористом и бромистом соединениях позволяет приложить магнитное поле строго параллельно этим векторам, что было неосуществимо в Cs_2CuCl_4 , открывая возможность исследования мягкой моды (в области зануления падающей I и растущей III ветвей, изображенных на Рис. 1.7).

Следует также заметить, что соединение $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ является более “одномерным” по сравнению с $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и в наилучшей степени удовлетворяет условиям наблюдения спионного дублета, поскольку для данного кристалла иерархия взаимодействий имеет вид $J \gg D \gg J_\perp$, в то время как в хлористом соединении $J \gg J_\perp \gtrsim D$. Отметим, что предметом теории, кратко изложенной в § 1.1.2, являются невзаимодействующие спиновые цепочки при $T = 0$. Какого-либо теоретического анализа о влиянии междцепочечных взаимодействий в данной модели не производилось. Можно, однако, ожидать, что междцепочечный обмен $J_\perp$, сравнимый по величине с параметром D , будет разрушать формирование тонкой структуры спионного континуума, в частности, подавлять энергетическую щель в спектре возбуждений на нулевом волновом векторе.

4.3. Результаты экспериментов в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$

В $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ отношение внутрицепочечного обмена к междоцепочечному равно 230, а упорядочение, связанное с междоцепочечным обменом и однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории, происходит при температуре $T_N \simeq 100$ мК, значительно меньшей, чем температура образования антиферромагнитных корреляций $T_J = J/k_B \simeq 20.7$ К. Таким образом, есть широкая область температур $T_N < T \ll T_J$, в которой спиновые цепочки находятся в состоянии, близком к основному для изолированной цепочки, а междоцепочечные корреляции разрушаются малой температурой.

Формирование спионного дублета на частоте 27 ГГц при понижении температуры ниже 20 К было впервые обнаружено в работе [67]. В данной части диссертации обсуждается экспериментальное исследование магнитного резонанса в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ в разупорядоченной фазе в широком диапазоне температур и частот. Проведенные измерения охватывают спектры ЭСР как ниже, так и выше энергетической щели, которая формируется в результате воздействия однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на континуум двухспионных возбуждений в спиновых цепочках при охлаждении до температур ниже T_J . В пределе низких частот частотно-полевые зависимости спектров, полученные в полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$, а также угловые зависимости резонансных линий находятся в согласии с теоретической интерпретацией [26, 27, 61].

4.3.1. Исследуемые образцы и методы

Образцы $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ были выращены М. Хэльгом в Швейцарской высшей технической школе Цюриха из водного раствора. Направление оси b определялось по внешнему виду, поскольку при выращивании образцы получают вытянутыми вдоль этого направления. Направление осей a

и с устанавливалось при помощи рентгеновского дифрактометра SMART APEX II.

Эксперименты проводились на криостате с откачкой ^3He и в установке с откачкой ^4He для получения частотно-полевых диаграмм и для исследования температурных зависимостей линий ЭСР. Помимо этого, в криостате с откачкой ^4He изучались угловые зависимости резонансных кривых. Для работы со спектрометрической вставкой с откачкой ^3He использовалась одна экспериментальная ячейка – цилиндрический резонатор – для записи ЭСР-линий на частотах 27 – 250 ГГц. Для измерений в криостате с откачкой ^4He применялись вставки различных конструкций, оснащенные прямоугольными резонаторами, рассчитанными на длину волны $\lambda = 1.5$ см и на длину волны $\lambda = 3$ см, квазитороидальным и спиральным резонаторами – для записи линий на частотах 0.5 – 27 ГГц (подробное описание экспериментальных ячеек изложено в § 2.1.4).

Использованные в наших экспериментах образцы изготовлены по той же процедуре выращивания, что и образцы, исследованные в работе [67]. Образец *A* массой 6 мг и размером порядка 1 мм применялся для записи ЭСР линий на высоких частотах ($\nu > 25$ ГГц), в то время как образец *B* массой 64 мг и размером около 3 мм – для записи линий на низких частотах ($\nu < 25$ ГГц). Для записи резонансных линий на высоких частотах использовался малый образец, чтобы избежать изрезанности резонансных линий, обусловленной возникновением дополнительных паразитных электродинамических резонансов (§ 3.2.2).

4.3.2. Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль осей a , b и c

Температурная эволюция резонансной линии на частоте 27.83 ГГц при ориентации магнитного поля вдоль оси b (вдоль вектора $\mathbf{D}$) представлена на Рис. 4.9. При температурах выше T_J наблюдается парамагнитный резонанс с g -фактором $g_b = 2.24 \pm 0.01$ в магнитном поле, в котором частота генератора совпадает с ларморовской частотой $\nu_0 = g_b \mu_B H / 2\pi \hbar$. При понижении температуры происходит образование дублета резонансных линий с компонентами M_+ и M_- . Каждая из компонент демонстрирует смещение из парамагнитной позиции, увеличивающееся с понижением температуры. Кроме этого, вблизи поля парамагнитного резонанса остается слабая линия Р. Температурные зависимости резонансных полей мод M_+ , M_- и Р показаны на Рис. 4.10. Интенсивность моды Р возрастает с понижением температуры по закону Кюри $1/T$, что указывает на ее связь с остаточными парамагнитными примесями и дефектами. В то же время при охлаждении увеличивается и ширина линии Р (Рис. 4.11). Как следствие, резонансная мода Р становится плохо различимой при температурах порядка 1 К.

Как следует из Рис. 4.10, сдвиг резонансных линий M_+ и M_- монотонно растет с понижением температуры, достигая максимальных значений при температуре около 1 К. Полученные данные расширяют температурный диапазон предыдущих измерений, сделанных в работе [67], в область более низких температур и демонстрируют окончание эволюции смещения компонент дублета. Ширина парамагнитной линии Р увеличивается с охлаждением, практически повторяя поведение температурных зависимостей сдвигов резонансных полей относительно поля парамагнитного резонанса мод M_+ и M_- и приходя к насыщению при температуре вблизи 1 К.

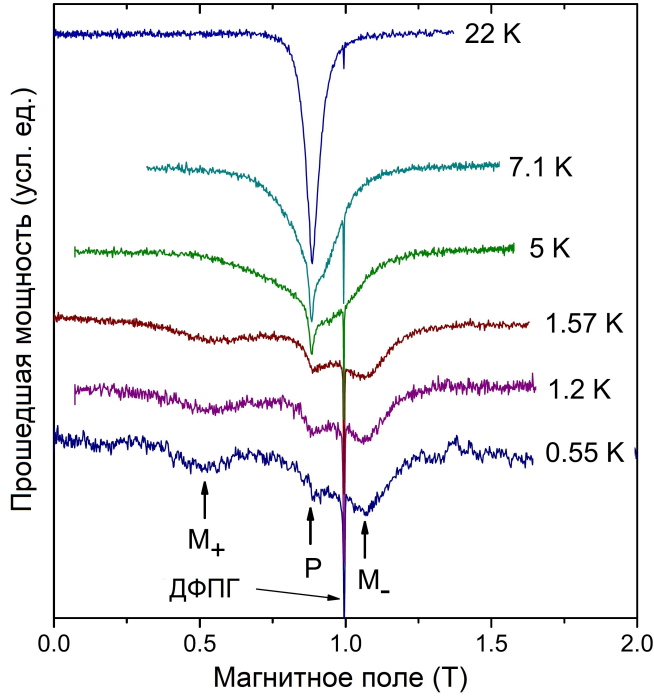


Рис. 4.9: Температурная эволюция сигнала ЭСР в образце *A* на частоте 27.83 ГГц в поле $\mathbf{H} \parallel b$. Моды M_+ и M_- – компоненты спинного дублета, мода P – парамагнитная линия, связанная с остаточными дефектами. Узкая резонансная линия, наблюдаемая в поле 0.994 Т – метка ДФПГ ($g = 2.00$).

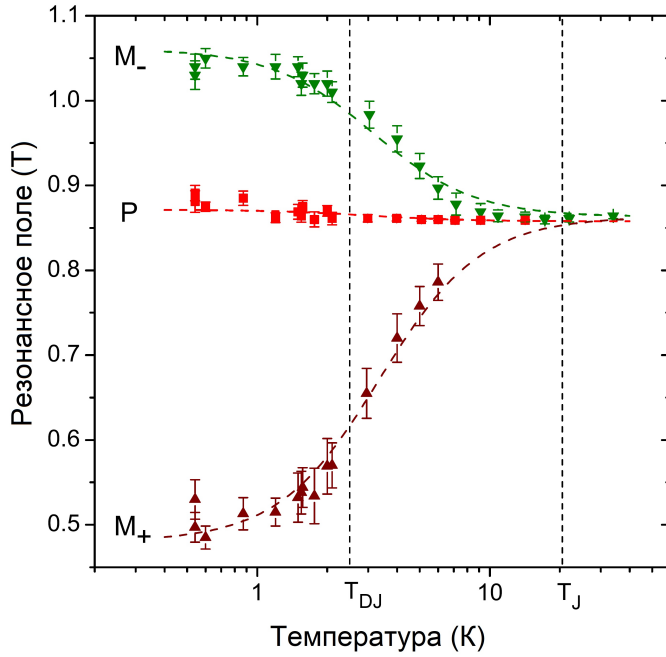


Рис. 4.10: Температурная зависимость резонансных полей на частоте 27.83 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$ для компонент дублета M_+ , M_- и парамагнитной линии P , связанной с дефектами в образце. На горизонтальной оси отмечены температуры $T_{DJ} = \sqrt{DJ}/k_B$ и $T_J = J/k_B$. Пунктирные линии проведены для наглядности и соответствуют эволюции положения мод M_+ , M_- и P .

Температурная эволюция линии ЭСР на частоте 27.75 ГГц при ориентации магнитного поля вдоль оси *a* (перпендикулярно вектору $\mathbf{D}$) изображена на Рис. 4.12. При понижении температуры одиночная резонансная линия сохраняется, демонстрируя сдвиг в область слабых полей. Из данной зависимости видно, что резонансное поле прекращает изменяться

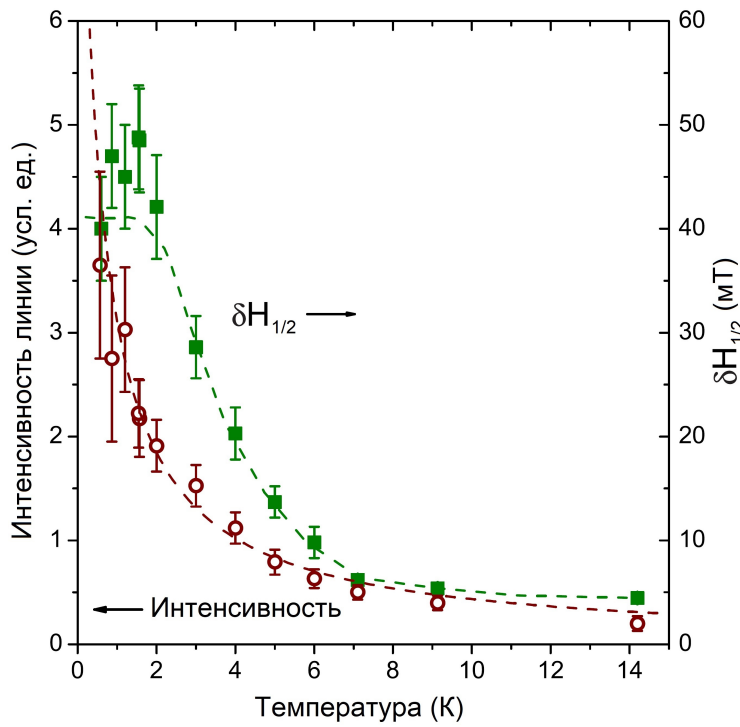


Рис. 4.11: Температурные зависимости интегральной интенсивности (открытые кружки) и полуширины линии на полувысоте $\delta H_{1/2}$ (сплошные квадраты) моды Р на частоте 27.83 ГГц. Пунктирная линия, проходящая через сплошные квадраты, проведена для наглядности. Линия, проходящая через открытые кружки – подгонка по закону Кюри $1/T$.

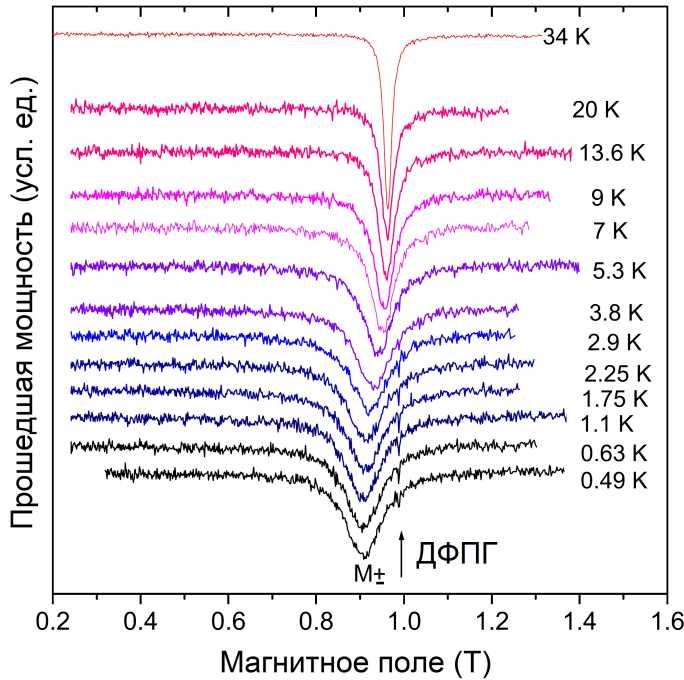


Рис. 4.12: Температурная эволюция сигнала ЭСР в образце А на частоте 27.75 ГГц, снятая при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel a$.

при температурах ниже 1 К. Как показывают измерения, резонансные линии, снятые в ориентациях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c$, идентичны. Высокотемпературные значения g -факторов для этих ориентаций равны

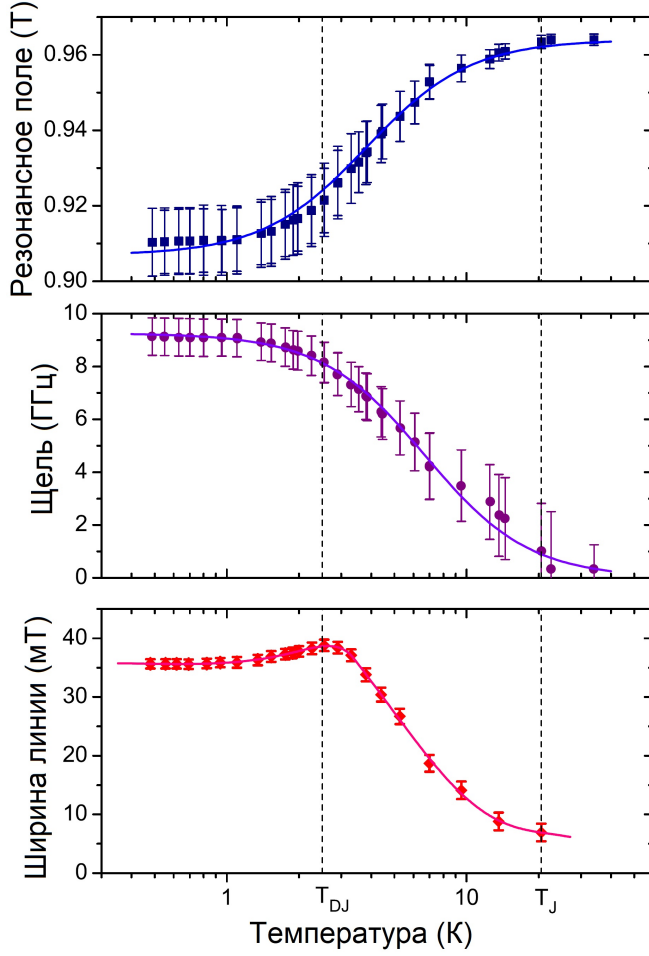


Рис. 4.13: Верхняя панель: температурная зависимость резонансного положения линии ЭСР на частоте 27.75 ГГц при $\mathbf{H} \parallel a$. Средняя панель: температурная зависимость энергетической щели, полученной из резонансного поля по формуле (4.4). Нижняя панель: температурная зависимость ширины линии ЭСР на частоте 27.75 ГГц при $\mathbf{H} \parallel a$. На горизонтальной оси отмечены температуры $T_{DJ} = \sqrt{DJ}/k_B$ и $T_J = J/k_B$. Сплошные линии проведены для наглядности.

$g_a = g_c = g_{\perp} = 2.05 \pm 0.01$. Резонансную моду, формирующуюся при низких температурах в полях $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c$, мы обозначаем $M_{\pm}$.

Примеры линий магнитного резонанса, записанные в ориентациях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ на различных частотах, показаны на Рис. 4.14, 4.15, 4.16 и 4.17. ЭСР-линии, изображенные на Рис. 4.14 и 4.16, получены при температуре 1.3 К с использованием прямоугольных резонаторов, рассчитанных на длину волны $\lambda = 1.5$ см и на длину волны $\lambda = 3$ см и квазиторoidalного резонатора. При этом применялся образец *B*. Остальные линии, представленные на Рис. 4.15 и 4.17, записывались при температуре 0.5 К с помощью цилиндрического резонатора с образцом *A*. Положения резонансных линий при 1.3 К практически не изменяются при охлаждении ниже 1.3 К (Рис. 4.12), свидетельствуя об окончательном формировании низкотемпературного спектра магнитного резонанса.

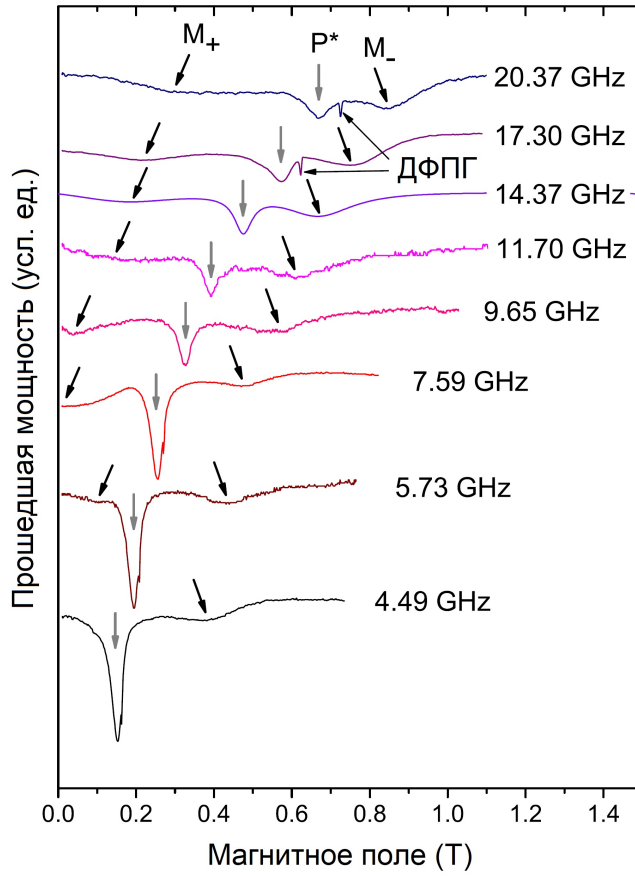


Рис. 4.14: Линии ЭСР, снятые в поле $\mathbf{H} \parallel b$ при $T = 1.3$ К на низких частотах $\nu < 25$ ГГц. Черными стрелками $\swarrow$ и $\searrow$ отмечены моды M_+ и M_- соответственно, серыми стрелками $\downarrow$ обозначена парамагнитная мода P^* .

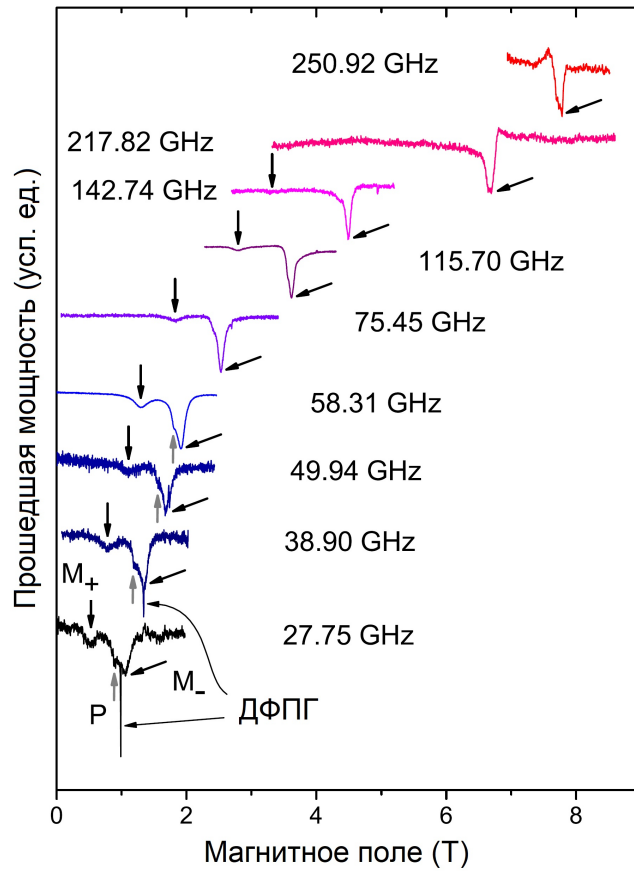


Рис. 4.15: Линии ЭСР, снятые в поле $\mathbf{H} \parallel b$ при $T = 0.5$ К на высоких частотах $\nu > 25$ ГГц. Черными стрелками $\downarrow$ указана мода M_+ , черными стрелками $\swarrow$ отмечена мода M_- , серой стрелкой $\uparrow$ обозначена парамагнитная мода P .

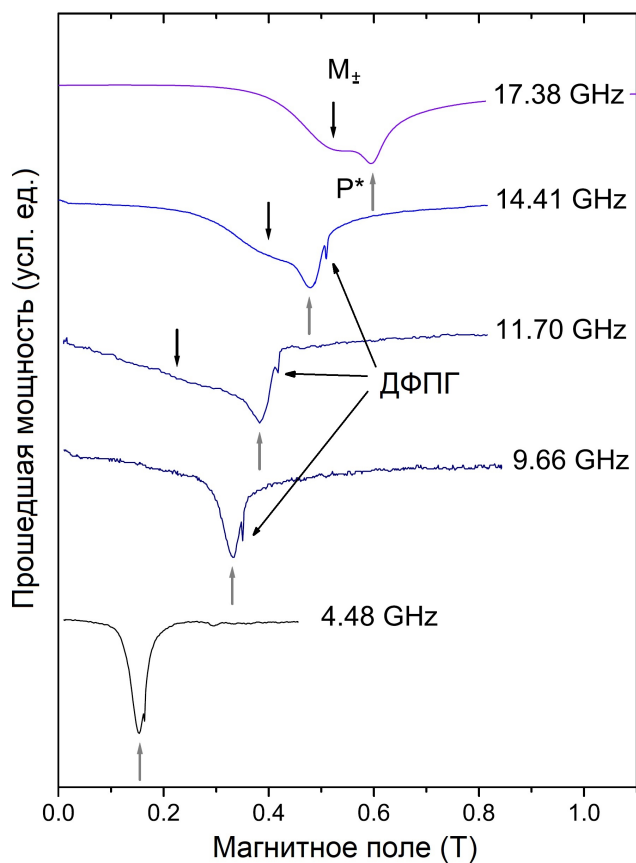


Рис. 4.16: Линии ЭСР, снятые в поле $\mathbf{H} \parallel c$ при $T = 1.3$ К на низких частотах $\nu < 25$ ГГц. Черными стрелками ↓ отмечена мода $M_{\pm}$, серыми стрелками ↑ обозначена парамагнитная мода P^* .

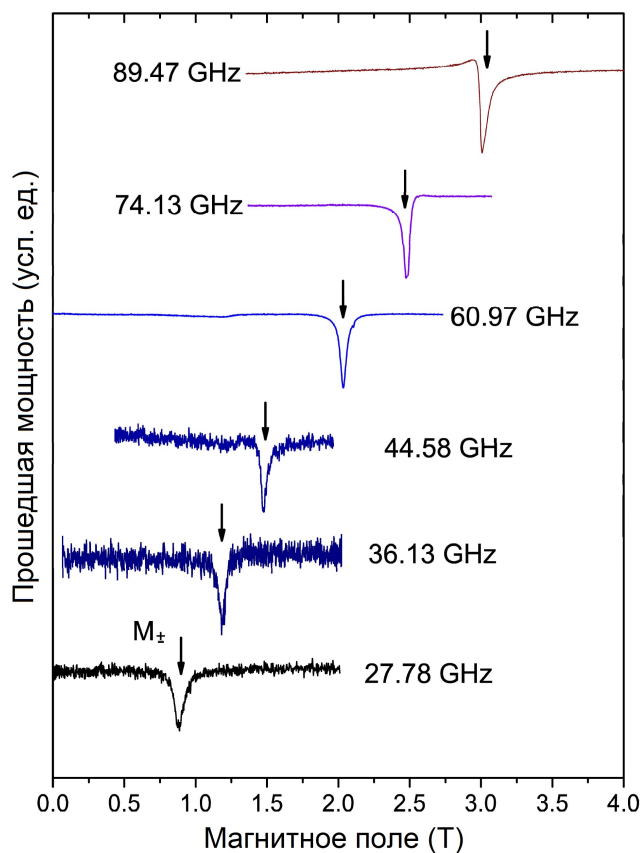


Рис. 4.17: Линии ЭСР, снятые в поле $\mathbf{H} \parallel a$ при $T = 0.5$ К на высоких частотах $\nu > 25$ ГГц. Черными стрелками ↓ указана мода $M_{\pm}$.

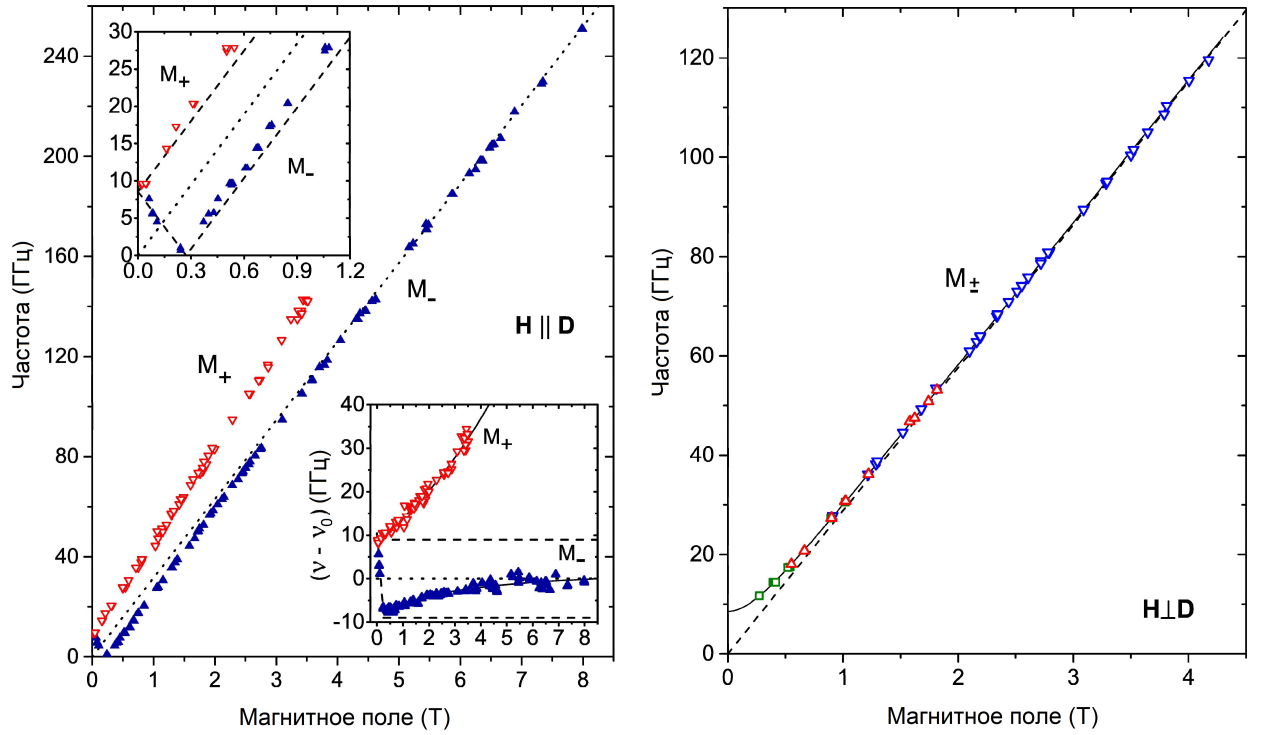


Рис. 4.18: Левая панель: частотно-полевая зависимость спектра ЭСР, измеренная при $\mathbf{H} \parallel b$. На частотах $\nu > 25$ ГГц резонансные положения получены из ЭСР-линий, снятых при $T = 0.5$ К, а на частотах $\nu < 25$ ГГц – при $T = 1.3$ К, пунктирные линии с коротким штрихом – ларморовская частота $\nu_0 = g_b \mu_B H / (2\pi \hbar)$, пунктирные линии с длинным штрихом – теоретические зависимости (4.3) с параметром Дзялошинского-Мории $D = 0.27$ К и g -фактором $g_b = 2.24$. Верхняя вставка: низкочастотная часть частотно-полевой диаграммы. Нижняя вставка: сдвиг резонансной частоты относительно частоты ν_0 парамагнитного резонанса, сплошные линии, проходящие по экспериментальным точкам, проведены для наглядности. Правая панель: частотно-полевая зависимость спектра ЭСР в низкотемпературном пределе, ∇ – данные для образца A при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.5$ К, $\triangle$ – данные для образца A при $\mathbf{H} \parallel c$ и $T = 1.3$ К, $\square$ – данные для образца B при $\mathbf{H} \parallel c$ и $T = 1.3$ К, пунктирная линия – ларморовская частота $\nu_0 = g_{\perp} \mu_B H / (2\pi \hbar)$, сплошная линия – теоретическая зависимость (4.4) с параметром Дзялошинского-Мории $D = 0.27$ К и g -фактором $g_{\perp} = 2.05$.

Следует отметить, что образец B имеет бо́льшую относительную интенсивность примесной моды по сравнению с малым образцом A . В образце A примесная мода обозначена P . В образце B мы ее обозначаем P^* . Долю парамагнитных дефектов в обоих образцах можно установить из сравнения

полной интенсивности ЭСР-линии в парамагнитной фазе I_{tot} при $T \simeq 30$ К с интенсивностью сигнала от дефектов I_{imp} при $T_0 \simeq 5$ К (при температурах около 5 К примесная мода имеет форму острого пика, что позволяет вычислить ее интенсивность с наименьшей погрешностью). Интенсивность парамагнитного сигнала при $T \simeq 30$ К определяется полным числом спинов в образце (в пренебрежении малой долей примесей), а интенсивность примесной моды при $T_0 \simeq 5$ К – количеством дефектных спинов. Поскольку интегральная интенсивность узкой резонансной линии пропорциональна статической однородной магнитной восприимчивости (§ 2.1.1), то согласно закону Кюри-Вейсса для основного сигнала $I_{tot} \propto n_{tot}/(T + T_{CW})$ и для сигнала от дефектов $I_{imp} \propto n_{imp}/(T_0 + T_{CW}^{imp})$. Здесь $T_{CW} = J/k_B$ – температура Кюри-Вейсса в приближении молекулярного поля для цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$, n_{tot} – концентрация всех спинов $S = \frac{1}{2}$ в образце, $T_{CW}^{imp} = 0$ – температура Кюри-Вейсса для невзаимодействующих примесей, n_{imp} – концентрация дефектов. Используя эти формулы, можно определить процентное содержание дефектов по формуле $x = \frac{n_{imp}}{n_{tot}} = \frac{I_{imp}T_0}{I_{tot}(T + T_{CW})}$. В результате произведены оценки количества дефектов в обоих образцах: в образце A – $x_A \simeq 0.8$ %, в образце B – $x_B \simeq 2$ %.

Измерения резонансных полей ЭСР на различных частотах представлены на Рис. 4.18. На частотно-полевыми зависимостями отчетливо прослеживается формирование энергетической щели величиной около 9 ГГц в нулевом поле. В полях $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c$ на частотах выше 9 ГГц обнаруживается одиночная резонансная линия (мода $M_{\pm}$). Однако, в ориентации поля $\mathbf{H} \parallel b$ помимо растущей из щели ветви наблюдаются падающая ветвь, достигающая нулевой частоты в поле $H_0 \simeq 0.25$ Т, и растущая из нулевой частоты ветвь, соответствующая низкочастотной компоненте дублета M_{-} для частот выше щели. С увеличением магнитного поля высокочастотная компонента дублета M_{+} исчезает, и в полях выше 3.5 Т имеется только одна резонанс-

ная мода в спектре. Кроме этого, во всем частотном диапазоне существует парамагнитная линия от дефектов (мода P для образца A и мода P^* для образца B , отмеченные на Рис. 4.14, 4.15 и 4.16), которая имеет различную интенсивность для разных образцов. В ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c$ на частотах ниже 9 ГГц наблюдается лишь парамагнитный сигнал от примесей.

4.3.3. Угловые зависимости резонансных линий

Трансформация одиночной резонансной кривой, наблюдаемой в поле $\mathbf{H} \parallel a$, в дублет линий, обнаруживаемый при $\mathbf{H} \parallel b$, при вращении образца в плоскости ab продемонстрирована на левой панели Рис. 4.19 для частоты 27.4 ГГц. Измерения проводились при температуре 1.3 К (минимально достижимая температура в спектрометрической вставке с вращательным механизмом) с образцом B . При повороте образца в плоскости ac спектр магнитного резонанса остается неизменным (правая панель на Рис. 4.19). Значения резонансных полей в зависимости от угла поворота для линий, снятых на частотах 27.4 ГГц и 18 ГГц при 1.3 К для образца B , представлены на Рис. 4.20 (резонансные положения примесной моды P^* не изображены). Для определения положений резонансов в качестве подгоночной кривой использовалась линейная комбинация функций, задающихся формулами (2.12) и (2.17).

Можно заметить, что парамагнитная линия, обнаруживаемая как в образце A , так и в образце B , коррелирует с основным ЭСР-сигналом от спиновых цепочек. Во-первых, уширение моды P при охлаждении ниже 4 К имеет температурную зависимость, аналогичную температурным зависимостям сдвигов резонансных положений мод M_+ , M_- и $M_{\pm}$. Во-вторых, резонансное поле парамагнитной моды слабо меняется с поворотом образца, что легко устанавливается, если внимательно посмотреть на угловую зави-

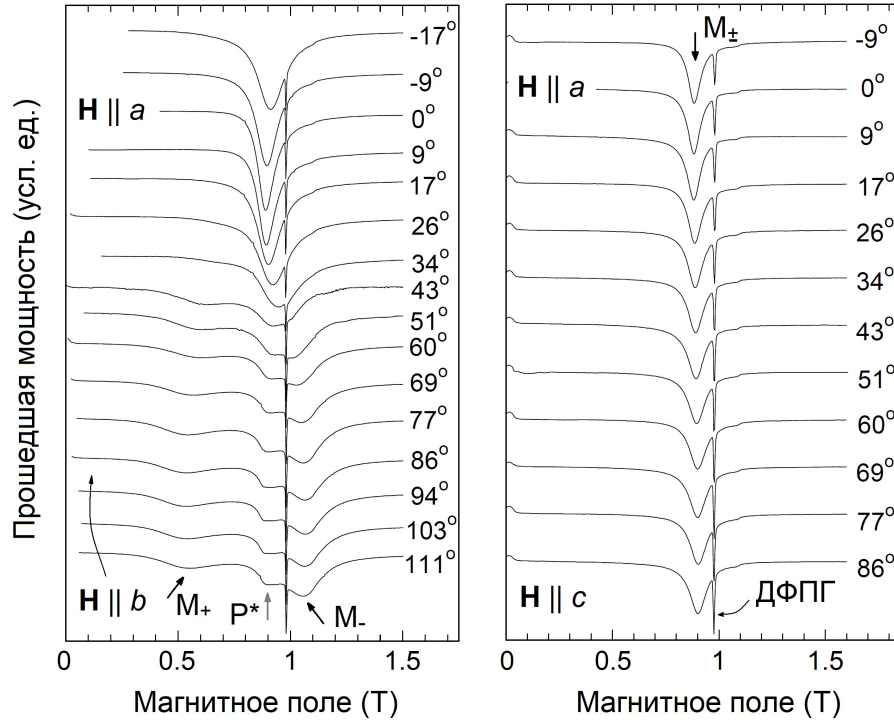


Рис. 4.19: Эволюция резонансных линий, снятых на частоте 27.4 ГГц при 1.3 К, при вращении образца в плоскости ab (левая панель) и ac (правая панель). Черными стрелками $\nearrow$, $\nwarrow$, $\downarrow$ отмечены моды M_+ , M_- , $M_{\pm}$ соответственно. Серой стрелкой $\uparrow$ обозначена парамагнитная мода P^* . Узкая линия – сигнал от ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

симось ЭСР-линии, полученную при температуре 4.2 К с использованием образца A и представленную на Рис. 4.21. В ориентации $\mathbf{H} \parallel b$ отдельно от основного сигнала ясно видна узкая парамагнитная линия с g -фактором $g = 2.24$. При вращении образца из $\mathbf{H} \parallel b$ в $\mathbf{H} \parallel a$ в плоскости ab парамагнитная линия монотонно сдвигается по направлению к моде M_- , постепенно с ней сливаясь. В итоге при $\mathbf{H} \parallel a$ имеется только одна резонансная кривая с g -фактором $g = 2.10$. Если бы мода P существовала отдельно от сигнала от спиновых цепочек, она бы явно отмечалась узким пиком на фоне широкой резонансной кривой.

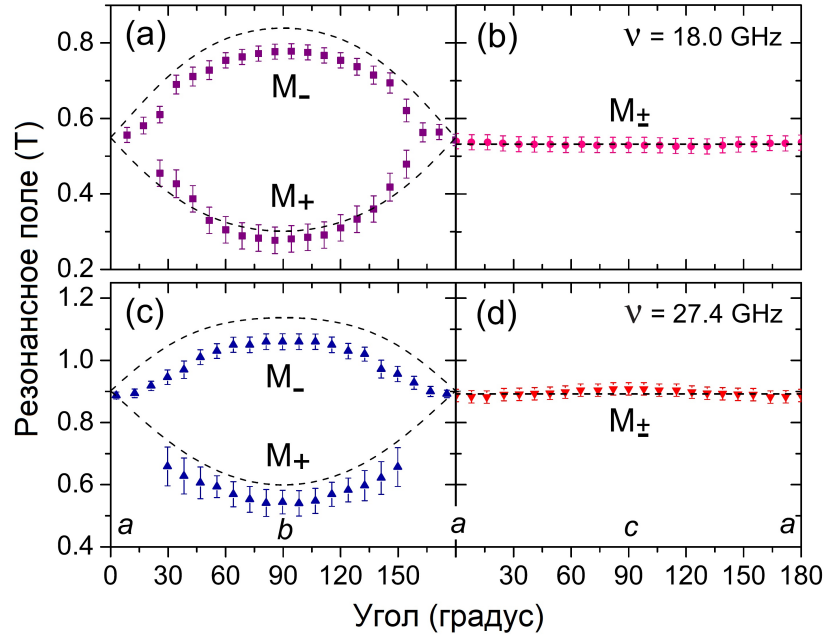


Рис. 4.20: Угловые зависимости резонансных полей для измеренных при 1.3 К линий на частоте 18 ГГц для поворота в ab -плоскости (панель (а)) и в ac -плоскости (панель (b)) и на частоте 27.4 ГГц при вращении в ab -плоскости (панель (с)) и в ac -плоскости (панель (d)). Пунктирные кривые – теоретические зависимости по формулам (4.1) и (4.2).

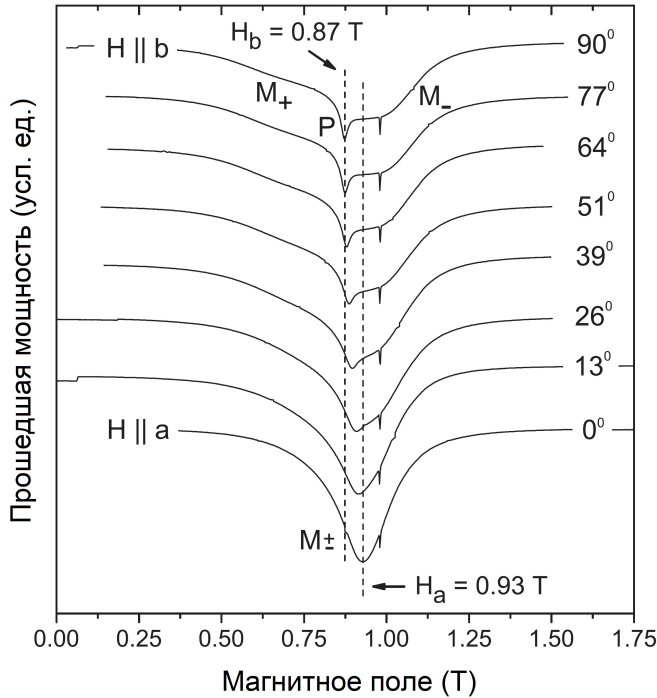


Рис. 4.21: Угловая зависимость ЭСР-линии на частоте 27.4 ГГц при 1.3 К с вращением образца в плоскости ab . Вертикальными пунктирными линиями отмечены резонансные положения парамагнитной моды Р в ориентациях $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \parallel a$. Узкая резонансная линия – метка ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

4.3.4. Интерпретация и сравнение с теорией

Спинонный магнитный резонанс. Из теории [26,27,61], краткое изложение которой представлено в § 1.1.2, следует, что в магнитном поле

дублет резонансных линий должен проявиться только при наличии ненулевой проекции вектора $\mathbf{H}$ на вектор $\mathbf{D}$, что подтверждается в экспериментах: при $\mathbf{H} \parallel b$ мы наблюдаем спиновый дублет, в то время как при $\mathbf{H} \parallel a, c$ – одиночную линию. Таким образом, анизотропное поведение дублета резонансных линий согласуется с направлением векторов $\mathbf{D}$ в спиновых цепочках $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ вдоль оси b . Для произвольного направления вектора магнитного поля $\mathbf{H} = (H_a, H_b, H_c)$ по отношению к вектору $\mathbf{D}$ теория предсказывает существование двух резонансных мод с частотами, выражающимися по следующим формулам:

$$(2\pi\hbar\nu_+)^2 = (g_a\mu_B H_a)^2 + (g_b\mu_B H_b + \pi D/2)^2 + (g_c\mu_B H_c)^2 \quad (4.1)$$

$$(2\pi\hbar\nu_-)^2 = (g_a\mu_B H_a)^2 + (g_b\mu_B H_b - \pi D/2)^2 + (g_c\mu_B H_c)^2 \quad (4.2)$$

В предельных случаях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ получаются соответственно частоты:

$$2\pi\hbar\nu_{\pm} = \left| g_b\mu_B H \pm \frac{\pi D}{2} \right| \quad (4.3)$$

$$2\pi\hbar\nu_{\pm} = \sqrt{(g_{\perp}\mu_B H)^2 + \left(\frac{\pi D}{2}\right)^2} \quad (4.4)$$

где $g_{\perp}$ – значение g -фактора для направления магнитного поля перпендикулярно оси b . Согласно формулам (4.3) и (4.4) щель в нулевом поле есть $2\pi\hbar\Delta = \pi D/2$, а мягкая мода, ожидаемая в ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$, зануляется в поле $H_0 = \pi D/(2g_b\mu_B)$.

В кристалле $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ перестройка спектра ЭСР при низких температурах с открытием энергетической щели в нулевом поле и с образованием дублета резонансных линий находится в полном соответствии с теорией о влиянии однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на спектр возбуждений и возникает в результате сильных квантовых флуктуаций в цепочках спинов $S = \frac{1}{2}$ при переходе в квантовый режим с понижением температуры ниже температуры Кюри-Вейсса.

Заметим, что для описания низкотемпературного спектра магнитного резонанса в рамках изложенной выше теоретической модели необходимо использовать *единственный* подгоночный параметр D (помимо этого параметра имеются g -факторы, которые, однако, установлены из анализа линий при высоких температурах $T \gtrsim J/k_B$). Величина D легко находится из щели Δ . Подгоняя экспериментальные точки $\nu(H)$ для поля в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$, с по формуле (4.4), определяем $\Delta = 8.7 \pm 0.3$ ГГц, в результате чего получаем $D = 0.27 \pm 0.01$ К. Частотно-полевые зависимости, сосчитанные по формуле (4.3) с использованием этой величины D , изображены пунктирными линиями на верхней и нижней вставках левой панели Рис. 4.18. Как падающая, так и растущие ветви спектра ЭСР, а также поведение спектра со сменой падающей ветви растущей в поле $H_0 = 0.25$ Т находятся в полном соответствии с теорией в области слабых полей $H < 1.2$ Т. Еще раз подчеркнем, что наблюдение мягкой моды в поле H_0 было невозможным в соединении Cs_2CuCl_4 , несмотря на то, что в нем тоже обнаруживается формирование спионного дублета при низких температурах, так как вектора Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}$ в соседних цепочках в кристалле не параллельны друг другу (§ 4.2). Экспериментальные данные по угловым зависимостям резонансных полей для ЭСР-линий, снятых на низких частотах $\nu < 30$ ГГц (в области слабых полей $H < 1.2$ Т), при вращении образца в плоскостях ab и ac тоже находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории (4.1) и (4.2) (пунктирные линии на Рис. 4.20).

Однако, соответствие данных теории становится хуже с увеличением магнитного поля: резонансные позиции компонент спионного дублета начинают отклоняться от теоретически рассчитанных. Такое поведение явно прослеживается на частотно-полевой диаграмме, изображенной на левой панели Рис. 4.18, а также на угловой зависимости резонансного поля при повороте в плоскости ab для частоты 27.4 ГГц по сравнению с частотой

18 ГГц, показанной на Рис. 4.20. С увеличением поля высокочастотная компонента дублета M_+ отклоняется от резонанса на ларморовской частоте, в то время как низкочастотная компонента дублета M_- постепенно к нему приближается, что продемонстрировано на полевой зависимости резонансного сдвига, представленной на нижней вставке левой панели Рис. 4.18. Резонансная мода M_+ пропадает в поле 3.5 Т. Таким образом, в полях выше 4 Т происходит существенное изменение спектра, при этом частота магнитного резонанса становится ларморовской $\nu_0 = g_b \mu_B H / (2\pi \hbar)$. В ориентациях $\mathbf{H} \parallel a, c$ ($\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$) в полях $H > 4$ Т спектр ЭСР тоже не отличается от парамагнитного спектра при высоких температурах, находясь, однако, в согласии с формулой (4.4) в пределе сильных полей.

Трансформация спектра к спектру ларморовского типа не является неожиданной, поскольку с увеличением внешнего поля происходит подавление квантовых флуктуаций, лежащих в основе двухспионного континуума возбуждений и связанного с ним спионного дублета, обнаруживаемого в экспериментах по ЭСР. Теоретический анализ поведения спионного континуума в магнитном поле для изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ предсказывает его разрушение и трансформацию в спектр магнетонного типа в поле насыщения [9]. Также показано, что с увеличением магнитного поля происходит уменьшение спектральной плотности вблизи верхней границы континуума возбуждений [28] и, таким образом, ожидается падение интенсивности моды M_+ , что и наблюдается в ЭСР.

В наших экспериментах спионный дублет исчезает в поле 3.5 Т, что составляет лишь 13 % от поля насыщения (поле насыщения в $K_2CuSO_4Br_2$ при $T = 3$ К равно 27 Т; § 4.1.2). Поле исчезновения дублета имеет малое значение по сравнению с полем насыщения. По-видимому, оно определяется не только главным обменом в цепочке, но и слабым взаимодействием Дзялошинского-Мории. Можно предложить эмпирическую фор-

мулу, по которой вычисляется поле исчезновения дублета H_{DJ} : $H_{DJ} \simeq \sqrt{H_{sat}D/(g_b\mu_B)} = \sqrt{2DJ}/(g_b\mu_B) = 3$ Т. Такое предположение хорошо соответствует экспериментальным данным, представленным на Рис. 4.18.

В кристалле Cs_2CuCl_4 , изученном ранее в Главе 3, спионный дублет пропадает в поле 4 Т (Рис. 3.7), что составляет половину от поля насыщения. Вычисляя поле исчезновения дублета для Cs_2CuCl_4 по эмпирически установленной выше формуле, получаем оценку в 2 Т, что также находится в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов.

Необходимо подчеркнуть, что в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ и Cs_2CuCl_4 дублеты исчезают различным образом. С увеличением поля в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ компоненты дублета расходятся, в то время как в Cs_2CuCl_4 остаются примерно на одном расстоянии. Анализ континуума, проведенный Поваровым в работе [A2], показывает, что коллапс дублета резонансных линий сопровождается постепенным сближением его компонент (§ 1.1.2). Однако, кроме этого различия имеется и сходство — для обоих веществ при увеличении магнитного поля происходит потеря интенсивности высокочастотной компоненты спионного дублета. Для точного описания исчезновения дублета требуется дополнительное теоретическое исследование.

Также следует отметить, что окончательное формирование энергетической щели в нулевом поле и спионного дублета с максимальными сдвигами резонансных полей его компонент от поля парамагнитного резонанса в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ достигается при охлаждении до 1 К, что значительно меньше “обменной” температуры $T_J = J/k_B \simeq 20.7$ К. По аналогии с оценкой поля исчезновения дублета, можно ввести эмпирический критерий для температуры формирования дублета по формуле $T_{DJ} = \sqrt{DJ}/k_B \simeq 2.35$ К, что хорошо соответствует экспериментальным наблюдениям, представленным на Рис. 4.10 и Рис. 4.13.

Парамагнитные дефекты в образцах. Парамагнитная мода Р, наблюдаемая в образце А при ориентации $\mathbf{H} \parallel b$ в диапазоне температур $1.3 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$, имеет форму резонансного пика и явно выражена в связи с ее малой шириной по сравнению с компонентами дублета и положением, отличным от резонансных позиций мод M_- и M_+ (Рис. 4.9). Положение линии Р не зависит от температуры и соответствует g -фактору g_b сигнала ЭСР от цепочек в парамагнитной фазе при $T \gtrsim J/k_B = 20.7 \text{ K}$ в пределах экспериментальных ошибок (Рис. 4.10). Такое поведение моды Р указывает на ее происхождение от внутренних дефектов в образце, например, разрывов спиновых цепочек. Ширина линии сигнала Р имеет температурную зависимость, схожую с зависимостями энергетической щели и ширины моды $M_{\pm}$ от температуры (средняя и нижняя панель на Рис. 4.13 и Рис. 4.11). Эти наблюдения свидетельствуют о взаимодействии дефектов со спиновыми цепочками.

Рост ширины линии парамагнитной моды Р с охлаждением может быть качественно интерпретирован в предположении наличия эффективно-го обменного взаимодействия между дефектами и спиновыми цепочками в рамках концепции обменного сужения и уширения спектра, разработанной Андерсоном [80]. В рамках этой теории обменное взаимодействие J^* между двумя магнитными системами с резонансными частотами, различающимися на величину $\delta\omega$, модифицирует спектр ЭСР следующим образом.

В случае “медленного” обмена ($J^*/\hbar < \delta\omega$) линии исходного спектра уширяются. Это, по-видимому, объясняет увеличение ширины линии моды Р при понижении температуры в условиях, когда происходит расщепление спектра на компоненты M_- , M_+ и Р. Данный подход позволяет оценить величину обмена J^* , которая должна быть порядка разницы энергий возбуждений мод M_- , M_+ и Р: $J^* \simeq 0.25 \text{ K}$. Полученное значение оказалось существенно меньше главного обменного интеграла J , что естественно ожидать,

поскольку дефекты практически не влияют на формирование спионного континуума (Рис. 4.5).

В случае “быстрого” обмена ($J^*/\hbar > \delta\omega$) ЭСР-линии сливаются в одну узкую резонансную линию. Исчезновение примесной моды Р при вращении образца в плоскости ab , продемонстрированное на Рис. 4.21, может быть объяснено переходом из режима с “медленным” обменом при $\mathbf{H} \parallel b$ (наблюдается расщепленный спектр линий) в режим с “быстрым” обменом при $\mathbf{H} \parallel a$, когда разность между резонансными частотами мод $M_{\pm}$ и Р становится меньше, и в результате действия эффективного обмена J^* линии притягиваются к центру тяжести спектра, соединяясь в одну. В отсутствие взаимодействия между дефектами и спиновыми цепочками узкая линия Р должна была бы обнаруживаться отдельно от широкой линии $M_{\pm}$, что не подтверждается в наших экспериментах.

Таким образом, рассмотренная модель дает простое и качественное описание наблюдаемого уширения и обменного сужения примесной моды Р в предположении взаимодействия дефектов со спиновыми цепочками.

4.4. Результаты экспериментов в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$

В $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ главный обменный интеграл гораздо слабее, чем в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ ($J_a^{Cl} = 2.9 \text{ K} \ll J_a^{Br} = 20.7 \text{ K}$), в то время как междоцепочечное обменное взаимодействие значительно сильнее ($J_b^{Cl} = 0.45 \text{ K} \gg J_{b,c}^{Br} = 0.09 \text{ K}$), поэтому хлористое соединение является менее “одномерным” по сравнению с бромистым. Более того, различие между кристаллами обнаруживается в иерархии взаимодействий в сопоставлении с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Как было отмечено выше в § 4.2, в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ $J \gg J_{\perp} \gtrsim D$, в отличие от $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$, в котором $J \gg D \gg J_{\perp}$.

Вместе с тем, в обоих кристаллах температуры упорядочения в нулевом поле составляют по порядку одну и ту же величину: $T_N^{Cl} = 77$ мК, $T_N^{Br} = 100$ мК. Таким образом, в $K_2CuSO_4Cl_2$ также ожидаются проявления одномерных магнитных свойств, характерных для изолированных спиновых цепочек, в широкой области температур $T_N < T \ll T_J$, где $T_J = J/k_B \simeq 2.9$ К – температура образования антиферромагнитных корреляций.

Цель последней части диссертации – исследовать эволюцию спектра ЭСР при охлаждении ниже температуры Кюри-Вейсса в $K_2CuSO_4Cl_2$ в условиях, когда межцепочечный обмен конкурирует с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории в формировании низкочастотной спиновой динамики и сравнить наблюдения с результатами, полученными в практически идеальном спин-цепочечном магнетике $K_2CuSO_4Br_2$. Измерения охватывают широкий диапазон температур и частот. Эксперименты показывают, что в $K_2CuSO_4Cl_2$ при понижении температуры ниже T_J дублет резонансных линий спионного типа не образуется, и в произвольной ориентации магнитного поля наблюдается только одиночный магнитный резонанс на частоте, отличной от ларморовской. Мы обнаруживаем открытие энергетической щели в нулевом поле и анизотропное поведение низкочастотной компоненты спионного дублета (высокочастотная компонента дублета отсутствует). Полученные данные указывают на трансформацию континуума возбуждений под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории, 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.

Для проверки основных представлений о наблюдаемых эффектах наряду с оценкой величины D из щели $\Delta = \pi D/2$ мы также получаем значение D из анализа угловой зависимости высокотемпературной ширины линии ЭСР, основываясь на теории, описанной в работе [64]. Обнаруживается качественное соответствие между различными оценками D , что естественно ввиду существенных отклонений от идеальной одномерной модели с $J_{\perp} = 0$.

4.4.1. Исследуемые образцы, методы и анализ резонансных линий

Образцы $K_2CuSO_4Cl_2$ выращивались М. Хэльгом в Швейцарской высшей технической школе Цюриха из водного раствора. Также, как и для $K_2CuSO_4Br_2$, направление оси b определялось по внешнему виду кристалла, а направление осей a и c устанавливалось при помощи рентгеновского дифрактометра SMART APEX II.

Эксперименты выполнялись при помощи криостатов с откачкой 3He и 4He . В первой установке измерялись частотно-полевые и температурные зависимости линий ЭСР, во второй – угловые зависимости линий, а также температурные зависимости вплоть до 80 К для проведения анализа высокотемпературной ширины линии. Специально для измерений на низких частотах в диапазоне 0.5 – 27 ГГц была сконструирована новая спектрометрическая вставка с коаксиальными волноводами в прибор с откачкой 3He для записи резонансных линий при более низких температурах вплоть до 0.45 К.

Таким образом, использовались две спектрометрические вставки с откачкой 3He : одна – для записи резонансных линий на частотах 0.5 – 27 ГГц с применением спирального, квазиторoidalного и прямоугольного резонаторов, и вторая, оснащенная цилиндрическим резонатором, – для записи резонансных линий на частотах 27 – 60 ГГц. Для измерений в криостате с

откачкой ^4He применялась только одна вставка с прямоугольным резонатором на длину волны $\lambda = 1.5$ см, имеющим вращательный механизм – для записи линий на частотах 20.7 и 27.5 ГГц (§ 2.1.4).

Использованные в наших экспериментах образцы $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, наряду с $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$, относятся к серии, приготовленной для измерений в работе [67]. Поскольку в кристалле $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ обменные взаимодействия малы, то даже в образцах малых размеров магнитная восприимчивость при температурах ниже температуры Кюри-Вейсса оказывается существенно большей (магнитная восприимчивость изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ в точке максимума обратно пропорциональна величине обменного интеграла J). Как следствие, в экспериментах по магнитному резонансу при низких температурах ожидается интенсивное поглощение электромагнитного излучения (согласно формулам (2.16) и (2.19)).

В условиях слабого поглощения в образце изменение прошедшей через резонатор мощности пропорционально мнимой части магнитной восприимчивости χ'' (2.17). В случае, когда поглощение сильно, и потери мощности в образце становятся сравнимыми с поглощением в стенках резонатора, прошедший сигнал вблизи резонансного поля падает практически до нуля, при этом утрачивается линейная связь между прошедшей мощностью и χ'' . Для получения эффективного сигнала $\tilde{U}$, уменьшение которого было бы пропорционально χ'' , производилась перенормировка исходного сигнала U резонансной кривой. Беря за основу следующее преобразование $\tilde{U} = U_0(1 - 4\pi\chi''Q\eta)$ и используя формулу (2.16) для прошедшей мощности сигнала, имеем

$$\tilde{U} = U_0(2 - \sqrt{U_0/U}) \quad (4.5)$$

здесь U_0 – величина прошедшего через резонатор сигнала вдали от резонанса. В дальнейшем приведены именно преобразованные по формуле (4.5)

записи сигнала прошедшей мощности, которые на Рис. 4.22, 4.23, 4.26, 4.30 представлены вместо исходных ЭСР-линий. При этом под резонансной линией мы будем понимать кривую зависимости $\tilde{U}(H)$.

В экспериментах мы использовали различные кристаллы размером от 0.5 до нескольких миллиметров и массой от 1 до 100 мг.

4.4.2. Спектры ЭСР в магнитном поле, приложенном вдоль осей a , b и c

При температурах выше T_J наблюдается одиночная резонансная линия лоренцевой формы при произвольной ориентации магнитного поля. При этом во всем диапазоне частот сигнал ЭСР соответствует парамагнетику с анизотропным g -тензором, главные оси которого совпадают с кристаллографическими направлениями a , b и c . Главные значения g -тензора равны $g_a = g_c = g_{\perp} = 2.07 \pm 0.01$, $g_b = 2.33 \pm 0.01$.

Температурная эволюция резонансной кривой на частоте 4.66 ГГц при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel a$, соответствующей $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$, показана на левой верхней панели Рис. 4.22. При понижении температуры вплоть до 0.45 К линия ЭСР уширяется и сдвигается в область слабых полей. Зависимость резонансного поля от температуры представлена на левой нижней панели Рис. 4.22. При охлаждении образца в поле $\mathbf{H} \parallel b$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$) резонансная линия, наоборот, демонстрирует сдвиг в область сильных полей. Температурная эволюция линии ЭСР на частоте 26.27 ГГц, а также зависимость ее резонансного положения от температуры представлены на правых панелях Рис. 4.22. Как показывают измерения, сдвиг резонансного поля при $\mathbf{H} \parallel c$ имеет ту же величину и знак, что и при $\mathbf{H} \parallel a$.

Примеры резонансных линий, снятых на разных частотах в полях $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel b$ при температуре 0.45 К, представлены на Рис. 4.23. Резо-

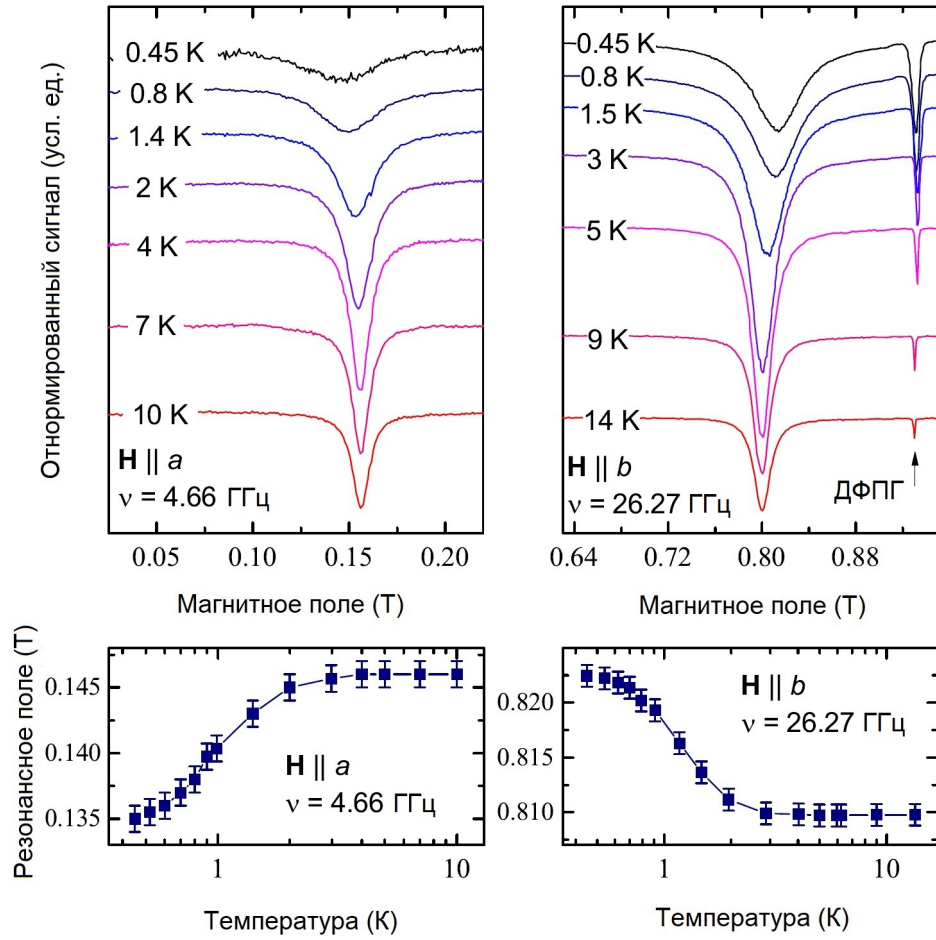


Рис. 4.22: Температурные эволюции линии ЭСР (верхние панели) и зависимости резонансного поля от температуры (нижние панели), полученные в поле $\mathbf{H} \parallel a$ при $\nu = 4.66$ ГГц (левые панели) и в поле $\mathbf{H} \parallel b$ при $\nu = 26.27$ ГГц (правые панели). Резонансные кривые преобразованы по формуле (4.5). Вертикальной стрелкой отмечено положение узкой линии – метки ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

нансные положения кривых, полученных для направлений магнитного поля вдоль осей a , b и c при $T = 0.45$ К, отображены на частотно-полевой диаграмме на Рис. 4.24. Видно, что спектры магнитного резонанса в целом следуют линейным частотно-полевым зависимостям ларморовского типа, наблюдаемым при высоких температурах $T > 3$ К. Резонансный сдвиг кривой ЭСР, обнаруживаемый при понижении температуры ниже 3 К, очень мал по сравнению с величиной резонансного поля, поэтому для анализа перестройки спектра ЭСР, возникающей при охлаждении образца, удобнее

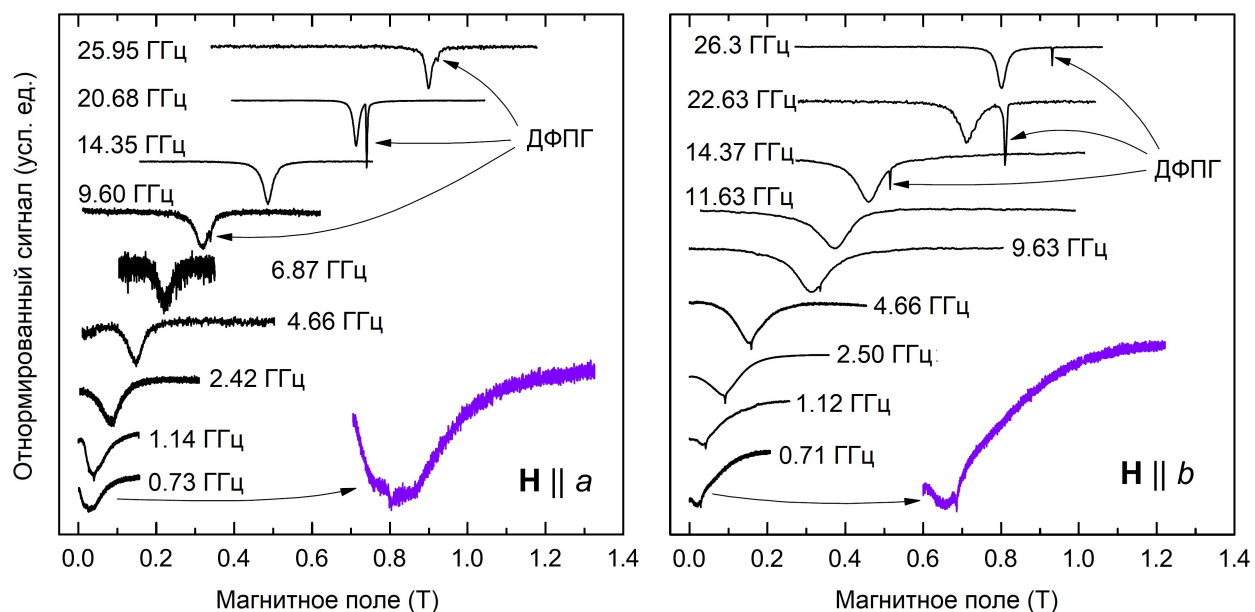


Рис. 4.23: Примеры преобразованных по формуле (4.5) резонансных линий, снятых при $T = 0.45$ К в ориентациях $\mathbf{H} \parallel a$ (левая панель) и $\mathbf{H} \parallel b$ (правая панель). Увеличения кривых для частоты 0.73 ГГц при $\mathbf{H} \parallel a$ и для частоты 0.71 ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$ по вертикали и горизонтали составляют $\times 4$ и $\times 3$ соответственно. Узкие резонансные линии – сигнал от ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

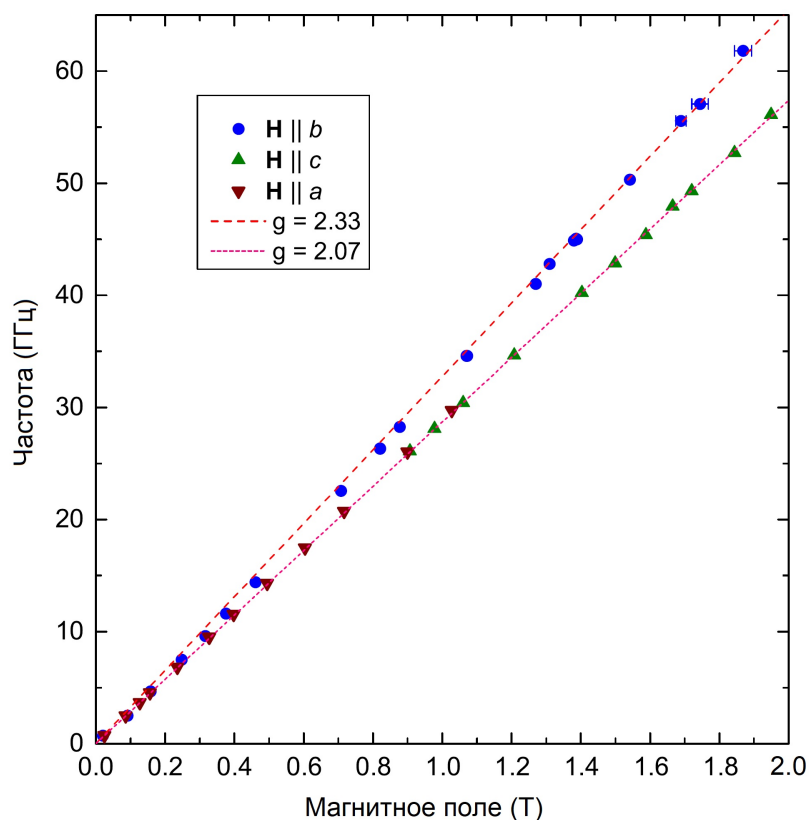


Рис. 4.24: Частотно-полевые зависимости спектров ЭСР при $T = 0.45$ К в ориентациях $\mathbf{H} \parallel a, b, c$.

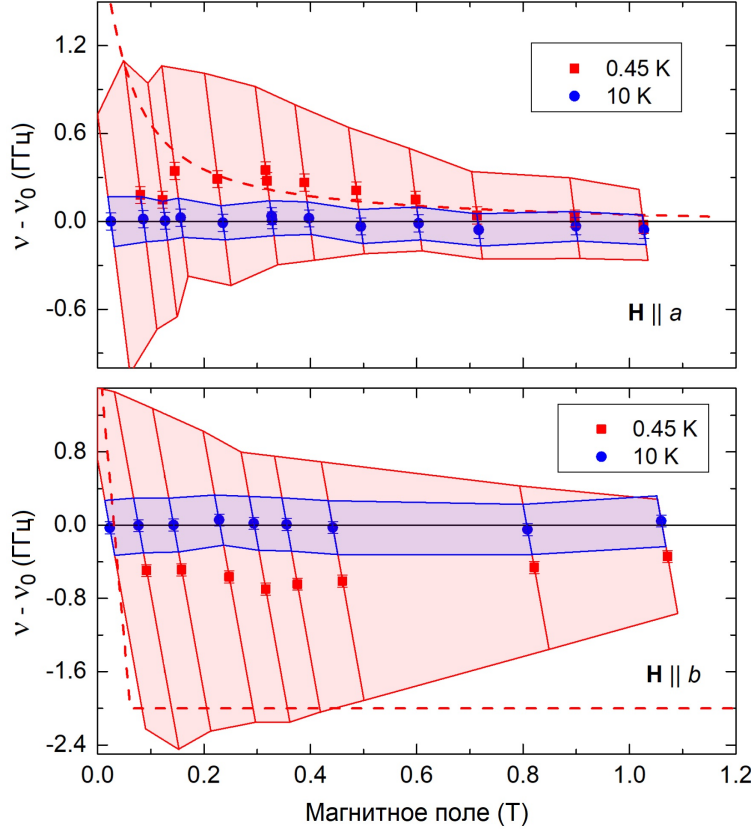


Рис. 4.25: Сдвиг резонансной частоты при $T = 0.45$ К относительно частоты магнитного резонанса при $T = 10$ К в поле $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель) и $\mathbf{H} \parallel b$ (нижняя панель). Пунктирные линии – теоретические зависимости для щелевой резонансной моды и низко-частотной компоненты спинонного дублета согласно формулам (4.4) и (4.3) со щелью $\Delta = \pi D/2 = 2$ ГГц и g -факторами $g_{\perp} = 2.07$ и $g_b = 2.33$. Затрихованные области – области поглощения, превышающего половину от его максимального значения; отрезки, проведенные через экспериментальные точки, обозначают ширину ЭСР-линии на полувысоте.

рассматривать полевую зависимость именно сдвига резонансной частоты $\Delta\nu$ относительно ларморовской частоты $\nu_0 = g_{\alpha}\mu_B H/(2\pi\hbar)$ парамагнитного резонанса ($\alpha = a, b, c$), изображенную на Рис. 4.25. В ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ сдвиг оказывается положительным, указывая на формирование энергетической щели. Резонансное смещение монотонно возрастает с уменьшением поля, достигая максимального значения в поле 0.15 Т. В ориентации $\mathbf{H} \parallel b$ во всем диапазоне полей наблюдается резонансная линия с отрицательным сдвигом. В полях меньше 0.15 Т кривая ЭСР уширяется и перестает иметь лоренцевский вид, при этом обнаруживается перемещение максимума ре-

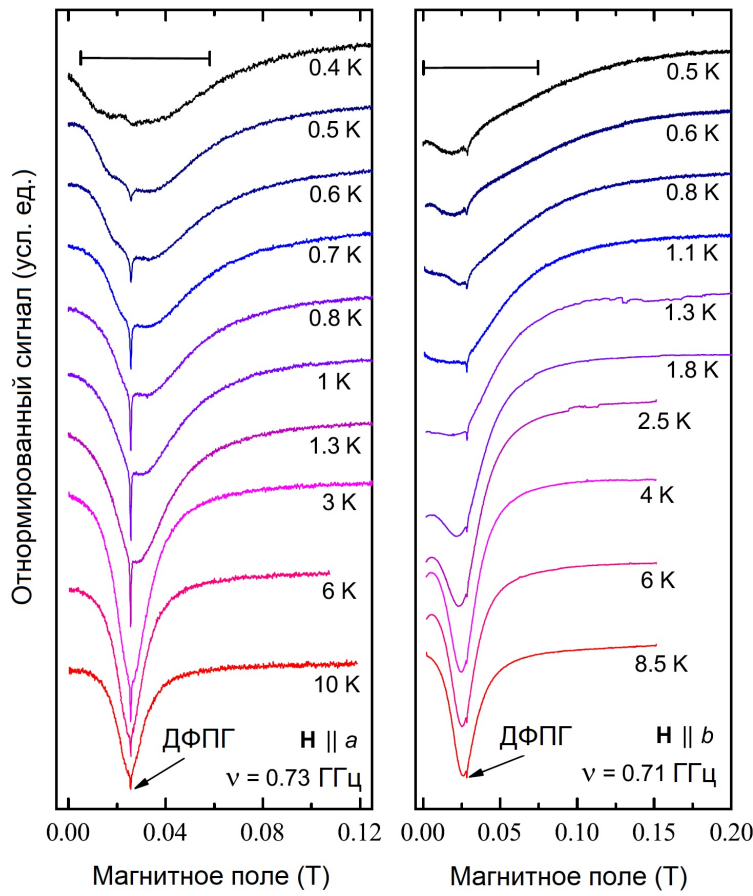


Рис. 4.26: Температурная эволюция линии ЭСР, измеренной в поле $\mathbf{H} \parallel a$ при $\nu = 0.73$ ГГц (левая панель) и в поле $\mathbf{H} \parallel b$ при $\nu = 0.71$ ГГц (правая панель). Сплошной горизонтальный отрезок отмечает область поглощения, превосходящего 50 % от его максимального значения, для резонансной линии снятой при самой низкой температуре. Наклонной стрелкой отмечен резонанс от метки ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$). Резонансные кривые преобразованы по формуле (4.5).

резонансного поглощения обратно к ларморовской частоте. При понижении температуры резонансная линия, снятая на низких частотах, трансформируется либо в полосу поглощения при $\mathbf{H} \parallel a$ (нижняя кривая на левой панели Рис. 4.23), либо в асимметричную линию с широким правым крылом при $\mathbf{H} \parallel b$ (нижняя кривая на правой панели Рис. 4.23). Трансформация низкочастотной линии ЭСР ($\nu < 2.4$ ГГц) в широкую полосу поглощения с асимметричной формой кривой проиллюстрирована на температурных зависимостях на Рис. 4.26.

Уширение линий при уменьшении поля при низких температурах наглядно продемонстрировано на Рис. 4.25, на котором для кривой отклонение резонансной частоты от ларморовской показано красными символами, а интервалы поглощения на определенной частоте, превышающего половину от

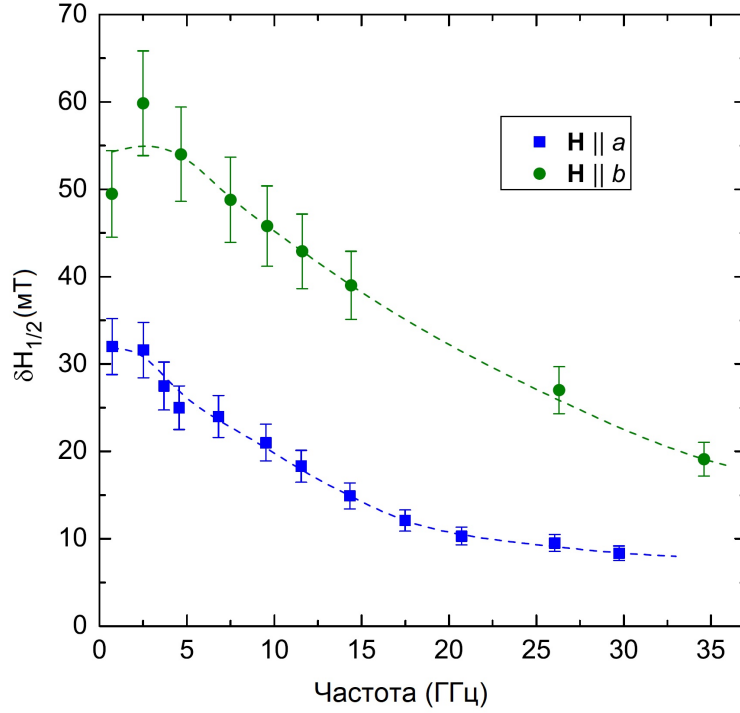


Рис. 4.27: Зависимость ширины резонансной линии $\delta H_{1/2}$ от частоты в полях $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel b$ при $T = 0.45$ К.

его максимального значения, изображены отрезками и объединены в затененную область розового цвета. Резонансные поля для частот $\nu > 2.4$ ГГц получены при помощи подгонки линии ЭСР суммой двух лоренцевых кривых (2.12) с резонансными полями $\pm H_{res}$. Для не имеющих лоренцевскую форму резонансных линий на частотах $\nu < 2.4$ ГГц отмеченные на Рис. 4.25 точки обозначают максимум поглощения. При высоких температурах имеется только узкая лоренцевская линия с независимой от поля шириной линии. При $T > 10$ К в поле $\mathbf{H} \parallel a$ ширина линии $\delta H_{1/2}$ (полуширина на полувысоте) составляет 3.5 ± 0.3 мТ, в то время как в поле $\mathbf{H} \parallel b$ — 8.5 ± 0.5 мТ. При $T = 10$ К соответствующая область поглощения, превосходящего половину от его максимального значения, представлена на Рис. 4.25 затененной областью голубого цвета. Таким образом, при температуре 0.45 К наблюдается значительное увеличение ширины линии ЭСР при уменьшении частоты, показанное на Рис. 4.27.

В полях больше 0.15 Т (на частотах $\nu > 2.4$ ГГц) ЭСР-линии имеют регулярную лоренцеву форму. Для этих линий из подгонки лоренцевой

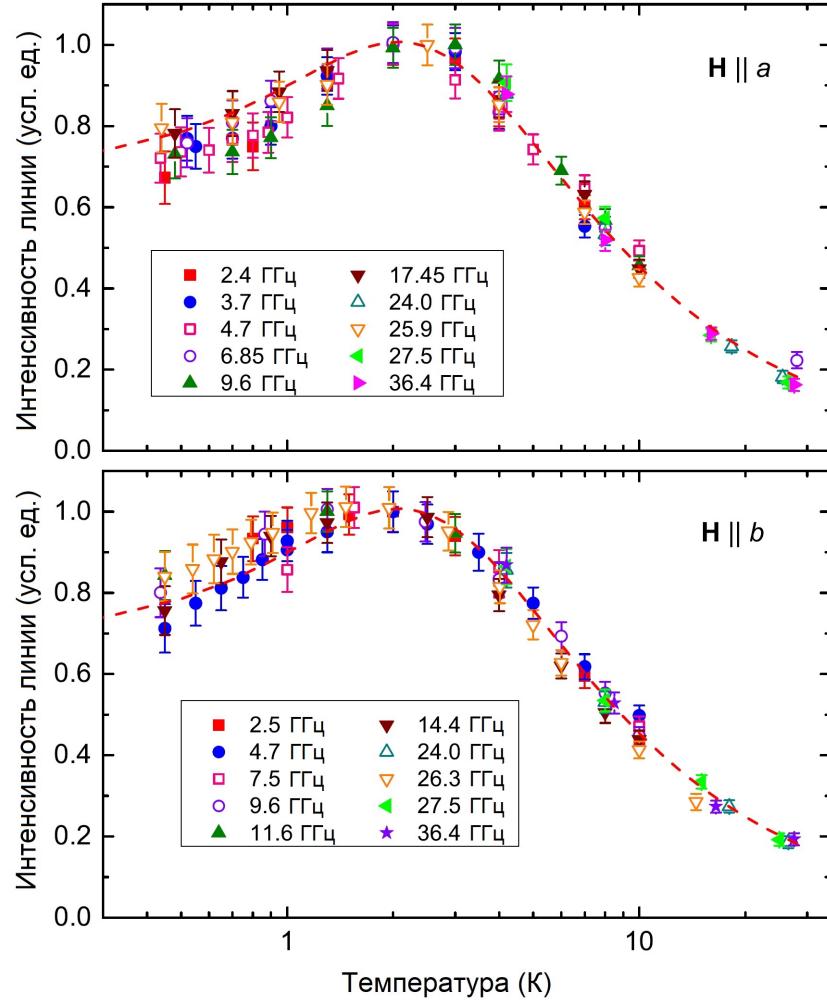


Рис. 4.28: Температурные зависимости интегральной интенсивности линии ЭСР для разных частот в диапазоне $\nu = 2.4 - 36.4$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель) и при $\mathbf{H} \parallel b$ (нижняя панель). Пунктирные линии – статическая магнитная восприимчивость гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с $J = 3$ К согласно приближению Боннер-Фишера (1.3), выраженная в условных единицах.

функцией удастся получить интегральную интенсивность и построить ее зависимость от температуры. В обеих ориентациях поля $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel b$ при температурах выше 3 К интегральная интенсивность кривых ЭСР следует закону Кюри-Вейсса $\propto 1/(T + T_{CW})$ с температурой Кюри-Вейсса $T_{CW} \simeq 3$ К и при температуре 2 К достигает своего максимального значения. При понижении температуры ниже 2 К интенсивность немного уменьшается. Такое поведение находится в соответствии с температурной зависимостью стати-

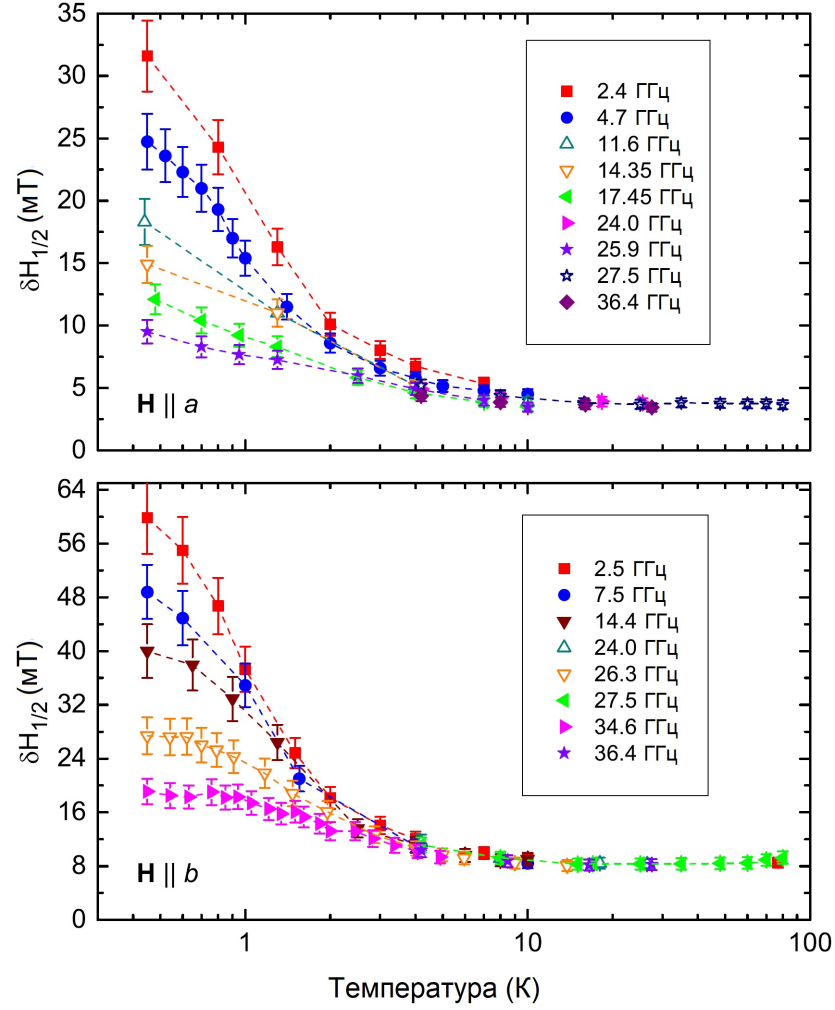


Рис. 4.29: Температурные зависимости ширины линий ЭСР $\delta H_{1/2}$ для разных частот в диапазоне $\nu = 2.4 - 36.4$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель) и при $\mathbf{H} \parallel b$ (нижняя панель).

ческой магнитной восприимчивости гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ согласно формуле (2.19) (Рис. 1.1). Температурные зависимости интегральной интенсивности линий изображены на Рис. 4.28.

Ширина резонансной линии монотонно возрастает при охлаждении ниже 80 К. Зависимости ширины $\delta H_{1/2}$ от температуры для кривых на разных частотах показаны на Рис. 4.29. Как было уже отмечено выше, низкотемпературное уширение линии ЭСР тем сильнее, чем ниже частота (Рис. 4.23, 4.27).

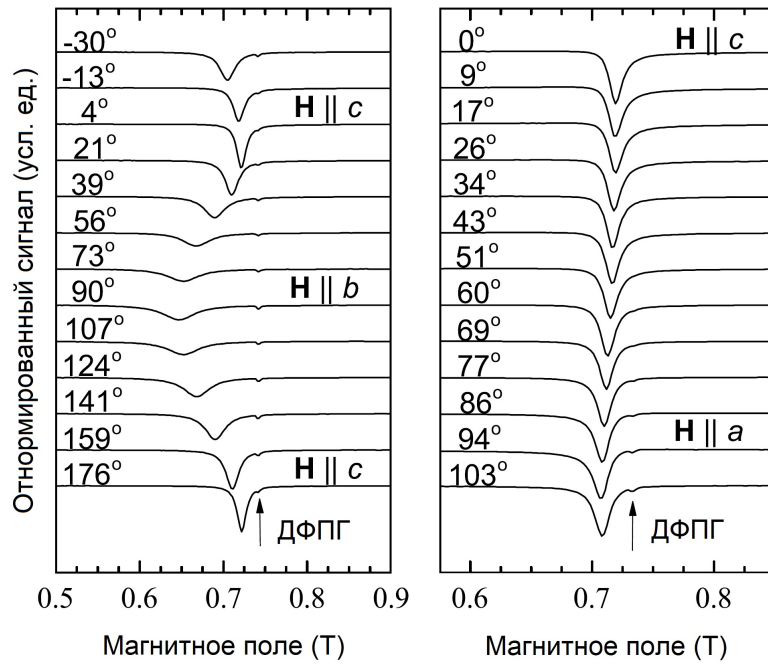


Рис. 4.30: Эволюция преобразованных по формуле (4.5) линий ЭСР, снятых на частоте 20.7 ГГц при температуре 1.3 К, при вращении образца в плоскости bc (левая панель) ac (правая панель). Вертикальными стрелками обозначена узкая линия – сигнал от ДФПГ (g -фактор $g = 2.00$).

4.4.3. Угловые зависимости резонансных линий

Для оценки величины взаимодействия Дзялошинского-Мории D , получаемой из анализа анизотропии высокотемпературной ширины линии ЭСР согласно теории [64], мы измерили угловую зависимость $\delta H_{1/2}$ на частоте 27.5 ГГц при температуре 80 К при вращении образца в плоскости bc . При данной температуре ширина имеет минимальное значение. Также дополнительно сняты угловые зависимости резонансных линий на частоте 20.7 ГГц при минимально достижимой во вставке с вращательным механизмом температуре 1.3 К при повороте образца в плоскостях ab и bc . Записи линий ЭСР при различных ориентациях магнитного поля представлены на Рис. 4.30. Угловые зависимости резонансного поля и ширины $\delta H_{1/2}$ резонансных линий приведены на Рис. 4.31. Высокотемпературные данные (верхняя панель на Рис. 4.31) демонстрируют сильно анизотропное поведение ширины линии с изменением ее величины в 2.5 раза при повороте от $\mathbf{H} \parallel c$ до $\mathbf{H} \parallel b$. При этом анизотропия резонансного положения линии оказывается в пределах 10 %, и обусловлена анизотропией g -фактора. Низко-

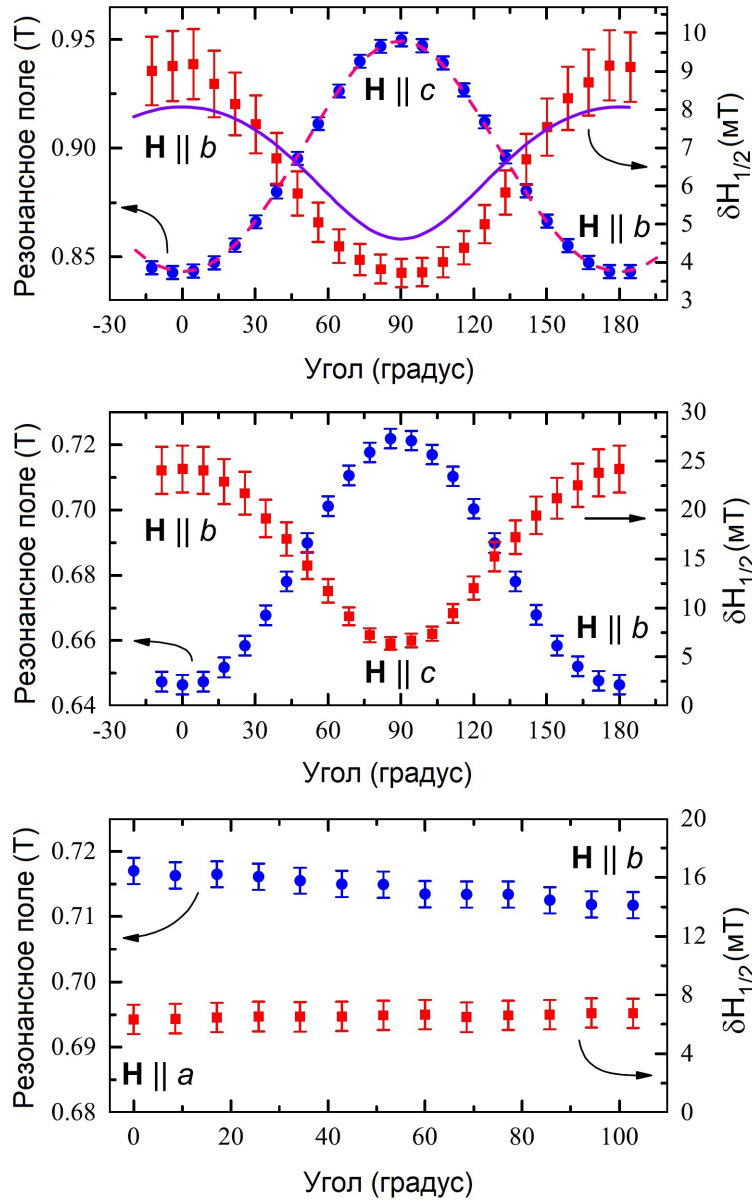


Рис. 4.31: Угловые зависимости резонансного поля (кружки) и ширины $\delta H_{1/2}$ (квадраты) линии ЭСР. Верхняя панель: угловые зависимости для $\nu = 27.5$ ГГц, $T = 80$ К при вращении в плоскости bc . Пунктирная линия – теоретическая зависимость согласно (4.6) с g -факторами $g_b = 2.33$ и $g_{\perp} = 2.07$. Сплошная линия – подгонка экспериментально полученных значений $\delta H_{1/2}$ по формуле (4.8). Средняя и нижняя панели: угловые зависимости для $\nu = 20.7$ ГГц, $T = 1.3$ К при повороте поля в плоскостях bc и ac соответственно.

температурные угловые зависимости линии ЭСР при вращении в плоскости bc также показывают существенное изменение ширины линии (левая панель на Рис. 4.30 и средняя панель на Рис. 4.31), однако, в случае, когда магнитное поле $\mathbf{H}$ перпендикулярно вектору Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}$, изменения значений $\delta H_{1/2}$ находятся в пределах экспериментальных ошибок (правая панель на Рис. 4.30 и нижняя панель на Рис. 4.31).

4.4.4. Интерпретация и сравнение с теорией

Анализ спионного магнитного резонанса и оценка величины дефектов. Согласно нашим наблюдениям в высокотемпературной области $T > 3$ К частота магнитного резонанса ν имеет типичную для парамагнетика зависимость, задаваемую как величиной, так и направлением внешнего магнитного поля [44]:

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_b\cos(\theta))^2 + (g_\perp\sin(\theta))^2}\mu_B H \quad (4.6)$$

здесь θ – угол между вектором внешнего магнитного поля и осью b . Экспериментально полученные положения резонансного поля при вращении образца в bc -плоскости для резонанса на частоте 27.5 ГГц и при температуре 80 К находятся в хорошем соответствии с теоретической угловой зависимостью, построенной по формуле (4.6), как видно на верхней панели Рис. 4.31.

Как было отмечено выше в § 2.1.1, для достаточно узкой резонансной линии, у которой ширина много меньше значения резонансного поля и положение резонанса мало отличается от парамагнитного, интегральная интенсивность линии ЭСР пропорциональна статической однородной магнитной восприимчивости:

$$\chi'(T) \simeq \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(H, T)}{H} dH \propto \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(H, T) dH \propto \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} (U_0 - \tilde{U}(H, T)) dH \quad (4.7)$$

В случае магнитного резонанса в $K_2CuSO_4Cl_2$ указанным выше условиям отвечают линии ЭСР, снятые на частотах $\nu > 2.4$ ГГц и при температурах $T > 0.45$ К. Для этих кривых температурные зависимости интегральной интенсивности должны совпадать с температурной эволюцией статической магнитной восприимчивости с точностью до перенормировки к одним и тем же условным единицам.

На Рис. 4.28 наблюдается хорошее соответствие интегральной интенсивности ЭСР-линий на частотах $\nu > 2.4$ ГГц теоретическому расчету статической магнитной восприимчивости гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с обменом $J = 3$ К, что подтверждает формирование при понижении температуры ниже T_J спин-коррелированного состояния, характерного для изолированных цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$. Стоит заметить, что вывод о хорошем соответствии модели слабо взаимодействующих цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$ при низких температурах также устанавливается из измерений спектра возбуждений в экспериментах по рассеянию нейтронов, обнаруживаемого в виде двухспионного континуума (Рис. 4.7).

Тот факт, что интегральная интенсивность линии ЭСР практически следует магнитной восприимчивости Боннер-Фишера, позволяет сделать вывод о том, что в целом наблюдаемый сигнал поглощения соответствует именно спиновым цепочкам, а не примесям или дефектам. Также, как и в $K_2CuSO_4Br_2$, мы можем установить долю парамагнитных дефектов с использованием закона Кюри-Вейсса из сравнения полной интенсивности ЭСР-линии в парамагнитной фазе с интенсивностью сигнала от дефектов, полагая, что величина последней лежит в пределах экспериментальных ошибок интегральной интенсивности при $T = 0.45$ К (в экспериментах по магнитному резонансу мы не обнаруживаем отдельного сигнала от дефектов, как это было в случае с $K_2CuSO_4Br_2$, поэтому его интенсивность можно оценить лишь по отклонению экспериментально полученной температурной зависимости интегральной интенсивности линии ЭСР от теоретической зависимости восприимчивости Боннер-Фишера). Анализ показывает, что процентное содержание дефектов в образцах $K_2CuSO_4Cl_2$ не превышает 1.5 %.

Для изолированной гейзенберговской цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ во внешнем поле мода магнитного резонанса должна возникать точно на ларморовской частоте как выше, так и ниже температуры T_J [81]. То же утверждение

справедливо и для спиновых систем с произвольной геометрией обменных связей [82]. Однако, в наших экспериментах мы фиксируем сдвиг резонансного положения линии ЭСР от ларморовской частоты при низких температурах $T < T_J$, как можно видеть на Рис. 4.22 и на Рис. 4.27. Мы полагаем, что перестройка спектра происходит в результате влияния однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на двухспионный континуум возбуждений в спиновых $S = \frac{1}{2}$ цепочках в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ согласно теории, изложенной в работах [26, 27, 61]. Такое заключение подтверждается наблюдением характерной анизотропии сдвига резонансного поля линии ЭСР. Эта анизотропия находится в соответствии с формулами (4.3) и (4.4), которые предсказывают смещение резонанса в область слабых полей в ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$ и расщепление линии ЭСР на две компоненты с образованием спионного дублета в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ со сдвигом его низкочастотной компоненты в область сильных полей относительно ларморовской частоты (ветвь III на Рис. 1.7). Таким образом, обнаруживаемые в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ в полях $\mathbf{H} \parallel a, c$ и $\mathbf{H} \parallel b$ резонансные линии можно проинтерпретировать как щелевую моду и низкочастотную компоненту спионного дублета соответственно, что находится в соответствии с ориентацией вектора Дзялошинского-Мории $\mathbf{D} \parallel b$.

Спектр магнитного резонанса на частотах $\nu > 2.4$ ГГц при температуре 0.45 К демонстрирует качественное согласие с теоретическим предсказанием. Во-первых, в ориентациях $\mathbf{H} \parallel a, c$ мы видим моду ЭСР, смещенную в область слабых полей, что указывает на открытие энергетической щели в нулевом поле. Во-вторых, при $\mathbf{H} \parallel b$ обнаруживается одиночная резонансная линия, сдвинутая в область сильных полей, соответствующая низкочастотной компоненте дублета. Однако, высокочастотная компонента дублета не видна, что может быть объяснено на основе наблюдений, полученных при исследовании поведения спионного дублета в кристаллах Cs_2CuCl_4 и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$. В этих веществах высокочастотная компонента

дублета имеет меньшую интенсивность по сравнению с низкочастотной и быстро исчезает как при нагревании образца, так и при увеличении внешнего магнитного поля, при этом его низкочастотная компонента не успевает окончательно трансформироваться в моду ларморовского типа. Эмпирически установлено (§ 4.3.4), что предельное значение магнитного поля, в котором еще сохраняется спинонный дублет, можно определить по формуле $H_{DJ} \simeq \sqrt{H_{sat}D/(g\mu_B)}$, а температуру, при которой компоненты дублета окончательно формируются, достигая максимального сдвига резонансных полей от положения парамагнитного резонанса, – по формуле $T_{DJ} = \sqrt{DJ}/k_B$.

Из (4.3) и (4.4) следует, что энергетическая щель в нулевом поле равна $2\pi\hbar\Delta = \pi D/2$. Подгоняя экспериментальные данные $\Delta\nu(H)$ для частот $\nu > 2.4$ ГГц в ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ (верхняя панель на Рис. 4.25) соотношением (4.4), получаем щель $\Delta = 2.0 \pm 0.2$ ГГц и параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории $D = 0.06 \pm 0.01$ К. Проводя теоретическую зависимость для низкочастотной компоненты дублета в поле $\mathbf{H} \parallel b$ на нижней панели Рис. 4.25, обнаруживаем согласие только в знаке, но не по величине. Экспериментально установленное значение сдвига составляет только 1/3 от ожидаемого. 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.

Используя полученный выше параметр взаимодействия Дзялошинского-Мории $D = 0.06$ К и обмен $J = 3$ К, вычисляем значения $H_{DJ} = 0.6$ Т и $T_{DJ} = 0.44$ К. Минимальная температура $T = 0.45$ К, при которой в наших экспериментах измерялся частотно-полевой спектр ЭСР, практически совпадает с величиной T_{DJ} , поэтому резонансный сдвиг и энергетическая щель должны быть вблизи их максимальных

значений, достигаемых при $T = 0$. Такой вывод находится в согласии с данными, представленными на Рис. 4.22 и Рис. 4.13. Согласно результатам, изложенным выше в § 4.3, температура формирования дублета T_{DJ} в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ была нами пройдена при охлаждении до $T = 0.45$ К, причем при температуре T_{DJ} энергетическая щель, как выяснилось, лишь на 10 % меньше ее максимальной величины (средняя панель на Рис. 4.13). Еще одно подтверждение того, что резонансные поля в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ при $T = 0.45$ К приближены к их предельным значениям, устанавливается из температурных зависимостей резонансных полей, построенных на нижних панелях Рис. 4.22, на которых видно, что графики $H_{res}(T)$ практически выходят на постоянное значение при подходе к $T = 0.45$ К. Кроме того, линии ЭСР, снятые на частотах $\nu < 15$ ГГц, находятся в резонансных позициях, меньших $H_{DJ} = 0.6$ Т, тем самым удовлетворяя эмпирическим критериям наблюдения спионного дублета, согласно которым его формирование ожидается в полях $H < H_{DJ}$ и при температурах $T < T_{DJ}$ (критерии установлены выше в спин-цепочечных соединениях со слабым междоцепочечным обменом $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ и с фрустрацией междоцепочечных обменных связей Cs_2CuCl_4).

Отсутствие высокочастотной компоненты спионного дублета, а также хорошего соответствия обнаруженного резонансного сдвига при $T = 0.45$ К теоретическому для изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории может быть связано с тем, что в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ междоцепочечный обмен $J_\perp$ оказывается больше или порядка параметра D : $J_\perp \gtrsim D$. Как было отмечено выше (§ 4.2), формирование тонкой структуры в спектре ЭСР вследствие влияния однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории характерно именно для изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$. В бромистом соединении условие $J_\perp \ll D$ выполнено: $J_\perp = 0.09$ К и $D = 0.27$ К, в то время как в хлористом соединении

данный критерий не выполняется: $J_{\perp} = 0.08 - 0.45$ К и $D = 0.06$ К. Таким образом, эксперимент показывает, что междоузельный обмен существенно подавляет влияние однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории на двухспиновый континуум, препятствуя окончательному развитию энергетической щели и возникновению высокочастотной компоненты спионного дублета на нулевом волновом векторе.

На основе частотно-полевых диаграмм и зависимостей ширины линий от температуры и магнитного поля можно заключить, что аномальное уширение и трансформация линии ЭСР лоренцевой формы в широкую полосу поглощения при охлаждении на частотах $\nu < 2.4$ ГГц связано именно с попаданием в область частот ниже энергетической щели. Поскольку в $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ выполняется соотношение $J_{\perp} \gtrsim D$, то тонкая структура в спектре возбуждений в виде спионного дублета размывается и скорее всего частично разрушается, и на частотах ниже щели резонансные моды спионного типа сосуществуют с модой ларморовского типа, характерной для чистой гейзенберговской магнитной системы. Перекрывание этих резонансных линий и приводит к формированию полосы поглощения, охватывающей диапазоны полей спионного резонанса и резонанса ларморовского типа (Рис. 4.26).

Высокотемпературная ширина линии ЭСР. Процессы спин-решеточной и спин-спиновой релаксации вносят вклад в ширину линии ЭСР. При высоких температурах ширина резонансной линии в основном определяется спин-решеточной релаксацией. С понижением температуры этот вклад исчезает, и канал спин-спиновой релаксации становится доминирующим. Как было обнаружено в других медь-содержащих кристаллах [64, 83, 84], фоновые процессы релаксации вымерзают при температурах 70 – 100 К. Поэтому мы полагаем, что ширина линии, измеренная при тем-

пературах ниже 80 К, связана именно с процессами спин-спиновой релаксации.

Изотропное обменное взаимодействие не приводит к уширению линии. Вклад симметричного анизотропного обменного взаимодействия в ширину убывает с охлаждением, в то время как вклад однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории растет [64, 81]. Согласно нашим данным, показанным на верхней панели Рис. 4.29, ширина линии ЭСР увеличивается с понижением температуры ниже 80 К, что указывает на преобладание вклада однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории в ширину.

Таким образом, значения $\delta H_{1/2}$, полученные при температуре 80 К, соответствующей положению минимума зависимости $\delta H_{1/2}(T)$, и представленные на верхней панели Рис. 4.31, определяются по большей части спин-спиновой релаксацией, обусловленной, по-видимому, однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Для оценки параметра D мы пользуемся результатами аналитических вычислений ширины линии ЭСР, произведенных в рамках метода спектральных моментов, применительно к гейзенберговской цепочке спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. В высокотемпературном пределе ($T \gg J/k_B$) угловая зависимость $\delta H_{1/2}$ резонансной линии для спиновой цепочки в магнитном поле, описываемой гамильтонианом $\mathcal{H} = \sum_i J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1} + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i$ с вектором Дзялошинского-Мории $\mathbf{D} = (0, \pm D_b, 0)$, выражается по формуле [64]

$$\delta H_{1/2}^{DM} = \frac{\pi k_B D^2(\theta)}{4 \mu_B J g(\theta)} \quad (4.8)$$

где $g(\theta) = \sqrt{(g_b \cos(\theta))^2 + (g_\perp \sin(\theta))^2}$, $D^2(\theta) = D_b^2(1 + (g_b \cos(\theta))^2 / g^2(\theta))$, θ – угол между вектором внешнего магнитного поля и осью b .

Следует отметить, что данная формула получена в следующих предположениях: вблизи резонанса линия ЭСР имеет лоренцевский вид, а вдали

от резонансной позиции интенсивность поглощения спадает экспоненциальным образом. Экспоненциальный спад предполагает введение добавочного параметра, учет которого был произведен при выводе формулы (4.8). В случае кристалла $K_2CuSO_4Cl_2$, состоящего из двух типов спиновых цепочек с идентичными g -тензорами и с противоположно направленными векторами $\mathbf{D}$, вклад в ширину линии от каждой спиновой цепочки одинаков и поэтому измеряемая ширина линии ЭСР определяется по формуле (4.8).

Подгоняя экспериментальную угловую зависимость $\delta H_{1/2}$, снятую при вращении образца в плоскости bc и показанную на верхней панели Рис. 4.31, формулой (4.8), получаем величину параметра $D_b = 0.16 \pm 0.01$ К. Подгоняющая кривая демонстрирует, что взаимодействие Дзялошинского-Мории достаточно хорошо описывает анизотропное поведение ширины линии. Значение D оказалось примерно в 3 раза больше значения, установленного из анализа спектра спионного резонанса. Это различие объясняется тем, что, как было отмечено выше, междоцепочечный обмен может подавлять энергетическую щель, приводя к недооценке величины D , вычисленной по спектру ЭСР.

4.4.5. Основные выводы

В спин-жидкостной фазе магнетика $K_2CuSO_4Br_2$ методом магнитного резонанса исследована тонкая структура спионного континуума, возникающая на малых волновых векторах под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории.

- Обнаружены энергетическая щель в нулевом поле $\Delta = 8.7$ ГГц и характеристический дублет резонансных линий при $\mathbf{H} \parallel b$. Щель, дублет ЭСР и его анизотропное поведение при повороте поля из ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$ в $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$, а также частотно-полевые диаграм-

мы при $\mathbf{H} \parallel a, b, c$ в слабых полях находятся в согласии с теорией о модификации спионного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с векторным параметром $\mathbf{D} \parallel b$, направление которого удовлетворяет симметрии кристалла $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$. В рамках этого анализа вычислено значение параметра взаимодействия Дзялошинского-Мории $D = 0.27 \pm 0.01$ К.

- Для области сильных полей, рассмотрение которых выходит за рамки существующих теорий, экспериментально получено, что с увеличением магнитного поля, приложенного вдоль оси b , происходит перестройка спектра, сопровождающаяся расхождением компонент спионного дублета, причем дублет исчезает в поле, составляющем 13 % от поля насыщения.
- В результате анализа спектров ЭСР, полученных в кристаллах $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ и Cs_2CuCl_4 , выдвинуты эмпирические критерии формирования спионного дублета, устанавливающие области температур и полей, в которых ожидается его наблюдение.
- В экспериментах по ЭСР обнаружен сигнал от магнитных дефектов. В предположении взаимодействия дефектов со спиновыми цепочками получено качественное описание уширения и обменное сужения примесной моды в рамках теории обменного сужения спектра.

Экспериментально изучен магнитный резонанс в спин-жидкостной фазе квазиодномерного магнетика $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$. Обнаружена слабая модификация двухспионного континуума возбуждений на малых волновых векторах, обусловленная однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории в спиновых цепочках.

- Поведение спектра ЭСР в поле находится в качественном согласии с теорией формирования тонкой структуры спектра под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Произведена оцен-

ка значения параметра D из энергетической щели в нулевом поле (0.06 K) и из угловой зависимости ширины резонансной линии в высокотемпературном пределе (0.16 K). Реальная величина параметра D находится в интервале $0.06 \text{ K} < D < 0.16 \text{ K}$.

- Спин-щелевая мода и спионный дублет в спектре ЭСР существенно подавлены в результате влияния междоцепочечного обмена и его конкуренции со взаимодействием Дзялошинского-Мории в модификации двухспионного континуума. Наблюдаемый спектр представляет собой кроссовер между щелевым спектром изолированной цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории и спектром ларморовского типа гейзенберговского магнетика.

Заключение

В рамках диссертационной работы методом магнитного резонанса исследованы спин-цепочечные антиферромагнетики Cs_2CuCl_4 , $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории между спинами $S = \frac{1}{2}$ внутри цепочек. Уникальной особенностью данного класса соединений является существенно новый тип спектра ЭСР, в котором обнаруживается энергетическая щель в нулевом поле при отсутствии магнитного упорядочения. Изучено формирование тонкой структуры спектра возбуждений в виде спионного дублета в веществах, в которых междоцепочечный обмен в различной степени конкурирует с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории в модификации двухспионного континуума. В результате измерений, выполненных в широком диапазоне частот, магнитных полей и температур, выявлены следующие особенности спектра ЭСР: открытие энергетической щели, формирование мягкой моды, исчезновение спионного дублета в сильном поле. Изученная необычная перестройка спектра носит квантовый характер и связана с фермионным поведением элементарных спиновых возбуждений в цепочках, так называемых спионов, несущих спин $S = \frac{1}{2}$.

В квазидвумерном антиферромагнетике Cs_2CuCl_4 установлено, что наблюдаемый в слабых полях спионный дублет коллапсирует в поле, равном половине поля насыщения. 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 корреляций в сильном поле, третья – нарушение условия малости зеемановской энергии по сравнению с энергией однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Пропадание

дублета сопровождается потерей интенсивности высокочастотной компоненты по отношению к низкочастотной, находясь в согласии с теоретическим анализом спектральной плотности спионного континуума в поле [28]. Помимо этого, в полях выше поля насыщения обнаружена слабая резонансная мода обменного происхождения. Наблюдение этой моды позволило в рамках спин-волновой теории определить величину главного и междоузельного обменов $J = 4.7$ К и $J' = 1.43$ К.

В квазиодномерных антиферромагнетиках $K_2CuSO_4Cl_2$ и $K_2CuSO_4Br_2$ изучен спектр ЭСР в широком диапазоне температур и частот. В бромистом соединении для низкочастотной части спектра имеется полное согласие с теорией модификации спионного континуума однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории с образованием спионного дублета, в то время как в хлористом соединении обнаруживается лишь качественное соответствие. В $K_2CuSO_4Br_2$ наблюдается хорошее соответствие экспериментального спектра в слабых полях теоретическим предсказаниям, поскольку иерархия взаимодействий имеет вид $J \gg D \gg J_\perp$ и удовлетворяет предположениям теории о малости параметров. Во втором соединении $K_2CuSO_4Cl_2$ иерархия обменных связей оказывается другой ($J \gg J_\perp \gtrsim D$), поэтому происходит подавление междоузельным обменом тонкой структуры, формирующейся под действием однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. В $K_2CuSO_4Br_2$ перестройка спектра ЭСР с исчезновением дублета происходит в поле, составляющем 13 % от поля насыщения, и сопровождается расхождением его компонент.

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 спионного дублета. Согласно этим критериям зеемановская и тепловая энергии должны быть меньше среднего геометри-

ческого энергии взаимодействия Дзялошинского-Мории и обменной энергии. Следует отметить, что исчезновение дублета теоретически не исследовалось.

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. В данной диссертации магнитный резонанс изучен во всех известных на момент написания работы спин-цепочечных магнетиках с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории.



Автор благодарит Александра Ивановича Смирнова за научное руководство, за долготерпение и требовательность, за многочисленные дискуссии и обсуждения деталей работы, а также выражает особую признательность Аркадию Яковлевичу Шапиро, Кириллу Юрьевичу Поварову, Мануэлю Хэльгу и Вольфраму Лоренцу за синтез и предоставление образцов для проведения исследований. Отдельная благодарность выражается Кириллу Юрьевичу Поварову, Олегу Старых, Михаилу Евгеньевичу Житомирскому, Василию Николаевичу Глазкову, Леониду Евгеньевичу Свистову, Сергею Сергеевичу Сосину, Владимиру Ивановичу Марченко за активное обсуждение полученных экспериментальных результатов, а также за внимание к работе и полезные замечания. Автор также благодарит Владимира Ефимовича Трофимова за тщательное изготовление спектрометрических вставок, без которых часть исследований была бы невозможной. Автор выражает признательность всем сотрудникам Института Физических Проблем РАН за поддержку и доброжелательное отношение.

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. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette. // Z. Physik. – 1931. – V. 71. – № 3-4. – P. 205-226.
2. Shastry B. S., Sutherland B. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet. // Physica B+C. – 1981. – V. 108. – № 1. – P. 1069-1070.
3. Mermin N. D., Wagner H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. // Physical Review Letters. – 1966. – V. 17. – № 22. – P. 1133.
4. Hulthen L. Über das Austauschproblem eines Kristalles. // Arkiv för matematik, astronomi och fysik. – 1938. – V. 26A. – P. 1.
5. Haldane F. D. M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Neel State. // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – № 15. – P. 1153.
6. Dagotto E., Rice T. M. Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials. // Science. – 1996. – V. 271. – № 5249. – P. 618-623.
7. Pitaevskii L., Stringari S. Uncertainty principle, quantum fluctuations, and broken symmetries. // Journal of Low Temperature Physics. – 1991. – V. 85. – № 5-6. – P. 377-388.
8. Faddeev L. D., Takhtajan L. A. What is the spin of a spin wave? // Physics Letters A. – 1981. – V. 85. – № 6-7. – P. 375-377.
9. Müller G., Thomas H., Beck H., Bonner J. C. Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field. Physical Review B. – 1981. – V. 24. – № 3. – P. 1429.

10. Barnes T., Dagotto E., Riera J., Swanson E. S. Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders. *Physical Review B*. – 1993. – V. 47. – № 6. – P. 3196.
11. Meshkov S. V. Monte Carlo study of quantum spin chains. *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 9. – P. 6167.
12. Bonner J. C., Fisher M. E. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling. // *Physical Review*. – 1964. – V. 135. – № 3A. – P. A640.
13. Hatfield W. E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds. // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – V. 52. – № 3. – P. 1985.
14. Eggert S., Affleck I., Takahashi M. Susceptibility of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain. // *Physical Review Letters*. – 1994. – V. 73. – № 2. – P. 332.
15. Griffiths R. B. Magnetization Curve at Zero Temperature for the Antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain. // *Physical Review*. – 1964. – V. 133. – № 3A. – P. A768.
16. Parkinson J. B., Bonner J. C. Spin chains in a field: Crossover from quantum to classical behavior. // *Physical Review B*. – 1985. – V. 32. – № 7. – P. 4703.
17. Cloizeaux J., Pearson J. J. Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain. // *Physical Review*. – 1962. – V. 128. – № 5. – P. 2131.
18. Anderson P. W. An Approximate Quantum Theory of the Antiferromagnetic Ground State. // *Physical Review*. – 1952. – V. 86. – № 5. – P. 694.
19. Sklyanin E. K., Takhtadzhyan L. A., Faddeev L. D. Quantum inverse problem method. I. // *Theoretical and Mathematical Physics*. – 1979. – V. 40. – № 2. – P. 688-706.

20. Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. – Москва: Мир, 1985.
21. Dender D. C., Hammar P. R., Reich D. H., Broholm C., Aeppli G. Direct Observation of Field-Induced Incommensurate Fluctuations in a One-Dimensional $S = 1/2$ Antiferromagnet. // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – № 9. – P. 1750.
22. Baskaran G., Zou Z., Anderson P. W. The resonating valence bond state and high- T_c superconductivity — A mean field theory. // Solid State Communications. – 1987. – V. 63. – № 11. – P. 973-976.
23. Arovas D. P., Auerbach A. Functional integral theories of low-dimensional quantum Heisenberg models. // Physical Review B. – 1988. – V. 38. – № 1. – P. 316.
24. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков. // ЖЭТФ. – 1957. – V. 32. – № 6. – P. 1547-1562.
25. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. // Physical Review. – 1960. – V. 120. – № 1. – P. 91.
26. Karimi H., Affleck I. Transverse spectral functions and Dzyaloshinskii-Moriya interactions in XXZ spin chains. // Physical Review B. – 2011. – V. 84. – № 17. – P. 174420.
27. Gangadharaiah S., Sun J., Starykh O. A. Spin-orbital effects in magnetized quantum wires and spin chains. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 5. – P. 054436.
28. Kohno M. Dynamically Dominant Excitations of String Solutions in the Spin- $\frac{1}{2}$ Antiferromagnetic Heisenberg Chain in a Magnetic Field. // Physical Review Letters. – 2009. – V. 102. – № 3. – P. 037203.

29. Nagamiya T., Nagata K., Kitano. Y. Magnetization Process of a Screw Spin System. // Progress of Theoretical Physics. – 1962. – V. 27. – № 6. – P. 1253–1271.
30. Chubukov A. V., Sachdev S., Senthil T. Large-S expansion for quantum antiferromagnets on a triangular lattice. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – V. 6. – № 42. – P. 8891-8902.
31. White S. R., Chernyshev A. L. Neel Order in Square and Triangular Lattice Heisenberg Models. // Physical Review Letters. – 2007. – V. 99. – № 12. – P. 127004.
32. Bernu B., Lecheminant P., Lhuillier C., Pierre L. Exact spectra, spin susceptibilities, and order parameter of the quantum Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice. // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – № 14. – P. 10048.
33. Capriotti L., Trumper A. E., Sorella S. Long-Range Neel Order in the Triangular Heisenberg Model. // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – № 19. – P. 3899.
34. Weihong Z., McKenzie R. H., Singh R. R. P. Phase diagram for a class of spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg models interpolating between the square-lattice, the triangular-lattice, and the linear-chain limits. // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – № 22. – P. 14367.
35. Heidarian D., Sorella S., Becca F. Spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg model on the anisotropic triangular lattice: From magnetism to a one-dimensional spin liquid. // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – № 1. – P. 012404.
36. Zheng W., Singh R. R. P., McKenzie R. H., Coldea R. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for triangular-lattice antiferromagnets with spatially anisotropic exchange constants. // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – № 13. – P. 134422.

37. Tokiwa Y., Radu T., Coldea R., Wilhelm H., Tylczynski Z., Steglich F. Magnetic phase transitions in the two-dimensional frustrated quantum antiferromagnet Cs_2CuCl_4 . // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – № 13. – P. 134414.
38. Chernyshev A. L., Zhitomirsky M. E. Spin waves in a triangular lattice antiferromagnet: Decays, spectrum renormalization, and singularities. // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – № 14. – P. 144416.
39. Zheng W., Fjaerestad J. O., Singh R. R. P., McKenzie R. H., Coldea R. Anomalous Excitation Spectra of Frustrated Quantum Antiferromagnets. // Physical Review Letters. – 2006. – V. 96. – № 5. – P. 057201.
40. Zheng W., Fjaerestad J. O., Singh R. R. P., McKenzie R. H., Coldea R. Excitation spectra of the spin-1/2 triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet. // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – № 22. – P. 224420.
41. Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии. – Москва: Мир, 1970.
42. Богомолов Г. Д. Прикладная электродинамика: учебное пособие. – Москва, 2014.
43. Глазков В. Н. Экспериментальное исследование спин-пайерлсовского магнетика с дефектами: дис. ... канд. физ.-мат. наук. ИФП РАН, Москва, 2003.
44. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. – Oxford: Clarendon Press, 1970.
45. Гуревич А. Г., Мелков Г. А. Магнитные колебания и волны. – Москва: Физматлит, 1994.
46. SMART APEX II User's Manual. – bruker.com.
47. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1978.

48. Поваров К. Ю. Электронный спиновый резонанс в квазидвумерных антиферромагнетиках на треугольной и квадратной решетках: дис. ... канд. физ.-мат. наук. ИФП РАН, Москва, 2013.
49. Bailleul S., Svoronos D., Tomas A., Porcher P. Precisions sur la structure de Cs_2CuCl_4 . // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. – 1991. – V. 313. – № 2. – P. 1149-1153.
50. Sharnoff M. Electron Paramagnetic Resonance and the Primarily 3d Wavefunctions of the Tetrachlorocuprate Ion. // Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 44. – № 10. – P. 3383.
51. Sharnoff M. Electron Paramagnetic Resonance in Tetrahedrally Coordinated Copper⁺⁺: The Tetrachlorocuprate Ion. // Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 41. – № 7. – P. 2203.
52. Carlin R. L., Burriel R., Palacio F., Carlin R. A., Keij S. F., Carnegie D. W. Linear chain antiferromagnetic interactions in Cs_2CuCl_4 . // Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 57. – № 8. – P. 3351.
53. Coldea R., Tennant D. A., Cowley R. A., McMorro D. F., Dorner B., Tylczynski Z. Neutron scattering study of the magnetic structure of Cs_2CuCl_4 . // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – V. 8. – № 40. – P. 7473.
54. Coldea R., Tennant D. A., Cowley R. A., McMorro D. F., Dorner B., Tylczynski Z. The Quasi-1D $S = \frac{1}{2}$ Antiferromagnet Cs_2CuCl_4 in a Magnetic Field. // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – № 1. – P. 151.
55. Coldea R., Tennant D. A., Tselik A. M., Tylczynski Z. Experimental Realization of a 2D Fractional Quantum Spin Liquid. // Physical Review Letters. – 2001. – V. 86. – № 7. – P. 1335.

56. Coldea R., Tennant D. A., Tylczynski Z. Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 observed by neutron scattering. // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – № 13. – P. 134424.
57. Coldea R., Tennant D. A., Habicht K., Smeibidl P., Wolters C., Tylczynski Z. Direct Measurement of the Spin Hamiltonian and Observation of Condensation of Magnons in the 2D Frustrated Quantum Magnet Cs_2CuCl_4 . // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. – № 13. – P. 137203.
58. Kohno M., Starykh O. A., Balents L. Spinons and triplons in spatially anisotropic frustrated antiferromagnets. // *Nature Physics*. – 2007. – V. 3. – P. 790-795.
59. Starykh O. A., Katsura H., Balents L. Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet: Cs_2CuCl_4 . // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – № 1. – P. 014421.
60. Schrama J. M., Ardavan A., Semeno A. V., Gee P. J., Rzepniewski E., Suto J., Coldea R., Singleton J., Goy P. Spin resonance studies of the quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet Cs_2CuCl_4 . // *Physica B: Condensed Matter*. – 1998. – V. 256-258. – P. 637-640.
61. Povarov K. Yu., Smirnov A. I., Starykh O. A., Petrov S. V., Shapiro A. Ya. Modes of magnetic resonance in the spin liquid phase of Cs_2CuCl_4 . // *Physical Review Letters*. – 2011. – V. 107. – № 3. – P. 037204.
62. Smirnov A. I., Povarov K. Yu., Petrov S. V., Shapiro A. Ya. Magnetic resonance in the ordered phases of the 2D frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 . // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – № 18. – P. 184423.
63. Smirnov A. I., Povarov K. Yu., Starykh O. A., Shapiro A. Ya., Petrov S. V. Low Energy Dynamics in Spin-Liquid and Ordered Phases of $S = \frac{1}{2}$

- Antiferromagnet Cs_2CuCl_4 . // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 400. – № 3. – P. 032091.
64. Fayzullin M. A., Eremina R. M., Eremin M. V., Dittl A., Well N., Ritter F., Assmus W., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Loidl A. Spin correlations and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Cs_2CuCl_4 . // Physical Review B. – 2013. – V. 88. – № 17. – P. 174421.
 65. 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. Supplemental Material: Direct Determination of Exchange Parameters in Cs_2CuCl_4 and Cs_2CuBr_4 : High-Field Electron-Spin-Resonance Studies. // Physical Review Letters. – 2014. – V. 112. – № 7. – P. 077206.
 66. Giacobazzo C., Scandale E., Scordari F. The crystal structure of chlorotitionite, $\text{CuK}_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$. // Zeitschrift für Kristallographie. – 1976. – V. 144. – P. 226-237.
 67. Hälg M., Lorenz W. E. A., Povarov K. Yu., Månsson L., Skourski Y., Zheludev A. Quantum spin chains with frustration due to Dzyaloshinskii-Moriya interactions. // Physical Review B. – 2014. – V. 90. – № 17. – P. 174413.
 68. Yankova T., Hüvoven D., Mühlbauer, Schmidiger D., Wulf E., Zhao S., Zheludev A., Hong T., Garlea V., Custelcean R., Ehlers G. Crystals for neutron scattering studies of quantum magnetism. // Philosophical Magazine. – 2012. – V. 92. – № 19-21. – P. 2629-2647.
 69. Bellanca A. Cella elementare e gruppo spaziale della clorotitionite. // Periodico di Mineralogia. – 1946. – V. 15. – P. 33-41.
 70. Hälg M. M. Quantum criticality, universality and scaling in organometallic spin-chain compounds: PhD thesis. ETH Zürich, Zürich, 2015.

71. Johnston D. C., Kremer R. K., Troyer M., Wang X., Klümper A., Budko S. L., Panchula A. F., Canfield P. C. Thermodynamics of spin $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – № 14. – P. 9558.
72. Bauer B., Carr L. D., Evertz H. G., Feiguin A., Freire J., Fuchs S., Gamper L., Gukelberger J., Gull E., Guertler S., Hehn A., Igarashi R., Isakov S. V., Koop D., Ma P. N., Mates P., Matsuo H., Parcollet O., Pawłowski G., J. D. Picon J. D. et al. The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems. // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. – 2011. – V. 2011. – P. 05001.
73. Schulz H. J. Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – № 13. – P. 2790.
74. Yasuda H. J., Todo S., Hukushima K., Alet F., Keller M., Troyer M., Takayama H. Neel Temperature of Quasi-Low-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets. // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – № 21. – P. 17201.
75. Blosser D., Kestin N., Povarov K. Yu., Bewley R., Coira E., Giamarchi T., Zheludev A. Finite-temperature correlations in a quantum spin chain near saturation. // Physical Review B. – 2017. – V. 96. – № 13. – P. 134406.
76. Blosser M. Low Dimensional Quantum Magnets in the Vicinity of a $z = 2$ Quantum Critical Point: Master thesis. ETH Zürich, Zürich, 2016.
77. Jin W., Starykh O. A. Phase diagram of weakly coupled Heisenberg spin chains subject to a uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction. // Physical Review B. – 2017. – V. 95. – № 21. – P. 214404.
78. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – V. 4. – № 4. – P. 241-255.

79. Anderson P. W. A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1954. – V. 9. – № 3. – P. 316-339.
80. Anderson P. W. A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1954. – V. 9. – № 3. – P. 316-339.
81. Oshikawa M., Affleck I. Electron spin resonance in $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnetic chains. // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – № 13. – P. 134410.
82. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. – Москва: Физматгиз, 1961.
83. Heinrich M., Krug von Nidda H.-A., Krimmel A., Loidl A., Eremina R. M., Ineev A. D., Kochelaev B. I., Prokofiev A. V., Assmus W. Structural and magnetic properties of CuSb_2O_6 probed by ESR. // Physical Review B. – 2003. – V. 67. – № 22. – P. 224418.
84. Glazkov V. N., Fayzullin M., Krasnikova Yu., Skoblin G., Schmidiger D., Mühlbauer S., Zheludev A. Structural and magnetic properties of CuSb_2O_6 probed by ESR. // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – № 18. – P. 184403.