

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

На правах рукописи

Поваров Кирилл Юрьевич

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

01.04.09 – физика низких температур

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., проф.

А. И. Смирнов

Москва – 2013

# Содержание

<b>Список иллюстраций</b> . . . . .	5
<b>Введение</b> . . . . .	11
<b>Часть I. Обзор ключевых понятий</b>	18
<b>Глава 1. Низкоразмерные магнетики со спином <math>S = 1/2</math>.</b> . . . . .	19
1.1. Понятие о магнетиках пониженной размерности . . . . .	19
1.2. Проблема основного состояния . . . . .	20
1.3. Свойства гейзенберговских антиферромагнитных $S = 1/2$ цепочек. . . . .	24
1.4. Свойства гейзенберговского $S = 1/2$ антиферромагнетика на квадратной решетке. . . . .	31
1.5. Свойства гейзенберговского $S = 1/2$ антиферромагнетика на треугольной решетке. . . . .	34
1.6. Резюме первой главы. . . . .	38
<b>Глава 2. Электронный спиновый резонанс.</b> . . . . .	40
2.1. Основные принципы . . . . .	40
2.2. Экспериментальная методика . . . . .	46
2.3. Спектрометрические вставки . . . . .	52
2.4. Измерение намагниченности: коммерческий магнетометр с вибрирующим образцом PPMS VSM . . . . .	56

<b>Часть II. Спинонный резонанс в <math>\text{Cs}_2\text{CuCl}_4</math></b>	58
<b>Глава 3. Основные сведения о магнитных свойствах <math>\text{Cs}_2\text{CuCl}_4</math>.</b>	
Обзор предшествующих работ. . . . .	59
3.1. Структурные свойства . . . . .	59
3.2. Спиновая динамика . . . . .	60
3.3. Фазовая диаграмма . . . . .	62
3.4. Резюме третьей главы . . . . .	66
<b>Глава 4. Магнитный резонанс в спин–жидкостной фазе <math>\text{Cs}_2\text{CuCl}_4</math>.</b>	68
4.1. Синтез и характеристика образцов . . . . .	68
4.2. Магнитный резонанс в неупорядоченной фазе . . . . .	70
4.3. Интерпретация и сравнение с теорией . . . . .	75
4.4. Резюме четвертой главы . . . . .	87
<b>Глава 5. Магнитный резонанс в <math>\text{Cs}_2\text{CuCl}_4</math> ниже точки Нееля.</b>	89
5.1. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $b$ . . . . .	89
5.2. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $a$ . . . . .	93
5.3. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $c$ . . . . .	96
5.4. Интерпретация данных . . . . .	103
5.5. Резюме пятой главы . . . . .	107
<b>Часть III. Скачок анизотропии и фазовая диаграмма <math>\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2</math></b>	109
<b>Глава 6. Основные сведения о <math>\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2</math>. Обзор предшествующих работ.</b>	110
6.1. Структурные свойства . . . . .	110

6.2. Магнитные свойства и фазовая диаграмма . . . . .	111
6.3. Спиновая динамика . . . . .	115
6.4. Резюме шестой главы . . . . .	115
<b>Глава 7. Магнитный резонанс в <math>\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2</math>.</b> . . . . .	<b>117</b>
7.1. Экспериментальные результаты . . . . .	117
7.2. Обсуждение результатов . . . . .	128
7.3. Резюме седьмой главы . . . . .	136
<b>Глава 8. Фазовая диаграмма <math>\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2</math>.</b> . . . . .	<b>138</b>
8.1. Поле вдоль легкой оси . . . . .	138
8.2. Поле перпендикулярно легкой оси . . . . .	144
8.3. Обсуждение результатов . . . . .	146
8.4. Резюме восьмой главы . . . . .	156
<b>Заключение</b> . . . . .	<b>158</b>
<b>Приложение А. Численный расчет спектров антиферромаг-</b> <b>нитного резонанса.</b> . . . . .	<b>163</b>
A.1. Коллинеарный антиферромагнетик . . . . .	163
A.2. Общий случай . . . . .	166
A.3. Коллинеарный двухосный антиферромагнетик с поправками четвертого порядка . . . . .	168
<b>Литература</b> . . . . .	<b>171</b>

# Список иллюстраций

1.1	Решение «классической» задачи об основном состоянии гейзенберговского гамильтониана . . . . .	21
1.2	Решение задачи о состоянии спиновой системы для спиновой цепочки, квадратной решетки и кубической решетки . . . . .	24
1.3	Магнитная восприимчивость антиферромагнитной спиновой $S = 1/2$ цепочки . . . . .	26
1.4	Кривая намагничивания антиферромагнитной спиновой $S = 1/2$ цепочки . . . . .	26
1.5	Спиноны в одномерной цепочке и их конфинмент на решетке более высокой размерности . . . . .	28
1.6	Спинонный континуум согласно анзацу Мюллера . . . . .	28
1.7	Расщепление континуума возбуждений $S = 1/2$ цепочки магнитным полем . . . . .	30
1.8	Спектр гейзенберговской модели на квадратной решетке со спином $S = 1/2$ . . . . .	33
1.9	Антиферромагнетик на треугольной решетке . . . . .	34
1.10	Модель резонансных валентных связей . . . . .	35
1.11	Зависимость основного состояния искаженной треугольной решетки от параметра $J'/J$ : сопоставление теоретических результатов . . . . .	37
1.12	Спектр возбуждений треугольной решетки: теоретические результаты . . . . .	39
2.1	Вращение магнитного момента во внешнем поле $H$ . . . . .	42
2.2	Магнитный резонанс системы $S = 1/2$ . . . . .	42
2.3	Примеры спектров АФМР . . . . .	46

2.4	Эквивалентная схема проходного резонатора, подключенного к генератору и детектору . . . . .	47
2.5	Принципиальная схема спектроскопического измерения на микроволновой частоте с двойной модуляцией . . . . .	49
2.6	Схема, иллюстрирующая доступный диапазон температур и частот. . . . .	52
2.7	Изображение экспериментальной ячейки с поворотным механизмом в разрезе . . . . .	53
2.8	Схема криостата растворения со спектроскопической вставкой	55
2.9	Схема вибромагнетометра PPMS VSM . . . . .	57
3.1	Элементарная ячейка $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	61
3.2	Четыре спиновые спирали, проходящие через одну элементарную ячейку $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	61
3.3	Спектр возбуждений в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	63
3.4	Структура обменных связей в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	63
3.5	Магнитная восприимчивость монокристалла $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , измеренная для трех главных направлений . . . . .	64
3.6	Кривые намагничивания монокристалла $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ для трех главных направлений . . . . .	64
3.7	Фазовая диаграмма $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	65
4.1	Кристаллы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	68
4.2	Спектры магнитного резонанса для трех главных направлений $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при температурах $\gtrsim 8$ К . . . . .	69
4.3	Зависимость $g$ -фактора от направления магнитного поля относительно главных осей $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	69
4.4	Примеры температурных эволюций резонансной линии в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ поле вдоль $b$ . . . . .	71

4.5	Спектр $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ в спин–жидкостной фазе, поле вдоль оси $b$	72
4.6	Зависимость полуширины линии от температуры в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , поле вдоль оси $b$ . . . . .	73
4.7	Спектр $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ в спин–жидкостной фазе, поле вдоль оси $a$	74
4.8	Спектр $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ в спин–жидкостной фазе, поле вдоль оси $c$	75
4.9	Влияние взаимодействия Дзялошинского–Мории на класси- ческую и квантовую спиновую цепочку . . . . .	77
4.10	Влияние взаимодействия Дзялошинского–Мории на спектр возбуждений квантовой спиновой цепочки в магнитном поле	79
4.11	Однородные взаимодействия Дзялошинского–Мории в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$	79
4.12	Спектры ЭСР $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при повороте в плоскости $ab$ , $T = 1.3$ К	81
4.13	Спектры ЭСР $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при повороте в плоскости $ac$ , $T = 1.3$ К	82
4.14	Спектры ЭСР $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при повороте в плоскости $bc$ , $T = 1.3$ К	82
4.15	Поляризационная зависимость поглощения в малом поле . .	86
5.1	Температурная эволюция линии магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ на частоте $\nu = 35.15$ ГГц, $H \parallel b$ и температурная эволюция щели . . . . .	90
5.2	Примеры линий магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при низких температурах, $H \parallel b$ . . . . .	91
5.3	Фазовый переход из спиральной в несоизмеримую фазу в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	92
5.4	Спектр АФМР в упорядоченных фазах $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , $H \parallel b$ . . .	94
5.5	Температурная эволюция линии магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ на частоте $\nu = 37.38$ ГГц, $H \parallel a$ . . . . .	95
5.6	Температурная эволюция линии магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ на частоте $\nu = 78.81$ ГГц, $H \parallel a$ . . . . .	95

5.7	Примеры линий магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при низких температурах, $H \parallel a$ . . . . .	96
5.8	Спектр АФМР в упорядоченных фазах $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , $H \parallel a$ . . .	97
5.9	Температурная эволюция линий магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ на частотах $\nu = 37.86$ и $\nu = 78.60$ ГГц при низких температурах, $H \parallel c$ . . . . .	98
5.10	Примеры линий магнитного резонанса в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ при низких температурах, $H \parallel c$ . . . . .	99
5.11	Спектр АФМР в упорядоченных фазах $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , $H \parallel c$ . . .	101
5.12	Фазовый переход из спиральной в эллиптическую фазу в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	102
5.13	Фазовый переход из искаженной коллинеарной в коническую конфигурацию в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . . . .	102
5.14	«Квантово–критическая» фазовая диаграмма $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . . .	107
6.1	Основной структурный элемент $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ - атом меди в окружении четырех молекул $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ и двух комплексов $\text{ClO}_4$	111
6.2	Магнитная решетка $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	111
6.3	Восприимчивость монокристалла $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ в поле 0.1 Т	112
6.4	Кривая намагничивания порошкового образца $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$	113
6.5	Зависимость параметра порядка от магнитного поля и фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	114
6.6	Спектр нейтронного рассеяния в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	114
7.1	Температурная эволюция линий магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$	111
7.2	Угловая зависимость резонансного поля в блочном образце $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	118
7.3	Эволюция параметров резонансной линии в монокристалле $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при охлаждении . . . . .	120



7.4	Пример снимка рентгеновской дифракции на монокристалле $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	121
7.5	Угловые зависимости . . . . .	122
7.6	Угловые зависимости на частоте $\nu = 27.38$ ГГц . . . . .	123
7.7	Угловые зависимости . . . . .	124
7.8	Линии АФМР в блочном образце $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ : вращение к оси $z$ . . . . .	125
7.9	Примеры линий АФМР в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	126
7.10	«Нормальный» спектр АФМР в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	127
7.11	Аномальный спектр АФМР в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	128
7.12	Численно рассчитанный спектр АФМР двухосного антиферромагнетика с учетом поправки $(l_x l_y)^2$ . . . . .	132
8.1	Кривые намагничивания $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при $T = 2$ К . . . . .	139
8.2	Магнитная восприимчивость $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при $H \parallel x$ . . . . .	141
8.3	Изотермические кривые намагничивания $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при $H \parallel x$ . . . . .	142
8.4	Фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , поле вдоль $x$ . . . . .	143
8.5	Приведенная намагниченность $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ при $H \parallel y, z$ . . . . .	144
8.6	Фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , поле перпендикулярно $x$ . . . . .	145
8.7	Фазовая диаграмма одноосного антиферромагнетика в случае пространственных размерностей $D = 3, 2$ . . . . .	146
8.8	Скейлинг вблизи бикритической точки $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	149
8.9	Фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ для трех главных направлений магнитного поля . . . . .	151
8.10	Фазовая диаграмма двумерного гейзенберговского антиферромагнетика на квадратной решетке . . . . .	152

8.11	Восприимчивость двумерного антиферромагнетика вблизи точки перехода согласно численным симуляциям . . . . .	154
A.1	Двухосный антиферромагнетик с поправкой $l_x^4$ . . . . .	169
A.2	Двухосный антиферромагнетик с поправкой $l_y^4$ . . . . .	169

# Введение

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

жидкость» в этом, более широком смысле.

Поиск спиновых жидкостей и их изучение являются одним из ключевых направлений в физике конденсированного состояния последних двадцати лет. Для квазиодномерных систем спин-жидкостные состояния к настоящему времени изучены достаточно подробно как с экспериментальной, так и с теоретической стороны. Последнему способствовала применимость большого числа теоретических методов к одномерным системам и возможность аналитического вычисления многих величин для случая  $S = 1/2$ . Существенный прогресс в этих исследованиях был обусловлен успехами в области синтеза сложных веществ и выращивания кристаллов, дающими возможность изучения большого количества новых модельных соединений. Двумерные спиновые жидкости к настоящему моменту изучены значительно менее подробно. Появляющиеся в последние годы модельные квазидвумерные соединения со спином  $S = 1/2$  являются объектом интенсивного экспериментального изучения; к таким соединениям относятся и исследуемые в данной работе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  и  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Хотя при достаточно низких температурах в этих соединениях и развивается дальний порядок, он оказывается существенно редуцирован квантовыми флуктуациями, а в области температур выше  $T_N$  исследуемые системы демонстрируют спин-жидкостное сильно коррелированное поведение. Мы изучаем спектры магнитного резонанса этих соединений как в спин-жидкостной, так и в упорядоченной фазах. Спектроскопия электронного спинового резонанса является одним из ключевых методов исследования магнитных систем. Метод магнитного резонанса имеет значительно большее разрешение по энергии, чем спектроскопия рассеяния нейтронов, но, в отличие от нее, ограничен единственным значением волнового вектора  $k = 0$ , поскольку в экспериментах по электронному спиновому резонансу возбуждается однородная спиновая прецессия. Магнитный резонанс является эффектив-

ным инструментом для изучения низкоэнергетической структуры спектра в центре зоны Бриллюэна. Резонансная спектроскопия чрезвычайно чувствительна к различным видам анизотропии и особенностям упорядоченной структуры, которые проявляются в частотно-полевых зависимостях. Ширина резонансной линии также содержит информацию о времени жизни элементарных возбуждений, спин-спиновом и спин-решеточном взаимодействии. Таким образом, применение метода магнитного резонанса к квазидвумерным квантовым магнетикам является интересной и перспективной научной задачей, поскольку спиновый резонанс позволяет исследовать малые энергетические щели, анизотропию и структуру спинового упорядочения.

### **Цель диссертационной работы.**

Цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании двух систем со спином  $S = 1/2$ , имеющих две различные геометрии обменных связей: треугольную решетку (соединение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ) и квадратную решетку (соединение  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ ). Основным инструментом является метод электронного спинового резонанса, применяемый в широком диапазоне температур (от 25 К до 0.1 К) и частот (от 5 до 150 ГГц). В исследовании  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  также применяется измерение намагниченности с помощью магнетометра с вибрирующим образцом.

### **Научная новизна.**

В настоящей работе впервые обнаружены и проанализированы:

- Сдвиг и расщепление сигнала магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .

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

Перечисленные выше положения выносятся на защиту.

### **Апробация работы.**

Изложенные в диссертации результаты были представлены на:

1. Всероссийских совещаниях по физике низких температур НТ-XXXV (Черноголовка, сентябрь 2009) и НТ-XXXVI (Санкт-Петербург, июль 2012)
2. Международных симпозиумах по спиновым волнам Spin Waves 2009 (Санкт-Петербург, июнь 2009) и Spin Waves 2011 (Санкт-Петербург, июнь 2011)
3. Мартовском заседании американского физического общества APS March Meeting 2011 (Даллас, март 2011)
4. Международной конференции «Novel Phenomena in Frustrated Systems» (Санта-Фе, май 2011)

5. Международной конференции по низким температурам (LT26) (Пекин, август 2011)
6. Международном симпозиуме по магнетизму MISM 2011 (Москва, август 2011)
7. Семинарах и ученых советах в ИФП им. П. Л. Капицы РАН

### **Публикации.**

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

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

Также результаты диссертации опубликованы в следующих тезисах конференций и препринтах:

1. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, S. V. Petrov, Yu. F. Orekhov, A. Ya. Shapiro

*Spin resonance modes in the spin - liquid and ordered phases of a triangular lattice antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$ : spin gap above the Neel point*

Тезисы XXXV Совещания по физике низких температур (НТ-35) (2009)

2. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, A. Ya. Shapiro  
*ESR as a probe of spinon excitations of the spin-1/2 antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$*

Bulletin of the American Physical Society, **56** (2011)

3. К. Ю. Поваров, А. И. Смирнов, К. Ланди  
*Аномальная мода магнитного резонанса в двухосном  $S=1/2$  антиферромагнетике  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*

Тезисы XXXVI Совещания по физике низких температур (НТ-36) (2012)

4. K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, C. P. Landee  
*Switching of anisotropy and phase diagram of a Heisenberg square lattice  $S = 1/2$  antiferromagnet  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*

arXiv:1303.0619 [cond-mat.str-el] (2013)

### **Личный вклад автора.**

Личный вклад автора заключался в непосредственном проведении измерений спектров магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе  $Cs_2CuCl_4$  и в  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$ , а также участии в проведении измерений магнитного резонанса в упорядоченных фазах  $Cs_2CuCl_4$ . Автор проводил теоретический расчет спектров магнитного резонанса, обработку и анализ экспериментальных данных. Автор также принимал участие в конструировании экспериментальной ячейки для СВЧ-спектроскопии при сверхнизких температурах.



### **Структура и объем диссертации.**

Объем диссертации составляет 191 страницу. Диссертация состоит из трех частей, разбитых на 8 глав, а также одного приложения. Текст диссертации включает в себя 88 иллюстраций и одну таблицу. Библиография включает в себя ссылки на 128 источников.

Часть I

**Обзор ключевых понятий**

## Глава 1

# Низкоразмерные магнетики со спином $S = 1/2$ .

### 1.1. Понятие о магнетиках пониженной размерности

Спиновая система кристаллических магнетиков является трехмерной. Однако магнитные свойства вещества в значительной степени определяются не только пространственным расположением элементарных магнитных моментов, но и геометрией обменных связей, которую это расположение порождает. При этом важным также является положение немагнитных атомов и ионов. Особенности структуры некоторых кристаллов приводят к тому, что обменное взаимодействие вдоль одних направлений оказывается значительно более сильным, чем вдоль других. Например, если локализованные магнитные моменты расположены в плоскостях или цепочках, изолированных друг от друга группами немагнитных атомов, энергия обменного взаимодействия внутри таких низкоразмерных магнитных «подпространств» существенно превышает энергию взаимодействия между ними. В таких случаях теоретические модели, рассматривающие спины на одно- и двумерных решетках, дают хорошее описание магнитных свойств реальных кристаллов. О самих же веществах в этом случае говорят как о *квазиодномерных* и *квазидвумерных* магнетиках. Эти термины относятся именно к размерности решетки магнитных связей, определяющих поведение системы; размерность же самого спинового пространства равна трем (в случае, когда это не так, например, в модели Изинга [1], это оговаривается особо). Таким образом, хотя сами понятия об одномерных и двумерных решетках являются идеализацией, существует большое количество реальных магнетиков, которые в силу особенностей структуры хорошо описывают-

ся такими моделями [2]. Также существуют искусственно синтезированные двумерные системы, такие, как монослойные пленки  ${}^3\text{He}$  [3].

## 1.2. Проблема основного состояния

Обменное взаимодействие магнитных ионов в кристаллах описывается гамильтонианом Гейзенберга

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (1.1)$$

Здесь  $\langle i, j \rangle$  обозначает суммирование, в котором каждая пара спинов учитывается один раз. Величина  $J_{ij}$  есть обменный интеграл, определяющий энергию взаимодействия спинов внутри пары. Поскольку обменный интеграл определяется перекрытием экспоненциально спадающих с расстоянием волновых функций электронов, его величина резко уменьшается с увеличением дистанции между  $i$ -м и  $j$ -м спинами. В силу этого достаточно, как правило, учесть лишь взаимодействие между ближайшими соседями. Мы будем рассматривать простую модель, учитывающую только взаимодействие между ближайшими соседями, причем одинаковое по величине для каждой пары спинов

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (1.2)$$

Мы считаем спины расположенными на «гиперкубической» решетке размерности  $d$ , то есть на простой кубической при  $d = 3$ , на квадратной при  $d = 2$  и в узлах цепочки при  $d = 1$ , с расстоянием между ближайшими соседями  $a$ . В классическом приближении, когда мы заменяем спиновые операторы их средними значениями, решения задачи об основном состоянии распадаются на два типа: при  $J < 0$  энергетически наиболее выгодным


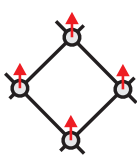
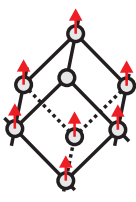

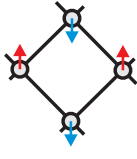
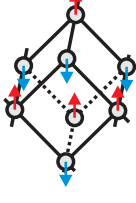
размерность	$d=1$	$d=2$	$d=3$
тип обмена			
$J < 0$ ферромагнетизм			
$J > 0$ антиферромагнетизм			

Рис. 1.1. Решение «классической» задачи об основном состоянии гейзенберговского гамильтониана (1.2) для спиновой цепочки, квадратной решетки и кубической решетки.

будет ферромагнитное состояние с сонаправленными спинами, а при  $J > 0$  — антиферромагнитное состояние, когда направления спинов чередуются в шахматном порядке. Эти решения изображены на рисунке 1.1. В этом приближении энергия обоих состояний на один узел решетки равна  $-JdS$ , где  $S$  есть величина спина.

Нетрудно убедиться, что хотя волновая функция ферромагнитного состояния  $|\uparrow\uparrow\uparrow\dots\rangle$  является собственной для гамильтониана (1.2), волновая функция антиферромагнитного состояния<sup>1</sup> вида  $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots\rangle$  таковой не является ни для какой размерности задачи. Тем не менее, эксперимент показывает, что неелевский порядок  $\langle S_i^z S_j^z \rangle = (-1)^{i+j} m$ , где  $m \lesssim S$ , действительно существует во многих веществах [4]. Прогресс в квантовомеханическом описании антиферромагнитного состояния был достигнут Андерсоном [5] и Кубо [6]. Можно исходить из классического предела  $S \rightarrow \infty$ , когда неелевская волновая функция становится точным решением, и находить

<sup>1</sup> Подобные волновые функции и состояния также называются неелевскими.

поправки к такому состоянию согласно теории спиновых волн, рассматривающей малые колебания спинов вблизи положения равновесия. Спектр таких колебаний на малых волновых векторах будет линейным по  $k$ :

$$E(\mathbf{k}) \simeq 2\sqrt{d}JSk. \quad (1.3)$$

Такие возбуждения можно проквантовать и поправка к намагниченности подрешеток, соответствующая нулевым колебаниям спинов, в этом случае<sup>2</sup> будет пропорциональна

$$\Delta S \sim \int \frac{1}{k} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (1.4)$$

Среднее значение спина на узле будет равно  $\langle S_i^z \rangle = S - \Delta S$ . Эта поправка не зависит от величины спина  $S$ , но ее относительная величина стремится к нулю при  $S \rightarrow \infty$ . Однако интеграл в формуле (1.4) будет расходящимся при  $d = 1$ . Это означает, что антиферромагнитный дальний порядок в одномерной цепочке разрушается длинноволновыми нулевыми колебаниями спинов и основное состояние такой цепочки не является неевской волновой функцией даже приближенно. Кроме того, при конечной температуре связанные со спиновыми волнами поправки также расходятся для  $d = 1, 2$ , причем как при антиферромагнитном, так и при ферромагнитном упорядочении (для ферромагнетика это было замечено еще Блохом в 1930 году; в случае же  $d = 3$  такие поправки приводят к известному закону  $T^{3/2}$  [8]). Общим утверждением о дальнем порядке в низкоразмерных системах является *теорема Мермина–Вагнера*, согласно которой при любой конечной температуре дальний порядок с ненулевой намагниченностью подрешеток в одно- и двумерной изотропной гейзенберговской спиновой системе с конечным радиусом взаимодействия невозможен [9]. Этот резуль-

---

<sup>2</sup> Эти расчеты можно найти, например, в обзоре Аффлека [7].

тат не зависит от величины спина и поэтому справедлив и в классическом приближении. Малые взаимодействия, делающие спиновую систему трехмерной, либо анизотропия спинового пространства являются нарушениями условий теоремы Мермина–Вагнера и поэтому могут приводить к упорядочению и при конечной температуре.

В ферромагнитных низкоразмерных системах дальний порядок все же существует при  $T = 0$ , поскольку волновая функция  $|\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$  является точным состоянием. В случае двумерных антиферромагнитных систем какого-то общего утверждения относительно упорядоченности основного состояния сделать нельзя. Для квадратной решетки существует аналитическое доказательство наличия нееевского основного состояния для  $S \geq 1$  [10, 11] и численные эксперименты, подтверждающие антиферромагнитное упорядочение для  $S = 1/2$  (например, [12]). Одномерная антиферромагнитная цепочка остается в неупорядоченном состоянии даже при  $T = 0$ . Такое неупорядоченное, но сильно коррелированное основное состояние называется *спин-жидкостным*<sup>3</sup> На рисунке 1.2 приведена сводная таблица состояний гейзенберговской модели в зависимости от температуры, размерности системы и знака обменного интеграла  $J$ .

Далее мы подробно рассмотрим свойства антиферромагнитных систем со спином  $S = 1/2$  на нескольких специальных низкоразмерных решетках — спиновой цепочке, квадратной и треугольной решетках.

---

<sup>3</sup> Обычно термин «спиновая жидкость» относится к основному состоянию системы при  $T = 0$ . Однако во многих работах последнего времени данный термин применяется в более широком смысле как обозначение сильно коррелированных магнитных состояний при  $T \neq 0$ , если эти состояния демонстрируют магнитные свойства и спектры возбуждений, характерные для неупорядоченных при  $T = 0$  фаз. В настоящей работе мы следуем более широкому определению.


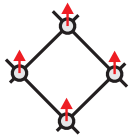
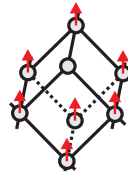

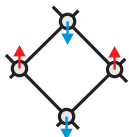
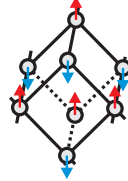
Размерность тип обмена	$d=1$	$d=2$	$d=3$
$J < 0$	Порядок при $T=0$ 	Порядок при $T=0$ 	Порядок при $T > 0$ 
$J > 0$	Нет дальнего порядка, спиновая жидкость 	Порядок при $T=0$ , редукция момента 	Порядок при $T > 0$ , редукция момента 

Рис. 1.2. Иллюстрация к решению задачи о состоянии гамильтониана (1.2) для спиновой цепочки [13], квадратной решетки [12] и кубической решетки [6]. Антиферромагнитная цепочка остается неупорядоченной даже при  $T = 0$ .

### 1.3. Свойства гейзенберговских антиферромагнитных $S = 1/2$ цепочек.

#### 1.3.1. Статические свойства.

Основное состояние гейзенберговской антиферромагнитной  $S = 1/2$  цепочки является старейшим известным примером спиновой жидкости. Задача об основном состоянии такой цепочки имеет точное решение<sup>4</sup>; оно было найдено Бете в 1931 году [13] при помощи рекурсивной процедуры, называемой *анзац Бете*. Тем не менее, вычисление физически значимых величин, таких, как энергия основного состояния, спин-спиновая корреляционная функция, магнитная восприимчивость и спектр возбуждений, оказалось существенно затруднено ввиду сложности аналитически найденной

<sup>4</sup> Другими точно решаемыми спиновыми жидкостями являются система димеров Шастри–Сазерленда [14] и модель Китаева [15].



волновой функции. Энергия основного состояния была вычислена в 1938 году Хультенем [16]. В расчете на узел решетки она составляет

$$\langle E \rangle = J \left( \frac{1}{4} - \ln 2 \right),$$

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

$$\langle S_n^z S_{n+k}^z \rangle = -\frac{\sin(\pi k/2)}{(\pi k)^2}. \quad (1.5)$$

Таким образом, при  $T = 0$  квантовая спиновая цепочка находится в критическом состоянии: радиус корреляции равен бесконечности, однако дальний порядок в виде  $\langle S_n^z \rangle \neq 0$  отсутствует.

Восприимчивость спиновой цепочки  $S = 1/2$  была впервые вычислена Боннер и Фишером в 1964 году [17] на основе анализа конечных спиновых цепочек. Полученная восприимчивость дается формулой<sup>5</sup> (согласно интерполяции [18])

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{2k_B T} \frac{0.25 + 0.14995 \left( \frac{J}{2k_B T} \right) + 0.30094 \left( \frac{J}{2k_B T} \right)^2}{1 + 1.9862 \left( \frac{J}{2k_B T} \right) + 0.68854 \left( \frac{J}{2k_B T} \right)^2 + 6.0626 \left( \frac{J}{2k_B T} \right)^3} \quad (1.6)$$

Максимум восприимчивости находится при температуре  $T_{max} = 0.641 J/k_B$ , и составляет  $\chi(T_{max}) = 0.147 \frac{(g\mu_B)^2}{J}$  на один спин. Однако кривая Боннер–Фишера (1.6) некорректно описывает поведение восприимчивости при температурах  $T \lesssim 0.1J$ . Соответствующая асимптотика была получена Эггертом, Аффлеком и Такахаши в 1994 году с помощью анзаца Бете и теоретико-полевых методов [19]. Так, согласно их вычислениям, при  $k_B T/J \rightarrow 0$  восприимчивость ведет себя как

---

<sup>5</sup> Все термодинамические величины приведены в расчете на один спин.

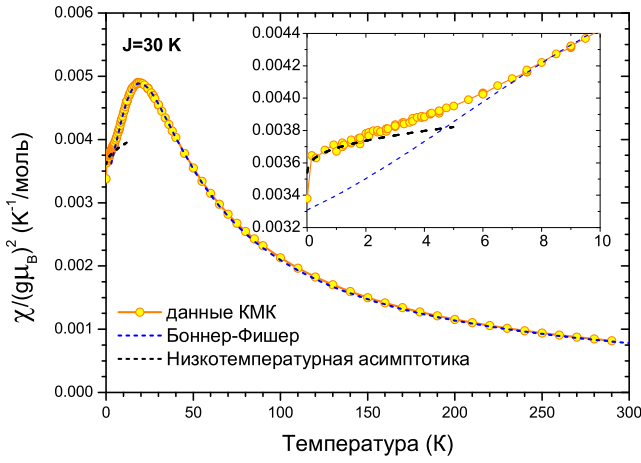


Рис. 1.3. Магнитная восприимчивость антиферромагнитной спиновой  $S = 1/2$  цепочки. Точки — результаты квантовой Монте–Карло симуляции (см. текст), синий пунктир — интерполяция Боннер и Фишера (1.6), черный пунктир — низкотемпературная асимптотика Эггерта, Аффлека и Такахаши (1.7).

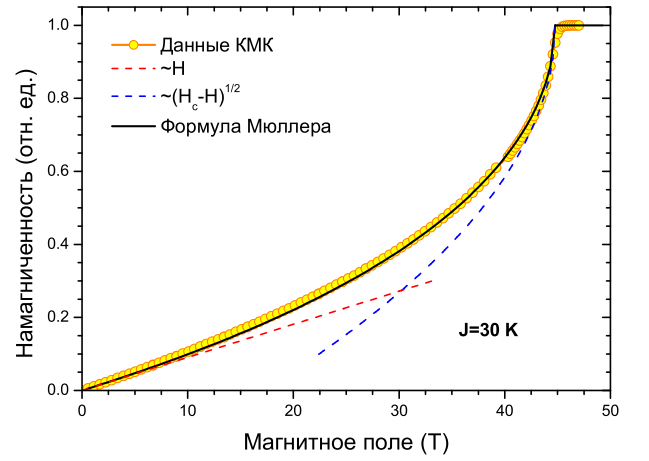


Рис. 1.4. Кривая намагничивания антиферромагнитной спиновой  $S = 1/2$  цепочки. Точки — результаты квантовой Монте–Карло симуляции (см. текст), красный пунктир — линейная асимптотика в малом поле, синий пунктир — асимптотика вблизи поля насыщения (1.8), черная линия — формула Мюллера (1.9).

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{J} \left[ \frac{1}{\pi^2} + \frac{1}{2 \ln\left(\frac{7.7J}{k_B T}\right)} + \mathcal{O}\left((\ln(k_B T/J))^{-3}\right) \right], \quad (1.7)$$

приближаясь к значению  $\chi(0) = \frac{(g\mu_B)^2}{J\pi^2}$  с бесконечной производной.

На рисунке 1.3 представлено сравнение теоретических результатов (1.6), (1.7) с численными результатами квантовых Монте–Карло симуляций, основанных на алгоритмах ALPS<sup>6</sup> [21]. Экспериментальные данные по восприимчивости модельных систем, например,  $\text{SrCuO}_2$  [22], соответствуют предсказаниям теории (включая и низкотемпературную асимптотику).

Кривая намагничивания одномерной  $S = 1/2$  цепочки при нулевой

<sup>6</sup> Algorithms and Libraries for Physics Simulations. Данные симуляции были выполнены автором в качестве упражнения по использованию этого программного пакета. Примеры аналогичных Монте–Карло симуляций можно найти в работе 1996 года [20].

температуре была получена Гриффитсом в 1964 году на основе анализа конечных цепочек [23]. Поле насыщения составляет  $H_{sat} = \frac{2J}{g\mu_B}$ , и при  $H \rightarrow H_{sat}$  имеется следующая асимптотика (см. например [24]):

$$M(H) = g\mu_B S \left( 1 - \frac{4}{\pi} \sqrt{1 - \frac{g\mu_B H}{2J}} \right) \quad (1.8)$$

В работе Мюллера [25] дается также аналитически вычисленная кривая намагничивания цепочки во всем диапазоне магнитных полей:

$$M(H) = \frac{2g\mu_B S}{\pi} \arcsin \left( \frac{1}{1 - \frac{\pi}{2} + \frac{\pi J}{g\mu_B H}} \right) \quad (1.9)$$

На рисунке 1.4 приведено сравнение численного моделирования квантового Монте–Карло для цепочки из 120 спинов с обменным интегралом  $J = 30$  К при температуре  $T = 0.3$  К =  $10^{-2}J$  с аналитическими результатами для кривой намагничивания (1.8, 1.9). На рисунке также приведена линейная асимптотика  $M(H) = \frac{(g\mu_B)^2}{\pi^2 J} H$  для малых полей. Экспериментальные данные по намагничиванию при низких температурах модельных квазиодномерных систем, например, бензоата меди [26], находятся в согласии с этими формулами.

### 1.3.2. Динамические свойства.

Нижняя граница спектра возбуждений для спиновой цепочки  $S = 1/2$  была вычислена де Клуазо и Пирсоном в 1962 году [27]:

$$\varepsilon_L(k) = \frac{\pi J}{2} |\sin(ka)|. \quad (1.10)$$

Это выражение отличается от результата классической спин-волновой теории множителем  $\pi/2$ .

В 1981 году Фаддеев и Тахтаджан [28] обратили внимание на то, что элементарные возбуждения в такой одномерной модели являются квазича-

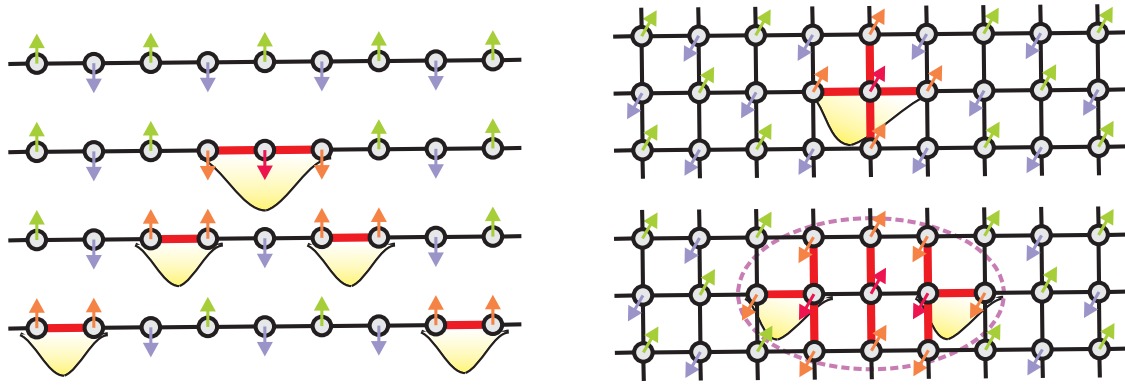


Рис. 1.5. Распад магнона на две доменных стенки — «спинона» — в одномерной цепочке и конфайнмент спинов в двумерном случае. В спиновой цепочке энергия двух доменных стенок точно равна энергии магнона и не зависит от расстояния между ними.

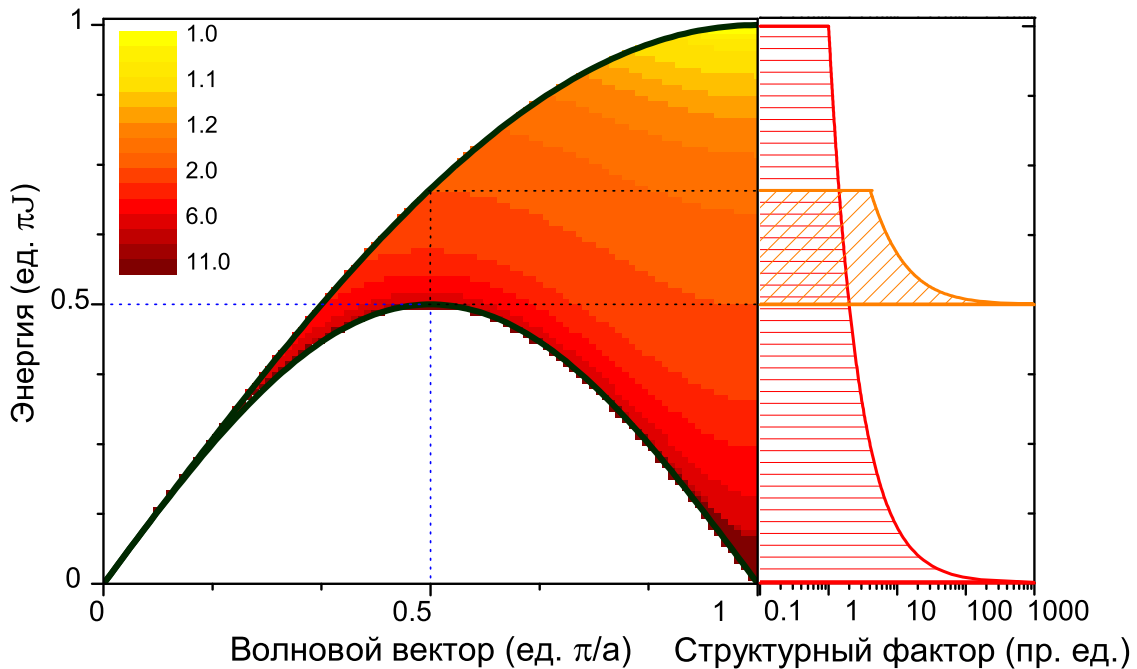


Рис. 1.6. Спинонный континуум согласно анзацу Мюллера (1.12). Сплошными линиями показаны границы континуума по де Клуазо и Пирсону и по Мюллеру (1.10, 1.11), цветом представлена величина динамического структурного фактора в данной точке. Также справа показаны сечения континуума для  $k = \frac{\pi}{a}$  (красный цвет) и  $k = \frac{\pi}{2a}$  (оранжевый цвет).

стицами со спином  $S = 1/2$ . Они называются *спинонами*. Упрощенно такая квазичастица может быть представлена как доменная стенка между двумя одномерными антиферромагнитными доменами. На рисунке 1.5 показано, что квазиклассическое возбуждение со спином  $S = 1$ , магнон, соответствующий одному перевернутому спину, может без затрат энергии распадаться на две такие доменные стенки в одномерном случае. Эти доменные стенки могут свободно перемещаться вдоль цепочки без какого-либо проигрыша в энергии. При переходе к решеткам более высокой размерности такая возможность теряется, поскольку рост антиферромагнитного домена «неправильной» ориентации теперь требует затрат энергии, пропорциональных его размерам. Таким образом, при более высокой размерности распад магнона на спиноны становится невозможен.

Согласно правилам отбора во всех процессах поглощения и рассеяния фотонов и нейтронов  $\Delta S^z = 0, \pm 1$  и спиноны могут возбуждаться только парами. Следовательно, измеряемый в эксперименте спектр возбуждений должен быть континуумом, поскольку каждому волновому вектору  $k$  в двухчастичном процессе соответствует некоторый диапазон энергий  $\varepsilon$ . Нижняя граница континуума соответствует спектру, найденному де Клуазо и Пирсоном (1.10), а верхняя граница есть  $\varepsilon_U(k) = 2\varepsilon_L(k/2)$ :

$$\varepsilon_U(k) = \pi J \sin \frac{ka}{2} \quad (1.11)$$

Оценка для спектральной плотности такого континуума была получена в работе Мюллера и соавторов [25]. Так, динамический структурный фактор оказывается пропорционален

$$S(\varepsilon, k) \propto \frac{\Theta(\varepsilon - \varepsilon_L(k))\Theta(\varepsilon_U(k) - \varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_L(k)^2}}, \quad (1.12)$$

где  $\Theta(x)$  — функция Хевисайда, а  $\varepsilon_L(k)$  и  $\varepsilon_U(k)$  соответствуют фор-

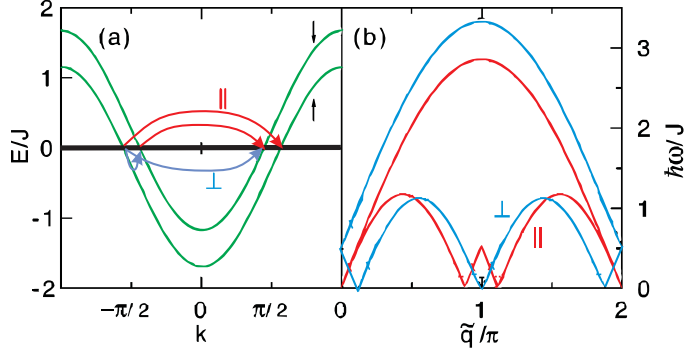


Рис. 1.7. Слева: расщепление спионного спектра магнитным полем и возможные переходы с изменением спина (синие стрелки) и без изменения спина (красные стрелки). Справа — континуумы возбуждений, соответствующие этим двум типам переходов. Адаптировано из работы [29].

мулам (1.10, 1.11). Этот континуум изображен на рисунке 1.6 вместе с профилями спектральной плотности для  $k = \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{a}$ . Видно, что спектральная плотность имеет сингулярность вблизи нижней границы континуума и конечную величину вблизи верхней. Экспериментально этот континуум наблюдался во многих модельных соединениях, например в бензоате меди [29] и  $\text{KCuF}_3$  [30]. Следует подчеркнуть, что континуум с резкими границами имеет двухчастичную природу и не связан с коротким временем жизни квазичастиц. Напротив, теоретически и экспериментально показано, что при низких температурах спионы баллистическим образом участвуют в тепловом транспорте, и длина их свободного пробега ограничивается лишь рассеянием на дефектах [31].

Описываемый анзацем Мюллера континуум является двухчастичным и содержит в себе 73% спектрального веса от интегральной интенсивности, обнаруживаемой в численных симуляциях. Дополнительный учет четырехспионных состояний позволяет описать 99% спектрального веса [32].

Примечательным является поведение двухспионного континуума в магнитном поле. Магнитное поле снимает вырождение по энергии спионных состояний  $|\uparrow\rangle$  и  $|\downarrow\rangle$  как это показано на рисунке 1.7. Переходы с  $\Delta S = 0$  и  $\Delta S = \pm 1$  становятся различимы и соответствуют двум типам

континуумов возбуждений:  $S_{\parallel}(\varepsilon, k)$  и  $S_{\perp}(\varepsilon, k)$ . 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 были действительно обнаружены Дендером и соавторами в эксперименте по рассеянию нейтронов [29].

## 1.4. Свойства гейзенберговского $S = 1/2$

### антиферромагнетика на квадратной решетке.

#### 1.4.1. Основное состояние и магнитные свойства

Спиновая  $S = 1/2$  система на квадратной антиферромагнитной решетке переходит в состояние с дальним порядком неелевского типа при  $T = 0$  [33]. Численные симуляции показывают, что редукция упорядоченной компоненты спина  $\langle S_i^z \rangle$  при этом составляет около 40% [12], и этот результат находится в согласии с расчетами по теории спиновых волн, включающими в себя поправки по  $1/S$  [34].

Восприимчивость  $S = 1/2$  антиферромагнетика на квадратной решетке дается формулой

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{4k_B T} \left[ 1 + \frac{\sum_{n=1}^5 a_n \left(\frac{-J}{k_B T}\right)^n}{1 + \sum_{n=1}^5 b_n \left(\frac{-J}{k_B T}\right)^n} \right], \quad (1.13)$$

полученной на основании численных данных [35, 36]. Коэффициенты  $a_n, b_n$  приведены в таблице 1.1. Формула (1.13) справедлива в области температур  $k_B T/J \gtrsim 0.2$ .

Кривая намагничивания для квадратной решетки при нулевой температуре была вычислена Житомирским и Никуни по теории спиновых волн с поправками по  $1/S$  [37]. Эта кривая имеет следующие асимптотики при

$n$	$a_n$	$b_n$
1	0.998586	-1.84279
2	-1.28534	1.14141
3	0.656313	-0.704192
4	0.235862	-0.189044
5	0.277527	-0.277545

Таблица 1.1. Коэффициенты в формуле (1.13) для восприимчивости  $S = 1/2$  антиферромагнетика на квадратной решетке.

$H \rightarrow 0$

$$M(H) = 0.05611 \frac{(g\mu_B)^2}{J} H + \frac{2}{\pi} \left( \frac{g\mu_B H}{4J} \right)^2 \quad (1.14)$$

и  $H \rightarrow H_{sat} = \frac{4J}{g\mu_B}$

$$M(H) = g\mu_B \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{4\pi} \left( 1 - \frac{g\mu_B H}{4J} \right) \ln \left( \frac{\pi^2}{4 \left( 1 - \frac{g\mu_B H}{4J} \right)} \right) \right]. \quad (1.15)$$

Таким образом, как и в случае одномерной цепочки вблизи поля насыщения намагниченность делает резкий скачок, имея бесконечную производную в точке перехода. Восприимчивость же в малых полях совпадает с точностью до числового множителя с восприимчивостью классической модели. Резкого изменения восприимчивости при  $T \ll J$ , существующего в одномерной цепочке, в случае квадратной решетки нет. Экспериментальные данные по модельным системам находятся в согласии с этими теоретическими предсказаниями [36].



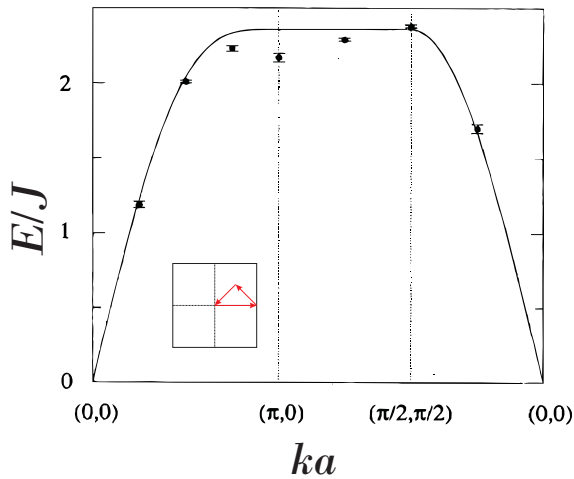


Рис. 1.8. Сопоставление численных результатов (точки) и перенормированной линейной теории спиновых волн (сплошные линии) для спектра гейзенберговской модели на квадратной решетке со спином  $S = 1/2$ . На вставке показана траектория в первой зоне Бриллюэна, соответствующая данным сечениям спектра. Адаптировано из работы [40].

### 1.4.2. Спектр возбуждений

Спектр возбуждений антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$  на квадратной решетке также был вычислен по теории спиновых волн с поправками по  $1/S$  [34]. Спектр возбуждений квантовой модели оказывается очень близок к спектру модели классической, с точностью до фактора ренормализации скорости спиновых волн  $Z = 1.18$  [38]. Результат этих вычислений находится в хорошем согласии с результатами численных симуляций, как это показано на рисунке 1.8. Экспериментальные результаты измерений спектров спиновых волн в модельных системах, таких, например, как  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [39], также находятся в согласии с теоретическими предсказаниями.

Таким образом, свойства основного состояния квантового антиферромагнетика на квадратной решетке в малых полях в целом описываются в рамках перенормированной теории молекулярного поля.

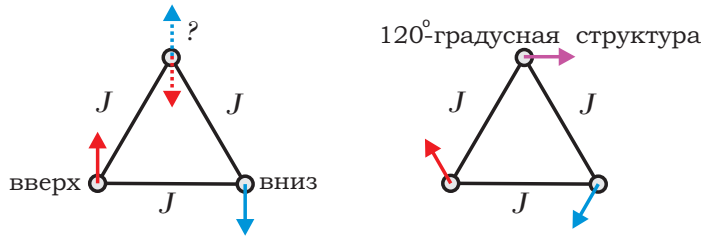


Рис. 1.9. Слева — невозможность нееевского порядка вида  $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots\rangle$  в спиновой системе на изотропной треугольной решетке. Справа — «классическое» основное состояние спиновой системы на неискаженной треугольной решетке.

## 1.5. Свойства гейзенберговского $S = 1/2$

### антиферромагнетика на треугольной решетке.

#### 1.5.1. Классическое основное состояние

Антиферромагнетик на треугольной решетке является примером фрустрированной спиновой системы. Геометрическая особенность решетки приводит к тому, что одновременная минимизация энергии для всех парных взаимодействий невозможна. Таким образом, нееевский порядок  $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots\rangle$  не является минимизирующим энергию даже в классическом пределе. Для классического антиферромагнетика на треугольной решетке основным состоянием в нулевом магнитном поле является планарная структура, в которой спины расположены под углом  $120^\circ$  друг к другу — рисунок 1.9.

Это решение можно обобщить на случай *искаженной* треугольной решетки, в которой обмены вдоль «основания» треугольника  $J$  и вдоль «боковых сторон»  $J'$  различны. Задача Нагамии [41] об обменно связанных ферромагнитных плоскостях, рассматриваемых классически в рамках теории молекулярного поля, отображается на задачу об антиферромагнетике на искаженной треугольной решетке, и таким образом можно получить фазовую диаграмму последней в магнитном поле. Согласно результатам Нагамии, в классическом приближении основным состоянием в нулевом

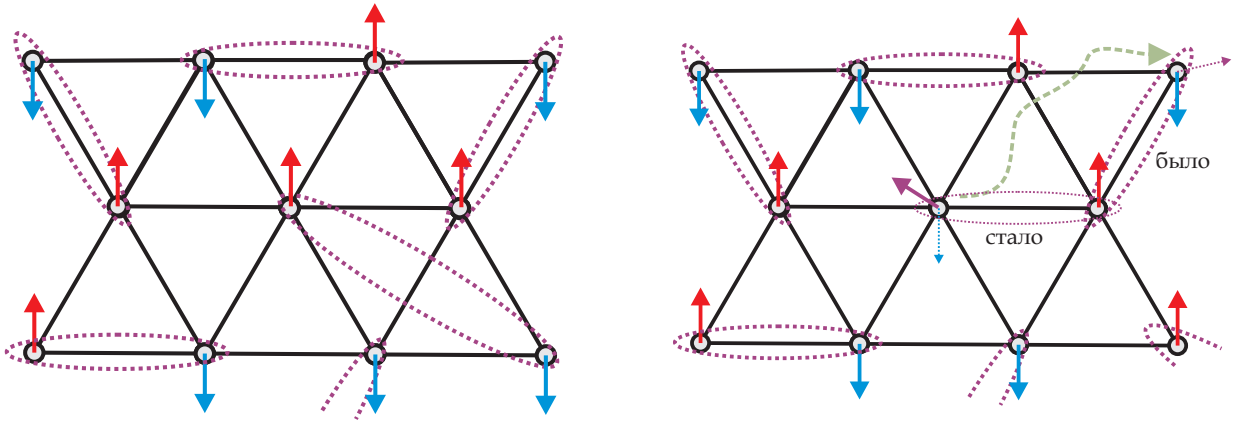


Рис. 1.10. Резонансные валентные связи. Волновая функция основного состояния является суперпозицией всех возможных комбинаций димеров. Элементарное возбуждение в модели РВС — неспаренный спин, перемещающийся между узлами решетки при изменении конфигурации димеров.

поле является спиральная структура с волновым вектором  $\mathbf{q}$  таким, что

$$\cos(\pi q) = -\frac{J'}{2J}. \quad (1.16)$$

В случае  $J = J'$  выражение (1.16) приводит нас к уже упоминавшейся 120-градусной планарной структуре.

### 1.5.2. Основное состояние в модели со спином $S = 1/2$

Проблема квантового рассмотрения гейзенберговского антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$  на треугольной решетке связана со сложностью учета квантовых флуктуаций, которые для малого спина являются сильными. В отличие от одномерного случая, для двумерной треугольной решетки способ построения точного решения неизвестен. Соответственно, возникает вопрос, волновыми функциями какого вида следует пользоваться в качестве начального приближения. В 1973 году Андерсон [42] предложил модель «резонансных валентных связей» (РВС)<sup>7</sup>, которая схематично изображена на рисунке 1.10. В этой модели волновая функция основного состо-

<sup>7</sup> В англоязычной литературе — RVB, Resonating Valence Bond.

яния составлена из произведений волновых функций отдельных димеров, то есть

$$\Psi = \prod_{\langle i,j \rangle} \frac{|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (1.17)$$

Поскольку для получения волновой функции вида (1.17) можно выбрать набор димеров бесконечным числом способов, основное состояние оказывается сильно вырожденным. Элементарные возбуждения в такой модели возникают при изменении конфигурации димеров на решетке, то есть при переходе между разными волновыми функциями вида (1.17). Такое элементарное возбуждение можно представить как неспаренный спин, перемещающийся между узлами решетки (см. рисунок 1.10). Эти возбуждения имеют спин  $S = 1/2$  и называются спинонами по аналогии с одномерной цепочкой [43].

Предложенное Андерсоном основное состояние при  $T = 0$  является неупорядоченным и представляет собой пример спиновой жидкости.

Более поздние теоретические расчеты [44] и численное моделирование [12, 45, 46] показали существование  $120^\circ$ -градусного дальнего порядка при  $T = 0$  для случая неискаженной треугольной решетки. Однако этот порядок является довольно слабым — редукция спина на узле достигает здесь 60%. Кроме того, в модели с искаженной треугольной решеткой основное состояние заведомо не будет упорядоченным во всем диапазоне значений  $J'/J$ : эта модель включает в себя предел невзаимодействующих спиновых цепочек с  $J' = 0$ . Хотя модель с искаженной треугольной решеткой имеет единственный параметр  $J'/J$ , окончательного согласия по поводу ее фазовой диаграммы при  $T = 0$  до сих пор не удалось достигнуть. Сопоставление различных теоретических результатов показано на рисунке 1.11. Установленными фактами можно считать существование спиновой жидкости в пределе  $J'/J \rightarrow 0$ , спиральный порядок вблизи  $J'/J \sim 1$  и порядок

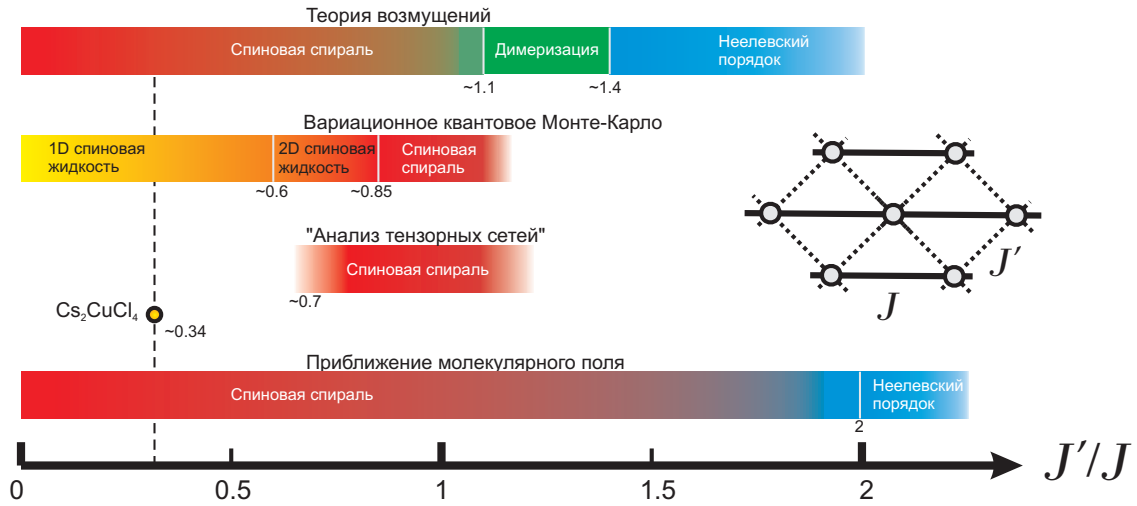


Рис. 1.11. Зависимость основного состояния искаженной треугольной решетки от параметра  $J'/J$ : сопоставление теоретических результатов. Сверху вниз: пертурбативный подход [48], вариационное квантовое Монте-Карло моделирование [47], «анализ тензорных сетей» [49], приближение молекулярного поля [41].

неелевского типа при  $J'/J \rightarrow \infty$ , когда решетка становится эквивалентна квадратной. Для нас наиболее интересным представляется результат численной симуляции [47], показывающий отсутствие дальнего порядка в широком диапазоне  $J'/J$ . Это соответствует попаданию изучаемого в настоящей работе соединения  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  с  $J'/J \simeq 0.34$  в область фазовой диаграммы, в которой отсутствует дальний порядок.

### 1.5.3. Статические и динамические свойства

Восприимчивость системы с искаженной треугольной решеткой была вычислена в работе [50] как многочлен по степеням  $\frac{1}{T}$ . Коэффициенты при степенях  $\frac{1}{T}$  также являются многочленами от  $\frac{J'}{J}$ ; итоговое выражение очень громоздко и мы не будем его здесь приводить. Применимость такого подхода нарушается при  $T \lesssim \Theta_{CW}$ . Восприимчивость многих модельных систем, таких, как  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  [51],  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  [52] и  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  [53]

при не слишком низких температурах находится в согласии с этими вычислениями.

Модель на неискаженной треугольной решетке обладает дальним порядком, хотя и с существенно редуцированной нулевыми колебаниями упорядоченной компонентной спина. Нулевые колебания также сильно влияют на спектр спиновых волн. Вычисление квантовых поправок к спектру возбуждений для такого основного состояния [54], а также получение этого спектра путем численного моделирования [55], показали, что классическая картина спиновых волн оказывается весьма сильно модифицированной. Так, полученный путем численного моделирования спектр магнонов, приведенный на рисунке 1.12, оказывается не только сильно перенормированным по сравнению с классическим результатом, но также обнаруживает наличие нескольких новых особенностей — минимумов на границах зоны Бриллюэна (точка В на рис. 1.12), совершенно отсутствующих в классической теории спиновых волн.

## 1.6. Резюме первой главы.

- Наличие термоактивированных колебаний в гейзенберговских спиновых системах размерности  $d \leq 2$  препятствует установлению дальнего порядка при конечной температуре.
- Антиферромагнитные спиновые цепочки оказываются неупорядоченными даже при  $T = 0$  из-за сильных квантовых флуктуаций, в то время как двумерные антиферромагнитные системы на квадратной и треугольной решетках имеют упорядоченное основное состояние с существенной редукцией намагниченности подрешеток. В случае искаженной треугольной решетки должно существовать критическое

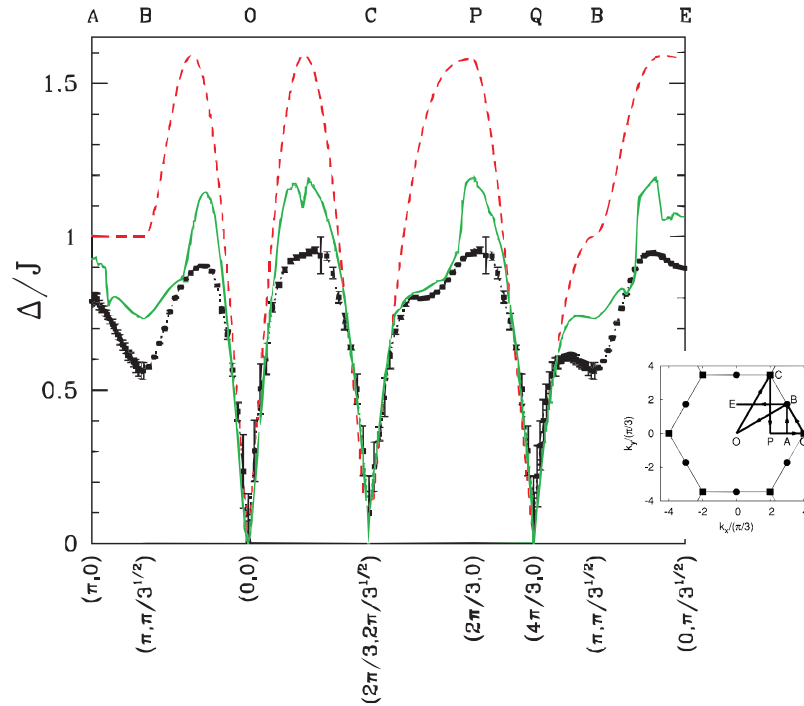


Рис. 1.12. Спектр возбуждений треугольной решетки: теоретические результаты. Точки — результат численного моделирования, красный пунктир — линейная теория спиновых волн, зеленая линия — теория спиновых волн с поправками  $1/S$ . На вставке изображено соответствующее сечение зоны Бриллюэна. Адаптировано из работы [55].

отношение  $J'/J$ , при котором дальний порядок исчезает.

- Динамические свойства одномерных цепочек весьма нетривиальны: элементарные возбуждения имеют спин  $1/2$  и экспериментально измеряемый спектр есть двухчастичный континуум таких возбуждений. Спектр возбуждений системы  $S = 1/2$  на квадратной решетке хорошо описывается теорией спиновых волн и квантовые поправки не приводят к существенным изменениям, в то время как для треугольной решетки спектр оказывается значительно модифицированным и теория спиновых волн способна лишь приблизительно воспроизвести его особенности даже с учетом поправок по  $1/S$ .

# Электронный спиновый резонанс.

## 2.1. Основные принципы

### 2.1.1. Магнитный резонанс: классическое представление

Электронный спиновый резонанс, являющийся распространенным и точным инструментом исследования магнитных явлений, был открыт Е. К. Забойским в 1944 году [56]. Суть явления легко понять, рассмотрев динамику свободного магнитного момента в постоянном внешнем магнитном поле. Уравнение движение магнитного момента есть

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}], \quad (2.1)$$

и его решение — это прецессия магнитного момента вокруг оси, определяемой направлением внешнего поля, с частотой

$$\omega = \gamma H, \quad (2.2)$$

где  $\gamma$  есть гиромагнитное отношение. Такое движение изображено на рисунке 2.1. Если принять  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ , магнитный момент будет прецессировать в плоскости  $xy$ . Тогда наличие малого переменного магнитного поля  $\mathbf{h} = (h \cos \omega t, h \sin \omega t, 0)$  приведет к резонансному поглощению энергии в случае, когда частота осцилляций этого поля будет совпадать с частотой прецессии, определяемой уравнением (2.2). Это означает, что мнимая часть обобщенной восприимчивости  $\chi''(\omega)$ , определяющая потерю энергии электромагнитной волной при взаимодействии с данной магнитной системой, будет иметь во внешнем поле пик на частоте  $\gamma H$ . Поглощенная системой энергия затем переходит в тепловой резервуар.



### 2.1.2. Квантовомеханическое описание

С точки зрения квантовой механики электронный спиновый резонанс представляет собой резонансное поглощение фотона при переходе между зеемановскими уровнями в магнитном поле. В качестве примера полезно рассмотреть простейший случай — систему свободных спинов  $S = 1/2$ . Для системы невзаимодействующих спинов  $S = 1/2$  (см. рисунок 2.2) в магнитном поле энергия расщепления равна

$$\Delta E = \mu_B g H \Delta S = \mu_B g H. \quad (2.3)$$

Соответственно, поглощение фотона со спином  $S = 1$  может происходить при

$$\hbar\omega = g\mu_B H. \quad (2.4)$$

Сравнивая этот результат с классическим (2.2) мы видим, что гиромагнитное отношение

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} = g \frac{e}{2cm_e}. \quad (2.5)$$

Строгое квантовомеханическое описание явления магнитного резонанса, справедливое для любых систем, сводится к рассмотрению гамильтониана вида

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}_z \mathbf{H} - \hat{\mu}_x \cdot \mathbf{h} \cos \omega t \quad (2.6)$$

Здесь  $\mathbf{H}$  — внешнее постоянное магнитное поле, направленное вдоль оси  $z$ ,  $\mathbf{h}$  — амплитуда внешнего осциллирующего поля вдоль оси  $x$ , а  $\hat{\mathcal{H}}_0$  — гамильтониан невозмущенной системы. Решение согласно теории возмущений дает [57] вероятность перехода между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ , выражающуюся следующим соотношением:

$$\rho_{ab} = \frac{\pi}{\hbar} \left| \langle a | \hat{\mu}_x h | b \rangle \right|^2 \delta(\Delta E_{ab} - \hbar\omega) \quad (2.7)$$

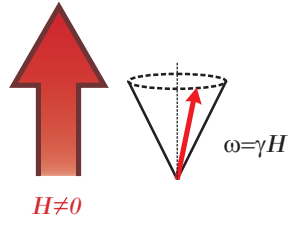


Рис. 2.1. Вращение магнитного момента во внешнем поле  $H$ .

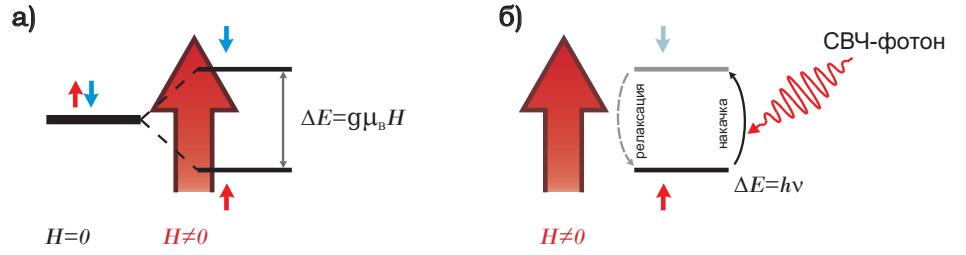


Рис. 2.2. а) Расщепление уровней  $S = 1/2$  системы магнитным полем. б) Возбуждение верхнего уровня СВЧ-излучением с последующей релаксацией.

Наличие дельта-функции в формуле (2.7) обеспечивает выполнение условия (2.4). Заметим также, что (2.4) справедливо только для изолированных магнитных ионов. При наличии магнитного порядка аналогичное условие в формуле (2.7) будет иметь более сложный вид. Переходы между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  возможны только при наличии разности заселенностей, которую обеспечивает температура, малая по сравнению с разностью энергий. Отношение заселенностей определяется бoльцмановским фактором

$$\frac{N_b}{N_a} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{ab}}{T}\right) \quad (2.8)$$

За счет процессов релаксации происходит обратный переход из  $|b\rangle$  в  $|a\rangle$ , а энергия поглощенного поля переходит в тепловые колебания кристаллической решетки.

Характерное магнитное поле, применяемое в эксперименте, составляет примерно 1 Т, следовательно, исходя из соотношения (2.4), характерная частота поглощаемого фотона — несколько десятков ГГц. Длина волны фотона с  $\nu \sim 100$  ГГц составляет  $\lambda \sim 3$  мм. Значит, отношение импульса СВЧ-фотона к вектору обратной решетки есть величина порядка

$$\frac{k_\omega}{k_D} \sim \frac{a_B}{\lambda} \sim 10^{-7} \quad (2.9)$$

Следовательно, при магнитном резонансе мы изучаем возбуждения спиновой системы при  $k \simeq 0$  в центре зоны Бриллюэна, что соответствует

пространственно однородным колебаниям.

### 2.1.3. Электронный спиновый резонанс в коррелированной системе

Динамические и статические свойства спиновой системы можно описать посредством спин–спиновых корреляций  $\langle \widehat{S}_n^\alpha(t) \widehat{S}_m^\beta(0) \rangle$ . Более удобным оказывается использование Фурье–образа такого коррелятора, называемого *динамическим структурным фактором*:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle \widehat{S}_n^\alpha(t) \widehat{S}_m^\beta(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.10)$$

Выражение (2.10) имеет пики в точках  $(\mathbf{k}, \omega)$ , определяемых спектром возбуждений системы  $\omega(\mathbf{k})$  и содержит информацию не только об этом спектре, но также и о характерном времени жизни соответствующих возбуждений. *Флуктуационно–диссипативная теорема* (см., например, [58]) устанавливает прямую связь между динамическим структурным фактором и мнимой частью обобщенной восприимчивости  $\chi''$  общим образом, справедливым для любых систем:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{1 - e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \cdot \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)}{\pi(g\mu_B)^2}. \quad (2.11)$$

В неупругом рассеянии нейтронов измеряется непосредственно динамический структурный фактор [58], поскольку дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d^2\sigma_{\alpha\beta}}{d\omega d\Omega} \propto S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.12)$$

При спиновом же резонансе измеряется  $\chi''(0, \omega)$ , и, что существенно, разрешение по энергии существенно превышает возможности нейтронной

спектроскопии. Кроме того, область при  $k \sim 0$  также является трудно-доступной для нейтронного рассеяния и чувствительность падает по мере уменьшения волнового вектора. Таким образом, методы нейтронного рассеяния и спинового резонанса являются взаимодополняющими и их комбинация позволяет получить наиболее полную экспериментальную информацию о динамическом структурном факторе  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ .

Помимо этого, существует связь между динамическими свойствами спиновой системы и действительной частью ее восприимчивости. Эта связь выражается одним из соотношений Крамерса–Кронига:

$$\chi'(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (2.13)$$

Единственными предположениями для получения соотношения (2.13) являются конечность отклика системы на конечное возбуждение и отсутствие отклика на бесконечно большой частоте, то есть  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi'(\mathbf{k}, \omega) = 0$ . В случае поглощения на микроволновой частоте в парамагнетике можно считать  $k = 0$ , а частоту поглощения связанной с магнитным полем соотношением  $\hbar\omega = g\mu_B H$ . Тогда уравнение (2.13) преобразуется к более простому виду

$$\chi'(0, 0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(0, H)}{H} dH, \quad (2.14)$$

что означает, что статическая однородная магнитная восприимчивость пропорциональна проинтегрированной линии поглощения.

#### 2.1.4. Антиферромагнитный резонанс

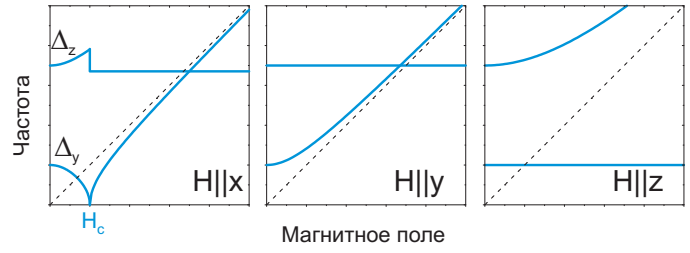
В случае, когда в спиновой системе имеется дальний порядок антиферромагнитного типа, описание зависимости частоты магнитного резо-

нанса от поля становится более сложным. Так, система упорядоченных спинов становится чувствительной к анизотропии гамильтониана (которая также может описываться в терминах «эффективных полей») и, как правило, это приводит к появлению щели в спектре возбуждений и возникновению нескольких ветвей этого спектра. Спиновый резонанс в упорядоченном антиферромагнетике называется *антиферромагнитным резонансом* (АФМР). Наиболее последовательное теоретическое описание низкоэнергетической структуры спектра АФМР в пределе низких температур дается *теорией обменной симметрии*, построенной Андреевым и Марченко [59]. Эта теория является феноменологической, однако не опирается ни на какие модельные представления, отталкиваясь исключительно от пространственного распределения микроскопического магнитного момента  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . Условием применимости теории является малость внешнего поля  $H$  по сравнению с полем насыщения, или, иными словами, малость деформации спиновой структуры под его воздействием. В простейшем варианте, когда мы имеем дело с коллинеарной антиферромагнитной структурой при  $T = 0$ , ее статические и динамические свойства в магнитном поле описываются функцией Лагранжа одного моля магнетика

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left( \frac{\mathbf{i}^2}{2} + \gamma(\mathbf{i} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{H}]) + \frac{\gamma^2}{2} [\mathbf{l} \times \mathbf{H}]^2 - U_a(\mathbf{l}) \right). \quad (2.15)$$

Здесь  $\gamma$  есть гиромагнитное отношение, а  $U_a(\mathbf{l})$  — энергия анизотропии, разложение которой по компонентам единичного вектора параметра порядка  $\mathbf{l}$ , задающего антиферромагнитную структуру, определяется симметрией кристалла. В случае  $U_a = 0$  динамические свойства антиферромагнитно-упорядоченной структуры тождественны парамагнетику и рассмотрение малых колебаний вектора  $\mathbf{l}$  относительно положения равновесия на основе лагранжиана (2.15) приводит к результату (2.2). В слу-

Рис. 2.3. Примеры спектров АФ-МР в двухосном коллинеарном антиферромагнетике для трех главных направлений магнитного поля.



чае, например, двухосного коллинеарного антиферромагнетика, когда  $U_a = \frac{(2\pi\Delta_z)^2}{2}l_z^2 + \frac{(2\pi\Delta_y)^2}{2}l_y^2$  и  $\Delta_z > \Delta_y$ , спектр в нулевом поле имеет две щели, равные  $\Delta_z$  и  $\Delta_y$ , а его дальнейшее поведение в магнитном поле оказывается существенно анизотропным, как показано на рисунке 2.3. В диссертации Фарутина [60] построены расширения теории обменной симметрии для случая экзотических магнитоупорядоченных состояний, имеющих  $\langle S_i^z \rangle = 0$  (спиновых нематиков), а также квантово-разупорядоченных парамагнетиков вблизи квантовой критической точки. Магнитный резонанс хорошо зарекомендовал себя в качестве инструмента и для исследования подобных систем [61, 62].

## 2.2. Экспериментальная методика

### 2.2.1. ЭПР-спектрометр: принципы действия

С макроскопической точки зрения, величину потерь, связанных с поглощением СВЧ в образце определяет мнимая часть обобщенной восприимчивости  $\chi''(\omega, 0)$ . Обобщенное условие резонанса типа (2.4) записывается в виде  $H_{res} = H_{res}(\omega)$ , тогда в резонансе  $\chi''$  имеет особенность вида

$$\chi''(H) \propto \frac{1}{1 + \left( \frac{H - H_{res}(\omega)}{\Delta H_{1/2}} \right)^2} \quad (2.16)$$

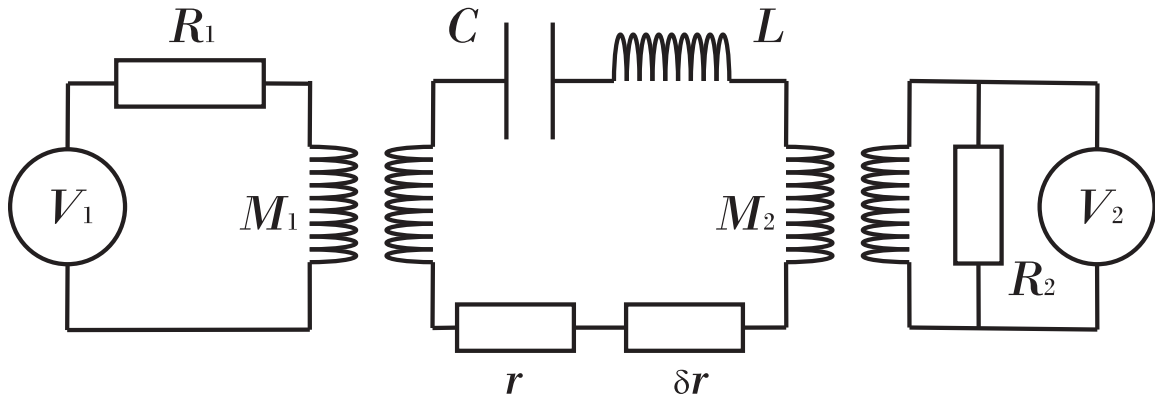


Рис. 2.4. Эквивалентная схема проходного резонатора, подключенного к генератору и детектору. Здесь  $V_1$ ,  $R_1$  и  $V_2$ ,  $R_2$  — напряжения на генераторе и детекторе и их внутренние сопротивления,  $M_{1,2}$  — коэффициенты взаимной индукции,  $C$ ,  $L$ ,  $r$  — емкость, индуктивность и сопротивление резонансного контура,  $\delta r$  — эффективное добавочное сопротивление, связанное с поглощением в образце.

Поглощаемая в образце мощность будет определяться выражением

$$P_M = \frac{1}{2} \chi'' h^2 \omega V_s \quad (2.17)$$

где  $V_s$  есть объем образца. Для того, чтобы оптимизировать мощность потерь, образец помещают в резонатор, настроенный на данную частоту. Потери в резонаторе без образца могут быть записаны в виде

$$P_\Omega = \frac{1}{Q_0} \omega \frac{h^2}{8\pi} V, \quad (2.18)$$

где  $Q_0$  - добротность ненагруженного резонатора,  $V$  - эффективный объем резонансной полости<sup>1</sup>. Таким образом, отношение потерь в объеме образца к потерям в стенках резонатора равно

$$\frac{P_M}{P_\Omega} = 4\pi \chi'' Q_0 \eta, \quad \eta = \frac{V_s}{V}. \quad (2.19)$$

Для достижения наибольшей чувствительности мы должны максимизировать это соотношение. Это достигается увеличением коэффициента заполнения  $\eta$  (т. е. расположением образца в максимуме магнитного поля) и увеличением добротности резонатора.

<sup>1</sup>  $V = \frac{\int h^2 dV}{h^2}$ , интеграл берется по объему резонатора

Спектрометр для изучения магнитного резонанса можно описать в терминах эквивалентной цепи с сосредоточенными параметрами, изображенной на рисунке 2.4. Если полоса пропускания детектора имеет ширину  $df$ , а температура детектора —  $T_D$ , минимально обнаружимая восприимчивость дается выражением [57, 63]:

$$\chi''_{min} = \frac{1}{\pi Q_0 \eta} \left( \frac{k T_D df}{P_1} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Можно оценить величину этой минимально обнаружимой восприимчивости: подставив в формулу (2.20) типичные параметры ( $Q_0 = 5000$ ,  $P_1 = 40$  мВт,  $V = 3$  см<sup>3</sup>,  $T_D = 300$  К,  $df = 1$  Гц), мы получим  $\chi''_{min} = 2 \cdot 10^{-13}$ .

При измерении «на проход» наблюдаемый на детекторе сигнал связан с  $\chi''$  следующим образом:

$$U = \frac{U_0}{\left( 1 + \frac{4\pi\chi''Q_0\eta}{1+\beta} \right)^2}, \quad (2.21)$$

где  $\beta$  — коэффициент связи для ненагруженного резонатора.

Отсюда видно, что хотя  $\chi''$  — лоренцева функция, сигнал на детекторе, строго говоря, не является лоренцианом. Однако в случае малого  $\chi''$  либо малого размера образца (что соответствует малому коэффициенту заполнения) можно провести разложение (2.21) в ряд Тейлора по параметру  $\frac{4\pi\chi''Q_0\eta}{(1+\beta)}$  с удержанием только первого члена. Считая, что связь оптимальная и  $\beta = 1$ , мы придем к соотношению

$$U = U_0 \cdot (1 - 4\pi\chi''Q_0\eta), \quad (2.22)$$

понятному интуитивно. В этом приближении уменьшение мощности на детекторе, связанное с поглощением в образце, описывается лоренцевой функцией. Как правило, формула (2.22) является достаточно хорошим приближением для интерпретации экспериментальных данных, однако при



большом размере образца или при сильном поглощении в нем следует пользоваться формулой (2.21).

### 2.2.2. Конструкция многочастотного спектрометра

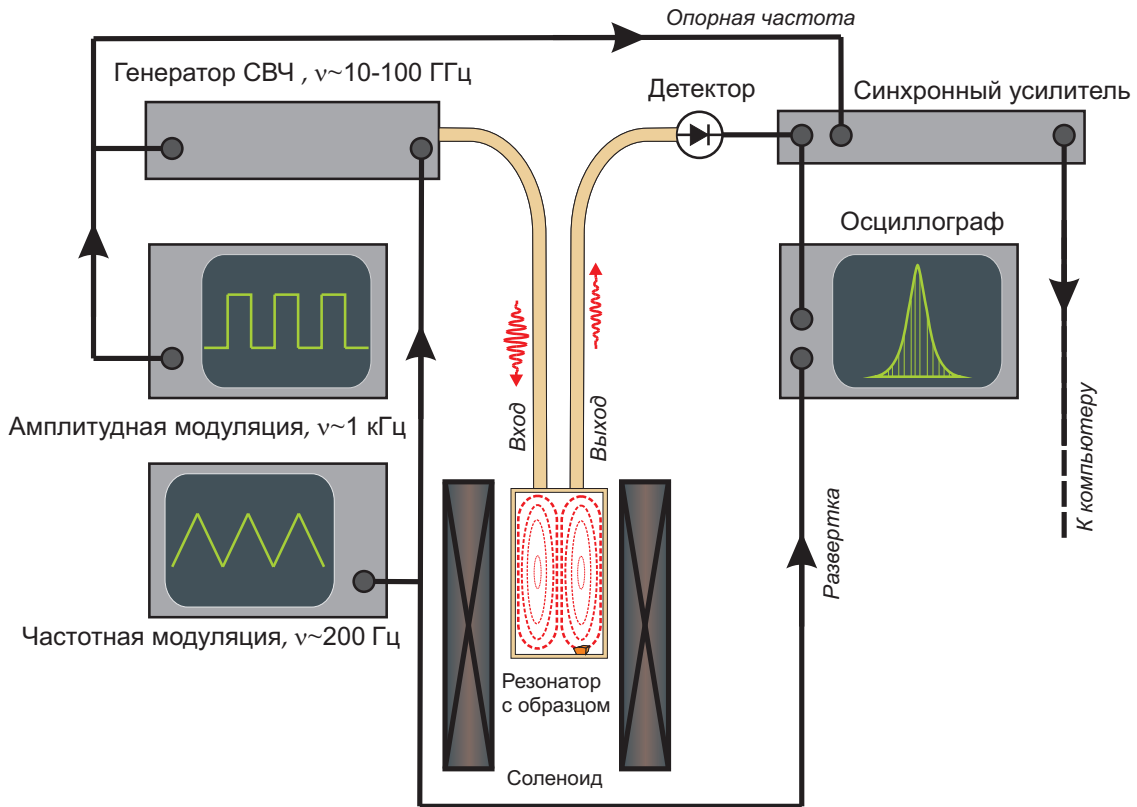


Рис. 2.5. Принципиальная схема спектроскопического измерения на микроволновой частоте с двойной модуляцией. Подробное описание дано в тексте.

Принципиальная схема низкотемпературного спектроскопического измерения с двойной модуляцией сигнала представлена на рисунке 2.5. Измерение происходит следующим образом: модулированный сигнал генератора подается по волноводу на вход резонатора, в который помещен образец, и детектируется на выходе. Источник и приемник расположены при комнатной температуре, а резонатор помещен в гелиевую ванну. Экспериментально измеряется зависимость прошедшего через резонатор сигнала от магнитного поля, создаваемого соленоидом. Резонатор расположен таким

образом, чтобы образец находился в центре соленоида, в области наиболее сильного и однородного поля. В резонатор вместе с образцом также помещается небольшое количество дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) — парамагнитной соли с  $g \simeq 2.00$ , используемой для независимой калибровки магнитного поля [64]. Сигнал генератора модулируется как по амплитуде, так и по частоте. Амплитудная модуляция представляет собой периодическую последовательность прямоугольных импульсов (меандр) с частотой порядка 1 кГц. Таким образом, генерация СВЧ-излучения происходит не в непрерывном режиме, а в импульсном. Частота излучения также модулируется треугольным периодическим сигналом («пилой»), либо синусоидой, так что частота СВЧ периодически колеблется около своего среднего значения. Глубина частотной модуляции полагается малой относительно этого среднего значения.

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

Такая модуляция приводит к проигрышу в величине полезного сигнала, но зато позволяет значительно подавить его изменения, вызываемые случайными флуктуациями частоты генератора либо расстройкой резонатора в связи с изменением магнитной восприимчивости  $\chi'(H)$  образца. Таким образом, частотная модуляция применяется в целях стабилизации сигнала.

Модулированный сигнал подается по входному волноводу в резонансную полость, где находится образец. Значение частоты  $\nu_0$  подбирается соответствующим частоте одной из резонансных мод полости. Образец расположен таким образом, чтобы находиться в максимуме осциллирующего магнитного поля. Прошедшее через резонатор СВЧ-излучение через выходной волновод подается на полупроводниковый детектор, напряжение на

котором пропорционально квадрату напряженности электрического поля

$$U \sim E^2,$$

то есть мощности падающей электромагнитной волны. Напряжение с детектора считывается синхронным фазочувствительным усилителем, опорным сингалом для которого является сигнал амплитудной модуляции. Постоянная времени фазочувствительного усилителя значительно больше периода как амплитудной, так и частотной модуляции. Таким образом, амплитудная модуляция применяется в целях усиления полезного сигнала.

Кроме того, для облегчения настройки в резонанс, напряжение с детектора читается осциллографом, развертка которого задается частотно-модулирующим сигналом. Получающаяся кривая на экране осциллографа соответствует фрагменту АЧХ резонатора.

### 2.2.3. Генераторы СВЧ

В качестве источников излучения СВЧ использовались следующие генераторы (приведен частотный диапазон, а также излучающий элемент):

- Г4-82, 2.5 – 4.5 ГГц, клистрон
- Г4-80, 5.5 – 7.5 ГГц, клистрон
- Г4-11, 7 – 18 ГГц, клистрон
- Г4-155, 18 – 26 ГГц, диод Гана
- Г4-156, 26 – 37 ГГц, диод Гана
- Г4-141, 36 – 56 ГГц, лампа обратной волны
- Г4-142, 56 – 80 ГГц, лампа обратной волны



Рис. 2.6. Схема, иллюстрирующая доступный диапазон температур и частот.

- G3, 78 – 117 ГГц, лампа обратной волны
- G4, 120 – 145 ГГц, лампа обратной волны

### 2.3. Спектрометрические вставки

В этом разделе описываются использованные в работе спектрометрические вставки для различных криостатов. В ИФП им. П. Л. Капицы РАН нами использовались как криостаты с откачкой  $^4\text{He}$ , позволяющие получать температуры до 1.3 К, так и криостат с откачкой  $^3\text{He}$  (температуры до  $\sim 0.4$  К) и рефрижератор растворения  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  (температуры вплоть до  $\sim 100$  мК). Для криостатов с откачкой  $^4\text{He}$  в наличии имелись вставки нескольких конструкций, предназначенные для различных диапазонов частот. Схема, иллюстрирующая доступные нам области температур и частот, представлена на рисунке 2.6.

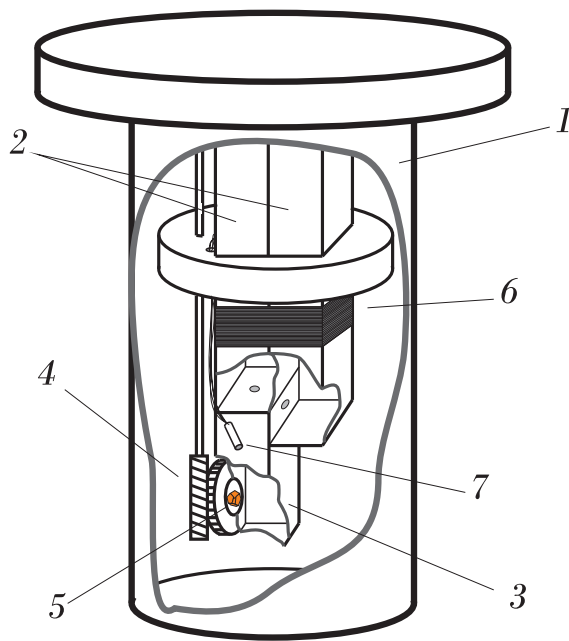


Рис. 2.7. Изображение экспериментальной ячейки с поворотным механизмом в разрезе. Цифрами на рисунке обозначены: 1 — вакуумная рубашка, 2 — волноводы, 3 — резонатор, 4 — вращательный механизм, 5 — образец, 6 — термометр.

### 2.3.1. Прямоугольный резонатор на $\lambda = 1.5$ см

Наиболее часто в данной работе использовалась вставка для  $^4\text{He}$  криостата, рассчитанная на длину волны  $\lambda = 1.5$  см. Эскиз рабочей ячейки этой спектроскопической вставки изображен на рисунке 2.7. Прямоугольный СВЧ-резонатор помещен внутрь вакуумной рубашки, образец находится на вращающейся платформе, вставленной в его боковую стенку. Это позволяет с помощью червячной передачи изменять ориентацию образца относительно внешнего поля непосредственно во время эксперимента. Нагреватель, помещенный на резонатор, позволяет контролировать его температуру независимо от гелиевой ванны.

Минимальная рабочая частота данного резонатора составляет около  $\nu \simeq 18$  ГГц. Верхнее ограничение по частоте отсутствует, и данный резонатор успешно применялся на частотах вплоть до 150 ГГц. Размеры резонатора составляют  $11 \times 3.5 \times 38$  мм и его главные рабочие моды есть  $\text{TE}_{01n}$ . Для  $n \leq 6$  мы можем уверенно сопоставлять рабочие моды с частотами резонатора; на более высоких частотах однозначное соответствие теряется из-за влияния конечных размеров образца.

### 2.3.2. Прямоугольный резонатор на $\lambda = 3$ см

На частотах от 9 до 18 ГГц нами также использовался прямоугольный СВЧ-резонатор, рассчитанный на длину волны  $\lambda = 3$  см. Главное его отличие от описанного выше заключается в отсутствии вращательного механизма: образец помещается непосредственно на съемное дно резонатора. Кроме того, связь осуществляется не через волноводы, а через коаксиальные кабели. Это вызвано необходимостью уменьшения теплопритока к низкотемпературной части установки. Размеры резонатора составляют  $19 \times 10 \times 36$  мм.

### 2.3.3. Квазиторoidalный резонатор

Для достижения наиболее низкой рабочей частоты в 5 ГГц нами использовался квазиторoidalный резонатор открытого типа. Подробно этот прибор описан в диссертации Сосина [65]. Вставка с квазиторoidalным резонатором не имеет вакуумной рубашки, и поэтому отдельный от гелиевой ванны контроль температуры для данного прибора неосуществим. Данная спектроскопическая вставка имеет фиксированную рабочую частоту. Связь также осуществляется через коаксиальные кабели.

### 2.3.4. Спектрометрическая вставка в криостат с откачкой $^3\text{He}$

Для исследований магнитного резонанса при температурах ниже 1 К нами применялась спектроскопическая вставка с откачкой  $^3\text{He}$ . Экспериментальная СВЧ-ячейка помещена на нижнюю часть платформы, на которой находится камера откачки гелия-3. Для уменьшения внешнего теплопритока в волноводы вставлены фильтры, поглощающие инфракрасный диапазон частот. Эти фильтры термализованы при  $T_{N_2} = 77$  К и  $T_{^4\text{He}} = 4.2$  К соответственно. В данном приборе используется цилиндрический ре-

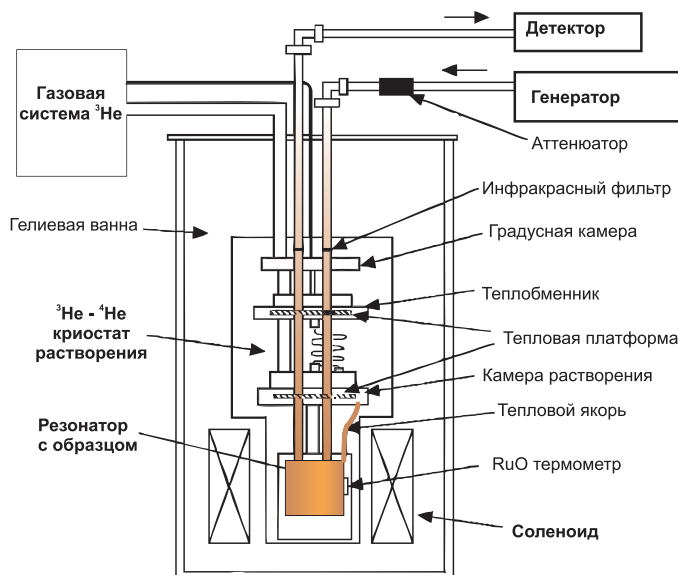


Рис. 2.8. Схема криостата растворения со спектроскопической вставкой. Адаптировано из работы [66]

зонатор; образец помещается на съёмное дно этого резонатора. Также имеется зазор между дном и цилиндрическими стенками резонатора, необходимый для подавления нежелательных мод типа ТМ, которые совпадают по частоте с рабочими модами типа ТЕ. Диаметр резонатора составляет 10 мм, высота — также 10 мм. Минимальная рабочая частота в таком приборе составляет около  $\nu \simeq 28$  ГГц.

### 2.3.5. Спектрометрическая вставка в криостат растворения $^3\text{He}$ в $^4\text{He}$

Спектрометрическая вставка для работы с коммерческим криостатом растворения KELVINOX 400НА была изготовлена в 2009 году в ИФП РАН. Ее конструкция во многом схожа с рассмотренной выше конструкцией вставки в криостат с откачкой  $^3\text{He}$ , однако имеются и специфические особенности, обусловленные как сверхнизким для СВЧ-эксперимента диапазоном температур, так и техническими особенностями криостата KELVINOX 400НА. Так, резонатор с образцом и платформа с камерой растворения оказываются разнесены на значительное расстояние друг от друга. Кроме то-

го, для уменьшения токов Фуко используются волноводы из нержавеющей стали. По этим причинам в качестве холодопровода применяется толстый медный провод. Температуры порядка 100 мК накладывают существенное ограничение на допустимую мощность СВЧ, попадающую в резонатор. Типичная мощность СВЧ, подаваемая на вход прибора в данном эксперименте, составляла 1 мкВт, а на выходе детектировалось изменение прошедшего сигнала на уровне 10 нВт. Поскольку типичное резонансное поглощение в образце в таких условиях составляет 10 нВт, мы можем оценить его перегрев относительно резонатора, используя характерную теплопроводность тонкого (0.1 мм) слоя смазки Apiezon N, через который осуществляется тепловой контакт. Перегрев не превышает 10 мК [67], получение более точной оценки в условиях присутствия неконтролируемых факторов (например, скачка Капицы) затруднено. Температура образца определялась по двум RuO-термометрам, один из которых был помещен на резонатор, а второй — на платформу камеры растворения. Эти термометры были калиброваны по термометру платформы камеры растворения, установленному изготовителем.

## **2.4. Измерение намагниченности: коммерческий магнетометр с вибрирующим образцом PPMS VSM**

Измерения намагниченности проводились на стандартном комплексе Physical Properties Measurement System<sup>2</sup> (PPMS), оборудованном вибромагнетометрической вставкой (VSM). Принцип действия этого прибора следующий: образец помещается на тонкую вытянутую стеклянную платформу,

---

<sup>2</sup> «Система для измерения физических свойств», продукция компании Quantum Design.



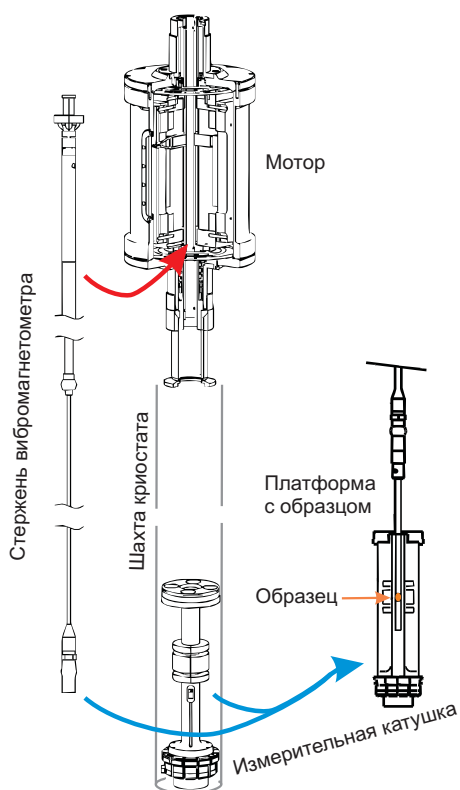


Рис. 2.9. Схематическое изображение главных узлов вибромагнетометра PPMS VSM. Адаптировано из [68]

находящуюся на конце длинного стержня. Другой конец этого стержня находится при комнатной температуре. Находящийся вне криостата мотор создает вертикальные колебания стержня с платформой. Амплитуда колебаний составляет 2 мм, а частота — 40 Гц. Положение образца на платформе подбирается таким, чтобы он находился близко к середине измерительной катушки. При таких колебаниях в измерительной катушке наводится пропорциональное магнитному моменту образца  $M$  переменное напряжение с той же частотой 40 Гц, которое затем измеряется синхронным детектором. Образец находится в потоке паров гелия, что и определяет его температуру. Контроль температуры осуществляется несколькими термометрами сопротивления, размещенными на дне и наверху измерительной катушки. Магнитное поле, создаваемое соленоидом, определяется по току питания источника.

Часть II

Спинонный резонанс в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$

## Глава 3

# Основные сведения о магнитных свойствах $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Обзор предшествующих работ.

### 3.1. Структурные свойства

Структура кристалла  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  была впервые расшифрована в 1952 году Гельмгольцем и Крухом [69]. Соединение принадлежит к орторомбической пространственной группе  $P_{nma}$  с параметрами решетки  $a = 9.70 \pm 0.02$ ,  $b = 7.60 \pm 0.02$  и  $c = 12.35 \pm 0.03$  Å при комнатной температуре. Полученная структура изображена на рисунке 3.1. В элементарной ячейке имеется четыре иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , каждый из которых находится в центре тетраэдра, образованного ионами хлора. Ион меди обладает электронным спином  $S = 1/2$  и оси локальной симметрии в каждой из четырех позиций для него различны. Также в работе [69] была описана форма кристалла, получающаяся при выращивании из раствора: продолговатые прозрачные оранжевые кристаллы, вытянутые в направлении оси  $b$ .

Десятилетием позже методом ЭПР при температуре  $T = 77$  К был экспериментально определен [70, 71] анизотропный  $g$ -фактор медного иона; его величина вдоль главных осей составляет  $g_a = 2.200 \pm 0.002$ ,  $g_b = 2.083 \pm 0.001$  и  $g_c = 2.297 \pm 0.002$ .

Следующий шаг в изучении магнитных свойств  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  был сделан лишь в 1985 году, когда была измерена магнитная восприимчивость поликристаллических образцов вплоть до температуры  $T = 1.1$  К [72]. Обнаруженный широкий максимум при температуре порядка 3 К был проинтерпретирован как признак низкоразмерного антиферромагнетика; была получена оценка температуры Кюри–Вейсса  $\Theta_{CW} = 5 \pm 0.5$  К и основного

обменного интеграла  $J = 2.0 \pm 0.1$  К исходя из модели Боннер–Фишера для одномерных спиновых цепочек.

Новый всплеск интереса к  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  начался в 1996 году, когда Колди и соавторами было предпринято тщательное нейтронографическое исследование магнитных свойств этого низкоразмерного антиферромагнетика при сверхнизких температурах [73]. Было обнаружено, что в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  реализуется *спиральное* упорядочение ниже  $T_N = 0.62 \pm 0.01$  К. Вектор спиральной структуры  $\mathbf{q} = (0, 0.472 \frac{2\pi}{b}, 0)$  направлен вдоль спиновых цепочек; сама же плоскость вращения спинов почти совпадает с плоскостью  $bc$  — знак угла отклонения чередуется для разных спиновых цепочек, а его величина составляет примерно  $18 \pm 2^\circ$ . Также для различных цепочек различается направление вращения спирали; полученный тип упорядочения изображен на рисунке 3.2.

## 3.2. Спиновая динамика

Спектральные свойства  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , измеренные путем неупругого рассеяния нейтронов [74–76], оказались обладающими рядом интересных особенностей. Так, выше  $T_N$  существует широкий континуум возбуждений, постепенно исчезающий с ростом температуры. При переходе же в упорядоченную фазу этот континуум практически не изменяется, но спектр все же оказывается модифицированным: на малых энергиях возникает узкий интенсивный пик, соответствующий спин-волновой моде. Примеры такого экзотического спектра приведены на рисунке 3.3. Измерив спектр спиновых волн в индуцированной полем ферромагнитной фазе ( $H = 12$  Т при  $H_{sat} \simeq 8$  Т) [77], группа Колди смогла получить истинные (т. е. не квантово-ренормализованные) значения основных обменных интегралов — внутрицепочечного обмена  $J = 4.35$  К, межцепочечного фрустрированного об-

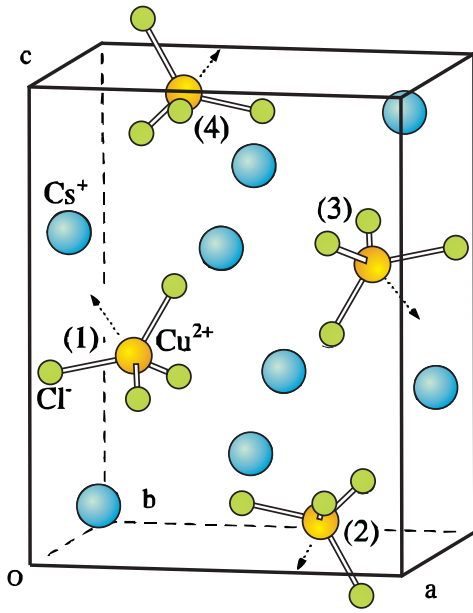


Рис. 3.1. Элементарная ячейка  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  занимают четыре неэквивалентные позиции, обозначенные на рисунке. Пунктирными стрелками показаны направления локальных осей симметрии. Адаптировано из работы [73].

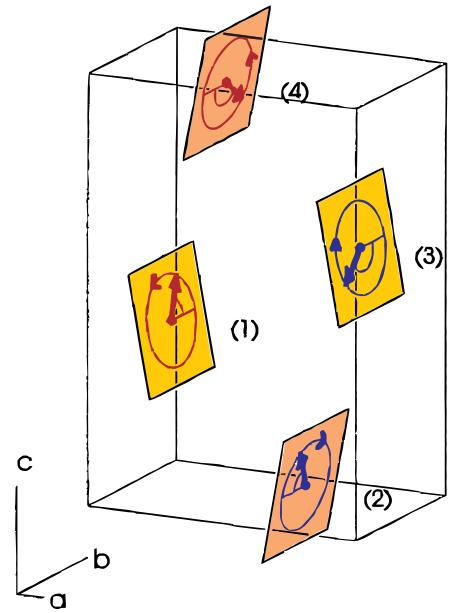


Рис. 3.2. Четыре спиновые спирали, проходящие через одну элементарную ячейку  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Чередующиеся углы отклонения от плоскости  $bc$ , а также направления вращения спирали выделены цветом. Адаптировано из работы [73].

мена  $J' \simeq 0.34J$ , межплоскостного обмена  $J'' \simeq 0.05J$ , а также зафиксировать величину компоненты взаимодействия Дзялошинского–Мории [78, 79]  $D'_a \simeq 0.05J$ . В этом эксперименте использовался тот факт, что ферромагнитное состояние является собственным для гамильтониана, а значит, оно не подвержено квантовым флуктуациям и его спектр возбуждений оказывается простым образом связан с параметрами гамильтониана. Полная структура связей  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  приведена на рисунке 3.4. Этот результат содержит целый ряд свидетельств в пользу одномерной природы магнетизма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ : так, вектор спирали  $q = J'/2J$  и спектр спиновых волн в малых магнитных полях описываются в рамках двумерной модели с искаженной треугольной решеткой с обменов  $J, J'$ , но требуют ренормализации значения  $J$  примерно в 1.6 раз, что близко к точному значению аналогично-

го ренормализационного множителя  $\pi/2$  в случае одномерной гейзенберговской  $S = 1/2$  цепочки. Для описания существующего как выше, так и ниже  $T_N$  континуума традиционной теории спиновых волн оказывается недостаточно. Учет многомагнонных процессов дает континуум иной формы и с существенно меньшей интенсивностью [80, 81]. Правильное описание континуума становится возможным при привлечении представления о квазичастицах иного типа — спинонах, обладающих спином  $S = 1/2$ . Эти квазичастицы характерны именно для одномерных спиновых систем, и экспериментально наблюдаемый континуум есть следствие того, что при рассеянии нейтрона  $\Delta S = 0, \pm 1$  и поэтому спиноны возбуждаются парами. При известных  $J$  и  $J'$  измеренный в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  континуум можно описать с единственным подгоночным параметром в рамках спионного подхода [82]. Обсуждалась потенциальная близость  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  к квантовому фазовому переходу и возможные свойства спионных возбуждений [83, 84]. Помимо вышеупомянутых исследований, в 1998 году также появилось сообщение об аномальном спектре парамагнитного резонанса при низких температурах [85]. Однако это первичное исследование дальнейшего развития не получило.

### 3.3. Фазовая диаграмма

В 2006 группой Токивы была подробно исследована фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  для всех трех главных направлений магнитного поля [51]. Комбинируя данные термодинамических и магнитных измерений (см. рисунки 3.5 и 3.6) с предыдущими результатами рассеяния нейтронов, им удалось получить богатую фазовую диаграмму, приведенную на рисунке 3.7. Неожиданной явилась существенная анизотропия этой фазовой диаграммы: для направления поля вдоль оси  $a$  (то есть перпендикулярно плоско-

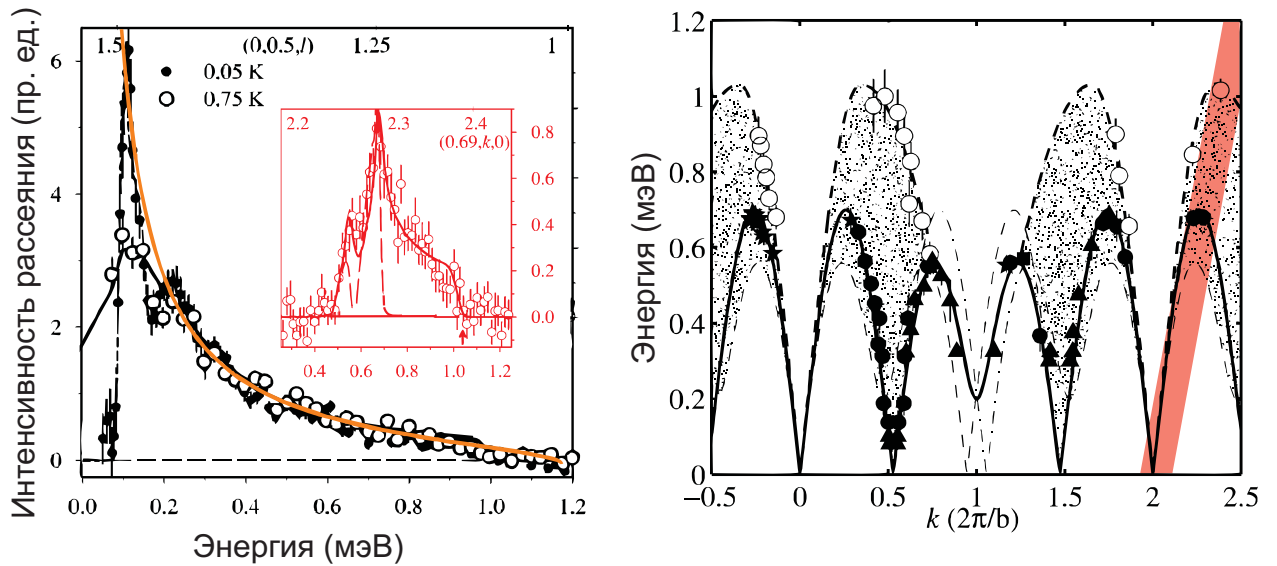


Рис. 3.3. Слева — пример спектра нейтронного рассеяния в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при температурах как выше, так и ниже  $T_N$ . Сплошная оранжевая линия — расчет в рамках квазиодномерного подхода [82]. Справа — спектр возбуждений в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $T = 0.1$  К. Красная линия соответствует сечению, представленному на врезке левой панели. Адаптировано из работ [75, 76].

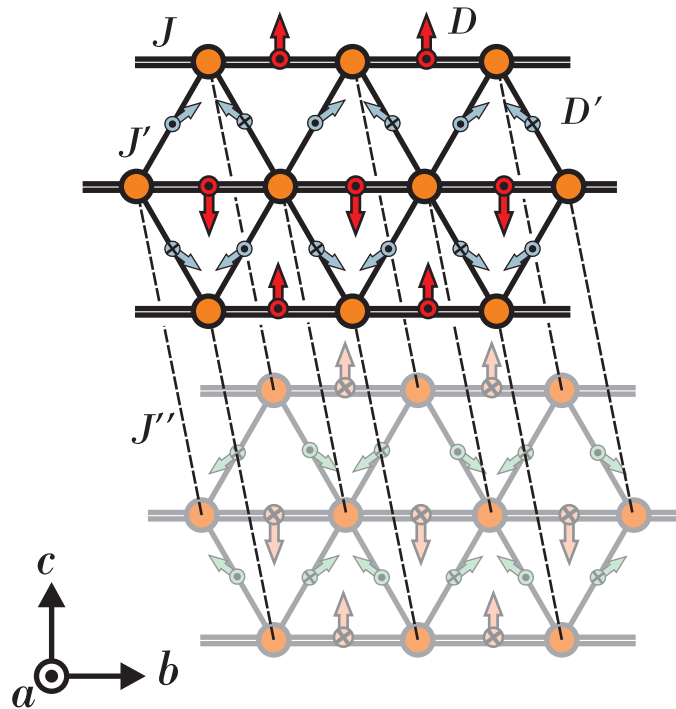


Рис. 3.4. Структура обменных связей в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Двойной сплошной, сплошной и пунктирной линией обозначены обмены  $J$ ,  $J'$  и  $J''$  соответственно. Красные стрелки обозначают взаимодействие Дзялошинского–Мория  $\mathbf{D}$ , голубые —  $\mathbf{D}'$ . На рисунке представлены две плоскости, содержащие треугольную решетку; нижняя затенена.

сти спирали) спиральная структура плавно деформируется с ростом по-

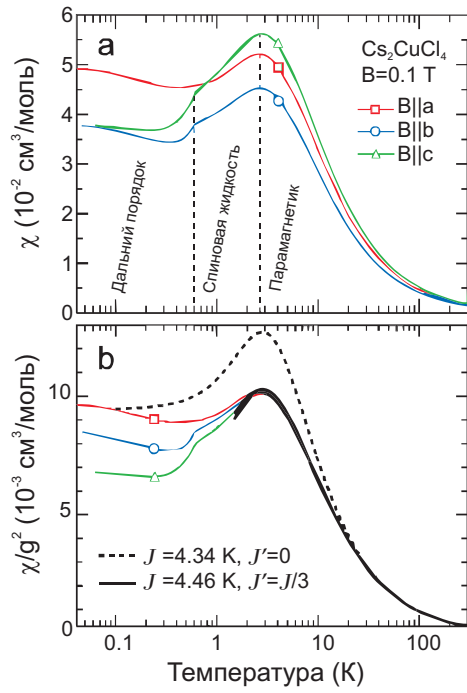


Рис. 3.5. Магнитная восприимчивость монокристалла  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , измеренная для трех главных направлений. Нижняя панель — те же данные, нормированные на  $g$ -фактор и сравнение их с теорией для искаженной треугольной решетки и невзаимодействующих цепочек. Адаптировано из работы [51].

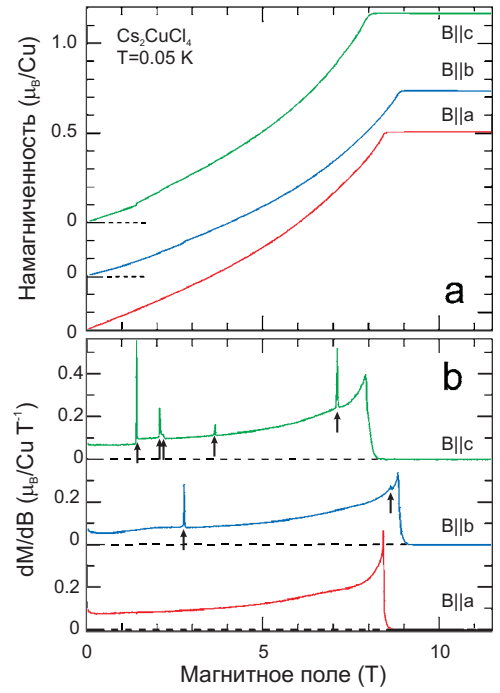


Рис. 3.6. Кривые намагничивания монокристалла  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  для трех главных направлений. Нижняя панель — численные производные данных кривых. Стрелками отмечены особенности в производных, соответствующие фазовым переходам. Адаптировано из работы [51].

ля, превращаясь из плоской спирали в подмагниченную «коническую» с единственным фазовым переходом в поле насыщения. Для направлений  $b$  и  $c$ , принадлежащих спиновой плоскости, имеется целое семейство фазовых переходов, причем для направления  $c$  фазовая диаграмма оказывается наиболее сложной. Помимо термодинамических и нейтронных измерений, фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  также подтверждена данными ЯМР [86, 87]. Столь сильно зависящая от направления поля фазовая диаграмма является прямым свидетельством того, что низкотемпературное поведение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в магнитном поле контролируется анизотропными членами в гамильтониане, которые в более ранних теоретических моделях отбрасывались. В то



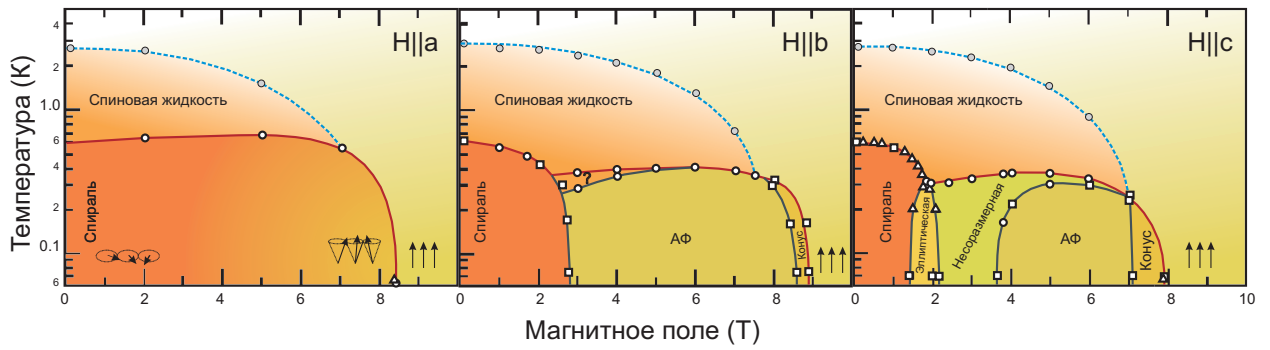


Рис. 3.7. Фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  согласно исследованиям Колди и соавторов. Треугольники — данные нейтронного рассеяния; кружки — данные намагничивания и магнитной восприимчивости, квадраты — данные теплоемкости. Сплошные линии, представляющие границы фаз, проведены для наглядности. Также для наглядности проведена пунктирная линия, обозначающая кроссовер между «спин-жидкостной» и парамагнитной фазами. Адаптировано из работ [51, 75].

же время малый по сравнению с основными обменными интегралами масштаб температур, при котором возникает большое количество упорядоченных фаз, указывает на малость этих необходимых анизотропных поправок. Об этом же говорит и тот факт, что спиновая динамика  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  весьма хорошо описывается  $J - J'$  моделью, рассматривающей лишь искаженную треугольную решетку магнитных связей. Квазиклассическое рассмотрение  $J - J'$  модели с добавкой взаимодействия Дзялошинского–Мории  $D'_a$  [88], описаной в работе [77], действительно предсказывает отсутствие фазовых переходов в случае  $H \parallel a$  и ровно один фазовый переход при  $H \parallel bc$ . Рассмотрение с учетом квантовых поправок вблизи поля насыщения [89] сохраняет результаты для  $a$ , однако добавляет новую соразмерную фазу для направлений  $bc$ , предшествующую несоразмерной конической, которая, в свою очередь, предшествует ферромагнитному насыщению. В малых же полях основным состоянием по-прежнему остается спиновая спираль.

Наиболее полная теоретическая интерпретация фазовой диаграммы была дана Олегом Старых и соавторами в работе [90] в 2010 году. Им было

показано, что фрустрация междолинных обменов  $J'$  оказывается критически важна для описания процессов, связанных с установлением дальнего порядка. Фактически, из-за фрустрации эти обмены являются скомпенсированными и упорядочение наступает за счет следующих по малости взаимодействий. В  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  такими взаимодействиями являются междолинной обмен  $J''$  вдоль направления  $a$ , а также антисимметричные добавки к двум главным обменам, связанные с взаимодействием Дзялошинского–Мория ( $\mathbf{D}, \mathbf{D}'$ ). Конкуренция между этими малыми поправками приводит к наблюдаемой богатой фазовой диаграмме для полей в плоскости  $bc$ , в то время как для  $H \parallel a$  индуцированные полем переходы отсутствуют. Работа [90] существенно развивает и уточняет более ранний «квазиодномерный» подход [91, 92].

### 3.4. Резюме третьей главы

- $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  представляет собой антиферромагнетик на искаженной треугольной решетке с  $J = 4.35$  К и  $J' \simeq 0.34J$ . Поле ферромагнитного насыщения составляет около 8 Т. Фрустрация приводит к тому, что магнитные свойства  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в значительной степени определяются свойствами изолированных спиновых цепочек, несмотря на номинально двумерный характер обменных связей.
- Ниже  $T_N = 0.62$  К в нулевом поле возникает спиральная структура с  $\mathbf{q} = (0, 0.472 \frac{2\pi}{b}, 0)$ . Спектр возбуждений этой структуры представляет собой суперпозицию одномагнетонного пика на низких энергиях с континуумом возбуждений на высоких. Континуум возбуждений описывается в рамках модели искаженной треугольной решетки на основе представления о связанных спинонах в слабо взаимодействующей

ющих соседних цепочках.

- В поле, приложенном вдоль плоскости  $bc$ , возникает несколько фаз, промежуточных между спиральной и ферромагнитно-насыщенной. Теоретически показано, как эти фазы возникают в результате конкуренции малых анизотропных возмущений гамильтониана, таких, как взаимодействия Дзялошинского–Мории  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{D}'$  на связях  $J$  и  $J'$ .

# Магнитный резонанс в спин-жидкостной фазе $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .

## 4.1. Синтез и характеристика образцов

Образцы  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  представляют собой прозрачные кристаллы темно-оранжевого цвета с характерным размером несколько миллиметров. Имелось две серии образцов  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ : одна серия была выращена из расплава по методу Бриджмена [93] С. В. Петровым<sup>1</sup>, другая была выращена из водного раствора А. Я. Шапиро<sup>2</sup>. Экземпляры образцов обеих серий показаны на рисунке 4.1. Заметим, что образцы, выращенные из расплава, не имеют какой-либо ярко выраженной формы. Образцы из раствора, напротив, имеют форму вытянутых прямоугольных параллелипипедов. Рентгеноструктурный анализ, выполненный Ю. Ф. Ореховым<sup>3</sup> в ИФП РАН показал хорошее соответствие параметров решетки данным из базы JCPDS-ICDD [94]

<sup>1</sup> С. В. Петров, Институт Физических Проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334, Москва, Россия

<sup>2</sup> А. Я. Шапиро, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117924 Москва, Россия

<sup>3</sup> Ю. Ф. Орехов, Институт Физических Проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334, Москва, Россия



Рис. 4.1. Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Слева на фотографии находится более крупный кристалл, выращенный из расплава по методу Бриджмена, справа — небольшой кристалл более правильной формы, выращенный из раствора.

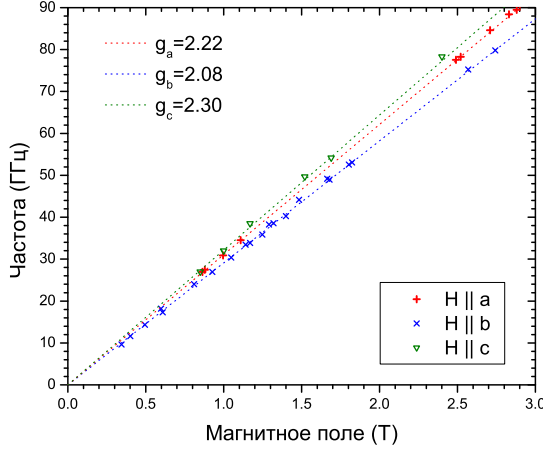


Рис. 4.2. Спектры магнитного резонанса для трех главных направлений  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при температурах  $\gtrsim 8$  К. Пунктирные линии соответствуют главным значениям  $g$  – фактора.

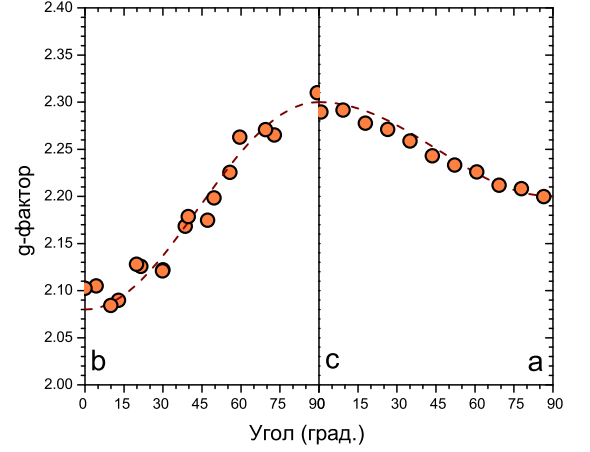


Рис. 4.3. Зависимость  $g$ –фактора от направления магнитного поля относительно главных осей  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при 8 К. Точки — экспериментальные данные на частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц, пунктирные линии — теория.

для образцов обеих серий. Так, определенные из рентгеноструктурного анализа параметры решетки для наших образцов составляют  $a = 9.77 \pm 0.02$  Å,  $b = 7.62 \pm 0.02$  Å,  $c = 12.42 \pm 0.02$  Å при  $T = 250$  К. Согласно данным из JCPDS-ICDD, параметры решетки  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при комнатной температуре составляют  $a = 9.773$  Å,  $b = 7.617$  Å,  $c = 12.41$  Å. Приведенные в [73] параметры решетки составляют  $a = 9.65$  Å,  $b = 7.48$  Å,  $c = 12.35$  Å при  $T = 0.3$  К. Таким образом, можно сделать вывод о хорошем качестве наших образцов из обеих серий и соответствии их образцам, использованным другими исследователями. Также было показано, что направление вытянутости для образцов из раствора действительно соответствует оси  $b$ .

## 4.2. Магнитный резонанс в неупорядоченной фазе

### 4.2.1. Парамагнитный резонанс при высоких температурах

При температурах, высоких по сравнению с температурой Кюри–Вейсса  $\Theta_{CW} \sim 4$  К, мы наблюдаем в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  единственную линию резонанса. Анализ частотно–полевых зависимостей для трех главных направлений магнитного поля (вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ ), представленный на рисунке 4.2 показывает, что наблюдаемый сигнал соответствует парамагнетику с анизотропным  $g$ –фактором, для которого

$$2\pi\hbar\nu = |\hat{g}\mu_B\mathbf{H}|, \quad (4.1)$$

и симметрия тензора  $\hat{g}$  соответствует симметрии кристалла — в рассматриваемом случае орторомбической симметрии это означает, что тензор должен быть диагональным. Определенный таким образом  $g$ –фактор имеет значения  $g_a = 2.20 \pm 0.02$ ,  $g_b = 2.08 \pm 0.02$  и  $g_c = 2.30 \pm 0.02$ . Это соответствует как предыдущим ЭПР–работам [70, 71], так и результатам анализа магнитной восприимчивости при высоких температурах [51]. Угловые зависимости, представленные на рисунке 4.3, также согласуются с формулой (4.1).

При понижении температуры ниже  $\Theta_{CW}$  мы наблюдаем постепенно развивающиеся при охлаждении изменения в линиях магнитного резонанса. Эти изменения существенно зависят от направления магнитного поля.

### 4.2.2. Поле вдоль оси $b$

В случае поля вдоль оси  $b$ , соответствующей направлению спиновых цепочек, линия уширяется и смещается в сторону меньших полей. На частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц смещение линии при  $T = 1.3$  К достигает 10% от поля парамагнитного резонанса. Это существенно превосходит полуширину ли-

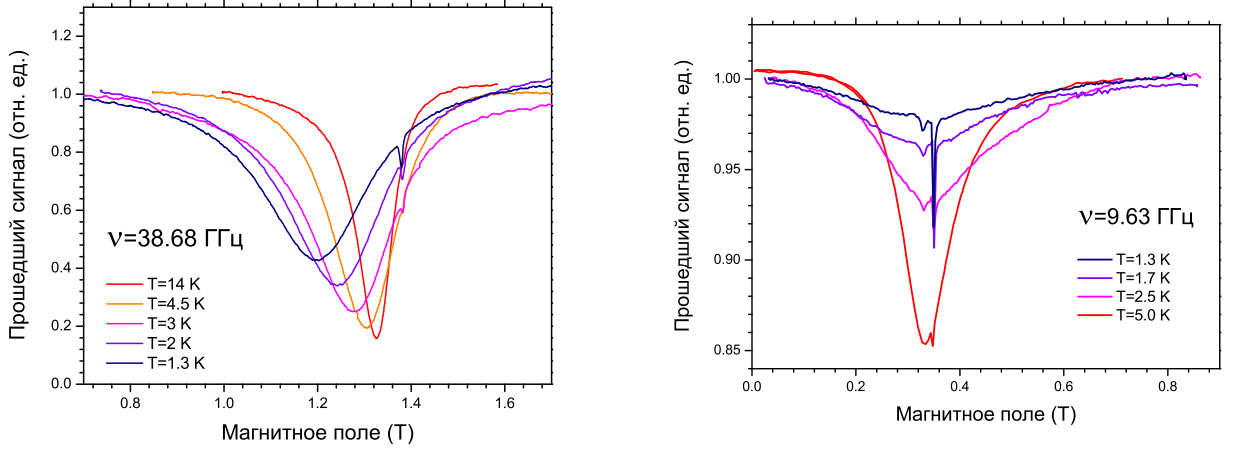


Рис. 4.4. Температурные эволюции резонансной линии в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $H \parallel b$  на частотах  $\nu = 9.63$  ГГц и  $\nu = 38.68$  ГГц.

нии при этой же температуре. На частотах ниже 14 ГГц смещение линии оказывается слабо выражено, но при этом линия начинает быстро терять интенсивность при охлаждении. На тех частотах, где линия испытывает смещение, ее интенсивность оказывается не зависящей от температуры. Примеры этих двух видов температурной эволюции представлены на рисунке 4.4.

Мы изучили частотно–полевою зависимость резонанса при  $H \parallel b$  и при температуре  $T = 1.3$  К. Результаты представлены на рисунке 4.5, где сплошные точки соответствуют линиям, не теряющим интенсивность, а открытые точки — линиям, теряющим интенсивность при охлаждении. Сплошная линия на рисунке 4.5 есть аппроксимация наблюдаемого спектра типичной «щелевой» модой

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_b\mu_B H)^2 + \Delta^2}, \quad (4.2)$$

со значением щели  $\Delta \simeq 14$  ГГц.

Мы также анализируем зависимость полуширины резонансной линии

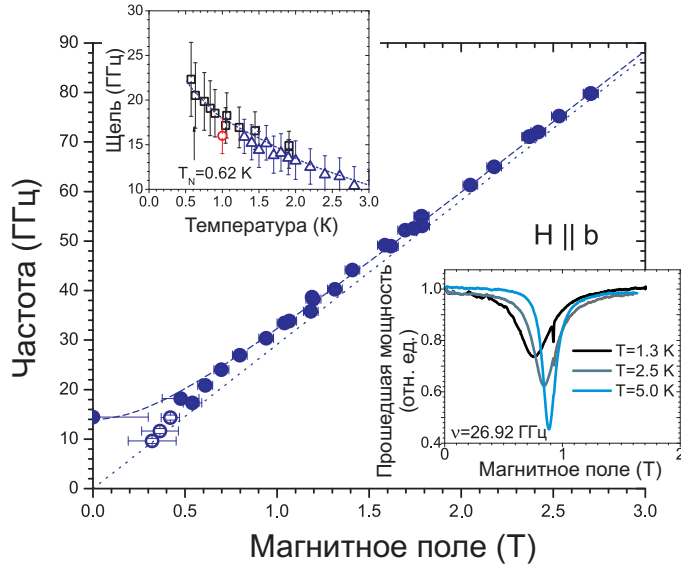


Рис. 4.5. Спектр  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в спин-жидкостной фазе при  $T = 1.3$  К, поле вдоль оси  $b$ . Сплошные точки соответствуют смещенным линиям, открытые — линиям с потерей интенсивности. Сплошная линия — формула (4.2). На вставках приведены пример эволюции резонансной линии, а также зависимость эффективной щели от температуры.

$\Delta H_{1/2}$  от температуры. Ширина линии монотонно возрастает с понижением температуры, причем чем ниже температура, тем быстрее рост. Полученные данные для нескольких частот при магнитном поле вдоль оси  $b$  изображены на рисунке 4.6. Полуширина линии не зависит от поля магнитного резонанса, и данные для разных частот в пределах погрешности совпадают друг с другом. Вся совокупность данных хорошо описывается степенной зависимостью

$$\Delta H_{1/2} \propto \left(\frac{1}{T}\right)^\eta \quad (4.3)$$

с показателем степени  $\eta = 0.8 \pm 0.05$ .

#### 4.2.3. Поле вдоль оси $a$

В случае поля, приложенного вдоль оси  $a$  мы наблюдаем существенную деформацию резонансной линии при охлаждении ниже  $\Theta_{CW}$ . Так, на частоте  $\nu = 27$  ГГц при  $T = 1.3$  К линия фактически превращается в протяженную полосу поглощения, простирающуюся примерно от 0.2 до 1.2 Т. Анализ формы этой полосы поглощения позволяет выделить в ней две ком-



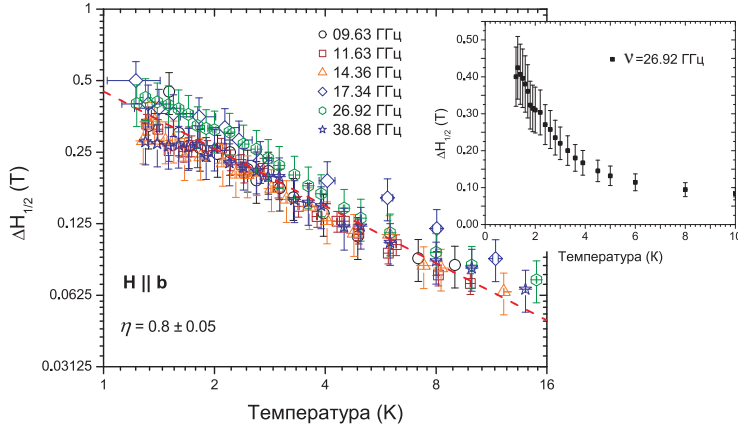


Рис. 4.6. Зависимость полуширины линии от температуры в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на различных частотах, поле вдоль оси  $b$  (масштаб двойной логарифмический). Пунктирная линия соответствует критической зависимости (4.3). На вставке зависимость на частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц в линейном масштабе.

поненты, соответствующие широким лоренцевым линиям<sup>4</sup>. При  $T = 1.3$  К мы можем выделить это расщепление в полосе частот от 20 до 50 ГГц. При более высоких частотах мы не в состоянии разрешить эти две близко расположенные линии, а при более низких частотах, там, где при  $H \parallel b$  наблюдалось падение интенсивности, при  $H \parallel a$  сигнал магнитного резонанса теряется.

Измеренный при  $T = 1.3$  К спектр магнитного резонанса для направления внешнего поля вдоль  $a$  представлен на рисунке 4.7. Здесь точки соответствуют экспериментально определенным положениям центров лоренцевых линий поглощения, а пунктирная линия — результат теоретического расчета, которая будет обсуждаться в разделе 4.3.

#### 4.2.4. Поле вдоль оси $c$

Случай поля, приложенного вдоль оси  $c$ , в целом аналогичен случаю поля вдоль оси  $a$ . При низких температурах мы также наблюдаем суще-

<sup>4</sup> Следует заметить, что при этом анализе учитывается также поглощение в «отрицательном» поле, поскольку мы имеем дело с широкой резонансной линией вблизи  $H = 0$ . Необходимость учета такого поглощения связана с линейной поляризацией СВЧ-поля  $\mathbf{h}$ . Линейно поляризованное поле раскладывается на две противоположно вращающиеся циркулярные компоненты, одна из которых поглощается в поле  $+H$ , а другая — в поле  $-H$

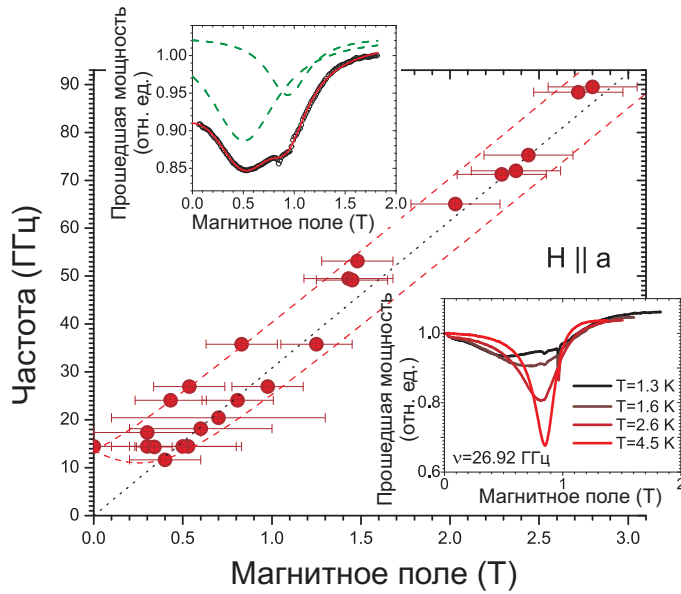


Рис. 4.7. Спектр  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в спин-жидкостной фазе при  $T = 1.3$  К, поле вдоль оси  $a$ . Пунктирная линия — формула (4.11). На вставках приведены пример эволюции резонансной линии, а также пример разложения низкотемпературной линии на две составляющих.

ственное искажение формы линии. Однако менее интенсивная линия магнитного резонанса при  $H \parallel c$  (в том числе и при высоких температурах) приводит к тому, что при  $T = 1.3$  К сигнал становится плохо разрешим из-за уширения. Мы можем, однако, также выделить две лоренцевы компоненты в широкой полосе поглощения на наиболее чувствительных модах в окрестности  $\nu \sim 30$  ГГц. Как и в случае  $H \parallel a$ , расстояние между компонентами дублета составляет около 0.5 Т.

Таким образом, при температурах, примерно вдвое превышающих температуру упорядочения, мы наблюдаем в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  значительное смещение линии при приложении поля вдоль спиновой цепочки, и превращение линии в дублет при приложении поля перпендикулярно спиновой цепочке. Такая значительная модификация спектра ЭПР в отсутствие дальнего порядка представляет собой новый тип резонанса. Причины, обуславливающие такую перестройку спектра  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , будут описаны в следующем разделе.

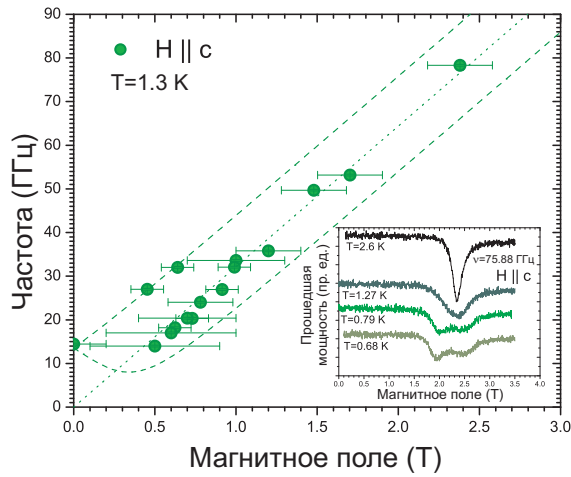


Рис. 4.8. Спектр  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в спин-жидкостной фазе при  $T = 1.3$  К, поле вдоль оси  $c$ . Пунктирная линия — формула (4.13). На вставке приведен пример эволюции резонансной линии.

### 4.3. Интерпретация и сравнение с теорией

Мы интерпретируем наблюдаемые эффекты как проявление влияния взаимодействия Дзялошинского–Мории на спектры отдельно взятых квантовых спиновых цепочек, присутствующих в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Мы рассматриваем *однородное*<sup>5</sup> взаимодействие Дзялошинского–Мории  $\mathbf{D}$  на главных обменных связях  $J$ .

#### 4.3.1. Однородное взаимодействие Дзялошинского–Мории в гейзенберговских спиновых цепочках

Рассмотрим задачу о гейзенберговской цепочке спинов  $S = 1/2$  с однородным взаимодействием Дзялошинского–Мории. Мы будем в целом следовать изложению О. А. Старых и соавторов [96]. Сначала обратимся к классической спиновой цепочке с вектором Дзялошинского–Мории  $\mathbf{D} = (0, 0, D)$ . Ее энергия запишется в виде

<sup>5</sup> Следует еще раз подчеркнуть, что взаимодействие Дзялошинского–Мории между узлами спиновых цепочек в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  однородно, что является уникальной особенностью этого соединения. Не следует путать этот случай со случаем спиновой цепочки с альтернированным взаимодействием Дзялошинского–Мории, который был подробно проанализирован Ошикавой и Аффлеком на примере бензоата меди [95].

$$E = \sum_n \left( J(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1}) + D[\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}]^z \right). \quad (4.4)$$

Взаимодействие Дзялошинского–Мории вдоль оси  $z$  делает плоскость  $xy$  легкой и вызывает искажение коллинеарного антиферромагнитного порядка: противоположно направленные моменты на соседних узлах оказываются повернуты друг относительно друга на дополнительный угол  $\alpha$ , определяемый из условия минимальности энергии

$$E(\alpha) = JS^2 \cos(\pi + \alpha) + DS^2 \sin(\pi + \alpha).$$

Таким образом, равновесный угол оказывается равен

$$\tan \alpha = \frac{D}{J},$$

и в классической задаче взаимодействие Дзялошинского–Мории формирует спиральный порядок с несоизмерным волновым вектором  $k = \frac{D}{aJ}$  (здесь  $a$  - расстояние между узлами цепочки).

Теперь рассмотрим случай  $S = 1/2$ . Аналогом потенциальной энергии (4.4) теперь будет гамильтониан, и мы считаем взаимодействие Дзялошинского–Мории малым возмущением,  $D \ll J$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_n \left( J(\hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_{n+1}) + D[\hat{\mathbf{S}}_n \times \hat{\mathbf{S}}_{n+1}]^z \right). \quad (4.5)$$

Переопределяя спиновые переменные с помощью унитарного преобразования

$$\hat{\mathbf{S}}_n^+ = \hat{\mathbf{S}}_n'^+ e^{i\alpha n}, \quad \hat{\mathbf{S}}_n^- = \hat{\mathbf{S}}_n'^- e^{-i\alpha n}, \quad \hat{\mathbf{S}}_n^z = \hat{\mathbf{S}}_n'^z, \quad (4.6)$$

мы находим, что  $\alpha = -\frac{D}{J}$  исключает взаимодействие Дзялошинского–Мории с точностью до членов порядка  $\left(\frac{D}{J}\right)^2$ . Переопределенный гамильтониан (4.5) есть

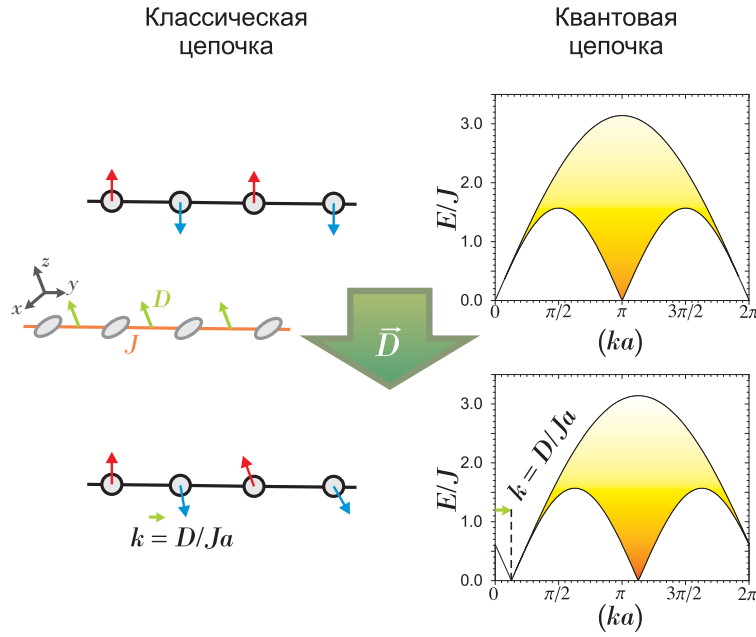


Рис. 4.9. Влияние взаимодействия Дзялошинского–Мории на классическую и квантовую спиновую цепочку. В то время, как в классическом случае основное состояние цепочки становится из коллинеарного спиральным с характерным волновым вектором  $k = \frac{D}{Ja}$ , квантовая цепочка остается разупорядоченной, но ее спектр смещается на тот же волновой вектор  $k$ .

$$\hat{\mathcal{H}}' = J' \sum_n \left( \hat{\mathbf{s}}'_n \hat{\mathbf{s}}'_{n+1} + \frac{J}{J'} \hat{\mathbf{s}}'_n \hat{\mathbf{s}}'_{n+1} \right), \quad (4.7)$$

где  $J' = \sqrt{J^2 + D^2}$ . Таким образом, мы свели задачу к гейзенберговской цепочке с анизотропией легкоплоскостного типа. Величина этой легкоплоскостной анизотропии имеет порядок  $\left(\frac{D}{J}\right)^2$ , и, таким образом, это малый эффект. Основное же следствие возмущения гейзенберговской цепочки взаимодействием Дзялошинского–Мории, *линейное* по параметру  $\frac{D}{J}$ , заключается в смещении спектра системы, которое мы получили, введя преобразование (4.6). Вследствие преобразования (4.6) спектр, соответствующий гамильтониану (4.7) оказывается смещен относительно спектра исходной задачи (4.5) на характерный волновой вектор  $k = \frac{D}{aJ}$  — тот же несо-размерный волновой вектор, что определял спиральное упорядочение при

классическом рассмотрении. Если теперь мы пренебрежем анизотропными членами второго порядка малости, итоговый ответ будет получен в совсем простом виде: спектр цепочки с взаимодействием Дзялошинского–Мории есть спектр гейзенберговской цепочки, смещенный на волновой вектор порядка  $\sim \frac{D}{J}$ .

То же справедливо и для цепочки с взаимодействием Дзялошинского–Мории, помещенной в магнитное поле. Однако теперь сдвиг континуума возбуждений по волновому вектору приводит к тому, что при  $k = 0$  возникает конечная ширина континуума, соответствующего поперечным возбуждениям. Действительно, в случае нулевого внешнего поля ширина континуума на малых волновых векторах пропорциональна  $k^3$ , в то время как в магнитном поле ширина континуума поперечных возбуждений пропорциональна  $k$ . Таким образом, сдвиг континуума на  $k = \frac{D}{aJ}$  приводит к тому, что на нулевом волновом векторе ширина континуума оказывается порядка  $\frac{D}{J}$ . Спектральная плотность континуума на малых волновых векторах максимальна вблизи его границ, и таким образом мы получаем две резонансных частоты, отстоящих от  $\frac{g\mu_B}{2\pi\hbar}H$  на  $\pm \frac{D}{4\hbar}$ . Детальный анализ, проведенный в работе [96] предсказывает для произвольного направления поля  $\mathbf{H}$  относительно вектора Дзялошинского–Мории  $\mathbf{D}$  следующие частоты магнитного резонанса:

$$2\pi\hbar\nu = \left| g\mu_B\mathbf{H} \pm \frac{\pi}{2}\mathbf{D} \right|. \quad (4.8)$$

Физический смысл данного соотношения легко представить следующим образом: взаимодействие Дзялошинского–Мории играет роль «внутреннего» магнитного поля, и в итоге полное поле, определяющее частоту магнитного резонанса, есть суперпозиция данного «внутреннего» поля и внешнего поля  $\mathbf{H}$ . В предельных случаях  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$  формула (4.8) сводится к

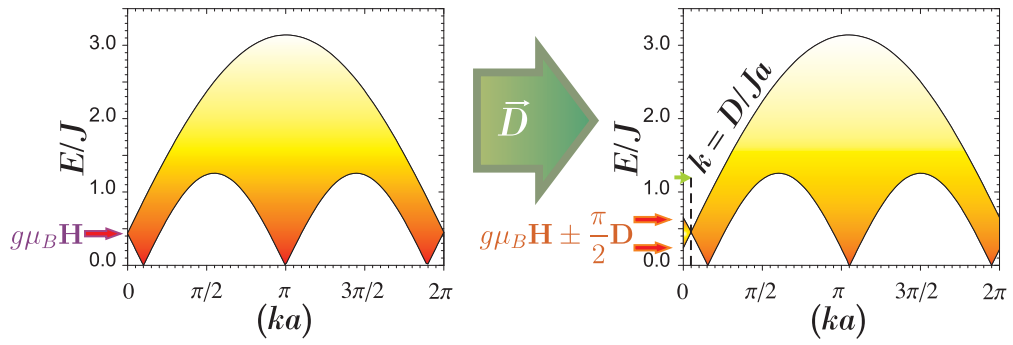


Рис. 4.10. Влияние взаимодействия Дзялошинского–Мории на спектр возбуждений квантовой спиновой цепочки в магнитном поле. Сдвиг спектра на волновой вектор  $k = \frac{D}{Ja}$  приводит к расщеплению резонансной частоты ( $k = 0$ ).

$$2\pi\hbar\nu = g\mu_B H \pm \frac{\pi}{2}D \quad (4.9)$$

и

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4}D^2} \quad (4.10)$$

соответственно.

#### 4.3.2. Приложение к $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$

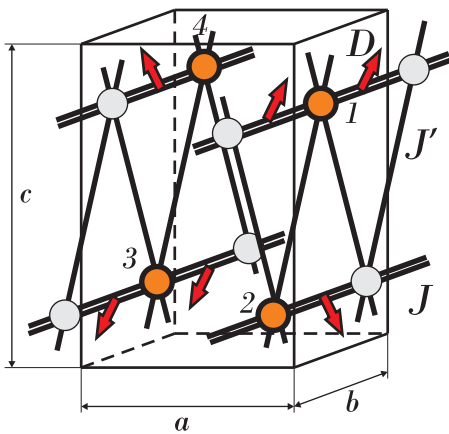


Рис. 4.11. Однородные взаимодействия Дзялошинского–Мории в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . На рисунке приведены четыре неэквивалентные спиновые цепочки, проходящие через элементарную ячейку.

В  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  ситуация является более сложной, поскольку здесь имеется четыре неэквивалентных вида спиновых цепочек, различающихся направ-

лением вектора Дзялошинского–Мории. Вектор Дзялошинского–Мории согласно соображениям симметрии лежит строго в плоскости  $ac$  и, следовательно, он может быть записан в виде  $\mathbf{D} = (\pm D_a, 0, \pm D_c)$ ; направления векторов  $\mathbf{D}$  схематично показаны на рисунке 4.11. Тогда, согласно формуле (4.8) мы получим следующие выражения для частот магнитного резонанса при направлении поля вдоль главных осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ :

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_a\mu_B H \pm \frac{\pi D_a}{2})^2 + \frac{(\pi D_c)^2}{4}}, \quad (4.11)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_b\mu_B H)^2 + \frac{\pi^2}{4}(D_a^2 + D_c^2)}, \quad (4.12)$$

$$2\pi\hbar\nu = \sqrt{(g_c\mu_B H \pm \frac{\pi D_c}{2})^2 + \frac{(\pi D_a)^2}{4}}. \quad (4.13)$$

Таким образом, теория предсказывает щелевую моду при  $H \parallel b$ , когда поле направлено перпендикулярно вектору Дзялошинского–Мории, и дублет при остальных направлениях  $H \parallel a, c$ . Величина щели в нулевом поле есть

$$\Delta = \frac{\sqrt{D_a^2 + D_c^2}}{4\hbar} = \frac{D}{4\hbar}.$$

Величину компоненты  $D_a$  отдельно удобно оценить по расщеплению при  $H \parallel a$ , поскольку в этом случае дублет оказывается разрешенным при не слишком низких температурах. Таким образом, мы получаем  $\frac{D}{4\hbar} = 14$  ГГц и  $\frac{D_a}{4\hbar} = 8$  ГГц, откуда находим  $\frac{D_c}{4\hbar} = 11$  ГГц. Эти оценки проводятся по данным при  $T = 1.3$  К. Такая величина вектора  $\mathbf{D}$  согласуется с качественной оценкой по анизотропии  $g$ -фактора:  $\frac{D}{J} \sim \frac{\Delta g}{\langle g \rangle}$ . При дальнейшем понижении температуры значения параметров  $D_a$  и  $D_c$  увеличиваются, поскольку система становится все более и более коррелированной; их



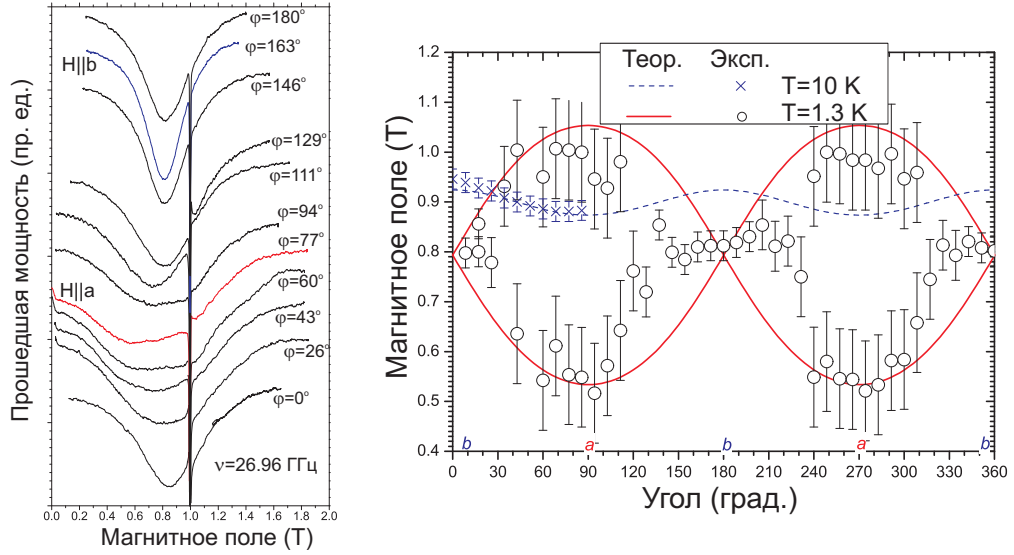


Рис. 4.12. Вращение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в плоскости  $ab$  при  $T = 1.3$  К. Слева — записи линий магнитного резонанса, справа — сравнение экспериментально определенных положений резонансных полей с теорией (4.14). Также приведены данные для парамагнитного резонанса при  $T = 10$  К.

рост продолжается вплоть до  $T_N$ , где со спектром происходят качественные изменения. Экспериментальные данные, касающиеся поведения спектра магнитного резонанса при переходе через точку упорядочения и ниже нее, будут изложены в следующей главе.

### 4.3.3. Угловые зависимости

Формула (4.8) также дает возможность вычисления угловой зависимости резонансного поля на данной частоте. Обозначим угол поворота от оси  $a$  к оси  $b$  как  $\varphi_{ab}$ , и аналогично — для других осей (заметим также, что угол поворота  $\varphi_{ba} = \frac{\pi}{2} - \varphi_{ab}$  в этих обозначениях). Так, несложно получить для поворота в плоскости  $ab$

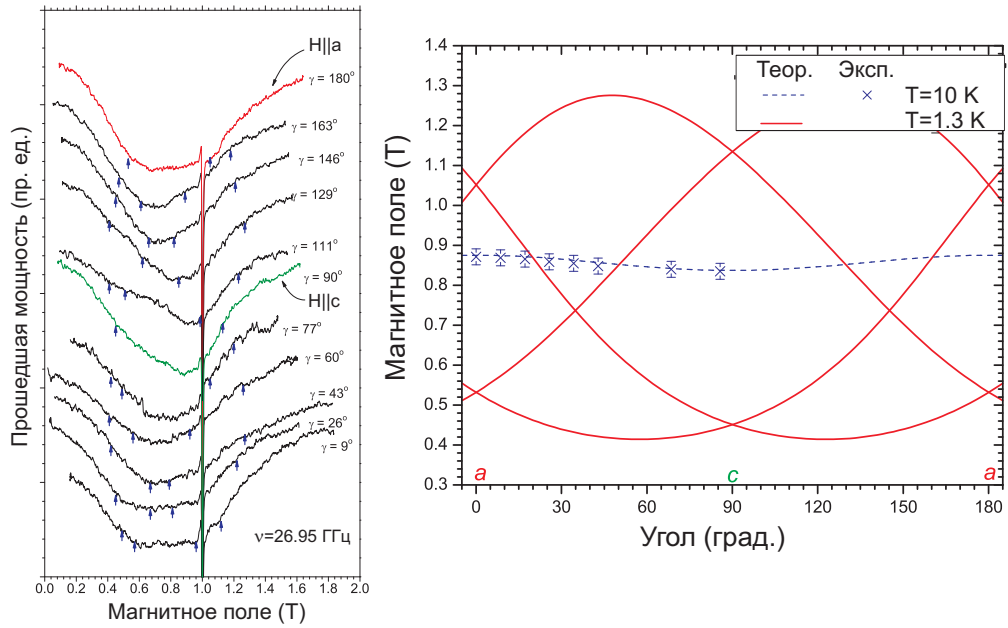


Рис. 4.13. Вращение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в плоскости  $ac$  при  $T = 1.3$  К. Слева — записи линий магнитного резонанса, справа — положения резонансных полей, рассчитанные по формуле (4.16); расчетные положения также отмечены стрелками на линиях на левой панели. Также приведены данные для парамагнитного резонанса при  $T = 10$  К.

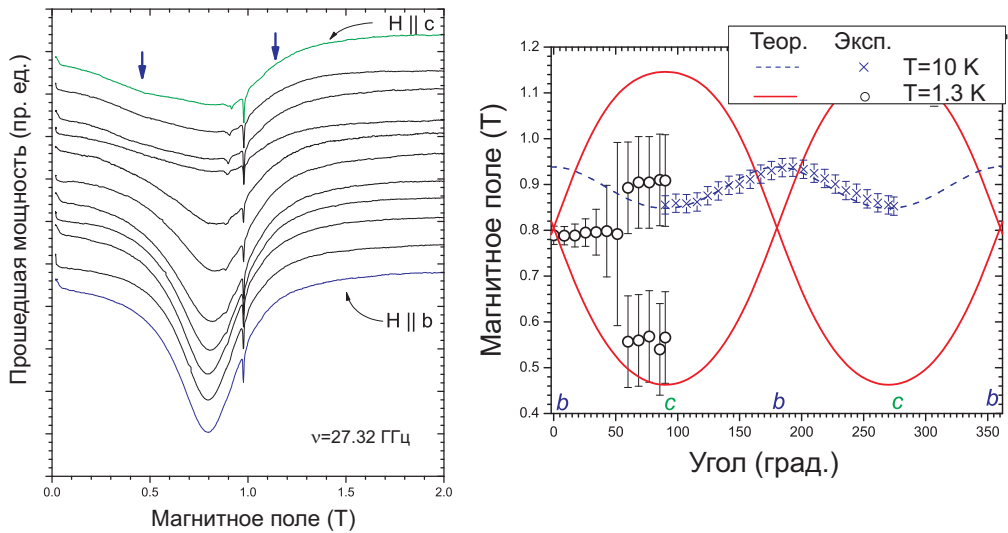


Рис. 4.14. Вращение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в плоскости  $bc$  при  $T = 1.3$  К. Слева — записи линий магнитного резонанса, справа — сравнение экспериментально определенных положений резонансных полей с теорией (4.15). Также приведены данные для парамагнитного резонанса при  $T = 10$  К.

$$H = \left( ((g_a \cos \varphi_{ab})^2 + (g_b \sin \varphi_{ab})^2) \frac{\mu_B}{2\pi\hbar} \right)^{-1} \left( \pm g_a \frac{D_a}{2\hbar} + \sqrt{(g_b \sin \varphi_{ab})^2 \left( \nu^2 - \frac{D_a^2 + D_c^2}{(4\hbar)^2} \right) + (g_a \cos \varphi_{ab})^2 \left( \nu^2 - \frac{D_c^2}{(4\hbar)^2} \right)} \right). \quad (4.14)$$

Аналогичным будет и выражение для поворота в плоскости  $cb$ :

$$H = \left( ((g_c \cos \varphi_{cb})^2 + (g_b \sin \varphi_{cb})^2) \frac{\mu_B}{2\pi\hbar} \right)^{-1} \left( \pm g_c \frac{D_c}{2\hbar} + \sqrt{(g_b \sin \varphi_{cb})^2 \left( \nu^2 - \frac{D_c^2 + D_a^2}{(4\hbar)^2} \right) + (g_c \cos \varphi_{cb})^2 \left( \nu^2 - \frac{D_a^2}{(4\hbar)^2} \right)} \right). \quad (4.15)$$

В двух вышерассмотренных случаях имеется по две моды магнитного резонанса, так как поле всегда перпендикулярно к одной из компонент вектора  $\mathbf{D}$  для всех цепочек. Это будет не так в случае поворота в плоскости  $ac$ . Этот случай является наиболее сложным, и его рассмотрение приводит к четырем модам магнитного резонанса. Резонансные поля этих мод на данной частоте являются решениями следующего уравнения:

$$\nu^2 - \frac{D_a^2 + D_c^2}{(4\hbar)^2} = H^2 \left( \frac{\mu_B^2}{(2\pi\hbar)^2} ((g_a \cos \varphi_{ac})^2 + (g_c \sin \varphi_{ac})^2) \right) + H \frac{\mu_B}{2\pi\hbar} \left( \pm^{(1)} \frac{D_a}{4\hbar} g_a \cos \varphi_{ac} \pm^{(2)} \frac{D_c}{4\hbar} g_c \sin \varphi_{ac} \right). \quad (4.16)$$

Индексы (1) и (2) при знаках  $\pm$  означают, что эти два знакопеременных члена являются независимыми, и, соответственно, уравнение (4.16) заключает в себе четыре случая. Мы можем провести сравнение наших экспериментальных данных по угловым зависимостям с предсказаниями теории (4.14,4.15,4.16) используя значения компонент вектора Дзялошинского–Мории, определенные из спектров в точных ориентациях, как это

показано на рисунках 4.12 – 4.14. Наилучшим образом соответствует теоретическому расчету угловая зависимость резонансных полей при повороте в плоскости  $ab$ . При повороте в плоскости  $bc$  соответствие можно считать лишь качественным. При повороте в плоскости  $ac$  мы не можем выделить четыре составляющие резонансные линии, предсказываемые теорией, в широкой полосе поглощения. Тем не менее, расчетные положения резонансов находятся в пределах этой линии поглощения, как это показано на рисунке 4.13. Таким образом, в этом случае также имеется качественное соответствие между результатами эксперимента и теорией.

#### 4.3.4. Поляризационная зависимость в малом поле

Дополнительным контрольным экспериментом, подтверждающим справедливость нашей интерпретации изменений спектра  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в спин-жидкостной фазе, являлось измерение поляризационной зависимости поглощения в нулевом поле на частотах, близких к  $\frac{D}{4\hbar} \simeq 14$  ГГц. Для парамагнитного резонанса поглощение определяется составляющей  $h_{\perp}$  высокочастотного поля, перпендикулярной постоянному полю  $\mathbf{H}$ . Это следует из того, что вектор намагниченности прецессирует вокруг  $\mathbf{H}$  и эта прецессия в таком приближении может возбуждаться лишь компонентой  $h_{\perp}$ . Как было показано выше, в цепочке с однородным взаимодействием Дзялошинского–Мории  $\mathbf{D}$  играет роль эффективного магнитного поля и поэтому естественно ожидать, что поглощение  $\chi''(\mathbf{h}) \propto [\mathbf{h} \times \mathbf{D}]^2$  когда  $H = 0$  и частота  $\nu = \frac{D}{4\hbar}$ . Для изучения поляризационной зависимости вблизи этой частоты мы использовали резонатор прямоугольного типа, рассчитанный на длину волны  $\lambda = 3$  см. Образец помещался на дно резонатора, и поляризация СВЧ-поля  $\mathbf{h}$  относительно кристаллографических осей контролировалась ориентацией образца относительно длинной стороны дна, вдоль которой направлено

**h.** Поглощение измерялось при температурах  $T = 1.3$  К, когда корреляционные эффекты уже сильно развиты, и при  $T = 6$  К, когда поведение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  с хорошей степенью точности соответствует парамагнетику. Сигнал при  $T = 1.3$  К нормировался на величину поглощения при парамагнитном резонансе — таким образом исключались все эффекты, связанные с геометрией образца, поскольку распределение полей от температуры не зависит. Точный расчет, учитывающий поглощение от всех четырех цепочек в зависимости от поляризации

$$\mathbf{h} = h_0(\cos \varphi_{ac} \cos \varphi_{ab}, \cos \varphi_{ac} \sin \varphi_{ab}, \sin \varphi_{ac}) \quad (4.17)$$

предсказывает

$$\chi''(\mathbf{h}) \propto 2 - \left( \cos \varphi_{ab} \cos(\varphi_{ac} - \varphi_D) \right)^2 - \left( \cos \varphi_{ab} \cos(\varphi_{ac} + \varphi_D) \right)^2, \quad (4.18)$$

где также введен угол  $\text{tg } \varphi_D = \frac{D_c}{D_a}$  — угол между вектором Дзялошинского–Мории и осью  $a$ . Поглощение максимально при СВЧ–поле вдоль  $b$ , а при поляризации вдоль  $a$  или  $c$  оно уменьшается в соответствии с факторами  $\left(\frac{D_c}{D}\right)^2$  и  $\left(\frac{D_a}{D}\right)^2$ . Учитывая определенные нами значения компонент  $\mathbf{D}$ , численно теория предсказывает

$$\frac{\chi''(h \parallel b)}{\chi''(h \parallel a)} \simeq 1.6 \text{ и } \frac{\chi''(h \parallel b)}{\chi''(h \parallel c)} \simeq 2.8 \quad (4.19)$$

Экспериментальные результаты, показанные на рисунке 4.15, находятся в качественном согласии с этими предсказаниями. Действительно, при  $h \parallel b$  поглощение в нулевом поле максимально. Однако с учетом экспериментальной погрешности  $\frac{\chi''(h \parallel b)}{\chi''(h \parallel a)} \simeq \frac{\chi''(h \parallel b)}{\chi''(h \parallel c)} \simeq 2.5 \pm 1.5$ , так что чувствительность эксперимента недостаточна (характерное изменение сигнала составляет менее процента), чтобы проверить подобные детали поля-

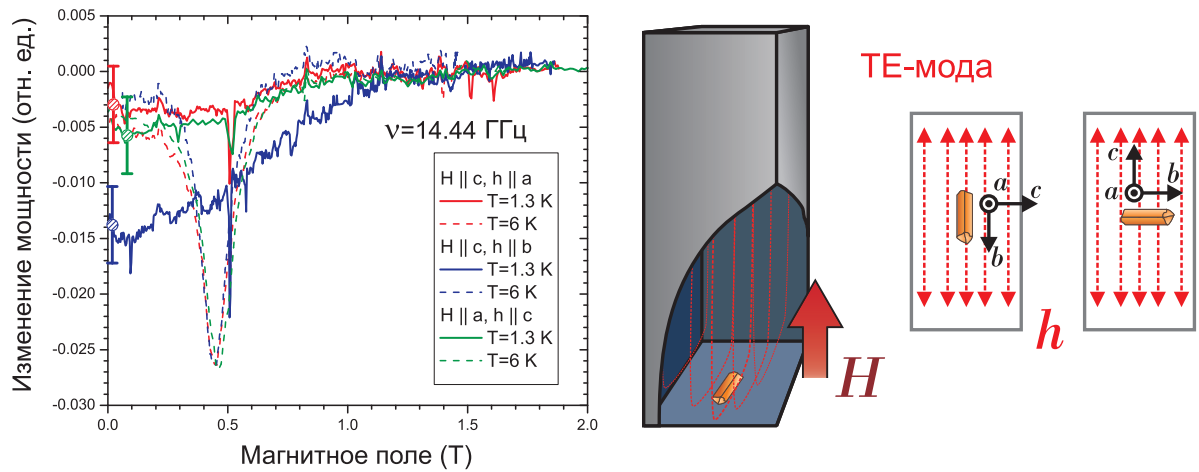


Рис. 4.15. Слева — поляризационная зависимость поглощения в малом поле в спин-жидкостной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частоте  $D/4\hbar \sim \nu = 14.44$  ГГц. Показаны типичные сигналы при всех трех возможных поляризациях и при двух температурах:  $T = 1.3$  К (сплошная линия) и  $T = 6$  К (пунктирная линия). Точки показывают среднее значение поглощения при  $H = 0$  и экспериментальную ошибку. Амплитуда сигнала нормирована на пик при высокой температуре. Справа показана постановка эксперимента: образец помещается на дно прямоугольного резонатора, настроенного в моду ТЕ-типа. СВЧ-поле  $\mathbf{h}$ , обозначенное красным пунктиром, параллельно длинной стенке вблизи дна резонатора.

ризации зависимости. Однако сама по себе зависимость интенсивности поглощения от поляризации СВЧ полностью соответствует предсказаниям теории: поглощение максимально при поляризации, перпендикулярной эффективному полю.

#### 4.3.5. Область применимости теории

Как было показано выше, теория магнитного резонанса в спиновой цепочке с однородным взаимодействием Дзялошинского–Мории позволяет качественно описать наши наблюдения при  $T = 1.3$  К и даже сделать количественную оценку компонент вектора  $\mathbf{D}$ . Тем не менее, следует подчеркнуть, что предметом этой теории являются невзаимодействующие спиновые цепочки при  $T = 0$ . Следовательно, в случае спин-жидкостной фазы

$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , существующей при конечных температурах, эта теория может использоваться лишь как приближение. Границы применимости такого приближения даются характерной температурой [97]

$$T \sim J e^{-\pi S}. \quad (4.20)$$

Здесь  $S$  есть спин на узле цепочки, равный в нашем случае  $1/2$ , а  $J$  есть внутрицепочечный обменный интеграл. Оцененная по формуле (4.20) предельная температура применимости теории составляет порядка 1 К, что соответствует температуре, при которой мы наблюдаем явные проявления корреляционных эффектов в магнитном резонансе. Можно сказать, что при  $T = 1.3$  К мы находимся в переходной области между режимами, где справедливо классическое либо квазиодномерное описание. Кроме того, дополнительным различием между спин-жидкостной фазой  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  и теоретической моделью является наличие дополнительных взаимодействий (таких, как  $J'$ ,  $J''$ ,  $\mathbf{D}'$ ). Они также могут приводить к неполному количественному соответствию между теорией и наблюдениями.

#### 4.4. Резюме четвертой главы

- При высоких, выше  $\Theta_{CW} \sim 5$  К, температурах резонанс в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  соответствует парамагнитному с  $g_a = 2.20$ ,  $g_b = 2.08$  и  $g_c = 2.30$ .
- При  $T \lesssim \Theta_{CW}$  спектр существенно изменяется: для поля вдоль  $b$  линия смещается в сторону меньших полей и в спектре появляется щель. При  $H \parallel a$  наблюдается расщепление линии в дублет; аналогичное расщепление наблюдается и при  $H \parallel c$  при несколько более низких температурах.
- Наблюдаемое изменение спектра интерпретируется как влияние од-

нородного взаимодействия Дзялошинского–Мории на континуум возбуждений спиновых цепочек в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Спектры, угловые зависимости резонансного поля и поляризационная зависимость поглощения в нулевом поле находятся в согласии с такой интерпретацией. В силу этого мы называем подобный тип резонанса «спионным». Из спектров, измеренных при  $T = 1.3$  К, получена оценка компонент вектора Дзялошинского–Мории  $D_a/4\hbar = 8 \pm 2$  и  $D_c/4\hbar = 11 \pm 2$  ГГц.



## Глава 5

# Магнитный резонанс в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ниже точки Нееля.

В этой главе мы описываем наши эксперименты по магнитному резонансу в упорядоченных фазах  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , возникающих ниже  $T_N = 0.62$  К. Используя нашу самодельную СВЧ-вставку в криостат растворения KELVINOX 400 мы получаем возможность достижения температур порядка  $T \simeq 0.1$  К при падающей мощности излучения около 1 мкВт. Опыт показывает, что отдельные моды резонатора дают возможность достижения и более низких температур при сохранении разумного уровня сигнала, однако при этом термометрия становится весьма затруднена, поскольку значительно, до  $\sim 10$  минут вырастают времена релаксации используемых термометров и ниже 0.1 К непрерывный контроль над температурой образца фактически теряется. Перегрев образца под действием СВЧ составляет не более 10 мК, что не является критичным для нашего эксперимента, поскольку изменение параметров линии поглощения происходит с характерным изменением температуры 100 мК.

### 5.1. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $b$

Мы начнем наше изложение с результатов при  $H \parallel b$ , поскольку в этом случае спектр выше  $T_N$  наиболее простой и состоит лишь из одной линии, смещенной от парамагнитного резонанса. Как можно видеть на рисунке 5.1, где представлены типичные экспериментальные результаты на не слишком большой по сравнению с целью частоте  $\nu \simeq 35$  ГГц, при охлаждении смещение линии усиливается; растет также ее полуширина и в окрест-

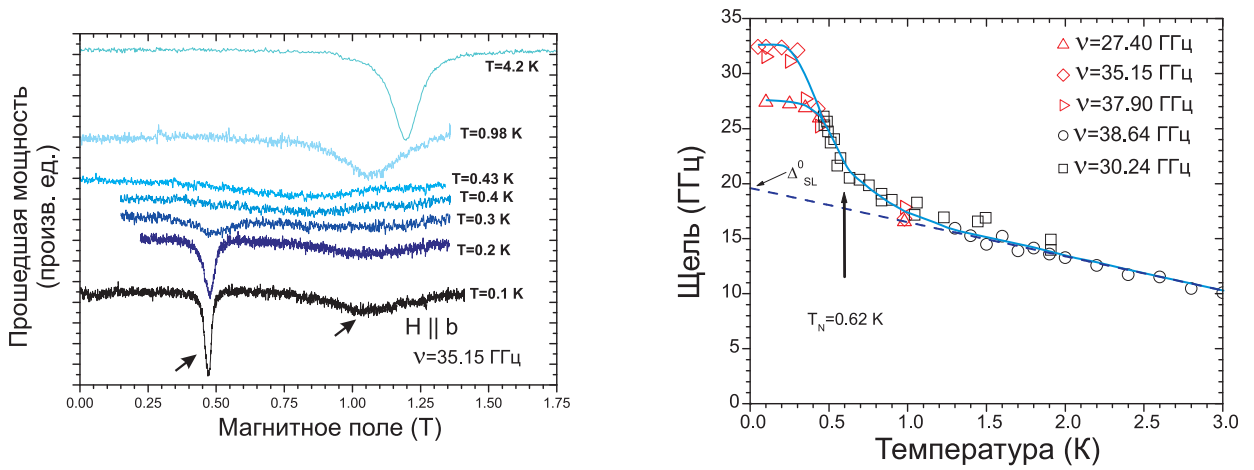


Рис. 5.1. Температурная эволюция линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частоте  $\nu = 35.15$  ГГц при низких температурах,  $H \parallel b$ . Справа — температурная эволюция щели в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  согласно данным магнитного резонанса. Различные символы соответствуют экспериментам на различных частотах. Пунктирная линия — тренд в спин-жидкостной фазе, сплошные линии условно интерполируют экспериментальные данные во всем диапазоне температур.

ности температуры перехода линия становится очень широкой и слаборазрешимой. При дальнейшем охлаждении ниже температуры упорядочения наблюдается формирование более сложного спектра, состоящего из двух линий — одной узкой и расположенной в малых полях, другой значительно более широкой и расположенной в более высоком поле. С понижением температуры эти линии становятся все более выраженными. Возникновение двух мод также соответствует расщеплению щели, как это показано на правой панели рисунка 5.1. Примеры записей спектров антиферромагнитного резонанса на других частотах приведены на рисунке 5.2. В малых полях мы идентифицируем моды  $\nu_{b1}$  и  $\nu_{b2}$ , соответствующие типичному спектру планарного антиферромагнетика с двухосной анизотропией. Величины щелей в спектре мы определяем как  $\Delta_1 = 28 \pm 2$  и  $\Delta_2 = 34 \pm 2$  ГГц при  $T = 0.1$  К. Поскольку направление поля  $H \parallel b$  находится в плоскости спиновой спирали, должно существовать критическое значение магнитного поля

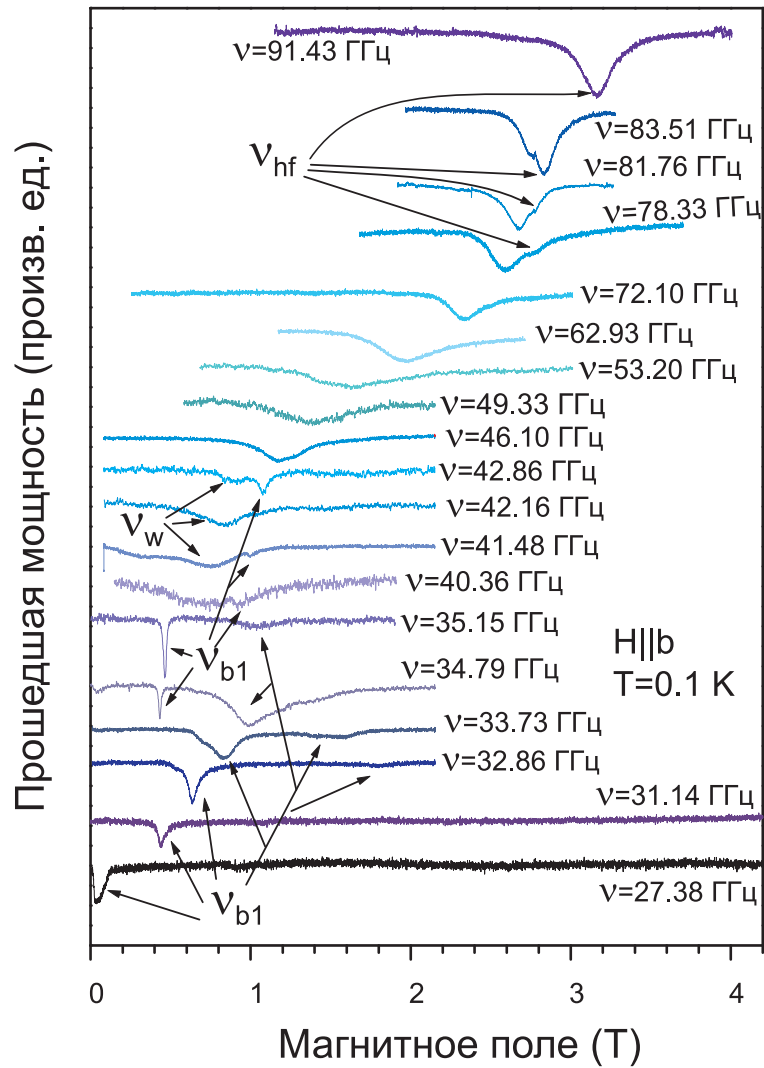


Рис. 5.2. Примеры линий магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при низких температурах,  $H \parallel b$ .

$H_{c1}^b$ , в котором произойдет фазовый переход, соответствующий опрокидыванию спиральной структуры. Данные антиферромагнитного резонанса показывают, что такой переход действительно имеет место и проявляется как резкая перестройка линии в критическом поле. На рисунке 5.3 показаны примеры линий на частотах 78 – 87 ГГц, которые демонстрируют явную особенность при  $H_{c1}^b \simeq 2.8 \pm 0.05$  Т, что соответствует полю перехода из спи-

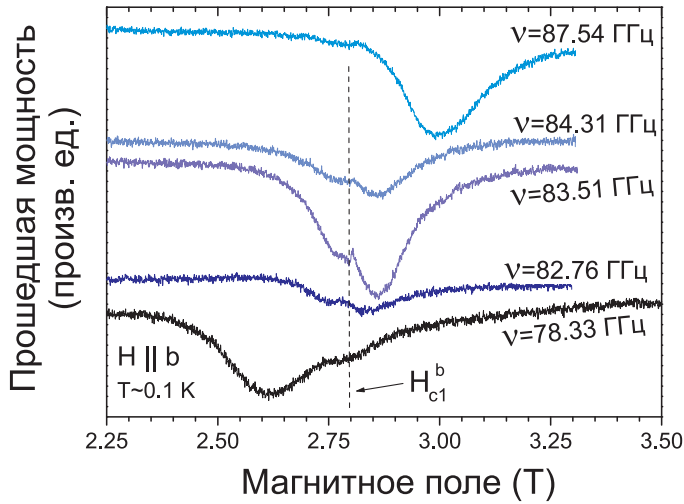


Рис. 5.3. Линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , позволяющие идентифицировать переход из спиральной в соизмеримую фазу в поле  $H_{c1}^b$  при температуре  $T \simeq 0.1$  К.

ральной фазы в соизмеримую<sup>1</sup> 2.75 Т по данным [51]. Моду, возникающую после фазового перехода, мы обозначаем  $\nu_{hf}$ . Помимо этого, на некоторых частотах в районе 40 – 50 ГГц мы наблюдаем дополнительную широкую линию, находящуюся в полях ниже  $\nu_{b1}$ . Эту моду мы обозначаем  $\nu_w$ .

Частотно–полевой спектр антиферромагнитного резонанса представлен на рисунке 5.4. Мы сравниваем наши экспериментальные данные с предсказаниями макроскопической теории для двухосного спирального антиферромагнетика. Эта теория не содержит никаких параметров, кроме величин щелей в нулевом поле, поскольку  $g_b=2.08$  было независимо определено в парамагнитном резонансе, а соотношение поперечной и продольной восприимчивостей  $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$  известно из магнетометрических экспериментов [51]. В полях ниже  $H_{c1}^b$  наши данные удовлетворительно согласуются с теоретическим расчетом; это согласие можно улучшить, если ввести поправку на небольшое,  $5^\circ$ , отклонение поля от оси  $b$ . Такое отклонение поля от оси образца представляется вполне вероятным в данной постановке

<sup>1</sup> Следует подчеркнуть, что вопрос о структуре фаз, отличных от спиральной, остается на данный момент открытым. Прямые эксперименты по установлению структуры этих фаз отсутствуют. В нашем изложении мы следуем в первую очередь работе [90], интерпретирующей экспериментальную фазовую диаграмму с точки зрения теории.

эксперимента. Тем не менее, макроскопический подход дает более низкое значение критического поля, нежели наблюдаемое. Это свидетельствует о плохой применимости макроскопической теории вблизи и выше  $H_{c1}^b$ , что может быть обусловлено несколькими различными причинами, такими, как значительная в сравнении с полем насыщения величина критического поля ( $H_{c1}^b/H_{sat}^b \simeq 0.3$ ), значительные, по сравнению с обменом, величины щелей в нулевом поле, а также сильная редукция параметра порядка из-за квантовых флуктуаций.

## 5.2. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $a$

Фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в поле, приложенном вдоль оси  $a$ , является наиболее простой: вплоть до поля насыщения отсутствуют какие-либо фазовые переходы, и изменение структуры под действием внешнего поля сводится к плавной трансформации из плоской спирали в схлопывающийся конус, что неоднократно подтверждено экспериментально [51, 75, 98]. Тем не менее, спектр демонстрирует более сложную структуру, чем предполагает теория антиферромагнитного резонанса в планарном антиферромагнетике. Поведение наблюдаемого в спин-жидкостной фазе дублета при переходе через  $T_N$  оказывается зависящим от частоты СВЧ. Примеры двух принципиально различных видов поведения представлены на рисунках 5.5 (низкая частота) и 5.6 (высокая частота). На низких частотах верхняя компонента дублета исчезает при переходе через  $T_N$ , в то время как нижняя компонента становится более острой и интенсивной, смещаясь в меньшие поля и превращаясь в моду антиферромагнитного резонанса планарной спиновой структуры  $\nu_{a1}$  либо  $\nu_{a2}$ . На высоких частотах, напротив, дублет линий остается практически неизменным при переходе через  $T_N$ . Примеры резонансных линий на различных частотах при  $T \simeq 0.1$  К представлена

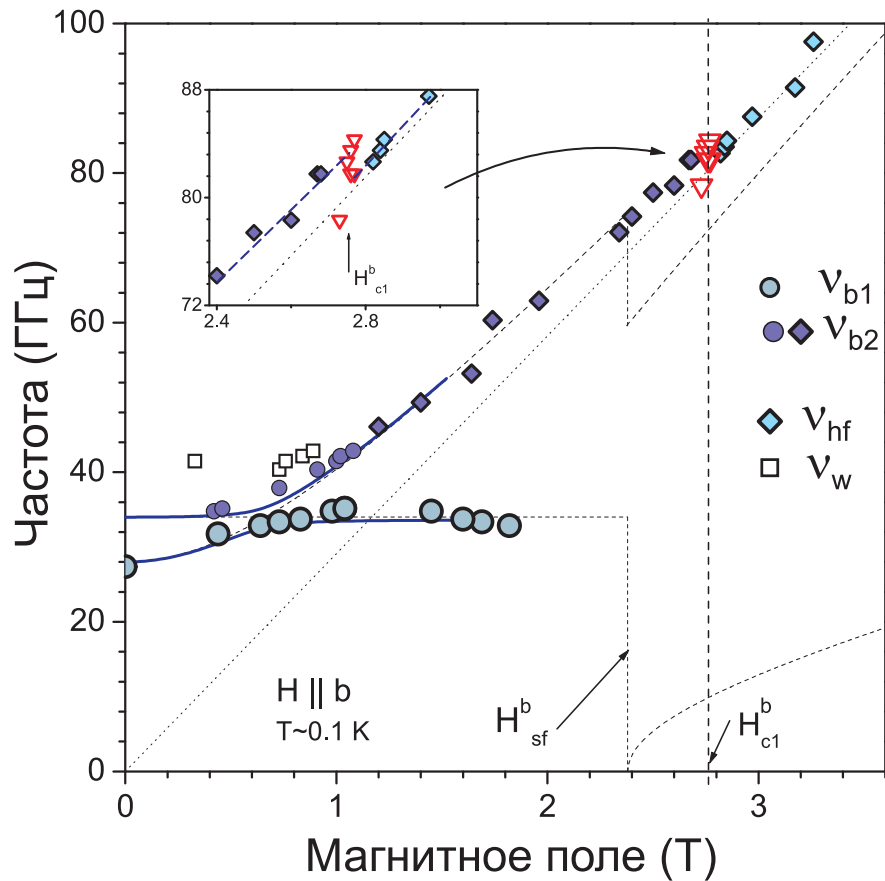


Рис. 5.4. Спектр магнитного резонанса в упорядоченных фазах  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $H \parallel b$ . Голубые символы — экспериментальные данные (различные символы соответствуют различным модам), красные треугольники — точки перестройки спектра в поле  $H_{c1}^b$ . Сплошные линии — расчет по макроскопической теории для планарного антиферромагнетика с неточностью ориентации магнитного поля в  $5^\circ$ , пунктир — результат для точной ориентации. Вертикальный черный пунктир отмечает поле фазового перехода согласно [51].

на рисунке 5.7. Видно, что есть промежуточная область частот порядка 50 ГГц, в которой происходит смена режима от резонанса антиферромагнитного типа к «спионному». Линии на этих частотах имеют сложную форму и плохо поддаются интерпретации, однако можно выделить дополнительную слабую моду в небольших полях, которую мы обозначаем  $\nu_w$ .

Итоговая частотно–полевая зависимость магнитного резонанса в спирально–упорядоченной фазе при  $T \simeq 0.1$  К и  $H \parallel a$  представлена на

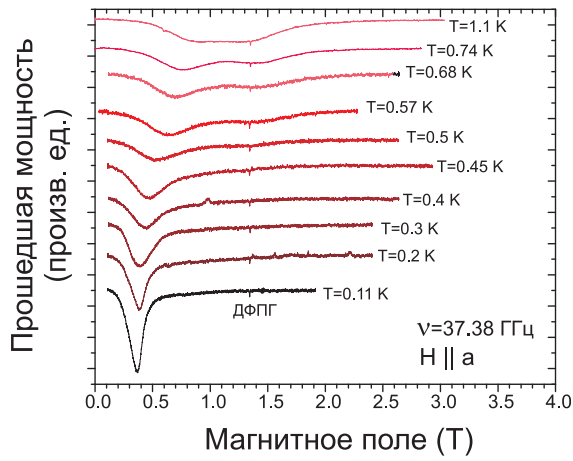


Рис. 5.5. Температурная эволюция линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частоте  $\nu = 37.38$  ГГц,  $H \parallel a$ .

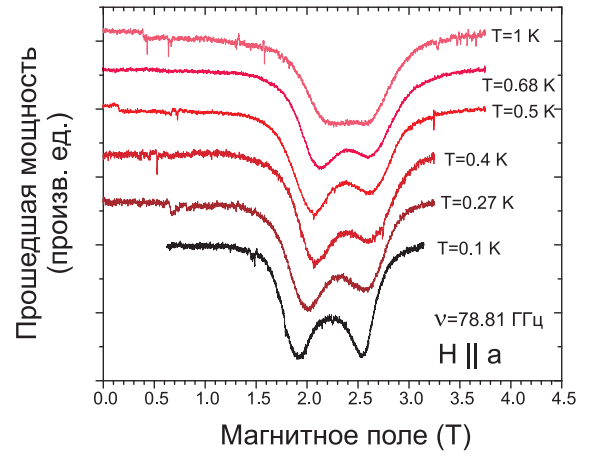


Рис. 5.6. Температурная эволюция линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частоте  $\nu = 78.81$  ГГц,  $H \parallel a$ .

рисунке 5.8. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — предсказаниям макроскопической теории обменной симметрии, пунктир — перенормированному спектру спионного резонанса спин-жидкостной фазы. В то время как на низких частотах наши наблюдения соответствуют «классическому» антиферромагнитному резонансу в планарной несоразмерной магнитной структуре с двухосной анизотропией, при увеличении частоты это соответствие самым существенным образом нарушается. На больших частотах (и, соответственно, в больших полях) спектр соответствует наблюдавшемуся при более высоких температурах в разупорядоченной фазе «спионному» резонансу. Тем не менее, экспериментально известно, что при  $H \parallel a$  фазовые переходы вплоть до поля насыщения отсутствуют и состояние остается спирально-упорядоченным. Этот результат подтвержден данными нейтронного рассеяния и термодинамическими измерениями [51, 75]; он также согласуется с предсказаниями теории, как квазиклассической [88], так и учитывающей квантовые флуктуации и дополнительные малые анизотропии гамильтониана [89, 90]. Таким образом, при поле, приложенном вдоль оси  $a$  мы наблюдаем плавный переход от

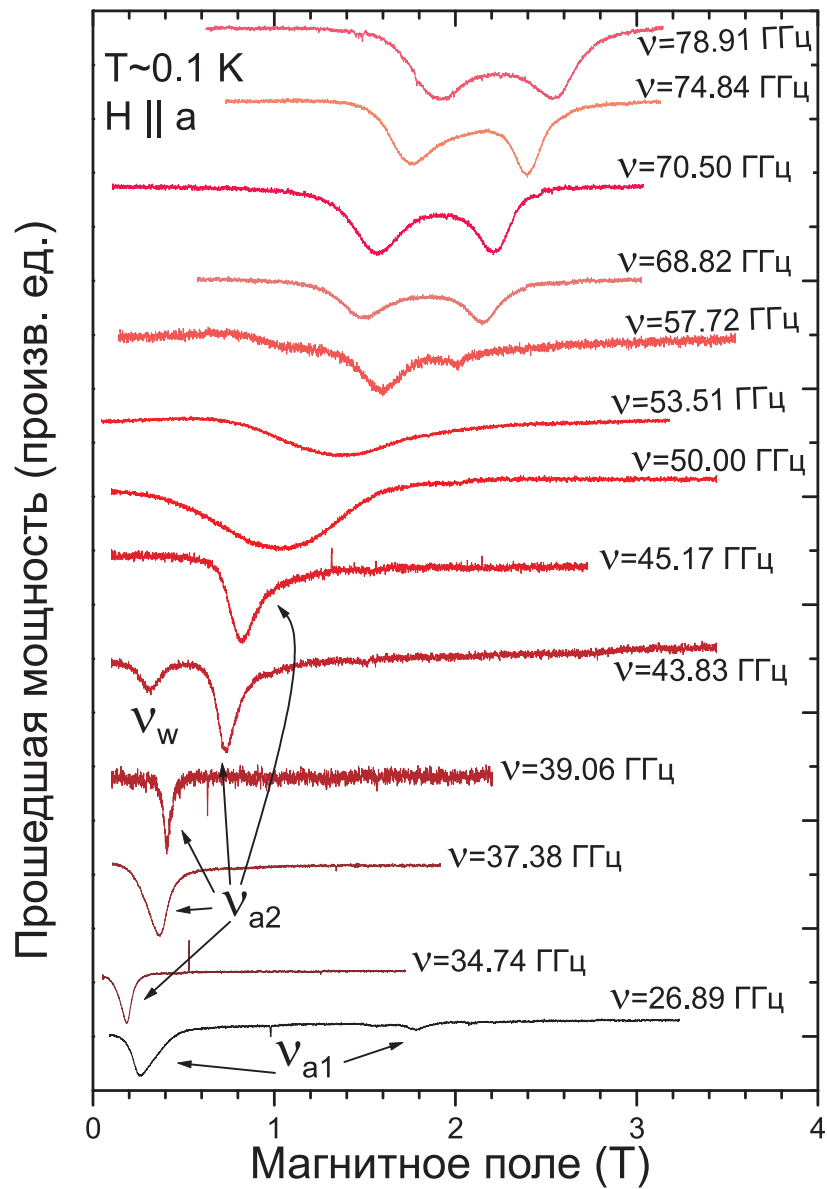


Рис. 5.7. Примеры линий магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при низких температурах,  $H \parallel a$ .

спектра, характерного для упорядоченной фазы к спектру, характерному для спиновой жидкости, в отсутствие фазового перехода.

### 5.3. Антиферромагнитный резонанс в поле вдоль оси $c$

При понижении температуры ниже  $\sim 4 \text{ K}$  при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости треугольной решетки вдоль кристаллогра-



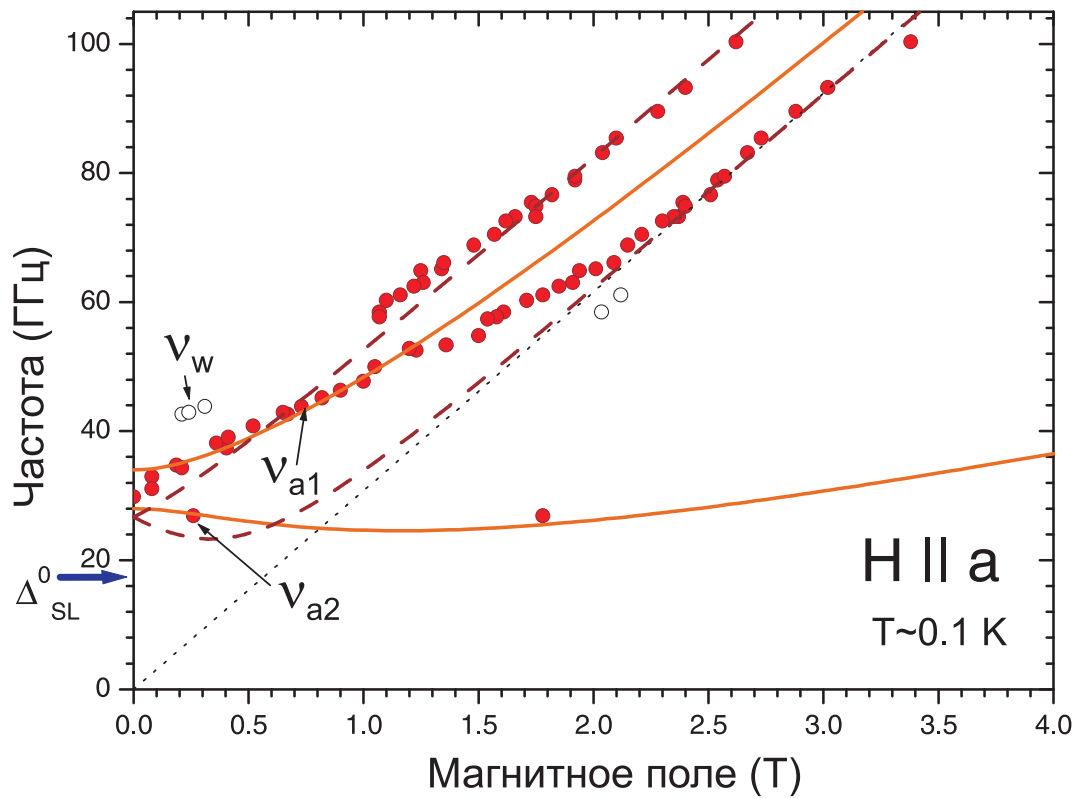


Рис. 5.8. Спектр магнитного резонанса в упорядоченных фазах  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $H \parallel a$ . Символы — экспериментальные данные. Сплошные линии — расчет по макроскопической теории для планарного антиферромагнетика, пунктир — «перенормированные» спин-жидкостные моды.

фической оси  $c$  мы наблюдаем возникновение дублета линий, как это было описано в предыдущей главе. Этот дублет становится хорошо разрешимым лишь при  $T < 1$  К. Эволюция резонансной линии в ориентации  $H \parallel c$  при переходе в упорядоченную фазу оказывается существенно зависящей от частоты. Так, при частотах порядка 30 ГГц мы наблюдаем исчезновение высокополевой компоненты дублета и превращение низкополевой компоненты в узкую резонансную линию вблизи нулевого поля. Примеры такой температурной эволюции представлены на рисунке 5.9 (правая панель). Помимо этого, на низких частотах мы также наблюдаем относительно слабые линии в полях, значительно превышающих поле парамагнитного резонанса. На высоких частотах,  $\nu \gtrsim 50 - 60$  ГГц, температурная эволюция

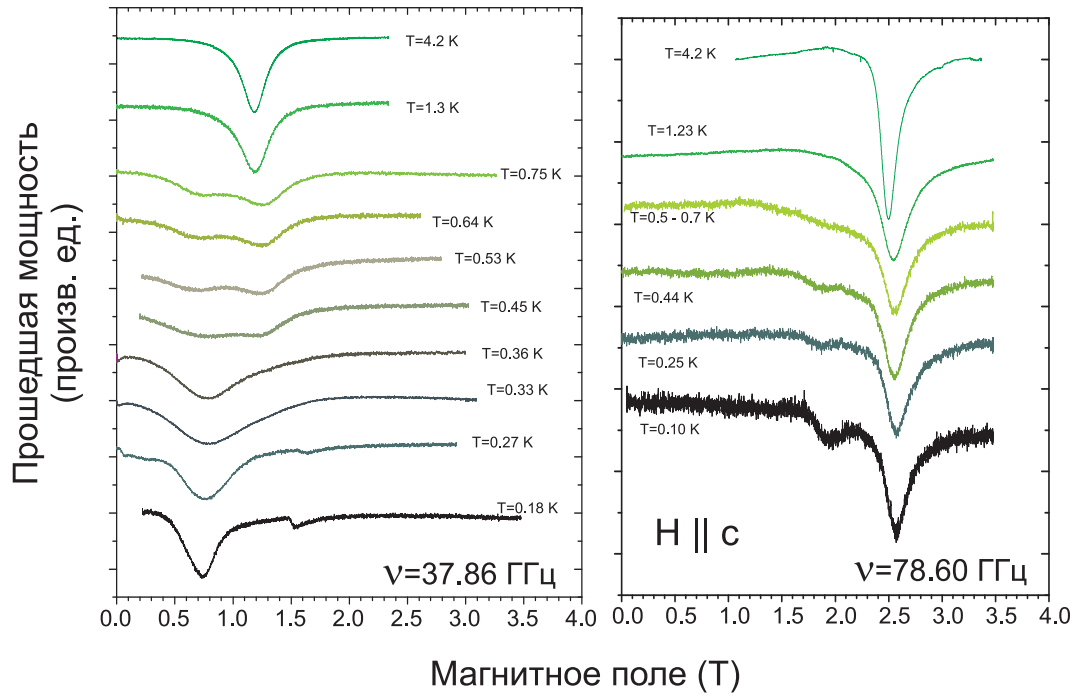


Рис. 5.9. Температурная эволюция линий магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частотах  $\nu = 37.86$  и  $\nu = 78.60$  ГГц при низких температурах,  $H \parallel c$ .

происходит иным образом. Наблюдаемый в спин-жидкостной фазе дублет остается практически неизменным при переходе через  $T_N$ . Пример такой температурной эволюции представлен на левой панели рисунка 5.9.

Набор характерных записей спектров антиферромагнитного резонанса при наиболее низкой температуре  $T \simeq 0.1$  К во всем изучавшемся диапазоне частот показан на рисунке 5.10. Поведение низкотемпературного спектра с увеличением частоты следующее: на низких частотах вблизи 30 ГГц присутствует одна узкая интенсивная линия в малых полях, которую мы идентифицируем как моду  $\nu_{c1}$  либо  $\nu_{c2}$ , а также слабая линия в больших полях, обозначаемая нами  $\nu_e$ . В окрестности 40–50 ГГц спектр претерпевает существенные изменения, в малых полях появляется несколько дополнительных линий. Кроме того, в характерном поле  $H_{c1}^c = 1.45$  Т имеет место фазовый переход, схожий с тем, что наблюдался в поле  $H_{c1}^b$  вдоль направления  $b$ . Линии, на которых этот фазовый переход отчетливо проявляется,

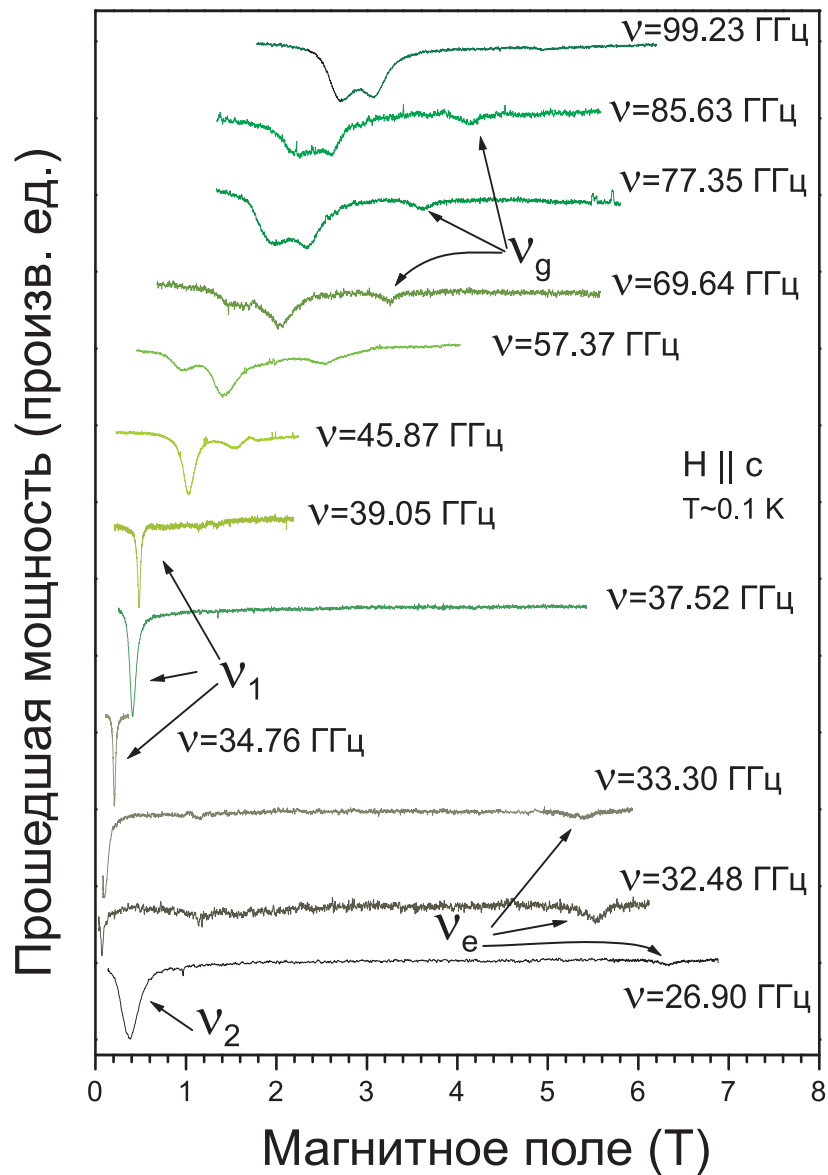


Рис. 5.10. Примеры линий магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при низких температурах,  $H \parallel c$ .

представлены на рисунке 5.12 Также появляется новая линия в средних полях; эту моду мы обозначаем  $\nu_g$ . Наконец, выше 60 ГГц мы наблюдаем дублет линий вблизи поля парамагнитного резонанса, еще одну линию в поле, примерно вдвое его превышающем, а также, на частотах выше 110 ГГц, появляется дополнительная линия вблизи поля насыщения. Мы связываем появление этой дополнительной линии с переходом системы в коническую

несоразмерную фазу<sup>2</sup>, близкую к ферромагнитному насыщению. Поле этого перехода  $H_{c4}^c = 7.1$  Т мы приводим согласно [51], и, как показано на рисунке 5.13, поле  $H_{c4}^c$  действительно соответствует возникновению этой высокополевой моды, которую мы обозначаем  $\nu_h$ .

Итоговый спектр магнитного резонанса при  $H \parallel c$  представлен на рисунке 5.11. Также представлены поля всех пяти фазовых переходов, включая ферромагнитный переход в поле насыщения, согласно [51]. Наблюдаемые нами моды магнитного резонанса обозначены зелеными символами; насыщенность цвета символа условно соответствует интенсивности наблюдаемой моды. Поле  $H_{c1}^c$ , отмеченное красными крестами, определено по резкой перестройке линии магнитного резонанса (как это показано на рисунке 5.12). Также на рисунке 5.11 представлены теоретические расчеты, соответствующие полю вдоль оси  $c$ . Сплошные линии обозначают расчетный спектр согласно макроскопической теории обменной симметрии, пунктир — спектр спин-жидкостной фазы с перенормированными компонентами вектора Дзялошинского-Мории. Красные пунктирные линии теоретическими не являются и условно интерполируют экспериментальные точки, соответствующие тем или иным модам. Видно, что хорошо описывая экспериментальные данные в области малых полей и частот макроскопическая теория дает несколько завышенное поле перехода  $H_{c1}^c$ . Аналогично случаю  $H \parallel b$ , в макроскопической теории этот переход является простым опрокидыванием плоскости спиновой спирали, в то время как из изучения фазовой диаграммы посредством нейтронного рассеяния известно, что спираль по-прежнему остается в плоскости  $bc$ , однако приобретает черты, характерные для волны спиновой плотности: проекция упорядоченной компоненты вдоль  $c$  становится больше, чем вдоль  $b$  (эллиптическая спираль), а волновой вектор структуры становится линейно зависящим от магнитного поля [75].

---

<sup>2</sup> Данные ЯМР [87] подтверждают такую интерпретацию рассматриваемого фазового перехода.

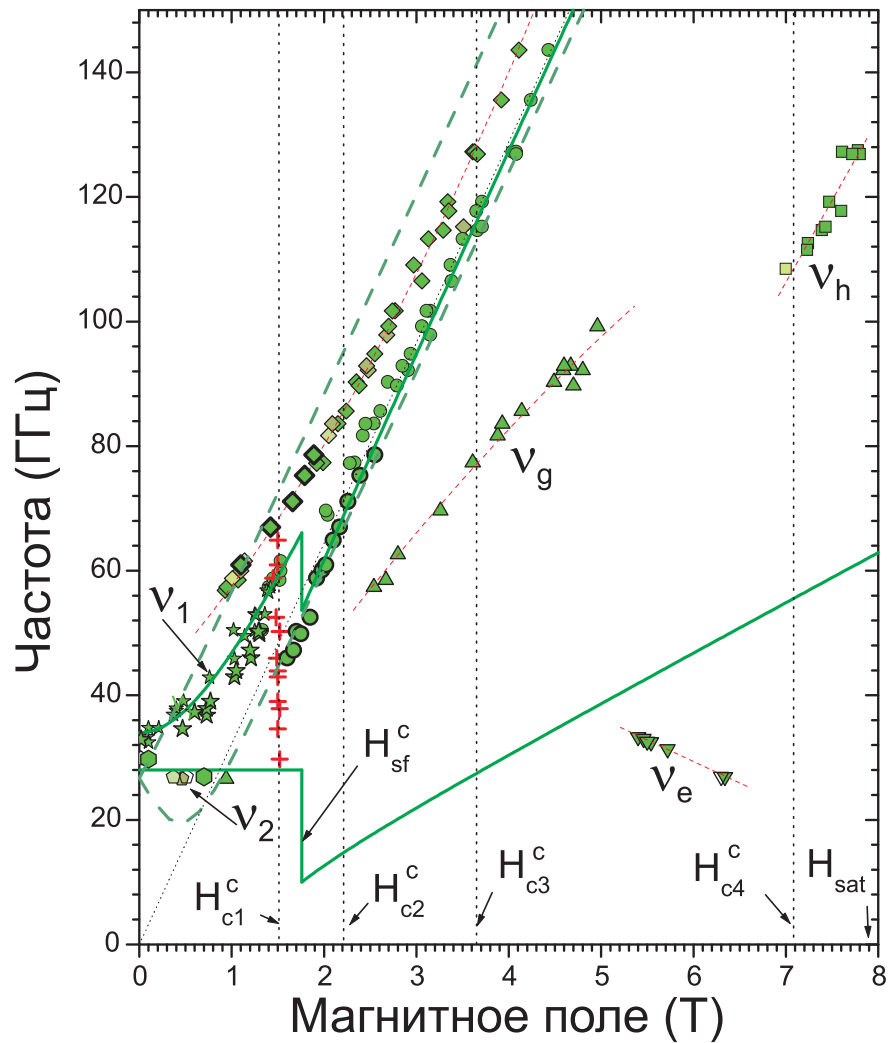


Рис. 5.11. Спектр магнитного резонанса в упорядоченных фазах  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  при  $H \parallel c$ . Зеленые символы — экспериментальные данные (различные символы соответствуют различным модам; насыщенность цвета обозначает величину соотношения «сигнал–шум» для данного пика), красные кресты — фазовый переход в поле  $H_{c1}^c$  согласно данным АФМР. Сплошные линии — расчет по макроскопической теории для планарного антиферромагнетика, зеленый пунктир — «перенормированные» моды спин-жидкостной фазы, красный пунктир — условный спектр неидентифицированных мод. Вертикальный черный пунктир отмечает поля фазовых переходов согласно [51].

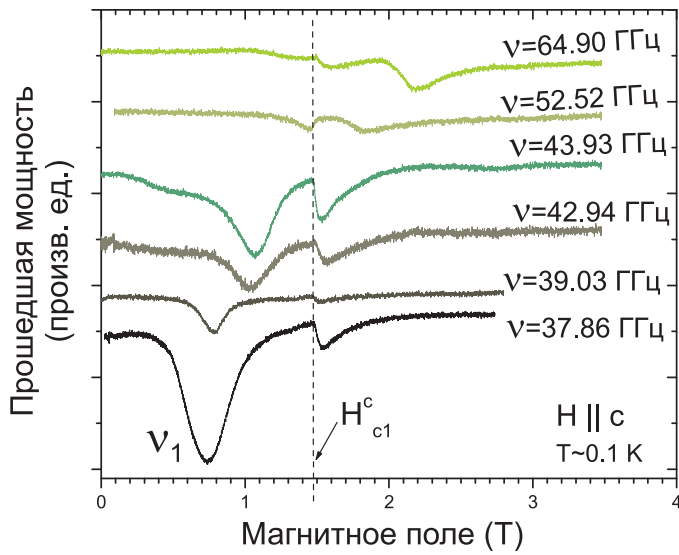


Рис. 5.12. Линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , позволяющие идентифицировать переход из спиральной в эллиптическую фазу в поле  $H_{c1}^c$  при температуре  $T \simeq 0.1$  К.

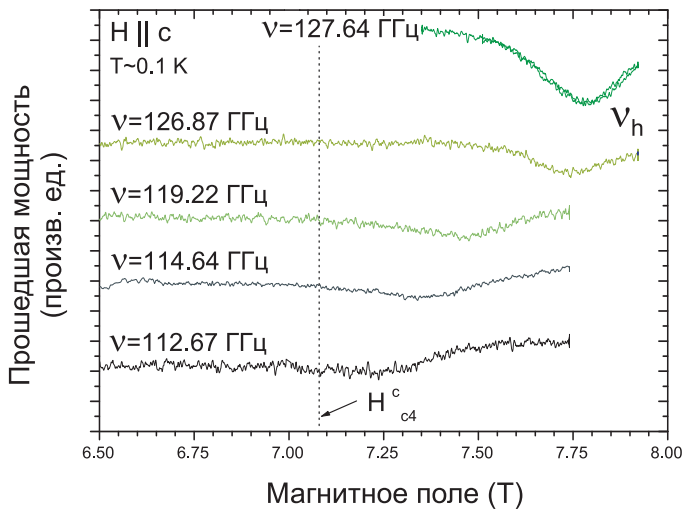


Рис. 5.13. Линии магнитного резонанса в  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , позволяющие идентифицировать переход из антиферромагнитной в близкую к насыщению коническую фазу в поле  $H_{c4}^c$  при температуре  $T \simeq 0.1$  К.

Выше  $H_{c1}^c$  теория обменной симметрии утрачивает согласие с экспериментальными данными: резонансные моды, представленные в этих полях, являются либо компонентами дублета, отсутствующего в макроскопической теории, либо модами в сложных высокополевых фазах, где макроскопическая теория в нашей формулировке становится заведомо неприменимой.

## 5.4. Интерпретация данных

### 5.4.1. Макроскопическая теория для планарного антиферромагнетика при $T = 0$

Спирально упорядоченный антиферромагнетик с точки зрения теории обменной симметрии можно описать как планарную структуру с несоизмерным волновым вектором. Параметром порядка в такой фазе являются два взаимно перпендикулярных единичных вектора  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ , задающие плоскость спирали

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \mathbf{l}_1 \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}) + \mathbf{l}_2 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

Динамика этой структуры при  $T = 0$  будет определяться<sup>3</sup> следующей функцией Лагранжа одного моля магнетика:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \frac{\chi_{\perp}(1-\eta)}{4\gamma^2} \left( (\dot{\mathbf{l}}_1 + \gamma[\mathbf{l}_1 \times \mathbf{H}])^2 + (\dot{\mathbf{l}}_2 + \gamma[\mathbf{l}_2 \times \mathbf{H}])^2 \right) \\ & + \frac{\chi_{\perp}(1+\eta)}{4\gamma^2} (\dot{\mathbf{n}} + \gamma[\mathbf{n} \times \mathbf{H}])^2 - \frac{1}{2}(An_a^2 + Bn_c^2). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь  $\mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2]$  — единичный вектор, перпендикулярный плоскости спирали, параметр  $\eta$  определяет отношение продольной и поперечной восприимчивости:  $\eta = 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}$ . Константы двухосной анизотропии  $A$  и  $B$  мы выбираем такие, что  $A < 0$  и  $A < B$ . Это задает положение спиновой спирали в плоскости  $bc$  в качестве основного состояния в нулевом поле. В случае поля, направленного вдоль оси  $a$ , это состояние остается стабильным и спектры антиферромагнитного резонанса будут даваться следующей формулой:

---

<sup>3</sup> Данный расчет был проведен Фарутиным в работе [99].

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2}{2} + (\gamma H)^2 \frac{2 + \eta^2}{4} \pm \left( \frac{(\omega_{10}^2 - \omega_{20}^2)^2}{4} + 2(\gamma H)^2(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2) \frac{(1 + \eta)^2}{4} + 4(\gamma H)^4 \frac{(1 - \eta^2)^2}{16} \right)^{1/2}, \quad (5.3)$$

где  $\omega_{10}^2 = \frac{-A}{\chi_{\perp}} \gamma^2$  и  $\omega_{20}^2 = \frac{B - A}{\chi_{\perp}} \gamma^2$  — щели в нулевом поле.

В случае полей, приложенных в плоскости  $bc$ , существует критическое значение поля, когда спиральная конфигурация в плоскости  $bc$  становится невыгодной. В критическом поле происходит опрокидывание плоскости спирали так, чтобы  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$  оказались перпендикулярны  $\mathbf{H}$ . Поля опрокидывания составляют

$$H_{sf}^b = \frac{\omega_{10}}{\gamma\sqrt{\eta}} \quad (5.4)$$

для направления вдоль  $b$  и

$$H_{sf}^c = \frac{\omega_{20}}{\gamma\sqrt{\eta}} \quad (5.5)$$

для направления вдоль  $c$  соответственно. На рисунках 5.4 и 5.11 они соответствуют полям  $H_{c1}^b$  и  $H_{c1}^c$ , которые, тем не менее, отличаются от расчетных.

В опрокинутых фазах поле становится перпендикулярно плоскости спирали и это эквивалентно случаю  $H \parallel a$ . Резонансные моды в этих фазах задаются формулами 5.3, однако с измененными значениями параметров  $\omega$ . Для  $H \parallel b$  и  $H > H_{sf}^b$  эти параметры теперь определяются как  $\omega_{10}^2 = \frac{A}{\chi_{\parallel}} \gamma^2$  и  $\omega_{20}^2 = \frac{B}{\chi_{\parallel}} \gamma^2$ . Для  $H \parallel c$  при  $H > H_{sf}^c$  они определяются как  $\omega_{10}^2 = -\frac{B}{\chi_{\parallel}} \gamma^2$  и  $\omega_{20}^2 = \frac{A - B}{\chi_{\parallel}} \gamma^2$ . Эти зависимости также представлены на рисунках 5.4 и 5.11, однако они плохо согласуются с экспериментальными данными. Как уже обсуждалось выше, главной причиной такого несогласия мы считаем не соответствующую предсказанию теории обменной симметрии структуру фаз в полях выше переходного. Вид магнитного порядка в этих фазах



определяется не обменом, а конкуренцией слабых релятивистских взаимодействий и магнитного поля, сопоставимого с  $H_{sat}$ .

#### 5.4.2. Спинонный резонанс

Для описания дублета, наблюдаемого нами на больших частотах в полях вдоль  $a$  и  $c$ , мы применяем тот же подход, который использовался ранее для описания аналогичных дублетов в спин-жидкостной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . Мы пользуемся формулами (4.11,4.13), однако с несколько увеличенными значениями компонент вектора Дзялошинского–Мории. Мы оцениваем величину  $D$ , экстраполируя к нулевой температуре наблюдающуюся в спин-жидкостной фазе зависимость для эффективной щели в поле вдоль оси  $b$ , как это показано на правой панели рисунка 5.1. Это приводит к увеличению вектора  $\mathbf{D}$  примерно на 30% относительно оцененных при  $T = 1.3$  К величин его компонент  $D_a/4\hbar = 8 \pm 2$  и  $D_c/4\hbar = 11 \pm 2$  ГГц. Непосредственно оценить вектор  $\mathbf{D}$  методом магнитного резонанса при температурах ниже  $T_N$  не представляется возможным, поскольку в упорядоченной фазе спектр начинает испытывать сильное влияние различных анизотропий. Это влияние выражается в резком увеличении щели при  $T \lesssim T_N$  и расщеплении ее на две компоненты,  $\Delta_1 = 28$  и  $\Delta_2 = 34$  ГГц. Мы наблюдаем хорошее согласие спектра вдоль оси  $a$  с формулой (4.11) с перенормированными значениями  $D_a$  и  $D_c$ , и удовлетворительное согласие спектра вдоль оси  $c$  с формулой (4.13).

#### 5.4.3. Сосуществование спектров

Экспериментально наблюдаемое нами сосуществование «спин-волновых» мод на низких частотах и «спиновых» мод на высоких представляет собой новый тип магнитного резонанса в упорядоченном антиферро-

магнетике. Этот результат согласуется с данными нейтронной спектроскопии: в неупругом рассеянии нейтронов [75, 76] также наблюдается характерный для упорядоченной структуры спектр на малых энергиях (узкие спин-волновые пики) и характерный для спин-жидкостной фазы континуум возбуждений при больших энергиях. Эта особенность спектра  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  не уникальна: аналогичный «кроссовер» от спин-волновых возбуждений к спиновому континууму наблюдался и в других слабо упорядоченных квазиодномерных антиферромагнетиках, в частности, в  $\text{KCuF}_3$  [30]. Характерное значение энергии этого «кроссовера» совпадает с величиной внутрицепочечного обменного интеграла  $J$ . В антиферромагнитном резонансе переход между спин-волновым и спиновым резонансом также происходит по частоте и характерная переходная частота  $\nu_{ex} \sim \frac{J}{2\pi\hbar} \sim 50$  ГГц находится в согласии с вышеизложенной интерпретацией. Существование спин-волновых мод с малой энергией в больших полях подтверждает, что изменение спектра происходит именно при повышении частоты, а не при увеличении магнитного поля. Высокочастотный спектр для  $H \parallel a, c$  действительно хорошо описывается формулами (4.11, 4.13), полученными в приближении невзаимодействующих цепочек. Особенно наглядно перестройка спектра проявляется в случае поля, приложенного вдоль оси  $a$ , поскольку в такой конфигурации она происходит в отсутствие фазового перехода.

Сосуществование спектров возбуждений, характерных для двух принципиально различных фаз, может свидетельствовать о близости  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  к точке квантового фазового перехода [100]. Такая возможность уже обсуждалась авторами работы [76] для объяснения наблюдаемого в упорядоченной фазе спектра рассеяния нейтронов. На рисунке 5.14 показано предполагаемое положение  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на «квантово-критической» фазовой диаграмме. Здесь  $\mathcal{P}$  есть некоторый малый параметр, который определяет основное состояние. Предполагается, что при  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_c$  происходит квантовый

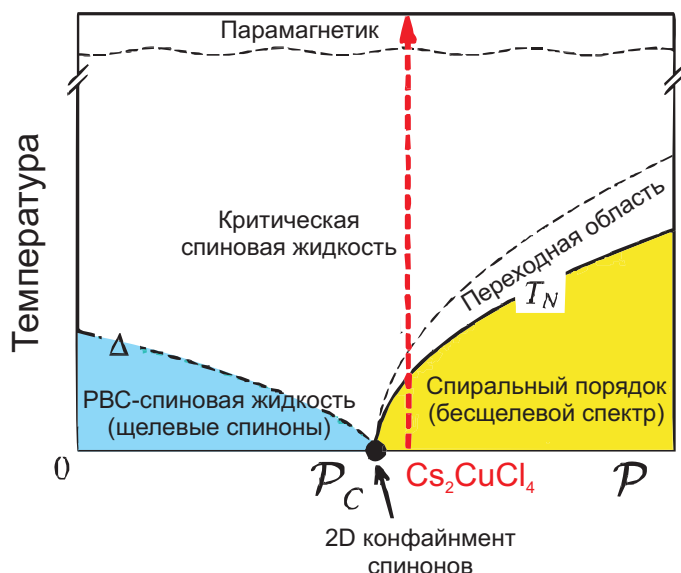


Рис. 5.14. «Квантово–критическая» фазовая диаграмма  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  согласно [76].

фазовый переход от спирального порядка к спиновой жидкости.  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  находится в области, соответствующей спиральному упорядочению, однако близко к критической точке. Конечная температура при этом приводит к «смешиванию» типов возбуждений спирального антиферромагнетика и спиновой жидкости. К сожалению, количественная теория поведения систем вблизи такой квантово–критической точки на данный момент отсутствует.

## 5.5. Резюме пятой главы

- В спиральной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  на частотах ниже  $\nu_{ex} \sim J/2\pi\hbar$  спектр АФМР соответствует планарному магнетику с двухосной анизотропией и щелями в нулевом поле  $\Delta_1 = 28$  и  $\Delta_2 = 34$  ГГц при  $T \simeq 0.1$  К.
- При  $H \parallel a, c$  на частотах выше  $\nu_{ex}$  наблюдается дублет, аналогичный дублету в спин-жидкостной фазе. Температурная эволюция линии магнитного резонанса зависит от частоты: на низких частотах при переходе через  $T_N$  дублет превращается в единственную линию ан-

тиферромагнитного резонанса, в то время как на высоких частотах дублет остается практически идентичным в обеих фазах. Особенно наглядно это проявляется при  $H \parallel a$ , когда магнитное поле не индуцирует фазовых переходов ниже  $T_N$ .

- Разные типы частотно–полевой зависимости магнитного резонанса, наблюдаемые на низких и высоких частотах, согласуются с данными нейтронного рассеяния: в той области энергий, где в нейтронном рассеянии наблюдался спин–волновой пик, наблюдается мода АФМР, а в области энергий, где наблюдался континуум, наблюдается спиновый дублет магнитного резонанса.
- При  $H \parallel b, c$  индуцированные магнитным полем фазовые переходы проявляются как резкая перестройка спектра магнитного резонанса. Значения критических полей находятся в хорошем согласии с результатами измерений теплоемкости и намагниченности. В промежуточных фазах наблюдаются специфические моды магнитного резонанса, теоретическое описание которых пока отсутствует.

## Часть III

# Скачок анизотропии и фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$

## Основные сведения о $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Обзор предшествующих работ.

### 6.1. Структурные свойства

Соединение  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  принадлежит к относительно новому, впервые синтезированному в 2000-х годах семейству<sup>1</sup> органометаллических соединений, являющихся модельными реализациями гейзенберговской системы спинов  $S = 1/2$  на квадратной решетке [35]. Основным структурным мотив в этом семействе соединений следующий: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в окружении четырех органических комплексов  $\text{pz} = (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$  каждый, формируя таким образом слои с квадратной решеткой, обменная связь в которых осуществляется через молекулы пиразина. Эти слои изолированы друг от друга немагнитными комплексами; в данном случае это  $\text{ClO}_4$ . Кристаллическая решетка  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  моноклинная, однако принадлежит к различным пространственным группам при низкой и высокой температурах. Структурный переход решетки от группы  $C2/m$  к группе  $C2/c$  происходит при понижении температуры ниже 180 К. Этот переход связан с упорядочением тетраэдрических комплексов  $\text{ClO}_4$ , ориентация которых относительно оси второго порядка  $b$  неопределенна при высоких температурах. С понижением температуры эта неопределенность исчезает; симметрия низкотемпературной фазы оказывается ниже, поскольку при упорядочении  $\text{ClO}_4$  утрачивается зеркальная плоскость, перпендикулярная  $b$ . Слои с квадратной  $\text{Cu-pz}$  решеткой лежат в плоскости  $bc$ ; ось  $a$  составля-

<sup>1</sup> Другими соединениями семейства являются  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ ,  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{HF}_2)\text{BF}_4$ .

ет с осью  $c$  угол  $\beta \simeq 96^\circ$ . Постоянные решетки низкотемпературной фазы есть  $a = 14.072 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.786 \pm 0.003 \text{ \AA}$  и  $c = 9.781 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . Малое, порядка  $5 \cdot 10^{-4}$  различие между периодами  $b$  и  $c$  приводит к легкому ромбическому искажению квадратной решетки Cu–pz. Тем не менее, симметрично эти связи остаются эквивалентными и в обменном смысле решетка является квадратной. Кроме того, малая неэквивалентность периодов делает вероятным формирование кристаллитов, повернутых друг относительно друга на  $90^\circ$  в этой плоскости. В следующей главе будет показано, как антиферромагнитный резонанс позволяет непосредственно наблюдать такую блочную структуру кристаллов  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

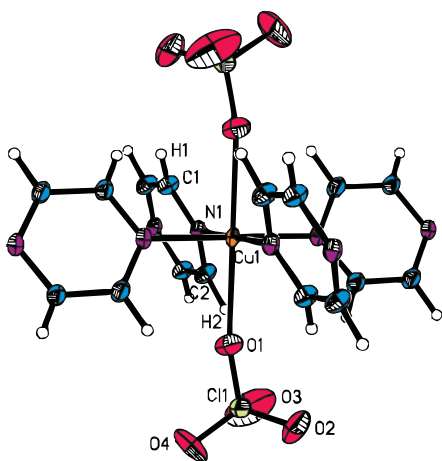


Рис. 6.1. Основной структурный элемент  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  - атом меди в окружении четырех молекул  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  и двух комплексов  $\text{ClO}_4$ . Адаптировано из работы [35].

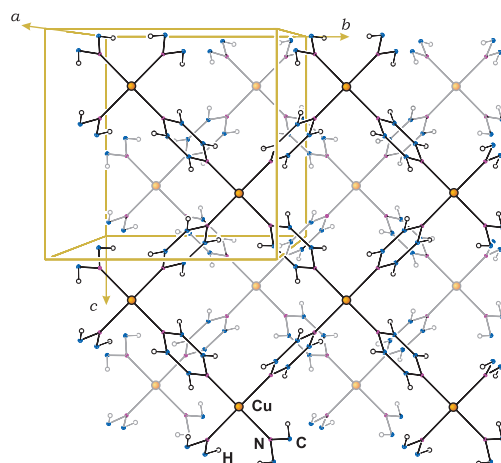


Рис. 6.2. Два последовательных слоя, содержащих ионы меди, в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Комплексы  $\text{ClO}_4$  на рисунке не показаны. Кристаллическая структура приводится согласно данным работы [35].

## 6.2. Магнитные свойства и фазовая диаграмма

Имеющаяся совокупность данных мюонного резонанса [103], термодинамических измерений [101] и упругого рассеяния нейтронов [102] указывает на упорядочение  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при температуре  $T_N = 4.25 \pm 0.05 \text{ K}$ .

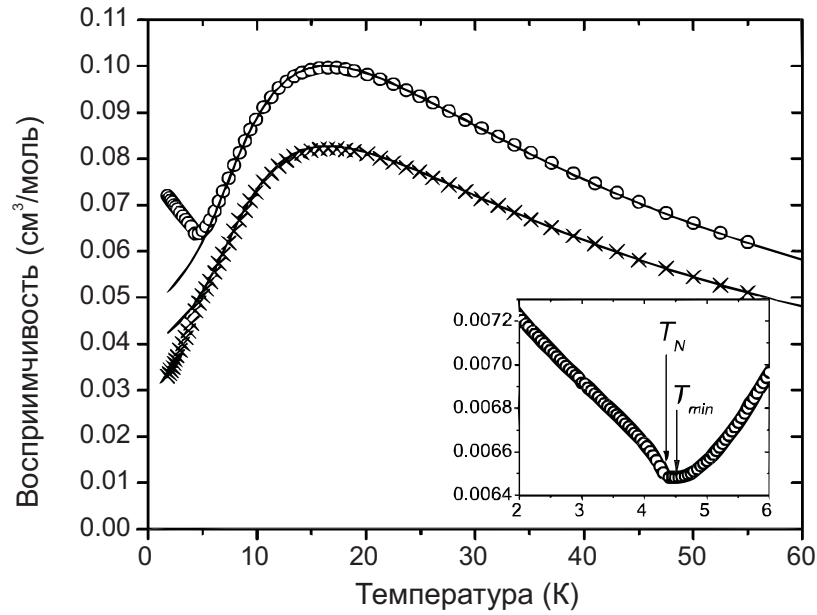


Рис. 6.3. Восприимчивость монокристалла  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  вдоль различных направлений в поле 0.1 Т согласно данным работы [101]. Кружки — поле перпендикулярно плоскости  $bc$ , кресты — поле в плоскости  $bc$ . Сплошные линии — восприимчивость спинов  $S = 1/2$  на квадратной решетке с обменом  $J = 17.5$  К и  $g_{bc\perp} = 2.27$  и  $g_{bc\parallel} = 2.07$ . На вставке — увеличенный фрагмент вблизи  $T_N$ , где также обозначена температура минимума восприимчивости. Адаптировано из работы [101].

Кривые магнитной восприимчивости (рис. 6.3) и намагничивания (рис. 6.4) находятся в хорошем согласии с моделью гейзенберговских спинов  $S = 1/2$  на квадратной решетке. Данные неупругого нейтронного рассеяния [102, 104] показывают наличие анизотропии типа «легкая плоскость» с трудной осью, направленной перпендикулярно  $bc$ ; энергия этой анизотропии составляет  $\sim 10^{-3}J$ . Косвенным свидетельством существования легкоплоскостной анизотропии также является наличие минимума на  $\chi(T)$  при температуре  $T_{min} > T_N$ .

На кривой намагничивания в поле, приложенном вдоль содержащей квадратную решетку плоскости  $bc$ , имеется излом при  $H_c = 0.26$  Т (см. вставку на рисунке 6.4). Авторы работы [101] интерпретируют данный излом как подавление квантовых флуктуаций магнитным полем.



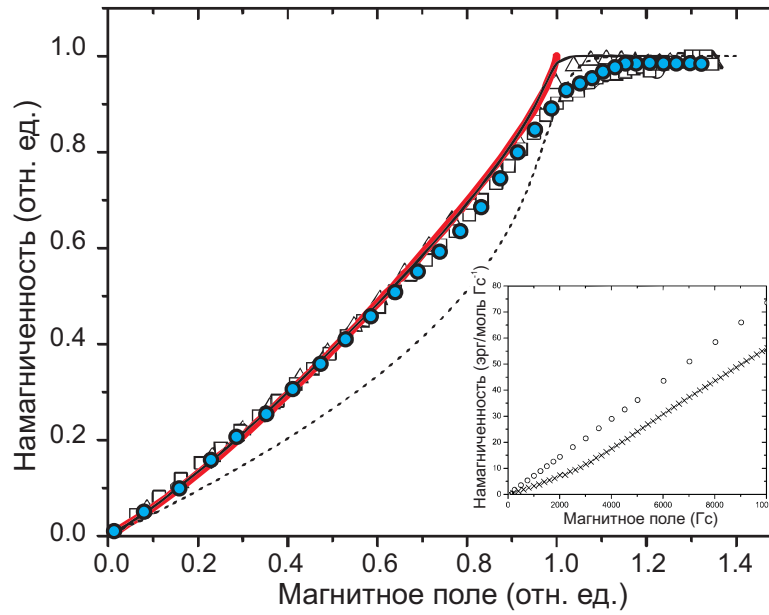


Рис. 6.4. Кривая намагничивания порошкового образца  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  согласно данным работы [101]. Синие кружки —  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , квадраты и треугольники —  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{BF}_4)_2$  и  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ . Красная линия — теория спиновых волн с поправками по  $1/S$  при  $T = 0$ , сплошная черная линия — квантовая Монте-Карло симуляция для  $T/J = 0.05$ , пунктир — кривая намагничивания одномерной цепочки. На вставке — кривые намагничивания монокристалла  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  в малых полях для направлений вдоль плоскости  $bc$  (кресты) и перпендикулярно ей (кружки). Адаптировано из работы [101].

Фрагмент фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , полученный комбинированием данных теплоемкости и упругого рассеяния нейтронов, также обладает интересной особенностью: как в случае продольного, так и в случае поперечного относительно плоскости  $bc$  поля температура упорядочения в магнитном поле существенно возрастает, как это показано на правой панели рисунка 6.5. Нейтронное рассеяние позволило как установить наличие коллинеарной упорядоченной структуры ниже  $T_N$ , так и сузить возможное число вариантов этой структуры до двух: с вектором  $\mathbf{l}$  вдоль оси  $b$  либо вдоль оси  $c$ . Присутствие в образце кристаллитов, различающихся направлением осей  $b$  и  $c$ , не позволило определить структуру однозначно.

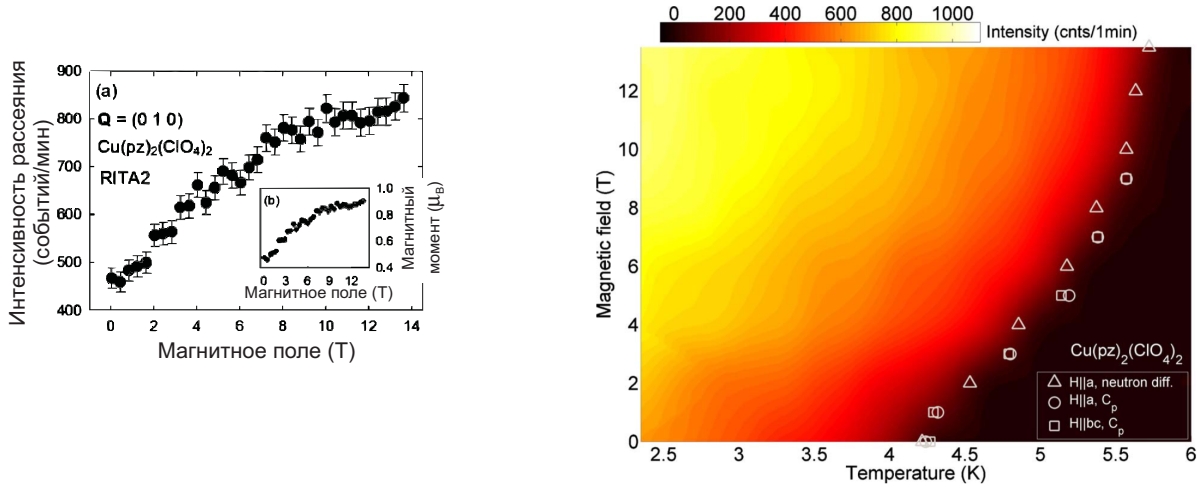


Рис. 6.5. Слева — зависимость параметра порядка от магнитного поля в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Температура  $T = 2.3$  К. Справа — фазовая диаграмма, полученная из рассеяния нейтронов и измерения теплоемкости. Адаптировано из работы [102]

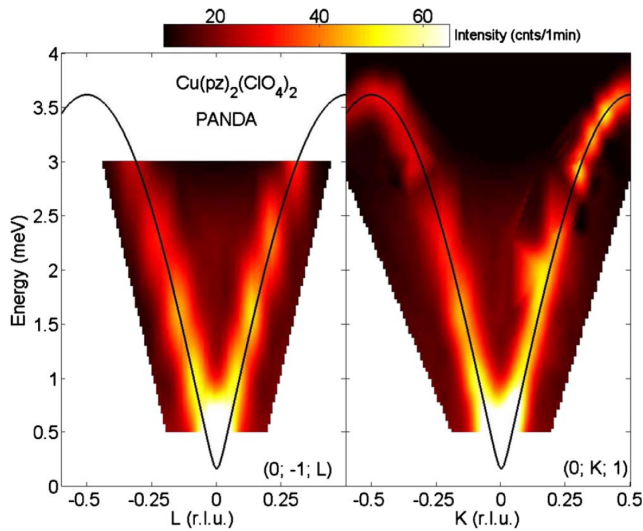


Рис. 6.6. Спектр неупругого нейтронного рассеяния в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  в плоскости  $bc$ . Адаптировано из работы [102]

Кроме того, амплитуда брэгговского пика при упругом нейтронном рассеянии позволяет оценить величину упорядоченного момента. Эта величина оказывается существенно редуцирована в нулевом поле: упорядоченный момент на узле составляет лишь  $0.47\mu_B$ . Это прямое свидетельство наличия сильных квантовых флуктуаций в упорядоченной фазе. Однако при увеличении внешнего поля величина упорядоченного момента также возрастает и в поле порядка 10 Т номинальная величина в один  $\mu_B$  оказывается практически восстановленной (см. левую панель рисунка 6.5). Этот результат

интерпретируется как подавление квантовых флуктуаций сильным магнитным полем. Следует заметить, что редукция параметра порядка в 50% превышает теоретический результат, предсказывающий редукцию лишь в 40% в основном состоянии для спина  $S = 1/2$  на квадратной решетке. Столь сильная редукция может свидетельствовать о наличии в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  фрустрирующего обмена  $J'$  вдоль диагоналей квадратной решетки [105].

### 6.3. Спиновая динамика

Спектр неупругого рассеяния нейтронов в нулевом поле в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при температуре  $T = 1.42$  К представлен на рисунке 6.6. Здесь вектора обратной решетки  $K$  и  $L$  соответствуют плоскости  $bc$  кристаллической решетки. Анализируя этот экспериментально полученный спектр в рамках линейного спин-волнового приближения, авторы работы [102] приходят к выводу, что величина обмена  $J$  составляет 18.1 К, и перенормировка скорости спиновых волн соответствует теоретическому результату 1.18, учитывающему  $1/S$  поправки. Также в спектре обнаруживается щель в нулевом поле, которая соответствует слабой анизотропии легкоплоскостного типа, составляющей  $\sim 3.1 \cdot 10^{-3}J$ . Форма спектра на краях зоны Бриллюэна, а также его поведение в магнитном поле, приложенном вдоль оси  $z$  [104], дают основание предполагать наличие слабого фрустрированного обмена  $J' \sim 0.02J$ .

### 6.4. Резюме шестой главы

- Соединение  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  является модельным гейзенберговским  $S = 1/2$  антиферромагнетиком на квадратной решетке с обменом  $J = 18.1$  К и межслоевым обменом  $J_{\perp} \lesssim 10^{-3}J$ .

- Особенностью фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , характерной для квазидвумерных систем, является рост  $T_N$  в магнитном поле, не слишком большом по сравнению с обменным. Кроме того, нейтронография показывает существенную, порядка 50% редукцию параметра порядка в основном состоянии.
- Как макроскопические, так и микроскопические измерения указывают на слабую, порядка  $10^{-3}J$  легкоплоскостную анизотропию; трудная ось перпендикулярна магнитным слоям. Также возможно присутствие слабого диагонального обмена  $J' \simeq 0.02J$ .
- Предыдущие исследования не обнаруживают признаков анизотропии в плоскости  $bc$ , связанной с искажением ромбического характера, возникающим за счет слабой, порядка  $5 \cdot 10^{-4}$  неэквивалентности периодов решетки  $b$  и  $c$ .

# Магнитный резонанс в $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

Использовавшиеся в данной работе образцы были получены от профессора Ланди из Университета Кларка<sup>1</sup>. Им же были выращены образцы, ранее использовавшиеся другими исследователями. Параметры кристаллической решетки, определенные методом рентгеновской дифракции на порошке, соответствуют опубликованным в [35].

## 7.1. Экспериментальные результаты

### 7.1.1. Парамагнитный резонанс

Выше температуры Нееля  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  демонстрирует сигнал ЭПР, типичный для парамагнетика с анизотропным  $g$ -фактором. Экспериментально определенные при  $T \sim 10$  К значения  $g$ -факторов составляют  $g_x = g_y = 2.05$  и  $g_z = 2.28$ . Это хорошо согласуется с оценкой, полученной на основе анализа кривых восприимчивости [101]. Линия парамагнитного резонанса является довольно узкой при температурах, существенно превосходящих  $T_N$ : ее ширина составляет порядка  $5 \cdot 10^{-3}$  Т. На рисунке 7.1 приведены примеры эволюции линии магнитного резонанса при понижении температуры. Вблизи  $T_N \simeq 4.2$  К линия существенно уширяется, становясь трудноразрешимой. Ниже  $T_N$  формируется система узких пиков.

### 7.1.2. Двойниковые блоки

Изучение угловой зависимости линии АФМР того типа, что представлен на левой панели рисунка 7.1 приводит к следующему результату: при

---

<sup>1</sup> С. Р. Landee, Department of Physics, Clark University, Worcester, Massachusetts 01610, USA

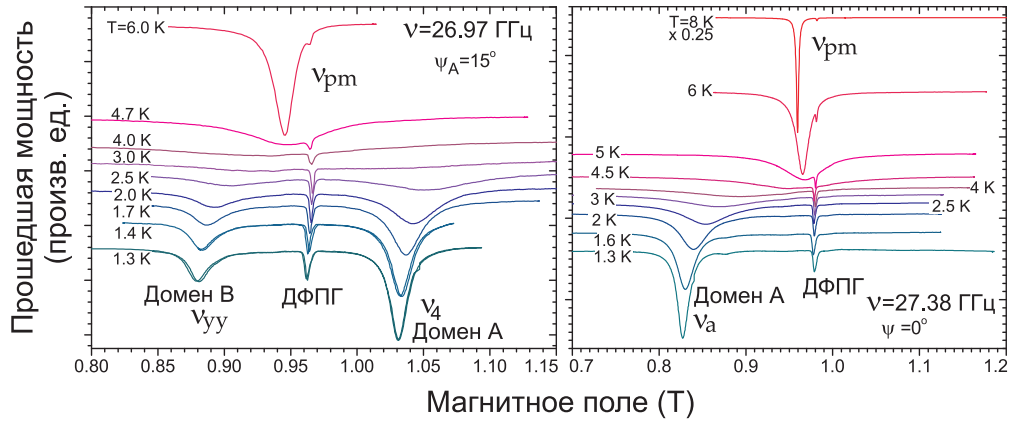


Рис. 7.1. Температурная эволюция линий магнитного резонанса в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Левая панель — образец с двумя типами блоков, правая панель — монокристаллический образец.

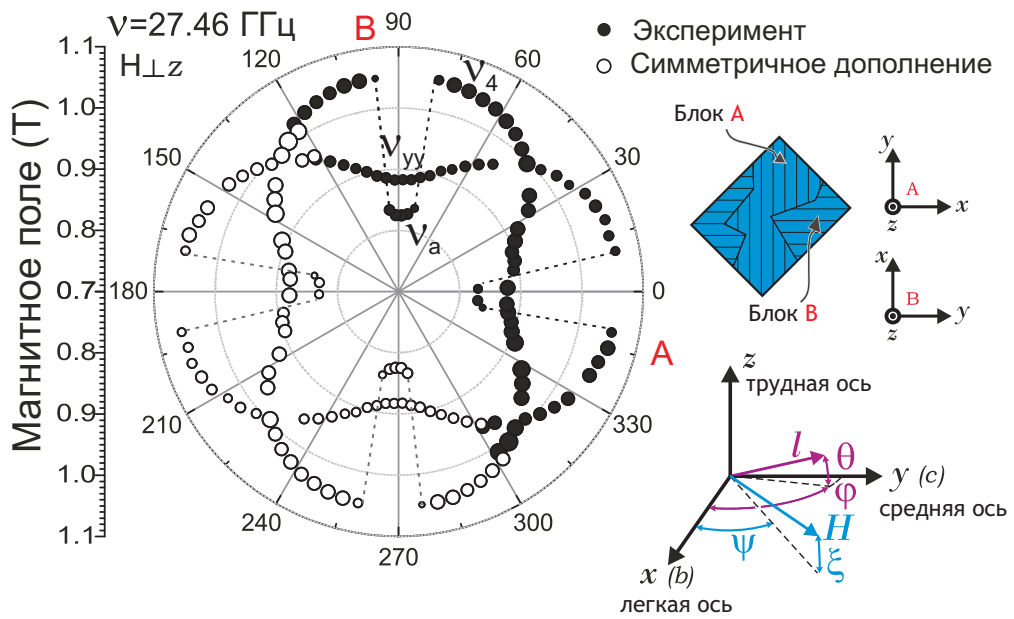
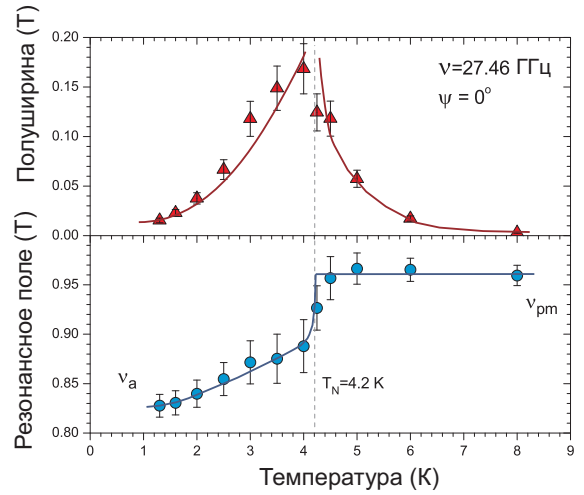


Рис. 7.2. Угловая зависимость поля АФМР в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  на частоте  $\nu = 27.46$  ГГц. Сплошные символы соответствуют экспериментальным данным, открытые символы — их симметричное дополнение. Также приведены эскиз образца с двумя типами взаимно перпендикулярно ориентированных кристаллических блоков и привязанная к осям кристалла система координат.

$T = 1.3$  К угловая зависимость линии в плоскости  $xy$  (соответствует плоскости  $bc$ , содержащей квадратную решетку) состоит из двух систем пиков. Экспериментальные данные представлены на рисунке 7.2. Такая угловая зависимость свидетельствует, во-первых, о том, что в плоскости  $xy$  присутствует дополнительная по отношению к легкоплоскостной анизотропия, не замеченная предыдущими исследователями, и, во-вторых, что угловая зависимость состоит из двух идентичных по положению резонансного поля систем пиков, сдвинутых друг относительно друга на  $90^\circ$ , что является признаком наличия кристаллитов со взаимно перпендикулярной ориентацией осей  $b$  и  $c$ . Действительно, отношение интенсивностей сигналов от этих двух типов кристаллических блоков является характеристикой образца; она не меняется при термоциклировании, но варьируется при расщеплении образца на более мелкие фрагменты. По-видимому, такое двойникование кристалла есть следствие слабого различия периодов кристаллической решетки  $b$  и  $c$ . Подчеркнем, что блочная структура становится заметна в магнитном резонансе лишь в упорядоченной фазе, при охлаждении ниже  $T_N$ . В условиях парамагнитного резонанса разница в постоянных решетки  $b$  и  $c$  не приводит к наблюдаемой внутривоскостной анизотропии  $g$ -фактора.

Для большинства образцов интенсивность сигналов от обоих типов кристаллических блоков была примерно одинаковой, однако имелся также образец, в котором один из видов блоков, назовем его «домен А», существенно преобладал. Пример температурной зависимости линии магнитного резонанса в таком образце приведен на правой панели рисунка 7.1. Из интенсивности сигнала магнитного резонанса, соответствующего доменам А и В можно получить следующую оценку: доля домена А больше примерно в 30 раз. Таким образом, этот образец можно считать практически монокристаллическим. В дальнейшем мы будем ссылаться на него как на «монокристаллический образец», прочие же образцы будем называть

Рис. 7.3. Эволюция параметров резонансной линии в монокристалле  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при охлаждении. Верхняя панель — полуширина линии, нижняя панель — резонансное поле. Сплошные линии интерполируют экспериментальные точки.



«блочными». Соответствующие рисунку 7.1 зависимости полуширины и положения резонансной линии от температуры изображены на рисунке 7.3. Анализ подобных зависимостей  $\Delta H_{1/2}(T)$  может служить для уточнения  $T_N$ .

Результат изучения почти монокристаллического образца посредством рентгеновского рассеяния на дифрактометре Bruker SMART APEX II в ИФП им. П. Л. Капицы РАН при комнатной температуре также можно интерпретировать как указывающий на присутствие двух систем пиков — с большой и с малой интенсивностью. Пример дифрактограммы приведен на рисунке 7.4. Для главного кристаллита пространственное направление оси второго порядка  $b$  при комнатной температуре оказалось совпадающим с направлением «легкой оси» магнитоупорядоченной структуры. Таким образом, наличие монокристаллического образца позволило нам уточнить результат, полученный путем рассеяния нейтронов [104]: ниже  $T_N$  спины ориентируются вдоль оси  $b$ .



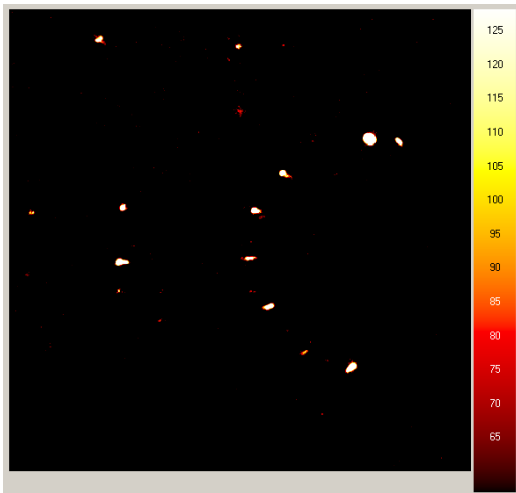


Рис. 7.4. Пример снимка рентгеновской дифракции на почти монокристаллическом образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при комнатной температуре. Цветовая шкала обозначает интенсивность рассеяния в произвольных единицах. Данная дифрактограмма может интерпретироваться, как состоящая из двух систем пиков с различной интенсивностью.

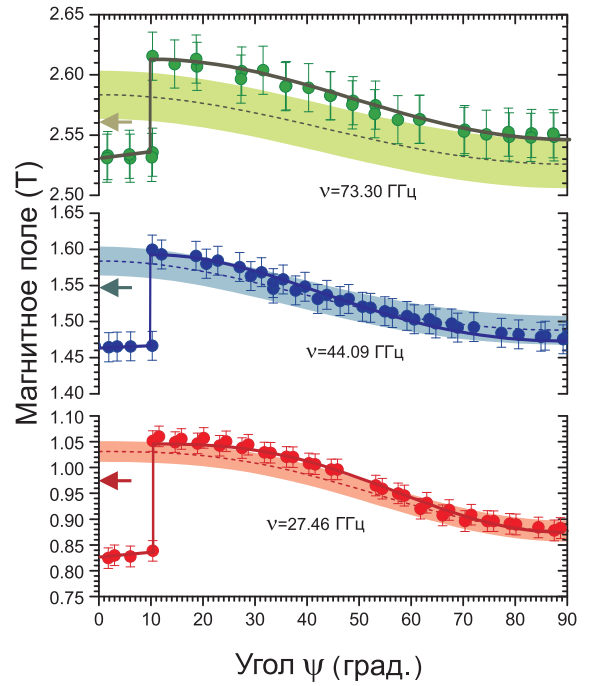
### 7.1.3. Система координат

Мы вводим следующую ортогональную систему координат, привязанную к кристаллографическим осям (см. рисунок 7.2): ось  $x$  соответствует оси второго порядка  $b$ , ось  $y$  соответствует перпендикулярной ей оси  $c$ . Третья ось  $z$ , перпендикулярная плоскости  $xy$ , не вполне совпадает с кристаллографической осью  $a$ , поскольку симметрия кристалла является моноклинной. Наша система координат в целом соответствует использованной предыдущими исследователями за исключением более строгого определения осей  $x$  и  $y$ . Далее будет показано, что ось  $x$  является легкой. То, что ось  $z$  является трудной, было обнаружено в предшествующих нам работах [101, 102, 104]. Мы также параметризуем направления вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{I}$  и магнитного поля  $\mathbf{H}$  с помощью азимутального и полярного углов. Для  $\mathbf{I}$  эта пара углов есть  $(\varphi, \theta)$ , для поля  $\mathbf{H}$  —  $(\psi, \xi)$ . Данная параметризация также представлена на рисунке 7.2.

### 7.1.4. Аномалия вблизи легкой оси

Обратимся теперь к более детальному анализу угловых зависимостей поля антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе. Как на рисунке 7.2, где построена угловая зависимость на частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц для

Рис. 7.5. Угловые зависимости в плоскости  $xu$  на нескольких различных частотах. Пунктирные линии — расчет в модели двухосного антиферромагнетика, закрашенная область обозначает границы погрешности расчета. Сплошные линии интерполируют между экспериментальными точками. Стрелки обозначают поле парамагнитного резонанса при  $T > T_N$ .



блочного образца, так и на рисунке 7.5, где в вышеопределенной, привязанной к осям кристаллита системе координат приведены угловые зависимости на нескольких частотах, видно, что они являются разрывными. Разрыв угловой зависимости происходит при отклонении поля от оси  $x$  на угол  $\psi_c \simeq 10^\circ$  в плоскости  $xu$ . Величина угла  $\psi_c$  одинакова во всех случаях и не зависит от  $H$ . При  $\psi \geq \psi_c$  угловые зависимости хорошо согласуются с моделью коллинеарного двухосного антиферромагнетика<sup>2</sup> (ось  $x$  является легкой, ось  $y$  — средней). Однако, положение линии антиферромагнитного резонанса при  $\psi \leq \psi_c$  находится в полном противоречии с этой моделью: в то время, как она предсказывает положение резонансного поля *выше* поля парамагнитного резонанса, реально наблюдаемое положение находится *ниже*.

Мы детально изучили данную аномалию на примере монокристаллического образца на частотах  $\nu \simeq 27$  ГГц и  $\nu \simeq 37$  ГГц. На частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц изменение линии при малом угловом шаге было прослежено в двух режи-

<sup>2</sup> Расчеты на основе этой модели будут описаны в следующем разделе.

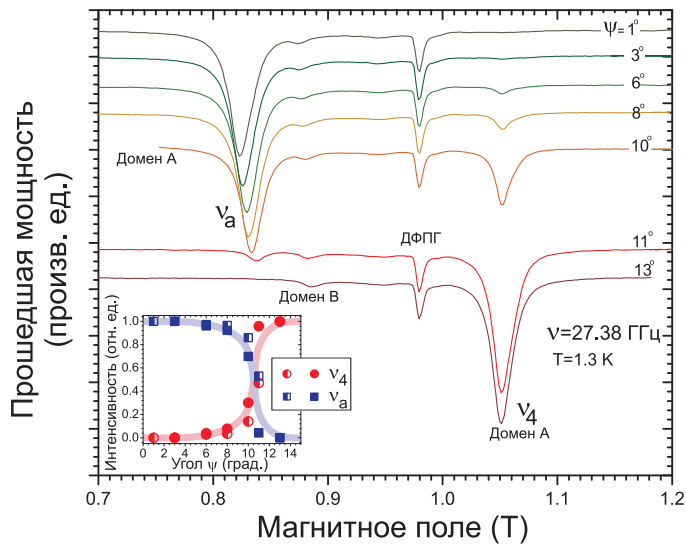


Рис. 7.6. Линии АФМР в одно-доменном образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при нескольких направлениях поля, близких к оси  $x$  на частоте  $\nu = 27.38$  ГГц. На вставке показаны относительные интенсивности линий АФМР для проходов через  $\psi_c$  в двух различных режимах (см. текст).

мах: в первом режиме перед каждым поворотом магнитное поле выводилось в ноль, а затем образец термоциклировался от  $T = 1.3$  К до 15 К. Во втором режиме повороты производились в магнитном поле порядка резонансного, а термоциклирование не применялось. В обоих режимах наборы линий АФМР оказались идентичными. Это, равно как и полная повторяемость «аномальной» линии магнитного резонанса при развертке поля вверх и вниз, свидетельствует об отсутствии какой-либо зависимости эффекта от истории. Наблюдаемая в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  перестройка спектра, по-видимому, является термодинамически равновесным эффектом.

Набор линий, полученный в первом режиме на частоте  $\nu \simeq 27$  ГГц, представлен на рисунке 7.6. Видно, что линия в «аномальном» положении, которую мы обозначаем  $\nu_a$ , возникает при переходе через угол  $\psi_c \simeq 10^\circ$  в сторону  $\psi = 0^\circ$ . Интенсивность расчетной моды АФМР  $\nu_4$  переходит в интенсивность моды  $\nu_a$  в весьма узком интервале углов порядка  $1^\circ$ ; полная интенсивность при этом остается почти неизменной. На вставке рисунка 7.6 показаны угловые зависимости относительных интенсивностей линий  $\nu_4$  и  $\nu_a$ , полученные при измерениях в обоих вышеописанных режимах (сплошные и полукруглые символы).

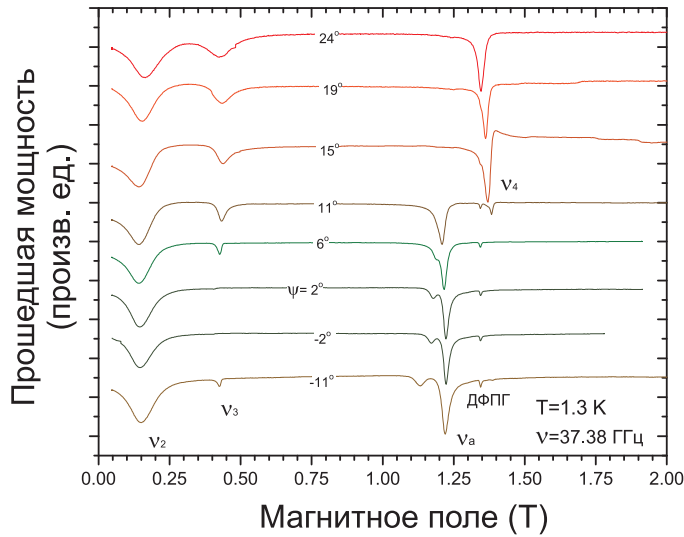


Рис. 7.7. Линии АФМР в одно-доменном образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при нескольких направлениях поля, близких к оси  $x$  на частоте  $\nu = 37.38$  ГГц. Ниже  $H_c$  линии имеют слабую угловую зависимость, в то время как выше  $H_c$  наблюдается перестройка спектра при переходе через  $\psi_c$ .

Схожая угловая зависимость резонансной линии наблюдается и на более высокой частоте  $\nu \simeq 37$  ГГц (рисунок 7.7). Однако, здесь есть отличие, связанное с тем, что резонансная частота находится чуть выше большей щели спектра. Это приводит к присутствию низкополевых мод АФМР (они обозначены как  $\nu_2$  и  $\nu_3$ ), которые не демонстрируют значительной чувствительности к углу отклонения поля  $\psi$ . При этом в больших полях по-прежнему происходит внезапная перестройка от моды  $\nu_4$  к моде  $\nu_a$  при переходе через  $\psi_c$ .

Нами было также изучено поведение моды  $\nu_a$  при повороте поля в плоскости  $xz$  на частоте  $\nu \simeq 49$  ГГц, превышающей величины щелей спектра. Для этого эксперимента был выбран блочный образец с примерно одинаковыми заселенностями обоих блоков. Для домена А начальное направление поля соответствовало  $H \parallel x$ , и поворот поля происходил в плоскости  $xz$ . Для перпендикулярно ориентированного домена В начальное направление поля соответствовало  $H \parallel y$  и поворот происходил в плоскости  $yz$ . Примеры записей линий АФМР приведены на рисунке 7.8. В этом случае резкая перестройка спектра отсутствует и моды  $\nu_a$  (домен А) и  $\nu_{yy}$  (домен В) разрешимы в интервале углов  $\xi \lesssim 35^\circ$ . При больших углах отклонения

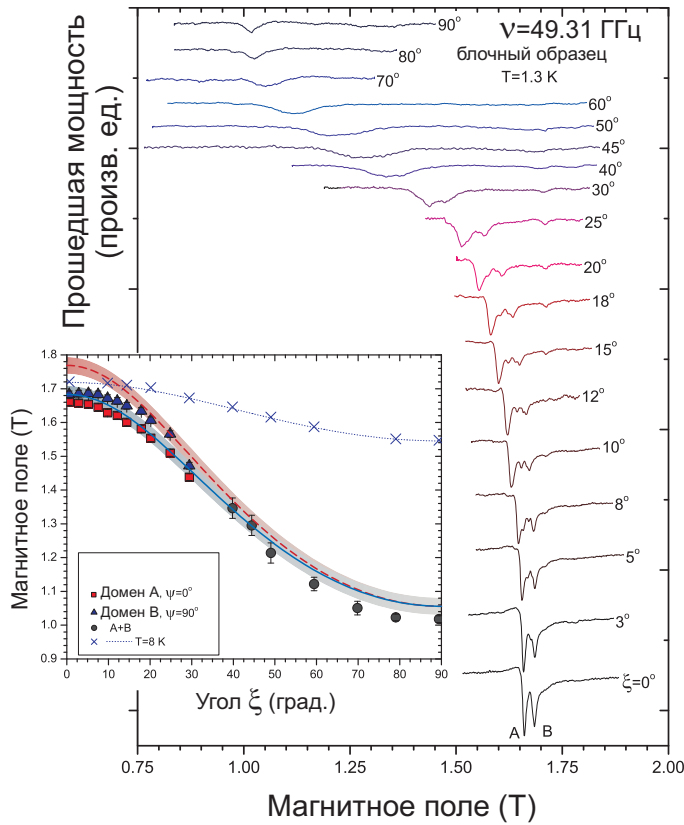


Рис. 7.8. Главная панель — записи линий АФМР в блочном образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при повороте поля из плоскости  $xy$  к оси  $z$  на частоте  $\nu = 49.31$  ГГц. Для домена А начальное направление поля соответствует  $H \parallel x$ , для домена В —  $H \parallel y$ . На вставке показано сравнение экспериментально определенных положений резонансных полей (символы) с расчетом в рамках двухосной модели (закрашенные области). Также приведены данные для парамагнитного резонанса выше  $T_N$ .

они сливаются в одну широкую линию, которая при дальнейшем повороте плавно эволюционирует в моду  $\nu_{zz}$ , наблюдаемую при  $H \parallel z$ . Для поворота в плоскости  $yz$  положение моды резонанса демонстрирует удовлетворительное согласие с расчетом по модели двухосного коллинеарного антиферромагнетика во всем интервале углов, в то время как для поворота в плоскости  $xz$  расхождение сохраняется вплоть до  $\xi \simeq 35^\circ$ .

### 7.1.5. Спектры антиферромагнитного резонанса при $T = 1.3$ К

На рисунке 7.9 представлены записи линий АФМР в монокристаллическом образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  на различных частотах при двух близких направлениях магнитного поля: строго вдоль оси  $x$  и при угле отклонения  $\psi = 15^\circ > \psi_c$ . Данные линии подтверждают сделанное нами выше наблюдение: в малых полях перестройки спектра при повороте магнитного поля не происходит. Аномальные изменения в спектре появляются лишь

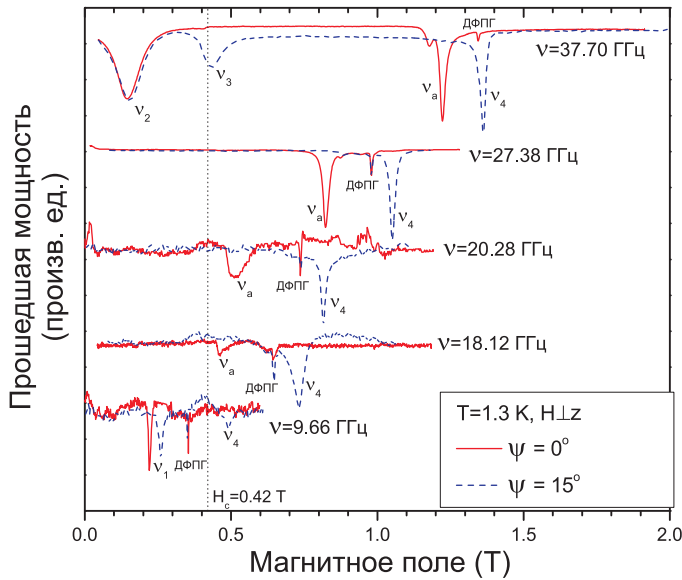


Рис. 7.9. Линии АФМР в одно-доменном образце  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при нескольких направлениях поля, близких к оси  $x$ . Сплошные красные линии соответствуют точной ориентации поля вдоль легкой оси ( $\psi = 0^\circ$ ), пунктирные синие линии — отклоненное на  $\psi = 15^\circ$  поле.

в поле выше  $H_c \simeq 0.42$  Т. Поле  $H_c$  есть поле спин-флопа; в следующей главе будет показано, что существование такого перехода действительно подтверждается измерениями намагниченности  $M(H)$ .

Подытоживают наши наблюдения построенные по совокупным данным со всех образцов частотно-полевые спектры антиферромагнитного резонанса для нескольких направлений магнитного поля. Эти спектры представлены на рисунках 7.10 и 7.11. На рисунке 7.10 представлены спектры, демонстрирующие согласие с моделью двухосного антиферромагнетика. Такие спектры наблюдаются в подавляющем большинстве направлений магнитного поля: вдоль трудной оси  $z$ , вдоль средней оси  $y$ , а также для нескольких —  $\psi = 75^\circ$  и  $\psi = 45^\circ$  — направлений в плоскости  $xy$ . Аномальный спектр антиферромагнитного резонанса, представленный на главной панели рисунка 7.11 (здесь  $H \parallel x$ ), напротив, наблюдается лишь в узком, порядка  $10^{-2} \cdot 4\pi$ , телесном угле направлений магнитного поля вблизи легкой оси. В этом случае частотно-полевая зависимость соответствует двухосному антиферромагнетиком лишь в полях, меньших  $H_c$ . В полях выше  $H_c$  мы наблюдаем качественное несоответствие предсказаниям

теории: мы обнаруживаем лежащую выше частоты парамагнитного резонанса  $\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H$  моду магнитного резонанса  $\nu_a$ , в то время как расчетная мода  $\nu_4$  должна лежать ниже частоты парамагнитного резонанса. При небольшом отклонении магнитного поля от точного направления согласие теории и эксперимента восстанавливается. Это показано на вставке рисунка 7.11, где сопоставляются спектры АФМР для точной ориентации  $\psi = 0^\circ$  и отклоненной на угол чуть больше критического  $\psi = 15^\circ$ .

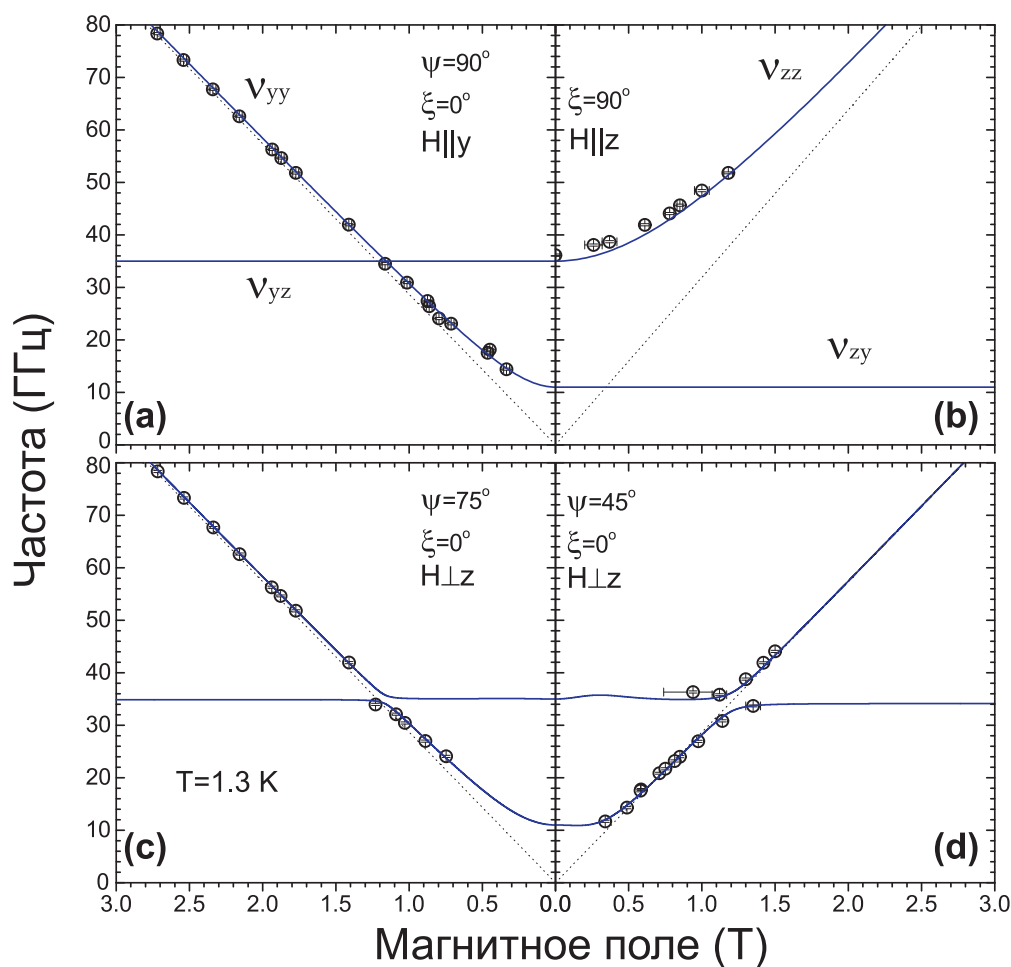


Рис. 7.10. Спектр антиферромагнитного резонанса в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $T = 1.3 \text{ K}$ , поле направлено вдоль осей  $y$  (панель **a**),  $z$  (панель **b**), а также под углами  $\psi = 75^\circ$  и  $\psi = 45^\circ$  в плоскости  $xy$  (панели **c** и **d**). Сплошные линии — расчет по двухосной модели.

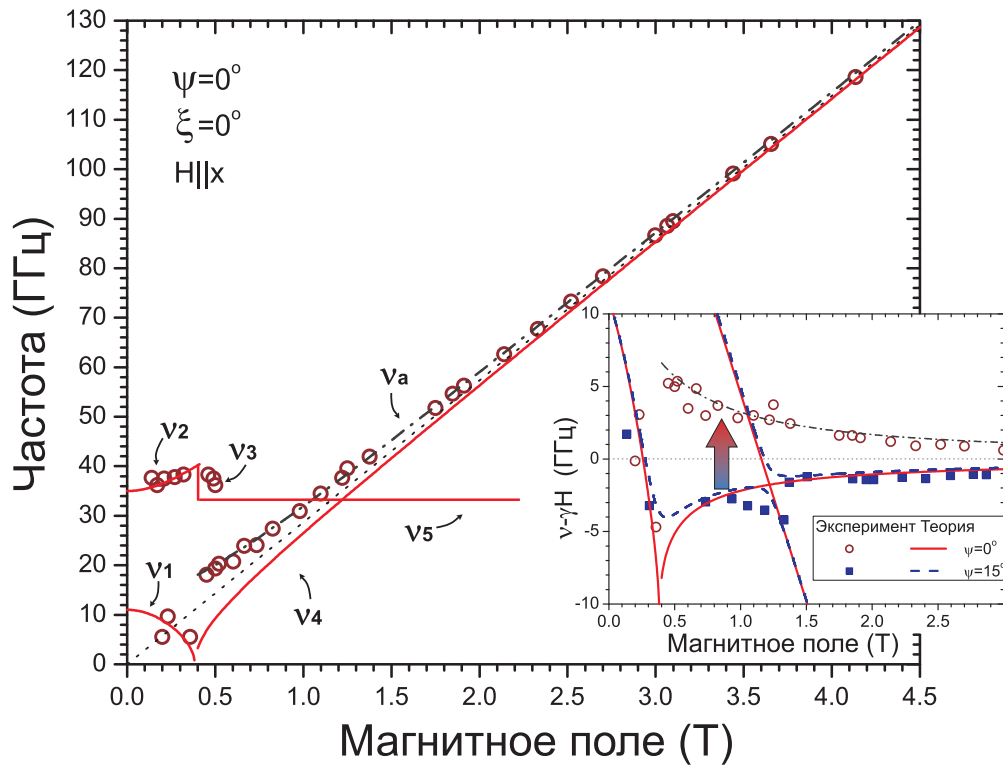


Рис. 7.11. Спектр антиферромагнитного резонанса в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $T = 1.3$  К, поле направлено вдоль  $x$ , демонстрирующий аномальное поведение при  $H > H_c$ . На вставке — сравнение спектров для поля вдоль оси  $x$  и отклоненного на  $\psi = 15^\circ$ . Сплошные и пунктирные линии — расчет по двухосной модели. Стрелка обозначает резкую перестройку спектра при отклонении магнитного поля на угол  $\psi_c$ .

## 7.2. Обсуждение результатов

### 7.2.1. Двухосный антиферромагнетик

Спектр антиферромагнитного резонанса в коллинеарной двухподрешеточной структуре с двумя осями анизотропии был вычислен в рамках теории молекулярного поля более 50 лет назад [4]. В настоящей работе мы используем теорию обменной симметрии [59], которая не зависит от модельных представлений и позволяет последовательно учитывать поправки более высоких порядков, разрешенные кристаллической симметрией магнетика. Результат расчета спектра АФМР двухподрешеточного коллинеарно-



го антиферромагнетика с двумя осями анизотропии по Андрееву–Марченко [59] совпадает с результатом расчета, основанным на уравнениях Ландау–Лифшица [4], в пределе малых полей. В случае  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  условие малости внешнего поля выполнено с хорошей точностью — экспериментальные поля не превышали 5 Т, в то время как поле насыщения составляет порядка 50 Т.

Мы рассматриваем коллинеарный антиферромагнетик, параметр порядка которого есть единичный вектор  $\mathbf{l}$ . Моноклинная симметрия элементарной ячейки разрешает следующие инварианты низких порядков, дающие вклад в энергию анизотропии:  $l_z^2$ ,  $l_y^2$ ,  $l_z l_y$ . Заметим, что последний инвариант может быть исключен поворотом осей  $y$  и  $z$  относительно оси  $x$  (которая соответствует кристаллографической оси второго порядка  $b$ ). Таким образом, его действие сводится к повороту главных осей магнитной структуры относительно осей кристалла. Такое несовпадение осей могло бы быть зафиксировано при изучении угловой зависимости поля АФМР при  $H \perp x$ . Тем не менее, экспериментально определенная угловая зависимость (рисунок 7.8) не предполагает существенных расхождений между положением средней оси магнитной структуры  $y$  и кристаллографической осью  $c$ . По этой причине мы пренебрегаем инвариантом  $l_y l_z$  в нашем анализе. Мы рассматриваем следующую функцию Лагранжа одного моля магнетика

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left( \frac{1}{2} \left( \mathbf{i} + \gamma[\mathbf{H} \times \mathbf{l}] \right)^2 - \frac{(2\pi\Delta_z)^2}{2} l_z^2 - \frac{(2\pi\Delta_y)^2}{2} l_y^2 \right), \quad (7.1)$$

которой соответствует потенциальная энергия

$$\mathcal{E} = \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left( -\frac{\gamma^2}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{l}]^2 + \right. \\ \left. + \frac{(2\pi\Delta_z)^2}{2} l_z^2 + \frac{(2\pi\Delta_y)^2}{2} l_y^2 \right). \quad (7.2)$$

Описание спектров АФМР с помощью лагранжиана (7.1) содержит всего 2 параметра — щели в нулевом поле, которые определяются экспериментально и в нашем случае равны  $\Delta_z = 35 \pm 2$  и  $\Delta_y = 11 \pm 2$  ГГц. Гиромагнитное отношение  $\gamma = \frac{g\mu_B}{2\pi\hbar}$  независимым образом определяется по резонансу в парамагнитной фазе. Заметим также, что обменно-симметричный подход, вообще говоря, не предполагает анизотропии  $g$  — фактора, которая сама по себе является релятивистским эффектом. Естественным упрощением в данном случае будет использование «эффективного»  $g$  — фактора для каждого отдельно взятого направления магнитного поля.

В случае поля, приложенного вдоль осей  $y$  или  $z$  положение вектора  $\mathbf{l}$  вдоль легкой оси  $x$  является основным состоянием вне зависимости от величины поля. Для частот антиферромагнитного резонанса при  $H \parallel z$  мы получаем

$$\nu_{zz} = \sqrt{\left(\frac{g_z\mu_B}{2\pi\hbar}H\right)^2 + \Delta_z^2}, \quad (7.3)$$

$$\nu_{zy} = \Delta_y. \quad (7.4)$$

Частоты резонанса для  $H \parallel y$  определяются выражениями

$$\nu_{yy} = \sqrt{\left(\frac{g_y\mu_B}{2\pi\hbar}H\right)^2 + \Delta_y^2}, \quad (7.5)$$

$$\nu_{yz} = \Delta_z. \quad (7.6)$$

В случае поля вдоль оси  $x$  существует переход между двумя типами основного состояния, соответствующий в «классической» модели [4] опрокидыванию подрешеток. Равновесное положение вектора  $\mathbf{l}$  резко изменяется с  $l \parallel x$  (легкая ось) на  $l \parallel y$  (средняя ось) в критическом поле

$$H_c = 2\pi \frac{\hbar \Delta_y}{g_x \mu_B}. \quad (7.7)$$

Это поле есть поле спин-флоп перехода. Такой переход должен сопровождаться скачком намагниченности.

Частоты АФМР до и после спин-флоп перехода различны. При  $H < H_c$  существуют одна растущая ветвь и одна падающая:

$$\nu_{1,2} = \sqrt{\left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 + \frac{\Delta_y^2 + \Delta_z^2}{2}} \mp \sqrt{2\left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 (\Delta_y^2 + \Delta_z^2) + \left(\frac{\Delta_y^2 - \Delta_z^2}{2}\right)^2} \quad (7.8)$$

В точке перехода мода  $\nu_1$  становится мягкой. Это означает, что при  $H = H_c$  вектор  $\mathbf{l}$  может вращаться в плоскости  $xy$  без затрат энергии. При  $H > H_c$  частоты АФМР описываются выражениями

$$\nu_4 = \sqrt{\left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2 - \Delta_y^2}, \quad (7.9)$$

$$\nu_5 = \sqrt{\Delta_z^2 - \Delta_y^2}. \quad (7.10)$$

Экспериментально при приложении поля вдоль легкой оси  $x$  мы наблюдаем аномальную моду  $\nu_a$  вместо ожидаемой  $\nu_4$ . Эмпирически эту моду можно описать выражением

$$\nu_a = \sqrt{\Delta_a^2 + \left(\frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar} H\right)^2} \quad (7.11)$$

с эффективной «щелью»  $\Delta_a = 14 \pm 2$  ГГц. Заметим, что выражение (7.11), описывающее моду  $\nu_a$  фактически эквивалентно выражению (7.5), описывающему моду  $\nu_{yy}$ , возникающую при приложении поля вдоль средней оси. Если принять, что после перехода параметр порядка  $\mathbf{l}$  действительно остается единичным вектором и направлен вдоль  $y$ , как это предсказыва-

ет квазиклассическое рассмотрение, наблюдаемую аномальную перестройку спектра можно описать как *скачкообразное изменение знака константы анизотропии*. В узком интервале углов вблизи оси  $x$  константа анизотропии при инварианте  $l_y^2$  (см. выражение для потенциальной энергии (7.2)) меняется с  $+\frac{\chi_{\perp}}{2\gamma^2}(2\pi\Delta_y)^2$  на  $-\frac{\chi_{\perp}}{2\gamma^2}(2\pi\Delta_a)^2$ . Возможные причины такого изменения будут обсуждаться ниже.

### 7.2.2. Поправки следующих порядков

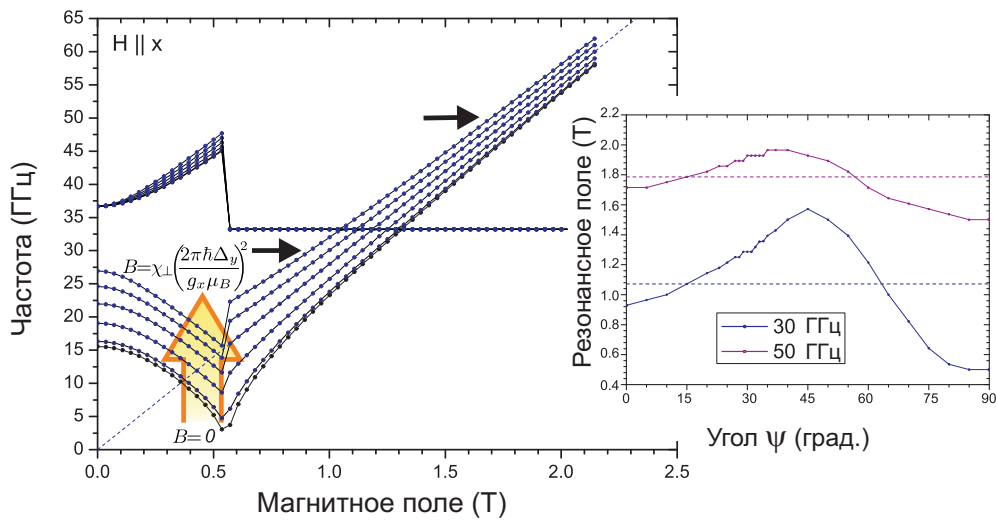


Рис. 7.12. Главная панель: спектр антиферромагнитного резонанса в модели (7.12) для различных значений параметра  $B$ , поле вдоль оси  $x$ . На вставке — угловые зависимости резонансного поля на частотах 30 и 50 ГГц для максимального значения  $B$ .

Заметим, что существование данной внутрислойной анизотропии в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  связано с неэквивалентностью направлений  $b$  и  $c$ . Разница между этими периодами, приводящая к ромбической деформации квадратной решетки обменных связей и к возникновению инварианта  $l_y^2$ , в относительных единицах составляет лишь  $\sim 10^{-4}$ . Известно, что возникновение антиферромагнитного параметра порядка может приводить к сопоставимой по масштабу деформации кристаллической структуры [106]. Следовательно, при спин-флупе такая деформация также может изменить направ-

ление и это может привести к изменению знака константы анизотропии. Поскольку  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  имеет достаточно низкую моноклинную симметрию, число возможных магнитоупругих членов вида  $u_{ik}l_m l_n$  и чисто упругих слагаемых вида  $u_{ik}u_{mn}$  весьма велико [107]. Здесь  $u_{ik}$  есть компоненты тензора деформации. Однако, в первом приближении минимизация части потенциальной энергии, связанной с деформацией кристалла, по упругим переменным  $u_{ik}$  будет приводить к возникновению слагаемых четвертого порядка по  $l_i$ . К идее о необходимости учета членов четвертого порядка можно придти и другим способом, не привлекающим магнитоупругих взаимодействий в явном виде: поскольку малость коэффициента при  $l_y^2$  по сравнению с коэффициентом при  $l_z^2$  определяется малостью отклонения ячейки  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  от тетрагональной, в разложении энергии анизотропии могут присутствовать члены типа  $l_x^4, l_y^4$  или  $(l_x l_y)^2$ . Малость отклонения симметрии от тетрагональной означает, что коэффициенты при членах четвертого порядка могут быть сравнимы по величине с коэффициентом при  $l_y^2$ .

Нами было численно проанализировано влияние поправок четвертой степени  $l_x^4, l_y^4$  и  $(l_x l_y)^2$  к лагранжиану (7.1) на спектры антиферромагнитного резонанса при поле, приложенном вдоль оси  $x$ . Результаты для поправок типа  $l_x^4$  и  $l_y^4$  приведены в Приложении. Они полностью не согласуются с нашими экспериментальными данными. Влияние поправки вида  $(l_x l_y)^2$  представляет больший интерес. На рисунке 7.12 приведены результаты расчетов для лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left( \frac{1}{2} \left( \mathbf{i} + \gamma[\mathbf{H} \times \mathbf{l}] \right)^2 - \frac{(2\pi\Delta_z)^2}{2} l_z^2 - \frac{(2\pi\Delta_y)^2}{2} l_y^2 \right) + B(l_x l_y)^2, \quad (7.12)$$

со следующими значениями параметра  $B$ , описывающему вклад члена

четвертого порядка:  $\frac{2B}{\chi_{\perp}} \left( \frac{g_x \mu_B}{2\pi \hbar \Delta_y} \right)^2 = 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2$ . Видно, что достаточно большой член четвертого порядка может привести к эффективному «перевороту» анизотропии после спин-флопа. Однако угловые зависимости для наибольшего значения  $B$ , представленные на вставке, находятся в противоречии с экспериментальными данными. Разрыв на угловых зависимостях отсутствует, и они существенно отличаются от случая  $B = 0$  в большом диапазоне углов. Экспериментальные же данные согласуются с немодифицированной двухосной моделью для углов  $10^\circ < \psi \leq 90^\circ$  и имеют разрыв при  $\psi = \psi_c \simeq 10^\circ$ . Кроме того, в модели (7.12) оказывается нарушенным соотношение (7.7) между щелью в нулевом поле и полем спин-флопа. Введение члена  $B(l_x l_y)^2$  увеличивает щель в нулевом поле, однако на величину  $H_c$  такое слагаемое не влияет: как для  $l \parallel x$ , так и для  $l \parallel y$  оно равно 0 и не дает вклада в энергии конкурирующих фаз. Таким образом, можно заключить, что учет поправок четвертого порядка не приводит к наблюдаемым явлениям и природа эффекта скачкообразного изменения знака анизотропии остается неясной.

### 7.2.3. Модельный гамильтониан

Используя экспериментально определенные значения щелей в нулевом поле (11 и 35 ГГц) мы можем уточнить модельный гамильтониан, представленный в работе [102]. Здесь мы пренебрегаем слабым диагональным обменом  $J'$ , и гамильтониан записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\langle i, i' \rangle} J \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i'} - g \mu_B \sum_i \mathbf{H} \hat{\mathbf{S}}_i \\ & - \sum_{\langle i, i' \rangle} \left( \delta J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_{i'}^y + \delta J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_{i'}^z \right). \end{aligned} \quad (7.13)$$

Здесь  $\delta J_y$  и  $\delta J_z$  есть параметры анизотропии обмена, соответствующие

щелем  $\Delta_y$  и  $\Delta_z$ . В нейтронном исследовании [102] учитывался только больший член  $\delta J_z$ , создающий анизотропию легкоплоскостного типа. Линейная теория спиновых волн, использовавшаяся в вышеупомянутой работе, предполагает следующее соответствие между параметрами анизотропии гамильтониана (7.13) и экспериментально наблюдаемыми щелями:

$$\Delta_{y,z} = 2\sqrt{2J\delta J_{y,z}}. \quad (7.14)$$

Мы используем уточненное соотношение (7.14), учитывающее поправки по  $1/S$  для спина  $S = 1/2$  [38]:

$$\Delta_{y,z} \simeq 1.2\sqrt{2J\delta J_{y,z}}. \quad (7.15)$$

Влияние квантовых флуктуаций сводится к перенормировке величины щели, причем она составляет около 40%, как и редукция параметра порядка в изотропной гейзенберговской модели. Следует, однако, подчеркнуть, что использование формулы (7.15) в любом случае является лишь оценкой, поскольку она получена для модели с одноосной анизотропией. Нам неизвестен какой-либо анализ двухосного антиферромагнетика на квадратной решетке со спином  $S = 1/2$ , учитывающий квантовые поправки. Используя соотношение (7.15), мы получаем следующие оценки параметров гамильтониана (7.13):  $\delta J_z \simeq 53.2$  мК и  $\delta J_y \simeq 5.3$  мК. Это соответствует  $\delta J_z/J \simeq 3.1 \cdot 10^{-3}$  и  $\delta J_y/J \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ . В нейтронном исследовании [102] была определена лишь константа анизотропии  $\delta J_z$ , согласующаяся с нашими результатами. Константа  $\delta J_y$  на порядок меньше и находится вне пределов чувствительности метода рассеяния нейтронов.

Заметим, что обсуждавшееся выше скачкообразное изменение знака внутриплоскостной анизотропии, наблюдаемое посредством АФМР, также может быть описано в терминах гамильтониана (7.13). Этот скачок соответ-

ствует резкому изменению знака и абсолютной величины параметра  $\delta J_y$ . В поле спин-флопа параметр  $\delta J_y$  принимает значение  $\delta J_y^* = -6.7$  мК.

### 7.3. Резюме седьмой главы

- Выше  $T_N$  спектр магнитного резонанса  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  соответствует парамагнетику с  $g_x = g_y = 2.05$  и  $g_z = 2.28$ .
- В упорядоченной фазе ниже  $T_N \simeq 4.2$  К в спектре магнитного резонанса проявляется как анизотропия, удерживающая спины в плоскости  $xy$ , так и значительно более слабая внутриплоскостная анизотропия, выделяющая легкую ось  $x$ .
- В угловой зависимости резонансного поля наблюдается аномалия: скачкообразное изменение положения линии вблизи легкой оси  $x$ . Таким образом, телесный угол направлений магнитного поля распадается на «нормальную» и «аномальную» ( $\psi \lesssim 10^\circ$ ,  $\xi \lesssim 35^\circ$ ) области.
- В «нормальной» области спектр АФМР соответствует двухосному коллинеарному антиферромагнетику с щелями в нулевом поле  $\Delta_y = 11 \pm 2$  и  $\Delta_z = 35 \pm 2$  ГГц. В «аномальной» области до поля спин-флопа  $H_c \simeq 0.42$  Т при  $T = 1.3$  К спектр также соответствует этой модели; скачкообразное изменение происходит при  $H > H_c$ .
- Аномальный спектр выше  $H_c$  можно описать в предположении, что в точке спин-флопа знак константы внутриплоскостной анизотропии меняется на противоположный. Возможной причиной резкого изменения константы анизотропии при спин-флопе может быть магнитоупругое взаимодействие. Однако, учет магнитоупругих поправок, сводящихся к добавлению членов четвертого порядка в теории обменной



симметрии, не приводит к эффектам, наблюдаемым экспериментально.

## Глава 8

### Фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

Данная глава посвящена подробному изучению фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  посредством измерения кривых намагничивания. Были измерены как зависимости  $M(T)$  в постоянном поле, так и изотермические кривые намагничивания. Эксперименты проводились на коммерческом магнетометре с вибрирующим образцом Quantum Design PPMS VSM на Кафедре физики низких температур Физического факультета МГУ, а также на идентичной машине в Группе нейтронного рассеяния и магнетизма Цюрихской Высшей Технической Школы<sup>1</sup>. Все измерения проводились на однодоменном образце.

#### 8.1. Поле вдоль легкой оси

##### 8.1.1. Кривые намагничивания

При внешнем поле, направленном вблизи оси  $x$ , мы наблюдаем спин-флоп переход при температурах  $T < T_N$ . Этот переход проявляется как скачок намагниченности в поле  $H_c$  и является тем более резким, чем точнее ориентировано магнитное поле. В наиболее точных ориентациях намагниченность возрастает примерно вдвое. Ненулевая восприимчивость ниже поля перехода может быть связана с конечностью температуры, которая в данном случае составляет почти половину от  $T_N$ . Примеры кривых намагничивания при  $T = 2$  К для нескольких различных направлений магнитного поля в плоскости  $xy$  приведены на рисунке 8.1. Видно, что при  $\psi = 15^\circ$  переход уже становится довольно размытым, и при  $\psi = 45^\circ$  ступенька

---

<sup>1</sup> Neutron scattering and magnetism group, ETH Zürich.

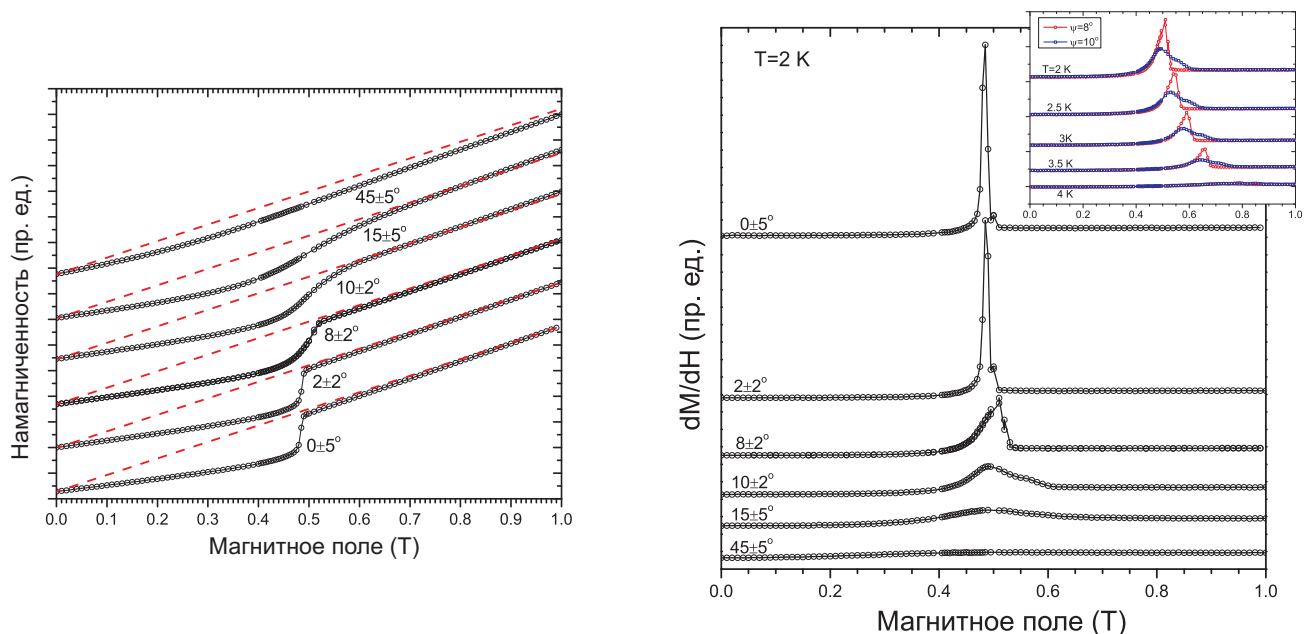


Рис. 8.1. Кривые намагничивания  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  в малых полях для некоторых направлений в плоскости  $xy$ . На правой панели показаны их производные  $dM/dH$ . На вставке приведена температурная зависимость дифференциальной восприимчивости для  $\psi \simeq 8^\circ$  и  $\psi \simeq 10^\circ$ .

на кривой намагниченности вырождается в плавное изменение ее наклона<sup>2</sup>. При измерении этих кривых намагничивания соленоид переводился в короткозамкнутый режим в каждой точке и данные снимались как при увеличении поля от 0 до 1 Т, так и при его уменьшении 1 до 0 Т. Признаков гистерезиса, превышающего экспериментальную погрешность  $\sim 10^{-3}$  Т, обнаружено не было<sup>3</sup>.

Угловые вариации кривых намагничивания  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  имеют нетривиальную особенность, которая наиболее заметна при рассмотрении производных  $dM/dH$ . Проследим за изменением формы дифференциальной

<sup>2</sup> Так, наша кривая при  $\psi = 45^\circ$  соответствует кривой «в плоскости  $xy$ » Цзяо [101], приводимой также в настоящей диссертации на рисунке 6.4

<sup>3</sup> Такой уровень погрешности достигается в пределах одной серии измерений. При выведении поля в ноль в соленоиде может меняться величина «замороженного» поля, которая может достигать  $10^{-2}$  Т.

восприимчивости в области спин–флоп перехода в зависимости от угла  $\psi$  по данным, представленным на рисунке 8.1. Скачок намагниченности при переходе I рода опрокидывания подрешеток соответствует пику производной  $dM/dH$ . Особенность этого пика для  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  заключается в том, что он является разрывным на правом крыле: гладко нарастающая до максимального значения величина  $dM/dH$  резким образом падает в точке спин–флопа. Эта разрывность в поведении  $dM/dH$  существует только для ориентаций магнитного поля, отклоняющихся от легкой оси  $x$  не более чем на  $\psi_c \simeq 10^\circ$ . При  $\psi > \psi_c$  разрыв  $dM/dH$  скачком исчезает. Таким образом мы можем заключить, что сохранение переориентацией параметра порядка характера фазового перехода (и, соответственно, разрывность  $dM/dH$ ) скоррелировано с перестройкой спектра антиферромагнитного резонанса (а именно, исчезновением моды  $\nu_4$  и присутствием моды  $\nu_a$ ).

### 8.1.2. Исследование фазовой диаграммы

Мы подробным образом изучаем фазовую диаграмму  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  для двух направлений магнитного поля вблизи легкой оси  $x$ : для точной ориентации  $\psi = 0^\circ$  и для  $\psi = 12^\circ > \psi_c$ , где производная  $dM/dH$  остается неразрывной.

Зависимости  $M(T)$ , измеренные в постоянных внешних полях, приложенных вдоль  $x$ , приведены на рисунке 8.3. В малых, не превышающих  $\sim 0.5$  Т полях мы наблюдаем на кривых  $M(T)$  единственную особенность в рассматриваемой области температур — резкий излом, соответствующий возникновению дальнего порядка<sup>4</sup>. Ниже  $T_N$  восприимчивость монотонно

---

<sup>4</sup> Строго говоря, температура, при которой наблюдается такой излом, не точно совпадает с  $T_N$ . В работе Фишера [108] показано, что корректный способ определения  $T_N$  по зависимостям  $M(T)$  есть поиск пика на производной  $\frac{\partial(MT)}{\partial T}$ , поскольку такая производная оказывается пропорциональной теплоемкости  $C_p(T)$ . В тексте мы для краткости приводим в качестве признаков наступления дальнего порядка изломы на кривых, однако значение  $T_N$  определяем корректным вышеприведенным способом.

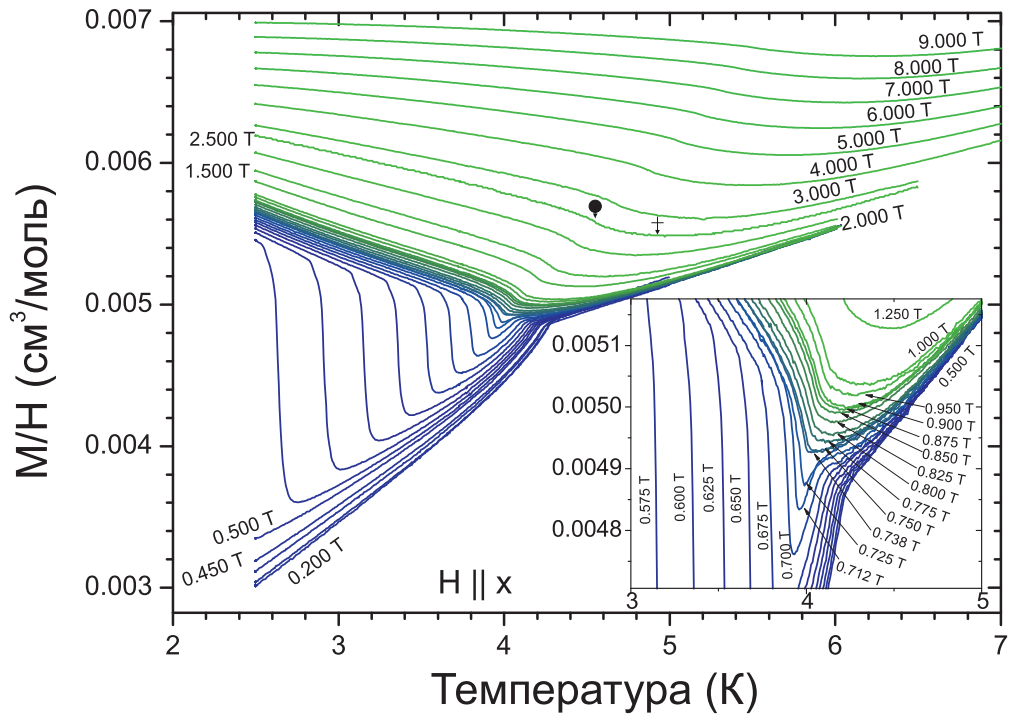


Рис. 8.2. Приведенная намагниченность  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $H \parallel x$  в окрестности  $T_N$ . Кружок со стрелкой отмечает излом, соответствующий упорядочению, крест со стрелкой отмечает минимум на кривой.

падает, однако минимально достижимая температура в нашем эксперименте является недостаточно низкой, чтобы с уверенностью утверждать, экстраполируется ли она к конечному значению при  $T = 0$ .

Затем, в области полей до  $\sim 0.74$  Т мы наблюдаем также скачок намагниченности при низких температурах. Это соответствует пересечению двух фазовых границ подряд: сначала мы переходим из парамагнитной фазы (ПМ) в антиферромагнитно упорядоченную вдоль  $x$  (обозначим ее АФ), что приводит к появлению излома, а затем мы переходим из АФ-фазы в фазу, где параметр порядка направлен вдоль  $y$ . Эту «опрокинутую» фазу после спин-флопа мы обозначим СФ.

В полях выше  $\sim 0.74$  Т при понижении температуры мы попадаем из ПМ-фазы сразу в СФ-фазу. Кривые  $M(T)$  при этом также демонстрируют излом, однако теперь в упорядоченной фазе намагниченность не падает, а

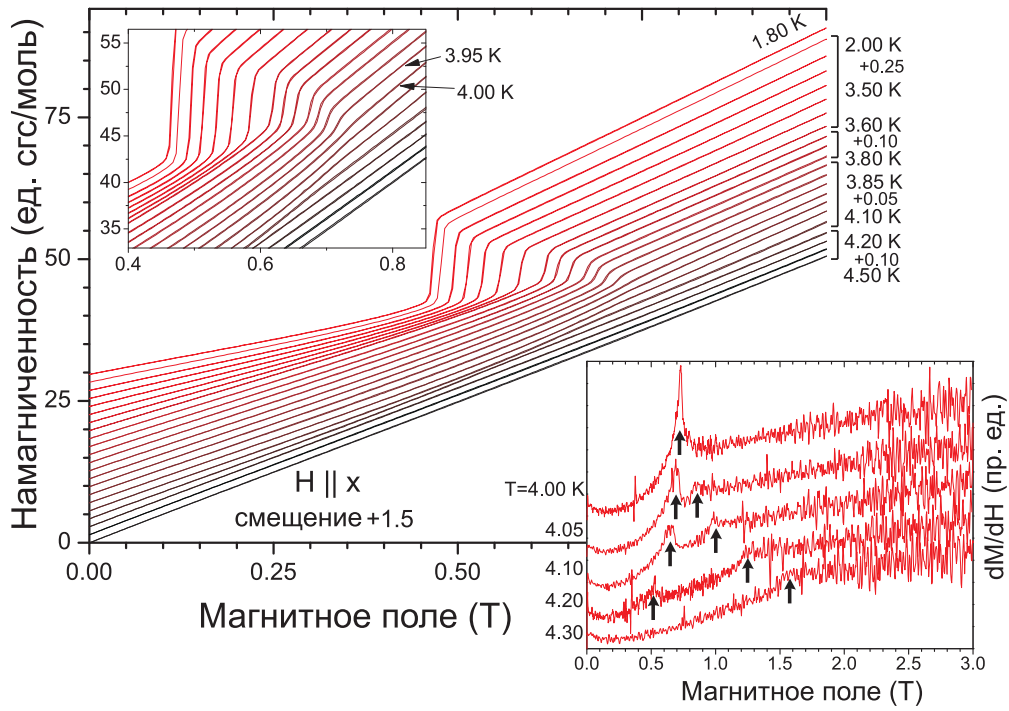


Рис. 8.3. Изотермические кривые намагничивания  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $H \parallel x$  в малых полях. Данные приведены со смещением 1.5 ед. сгс/моль на одну кривую, начиная с высоких температур. На верхней вставке — увеличенный фрагмент вблизи  $T_N$ . На нижней вставке — дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$ , позволяющая идентифицировать фазовые переходы типа АФ–ПМ–СФ (отмечены стрелками) при постоянной температуре.

растет. Кроме того, в этом диапазоне полей на кривых  $M(T)$  возникает минимум при температуре  $T_{min} > T_N$ . Интерпретация этого минимума будет обсуждаться позднее. Как температура Нееля, так и температура, при которой наблюдается минимум, увеличиваются с ростом магнитного поля вплоть до максимального  $H = 9$  Т.

Заметим также, что кривые на рисунке 8.3 приведены в одних и тех же координатах без какого-либо вертикального сдвига. Наблюдаемое вертикальное смещение кривых  $\frac{M(T)}{H}$  с ростом поля отражает нелинейность процесса намагничивания.

На рисунке 8.2 приведена серия изотермических кривых намагничи-

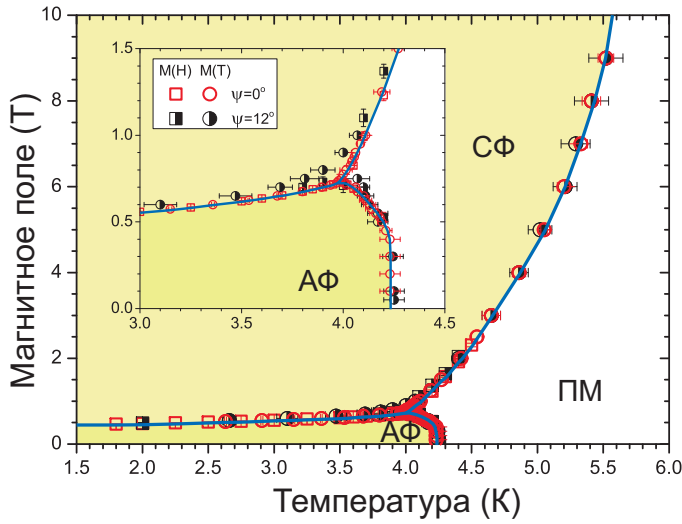


Рис. 8.4. Фазовая диаграмма  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  в поле вдоль оси  $x$ , как в точной ориентации (красные символы), так и в слегка отклоненной (черные символы). Кружки соответствуют особенностям на кривых  $M(T)$ , квадраты — особенностям  $M(H)$ . Сплошные линии есть условные границы фаз.

вания для  $H \parallel x$ . Наблюдаемый скачок намагниченности при повышении температуры уменьшается; также растет критическое поле спин-флоп перехода. Вблизи  $T \simeq 4$  К скачок намагниченности перестает быть различим, однако на производных  $dM/dH$  по-прежнему обнаруживаются особенности, соответствующие фазовым переходам. В диапазоне температур  $4 \lesssim T \lesssim 4.2$  К мы наблюдаем два фазовых перехода при постоянной температуре: из АФ-фазы в парамагнитную, и из парамагнитной в СФ-фазу. При температурах выше  $T_N(0)$  сохраняется лишь переход из парамагнитной в СФ-фазу в больших полях. Соответствующие примеры кривых  $dM/dH$  приведены на вставке рисунка 8.2.

Случай  $\psi = 12^\circ$  оказывается схож со случаем точной ориентации. Составление их фазовых диаграмм, полученных вышеописанным способом из анализа кривых  $M(H)$  и  $M(T)$ , проведено на рисунке 8.4. За исключением области около бикритической точки, вблизи которой наблюдаются небольшие расхождения, границы фаз для этих ориентаций магнитного поля совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Несовпадение фазовых границ для  $\psi = 0^\circ$  и  $\psi = 12^\circ$  вблизи бикритической точки представляется нам естественным, поскольку известно, что в «классическом»

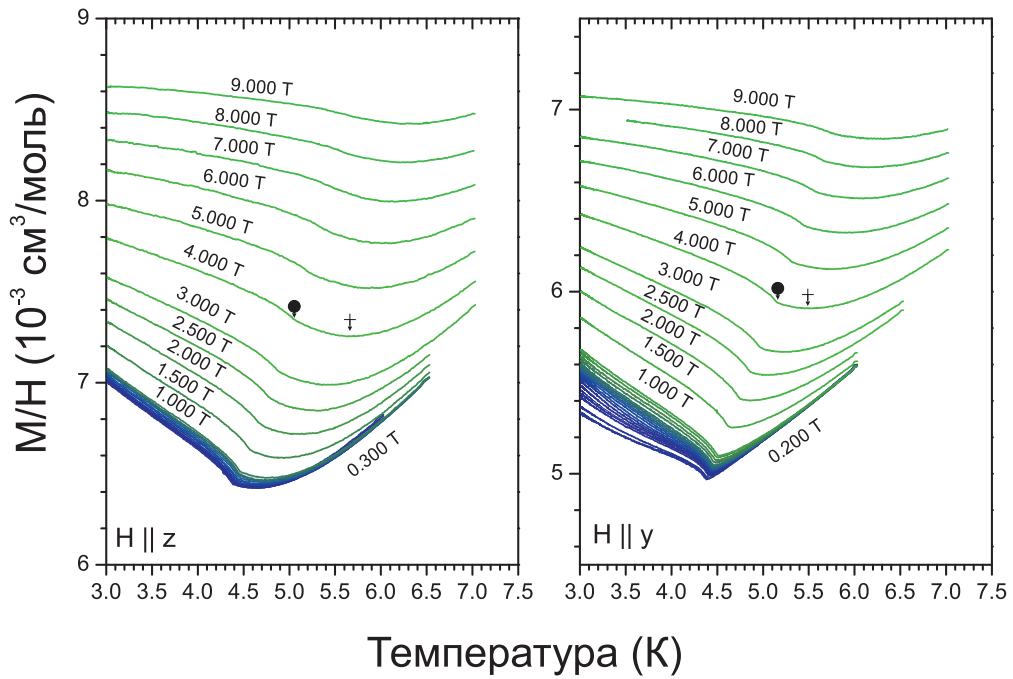


Рис. 8.5. Приведенная намагниченность  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при  $H \parallel y, z$  в окрестности  $T_N$ . Кружок со стрелкой отмечает излом, соответствующий упорядочению, крест со стрелкой отмечает минимум на кривой. Набор магнитных полей тот же, что и для  $H \parallel x$ .

антиферромагнетике такая точка чрезвычайно чувствительна к ориентации внешнего поля [109].

## 8.2. Поле перпендикулярно легкой оси

В случае поля, приложенного перпендикулярно легкой оси, фаза с направлением параметра порядка  $l \parallel x$  остается стабильной. Кривые намагничивания, измеренные ниже  $T_N$ , в этом случае не демонстрируют никаких особенностей.

Измеренные нами температурные зависимости намагниченности в постоянном внешнем поле, направленном вдоль осей  $y$  и  $z$ , показаны на рисунке 8.5. Здесь, аналогично случаю  $H \parallel x$ , кривые  $M(T)/H$  оказываются естественным образом смещены друг относительно друга, демонстрируя нелинейность процесса намагничивания. Как можно видеть из представ-



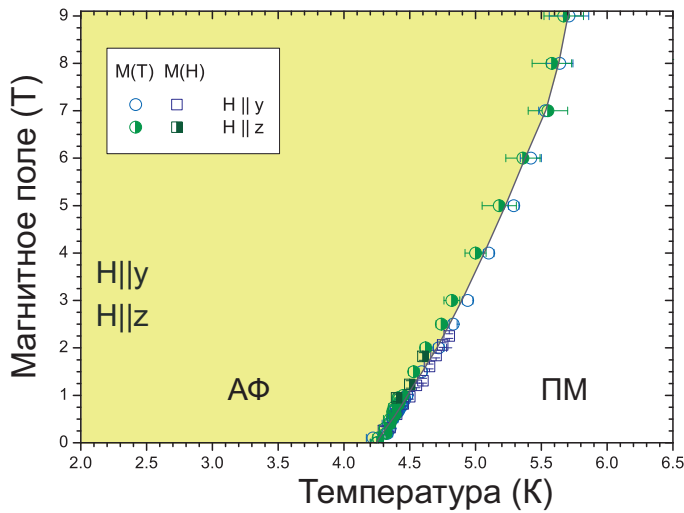


Рис. 8.6. Фазовая диаграмма  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  в поле, перпендикулярном легкой оси, в ориентациях  $H \parallel y$  (синие символы) и  $H \parallel z$  (зеленые символы). Кружки соответствуют особенностям на кривых  $M(T)$ , квадраты — особенностям  $M(H)$ . Сплошные линии есть условные границы фаз.

ленных экспериментальных данных, поведение намагниченности вдоль  $y$  и вдоль  $z$  является схожим: единственным фазовым переходом оказывается упорядочение при  $T_N$ . Проявлением этого упорядочения на кривой  $M(T)$  является излом, за которым следует небольшое, порядка нескольких процентов, увеличение магнитного момента. Температура Нееля в магнитном поле растет; этот рост продолжается во всем экспериментально изученном диапазоне полей от 0 до 9 Т. Как и в случае  $H \parallel x$ , на кривых  $M(T)$  имеется минимум при температуре  $T_{min} > T_N$ . При  $H \parallel y$  этот минимум существует лишь в полях, превышающих 2 Т, в то время как при  $H \parallel z$  он наличествует даже в нулевом поле (что подтверждается также данными магнитной АС-восприимчивости [101]). В обоих случаях  $T_{min}$  также увеличивается с ростом магнитного поля.

Итоговая фазовая диаграмма для направлений магнитного поля, перпендикулярных легкой оси, приведена на рисунке 8.6. Границы антиферромагнитно упорядоченной фазы для  $H \parallel y$  и  $H \parallel z$  оказываются совпадающими в пределах экспериментальной погрешности.

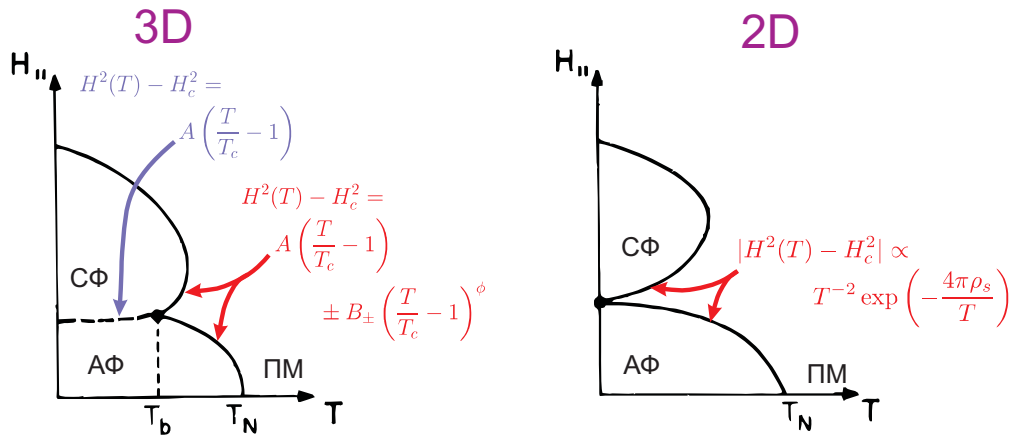


Рис. 8.7. Эскиз фазовой диаграммы антиферромагнетика с анизотропией типа «легкая ось» в случаях пространственной размерности  $d = 3$  и  $d = 2$ . Адаптировано из работы [110].)

## 8.3. Обсуждение результатов

### 8.3.1. Бикритическая точка

Наиболее характерной чертой фазовой диаграммы при поле, приложенном вдоль легкой оси, является существование спин-флоп перехода. Также на этой фазовой диаграмме существует бикритическая точка, в которой встречаются фазовые границы всех трех фаз: антиферромагнитной (АФ), антиферромагнитной опрокинутой (СФ) и парамагнитной (ПМ). Для случая классического трехмерного антиферромагнетика теория предсказывает универсальное поведение фазовых границ вблизи такой точки. Линия спин-флоп перехода в окрестности бикритической точки  $(T_c, H_c)$  должна описываться уравнением

$$H^2(T) - H_c^2 = A \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right), \quad (8.1)$$

где  $A$  есть неуниверсальная амплитуда. Границы упорядоченных АФ и СФ фаз вблизи бикритической точки описываются схожими соотношениями

$$H^2(T) - H_c^2 = A \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) - B_{AF} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^\phi \quad (8.2)$$

и

$$H^2(T) - H_c^2 = A \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) + B_{SF} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^\phi. \quad (8.3)$$

Параметр  $A$  здесь тот же, что и в уравнении (8.1). Амплитуды  $B_{AF}$  и  $B_{SF}$  также не универсальны, но зато универсальным является их соотношение  $Q = B_{SF}/B_{AF}$ . Однако наиболее важным параметром здесь является критическая экспонента  $\phi$ , описывающая «крутизну» фазовых границ вблизи бикритической точки: чем меньше  $\phi$ , тем более пологими они являются. Для трехмерных антиферромагнетиков теория предсказывает следующие значения показателя  $\phi$ : 1.25 для одноосной анизотропии и 1.18 для двухосной [111]. В последнем случае также предсказывается соотношение амплитуд  $Q = 1$ . Показательным примером классического антиферромагнетика с одноосной анизотропией является  $\text{MnF}_2$  [109]. Соотношения (8.1-8.3) выполняются в нем в интервале температур  $\frac{\Delta T}{T_c} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ .

В случае чисто двумерного одноосного антиферромагнетика теория предсказывает иное поведение [112, 113]. В двумерной модели бикритическая точка может существовать лишь при  $T = 0$ . Причина этого следующая: в точке спин-флопа анизотропия является скомпенсированной внешним полем, и система становится эквивалентна гейзенберговской модели. Гейзенберговская же двумерная модель, как известно, может обладать дальним порядком лишь при нулевой температуре. Поскольку в двумерной модели  $T_c = 0$ , скейлинговые соотношения (8.2,8.3) также оказываются модифицированы. Фазовые границы в таком случае сближаются очень резко, по экспоненциальному закону

$$|H^2(T) - H_c^2| \propto T^{-2} \exp\left(-\frac{4\pi\rho_s}{T}\right). \quad (8.4)$$

Здесь  $\rho_s$  есть спиновая жесткость. Примерные фазовые диаграммы для трехмерного и двумерного случаев приведены на рисунке 8.7. Поскольку реальные антиферромагнетики являются квазидвумерными, встает вопрос об устойчивости фазовой диаграммы с бикритической точкой при  $T = 0$  к малым возмущениям. Вышеприведенный аргумент об эквивалентности двумерной гейзенберговской модели в точке перехода в этом случае оказывается недействителен — квазидвумерный магнетик упорядочивается при  $T > 0$  и бикритическая точка в реальной системе должна все же находиться при конечной температуре. При наличии анизотропии других типов помимо легкоосной, бикритическая точка также будет находиться при конечной температуре. Косвенное подтверждение этому дают численные исследования анизотропной  $XU$ -модели на квадратной решетке [114], в которых наблюдается фазовая диаграмма, схожая с трехмерным случаем. Таким образом, фазовая диаграмма реальной системы должна быть аналогична той, что ожидается для трехмерного антиферромагнетика, хотя количественно она, разумеется, может от нее отличаться. Примером является легкоосный квазидвумерный антиферромагнетик  $\text{Rb}_2\text{MnF}_4$  [115], в котором область критического поведения  $\frac{\Delta T}{T_c} \simeq 0.24$  и фазовые границы вблизи бикритической точки имеют гораздо большую крутизну, чем это предсказывает теория трехмерного антиферромагнетика.

Экспериментально определенные фазовые границы вблизи бикритической точки в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  хорошо описываются соотношениями (8.1-8.3) с критической экспонентой  $\phi = 1.4 \pm 0.2$ . На рисунке 8.8 представлено сравнение экспериментальных данных с такой подгонкой, а также с подгонкой с фиксированным теоретически предсказанным для трехмерной модели с

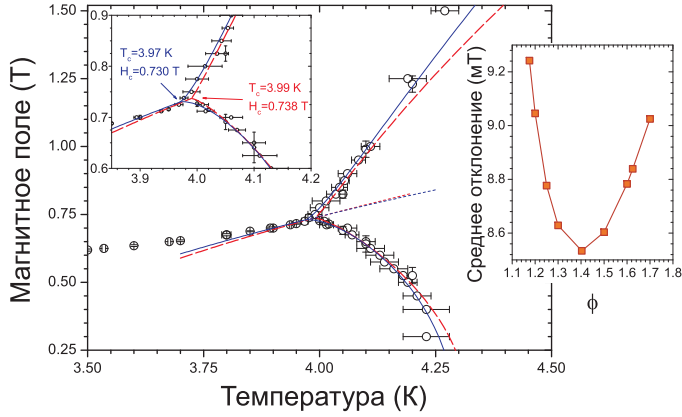


Рис. 8.8. Скейлинг вблизи бикритической точки в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Сплошная линия — подгонка с  $\phi = 1.4$ , пунктир — с  $\phi = 1.18$ . На левой вставке показан близкий к бикритической точке регион в увеличенном масштабе. На правой вставке показано среднее отклонение подгонки от экспериментальных данных в зависимости от критического индекса  $\phi$ .

двухосной анизотропией  $\phi = 1.18$ . Среднеквадратичное отклонение подгонки от эксперимента в зависимости от величины  $\phi$  представлено на вставке рисунка 8.8.

Для отношения амплитуд мы находим  $Q = B_{SF}/B_{AF} = 1.8 \pm 0.2$ . Другим отличием  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  от трехмерного антиферромагнетика является величина критической области. Мы находим, что  $\frac{\Delta T}{T_c}$  составляет около 5%. Это значительно больше, чем в типичном трехмерном антиферромагнетике  $\text{MnF}_2$ . Впрочем, известны и более приближенные к двумерной модели с одноосной анизотропией системы, например, уже упоминавшийся выше  $\text{Rb}_2\text{MnF}_4$ . Таким образом, по свойствам фазовой диаграммы вблизи бикритической точки  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  занимает промежуточное положение между трехмерными и двумерными системами.

### 8.3.2. Итоговая фазовая диаграмма

Итоговая фазовая диаграмма  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  для всех трех главных направлений магнитного поля представлена на рисунке 8.9. Здесь помимо описанной в этой главе данных намагниченности отложены также данные

АФМР. Кроме того, мы сравниваем наш результат с результатом предыдущих исследований  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  [102] (полученная в данной работе фазовая диаграмма отдельно приводится нами на рисунке 6.5). Мы обнаруживаем хорошее согласие всех вышеперечисленных методов в определении фазовых границ.

Общим для всех направлений свойством фазовой диаграммы является рост  $T_N$  в магнитном поле. Такой эффект является признаком квазидвумерного антиферромагнетика. В «классическом» антиферромагнетике ожидается уменьшение  $T_N$  в магнитном поле [116], поскольку поле подавляет антиферромагнитный параметр порядка. Однако в низкоразмерном случае велика роль флуктуаций. Флуктуации также подавляют параметр порядка, но, в свою очередь, подавляются внешним полем. Таким образом, приложение магнитного поля к квазидвумерной системе приводит к двум конкурирующим эффектам. В полях, малых по сравнению с полем насыщения, эффект подавления флуктуаций оказывается более важным, и это приводит к росту  $T_N$ . Фактически, роль магнитного поля заключается в том, что оно делает энергетически более выгодным формирование корреляций с *локальным* параметром порядка  $l \perp H$ . Можно сказать, что внешнее поле наводит эффективную легкоплоскостную анизотропию. Известно, что в легкоплоскостном двумерном антиферромагнетике существует топологический переход Березинского–Костерлица–Таулесса<sup>5</sup> при конечной температуре  $T_{BKT}$ . Малые поля, создающие эффективную легкоплоскостную анизотропию, должны способствовать росту  $T_{BKT}$ , а большие поля, разрушающие локальный антиферромагнитный порядок, должны ее уменьшать. Численные симуляции подтверждают эти рассуждения: на рисунке 8.10 представлены фазовые диаграммы двумерной изотропной мо-

---

<sup>5</sup> Заметим, что этот эффект присутствует и в случае классического спина  $S = \infty$  и не является квантовым.

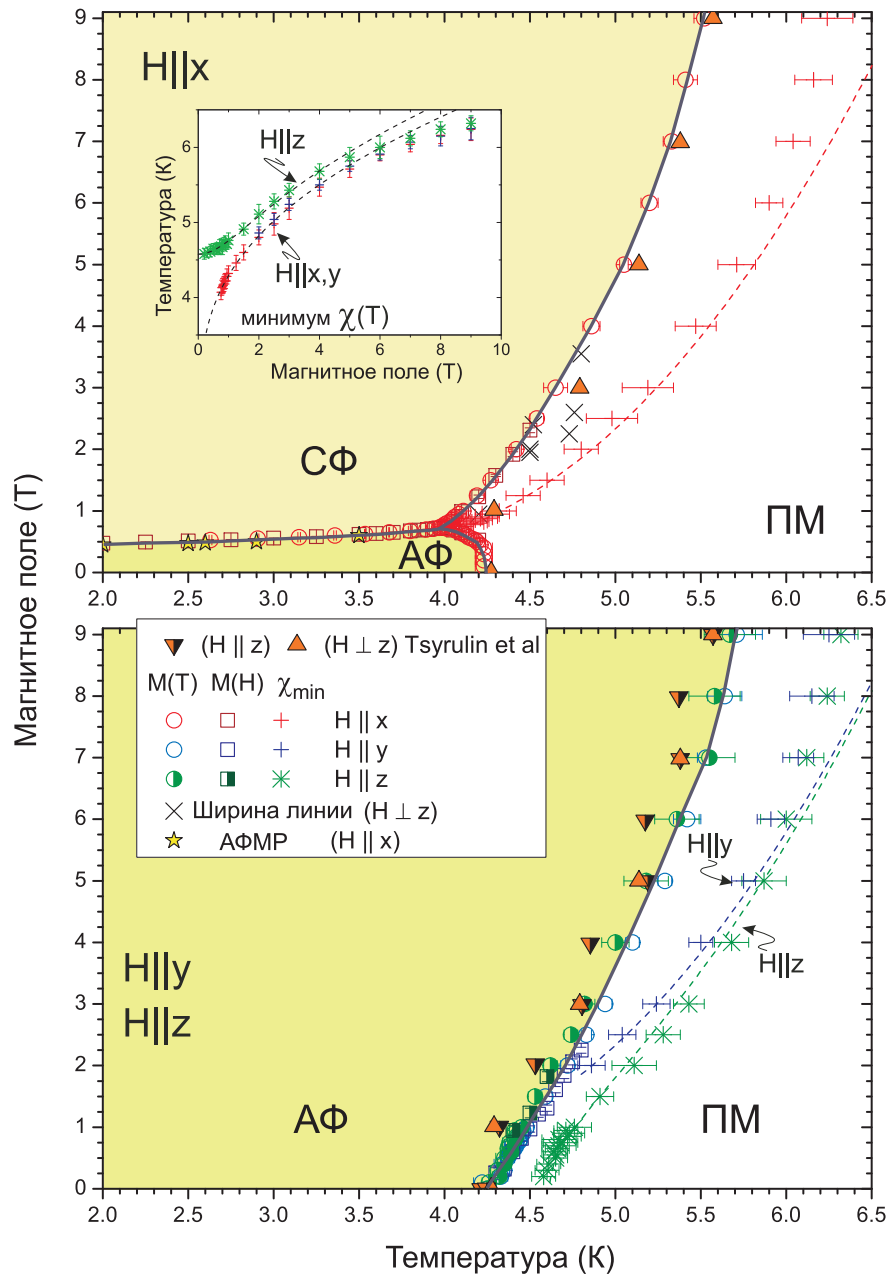


Рис. 8.9. Фазовая диаграмма  $\text{Cu}(\text{prz})_2(\text{ClO}_4)_2$  для трех главных направлений магнитного поля. Верхняя панель —  $H \parallel x$ , нижняя панель —  $H \parallel y$  и  $H \parallel z$ . Кружки соответствуют особенностям на  $M_H(T)$ , квадраты — особенностям на  $M_T(H)$ , звездочки — моде магнитного резонанса  $\nu_3$ , косые кресты — максимуму зависимости полуширины резонансной линии от температуры. Треугольники представляют данные из [102] (нейтронное рассеяние и теплоемкость). Сплошные линии есть условные границы фаз. Также отмечены положения минимумов  $M_H(T)$  (прямые кресты —  $H \parallel x, y$ , «снежинки» —  $H \parallel z$ ; пунктирные линии формулы (8.5,8.6,8.7).)

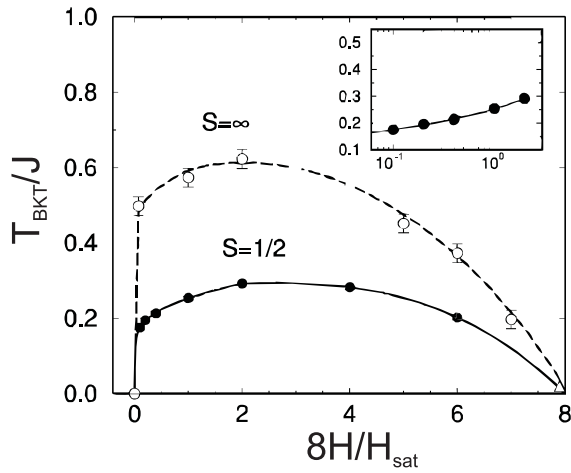


Рис. 8.10. Фазовая диаграмма двумерного гейзенберговского антиферромагнетика на квадратной решетке в магнитном поле. Показаны случаи  $S = 1/2$  и случай классического спина. На вставке — область малых полей в логарфимическом масштабе. Адаптировано из работы [117].

дели на квадратной решетке для случая «классического» спина  $S = \infty$  и «квантового» спина  $S = 1/2$ , полученные путем Монте-Карло симуляций [117]. Действительно наблюдается резкий рост  $T_{BKT}$  в малых полях, максимум в поле порядка 0.25 от поля насыщения, а в самом поле насыщения  $T_{BKT} = 0$ . В реальной трехмерной системе переход Березинского–Костерлица–Таулесса оказывается замещен установлением дальнего порядка. При приближении к  $T_{BKT}$  в слабо взаимодействующих плоскостях развиваются сильные корреляции, и оказывается, что в этих условиях сколь угодно малый межплоскостной обмен  $J_{\perp}$  будет приводить также и к установлению межплоскостных корреляций и формированию антиферромагнитного упорядочения [118]. Таким образом, мы можем заключить, что рост  $T_N$  в магнитном поле является признаком квазидвумерности системы. Во внешних магнитных полях, превышающих поля анизотропии (порядка 1 Т), эффект является практически изотропным. Согласно частному сообщению К. Ланди, изучение фазовой диаграммы в импульсных полях вдоль оси  $z$  показывает рост  $T_N$  вплоть до поля 16 Т; затем температура упорядочения начинает падать. Это согласуется с оценкой поля насыщения в 50 Т и фазовой диаграммой на рисунке 8.10.



### 8.3.3. Минимумы кривых восприимчивости

Другим характерным низкоразмерным эффектом, также наблюдаемым в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , является наличие минимумов на кривых  $M(T)$ . Такие минимумы обнаруживались в численных симуляциях модели со спином  $S = 1/2$  на квадратной решетке — как обладающей легкоплоскостной анизотропией при  $H = 0$  [119], так и гейзенберговской во внешнем поле [117]. Результаты таких симуляций представлены на рисунке 8.11. Рассмотрим сначала происхождение минимума восприимчивости в случае легкоплоскостной анизотропии. Согласно [119], этот минимум связан с переходом от слабокоррелированного «трехмерного» режима, в котором спины могут флуктуировать во всех пространственных направлениях, к сильнокоррелированному «двумерному», в котором флуктуации спинов вдоль трудной оси подавлены<sup>6</sup>. При понижении температуры роль анизотропии и, соответственно, подавление флуктуаций усиливаются. Это и приводит к возрастанию восприимчивости. Минимум  $M(T)$  можно рассматривать как характерный признак перехода к критическому режиму вблизи  $T_{BKT}$ .

Как уже было показано выше, внешнее поле также наводит эффективную легкоплоскостную анизотропию в двумерной системе. Эффективная легкоплоскостная анизотропия приводит к возникновению конечной температуры  $T_{BKT}$ , и минимум на кривой  $M(T)$  возникает при переходе в критический режим. На основании численных симуляций [117] предлагается следующая эмпирическая формула для оценки температуры, при которой возникает этот минимум:

---

<sup>6</sup> Влияние подавления флуктуаций вдоль оси  $z$  на восприимчивость легко понять, если рассмотреть в приближении молекулярного поля модель вида  $J \sum (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)$ . В этом случае  $\chi_z \propto T^{-1}$ , в то время как  $\chi_{xy} \propto (T + \Theta_{CW})^{-1}$ .

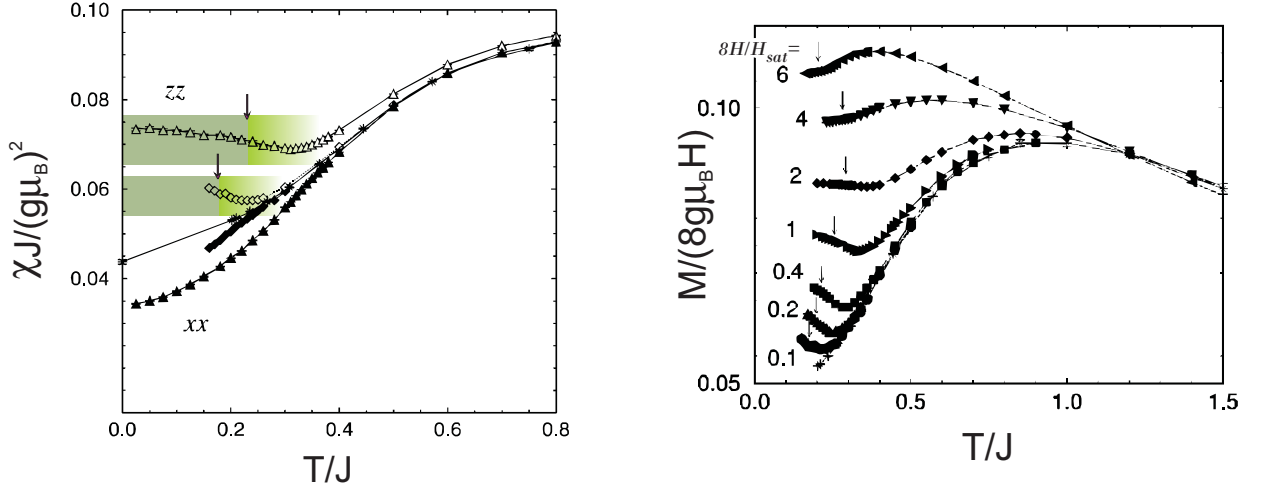


Рис. 8.11. Слева — восприимчивость антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$  на квадратной решетке при  $H = 0$ . Показан изотропный случай (звездочки), а также случаи со слабой легкоплоскостной анизотропией (0.001 — ромбики, 0.02 — треугольники). В анизотропных случаях открытые символы соответствуют восприимчивости в плоскости, а сплошные — вдоль трудной оси. Справа — приведенная намагниченность гейзенберговской модели со спином  $S = 1/2$  на квадратной решетке в магнитном поле. Стрелки на обеих панелях отмечают  $T_{BKT}$ . Данные являются результатом численного моделирования; адаптировано из работ [117, 119].

$$T_{min} = \frac{4\pi\rho_s}{\ln\left(\frac{C}{\delta_{eff}}\right)}. \quad (8.5)$$

Здесь  $\delta_{eff}$  есть эффективная легкоплоскостная анизотропия (в относительных единицах),  $C \simeq 160$  — эмпирическая численная константа, а  $\rho_s \simeq 0.22J$  — перенормированная спиновая жесткость. Аналогичного вида формула существует и для  $T_{BKT}$ . Температура минимума  $T_{min}$  пропорциональна  $T_{BKT}$  в пределе малых полей и малой анизотропии.

Мы описываем экспериментально определенные значения  $T_{min}$  для всех трех направлений магнитного поля. Для полей, приложенных перпендикулярно трудной оси, то есть в плоскости  $xy$ , минимум  $M(T)$  в малых полях не наблюдается. При  $H \parallel x$  или  $H \parallel y$  спины удерживаются в плоскости  $yz$

( $xz$ ) лишь за счет воздействия внешнего поля. Естественная легкоплоскостная анизотропия, описываемая параметром  $\delta J_z$ , не влияет на удержание спинов в этих плоскостях. Внутриплоскостная анизотропия  $\delta J_y$  является слишком слабой, и мы не замечаем какого-либо проявления ее влияния: зависимости  $T_{min}(H)$  для направлений  $x$  и  $y$  оказываются идентичными в пределах экспериментальной точности. Таким образом мы учитываем лишь эффект наведения анизотропии внешним полем для легкой и средней осей:

$$\delta_{eff}^{xy} = \beta \left( \frac{g_{xy} \mu_B H}{k_B J} \right)^2. \quad (8.6)$$

Численная константа  $\beta \simeq 0.1$  также определена по результатам Монте–Карло симуляций для квадратной решетки [117].

В случае  $H \parallel z$  минимум восприимчивости существует и в нулевом внешнем поле. При  $H = 0$  случай  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  аналогичен случаю антиферромагнетика с анизотропией легкоплоскостного типа, представленному на левой панели рисунка 8.11. При  $H \neq 0$  необходимо также учитывать вклад магнитного поля. Как поле, так и анизотропия, описываемая параметром  $\delta J_z$ , дают вклад в удержание спинов в плоскости  $xy$ . Таким образом, эффективная анизотропия в случае  $H \parallel z$  включает в себя как «естественную» анизотропию  $\delta J_z$ , так и наведенную внешним полем. Мы эмпирическим образом учитываем это обстоятельство соотношением (аналогичный подход был использован в работе [120]):

$$\delta_{eff}^z = \frac{\delta J_z}{J} + \beta \left( \frac{g_z \mu_B H}{k_B J} \right)^2. \quad (8.7)$$

Результат подгонки экспериментально определенных  $T_{min}$  соотношением (8.5), в котором эффективная анизотропия определяется формулами (8.6) и (8.7), представлен на фазовой диаграмме 8.9, в том числе и

на отдельной вставке. Подгоночными параметрами являлись перенормированная спиновая жесткость  $\rho_s \simeq 0.24J$  и константа анизотропии  $\delta J_z \simeq 23$  мК. Этот результат близок к оценке, полученной из анализа щели в спектре. Теоретическая зависимость (8.5) с учетом эмпирических соотношений (8.6, 8.7) демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными для всех направлений в полях ниже 6 Т. Это является еще одним свидетельством того, что  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  является хорошей модельной двумерной системой.

#### 8.4. Резюме восьмой главы

- При  $H \parallel x$  в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  наблюдается скачок магнитного момента в точке спин-флоп перехода. Зависимость  $dM/dH$  от поля демонстрирует разрыв при  $H \rightarrow H_c + 0$ , в то время как при  $H \rightarrow H_c - 0$  поведение данной производной остается гладким. Разрыв  $dM/dH$  существует в области ориентаций магнитного поля вблизи легкой оси ( $\psi < \psi_c \simeq 10^\circ$ ) и коррелирован с изменением знака внутриплоскостной анизотропии, наблюдаемым по спектрам АФМР.
- Границы фаз вблизи бикритической точки при  $H \parallel x$  демонстрируют более сильную критическую зависимость, чем в двухосном трехмерном антиферромагнетике. Это критическое поведение является промежуточным между «классическим» трехмерным и двумерным антиферромагнетиком.
- Температура упорядочения  $T_N$  возрастает во всей области полей вплоть до 9 Т для поля, приложенного перпендикулярно легкой оси. В случае приложения поля вдоль легкой оси  $T_N$  возрастает выше поля спин-флопа.

- Обнаружен и исследован минимум на зависимости восприимчивости от температуры. Данный минимум возникает в полях выше 0.8 Т при  $H \parallel x$  и 1.5 Т при  $H \parallel y$ . При  $H \parallel z$  минимум присутствует и в нулевом поле. Анизотропия  $T_{min}(\mathbf{H})$  хорошо описывается в рамках двумерной модели, эмпирически совмещающей эффект индуцирования легкоплоскостной анизотропии внешним полем с наличием естественной легкоплоскостной анизотропии в  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

## Заключение

В настоящей работе были исследованы два квазидвумерных антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$ , обладающих различной геометрией решетки. Был обнаружен новый тип спектра магнитного резонанса в неупорядоченной фазе антиферромагнетика на треугольной решетке  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , существенно отличающийся от ранее известных спектров магнитного резонанса в системах без дальнего порядка. В этом спектре имеется энергетическая щель в нулевом поле и анизотропное расщепление резонансной линии в дублет во внешнем поле. Этот новый «спиновый» резонанс есть проявление двухчастичного континуума возбуждений цепочки спинов  $S = 1/2$ , модифицированного взаимодействием Дзялошинского–Мории. Фактически, однородное взаимодействие Дзялошинского–Мории дает возможность экспериментального измерения ширины континуума посредством электронного спинового резонанса. В упорядоченной фазе  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  мы наблюдаем существование мод антиферромагнитного резонанса с модами спионного резонанса, что является проявлением близости  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  к квантовой критической точке. Последовательная теория магнитного резонанса в квантово–критической системе на данный момент отсутствует, и мы надеемся, что наши исследования смогут простимулировать теоретическую работу в данном направлении. С экспериментальной точки зрения было бы интересно изучить изменение необычных спектров АФМР и поведения  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  в целом при вариации параметров гамильтониана, меняющих положение системы относительно квантовой критической точки. Одним из способов, которым можно было бы этого достичь, является изменение внешнего давления или разбавление вещества немагнитными атомами, например, цинком. Есть и другая не менее интересная возможность, связанная с существованием изоструктурного соединения  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ . Бромидное соединение имеет

соотношение параметров обменных связей  $J'/J \simeq 0.75$  и при низких температурах также демонстрирует нетривиальное поведение: в нем существует не только характерная для недеформированной треугольной решетки UUD-фаза [121] при  $M = \frac{1}{3}M_{sat}$  [52, 122], но и каскад фазовых переходов в более высоких магнитных полях [123]. Кроме того, имеется сообщение, что при температурах  $T > T_N = 1.4$  К в спектрах магнитного резонанса  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  наблюдаются эффекты, аналогичные описанным в настоящей работе, но с существенно большим значением щели в нулевом поле — порядка 200 ГГц [124]. Это составляет около 80% от величины главного обменного интеграла  $J$ . По-видимому, в данном соединении имеется еще какой-то механизм помимо взаимодействия Дзялошинского–Мории, играющий роль в формировании нетривиального спектра магнитного резонанса. В связи с этим особый интерес представляет существование промежуточного класса соединений  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4(1-x)}\text{Br}_{4x}$  [125, 126]. Такие промежуточные соединения еще практически не изучены по сравнению с конечными представителями семейства  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , и есть основания предполагать, что их магнитные свойства также являются промежуточными относительно свойств последних. Это открывает возможность изучения поведения модельных систем такого типа в широком диапазоне параметров гамильтониана.

С помощью АФМР и измерений намагниченности мы обнаруживаем дополнительную внутривоскостную анизотропию в антиферромагнетике на квадратной решетке  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , характерная энергия которой составляет порядка  $\sim 10^{-4}J$ . Наличие этой анизотропии приводит к существованию спин-флоп перехода в магнитном поле, приложенном вдоль легкой оси. Специфические черты фазовой диаграммы  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , такие, как рост  $T_N$  в магнитном поле, поведение фазовых границ вблизи бикритической точки и особенности восприимчивости в сильно коррелированной парамагнитной области, являются характерными для двумерных  $S = 1/2$

антиферромагнетиков. В узком интервале углов вблизи легкой оси мы также наблюдаем резкое изменение знака слабой внутрислойной анизотропии выше поля спин-флота  $H_c$ . Природа такого изменения знака анизотропии до сих пор остается непроясненной. Было показано, что поправки четвертого порядка к модели двухосного коллинеарного антиферромагнетика не позволяют описать наблюдаемый эффект. Возможным направлением теоретической работы здесь является учет квантовых флуктуаций. Известны примеры низкоразмерных спиновых систем [127], в которых квантовые флуктуации приводят к существенной перенормировке анизотропии. В случае  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  квантовые флуктуации заведомо являются сильными, так как редукция параметра порядка достигает 50%. Другой возможной причиной эффекта является слабая неколлинеарность структуры. Такая неколлинеарность может возникнуть из-за дополнительных обменов вдоль диагоналей квадратной решетки. В неколлинеарных моделях естественным образом может возникнуть критический угол, определяющий скос подрешеток<sup>7</sup>. Как «флуктуационная», так и «неколлинеарная» гипотезы требуют дальнейшей разработки. С экспериментальной точки зрения интерес представляет исследование структуры фазы, возникающей после спин-флота перехода, на монокристаллах хорошего качества методами нейтронного рассеяния и ЯМР. Интересен также эксперимент, в котором имелась бы возможность непрерывного измерения намагниченности образца в зависимости от направления поля. Это позволило бы непосредственно изучить изменение магнитных свойств образца при переходе через  $\psi_c$ . Нам также представляется интересным сравнение внутрислойной анизотропии в нормальном и дейтерированном  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$ , поскольку в дейтерированном кристалле разность между периодами  $b$  и  $c$ , обуславливающая ромбическую деформацию магнитной решетки, больше, чем в нормальном. Кроме того,

---

<sup>7</sup> Данная идея принадлежит Л. Е. Свистову.



схожая анизотропия вероятно присутствует в других модельных  $S = 1/2$  антиферромагнетиках на квадратной решетке того же семейства, в частности,  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{NO}_3)](\text{PF}_6)$ . Кривые намагниченности данных соединений, опубликованные Цзяо [101], имеют в малых полях излом того же вида, что и  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  при приложении поля под углом  $45^\circ$  к легкой оси. Это дает основания предполагать, что они также имеют легкую ось анизотропии в плоскости магнитной решетки. Соответственно, это открывает возможность проверки универсальности свойств фазовой диаграммы двухосного  $S = 1/2$  антиферромагнетика на квадратной решетке на различных модельных соединениях.

### Благодарности

Автор благодарит Александра Ивановича Смирнова за чуткое руководство работой, многочисленные важные обсуждения и разъяснения и внимание к деталям, а также выражает признательность Кристоферу Ланди, Сергею Владимировичу Петрову и Аркадию Яковлевичу Шапиро за синтез образцов, без которых это исследование было бы невозможно. Также автор благодарит Владимира Ефимовича Трофимова за помощь в изготовлении измерительных ячеек, Константина Одиссеевича Кешишева за руководство при использовании рефрижератора растворения KELVINOX400HA и Юрия Федоровича Орехова за помощь в рентгеноструктурном анализе образцов. Особая благодарность Ольге Сергеевне Волковой и Александру Николаевичу Васильеву (МГУ) и Андрею Желудеву (ETH Zürich) за предоставленную возможность измерений на магнетометре с вибрирующим образцом. Автор благодарит Василия Николаевича Глазкова, Михаила Евгеньевича Житомирского, Игоря Алексеевича Зализняка, Вольфрама Лоренца, Владимира Ивановича Марченко, Людмилу Андреевну Прозорову, Леонида Евгеньевича Свистова, Сергея Сергеевича Сосина и Олега Старых

за многочисленные полезные и поучительные обсуждения. Автору хочется выразить благодарность коллективу Группы нейтронного рассеяния и магнетизма ETH Zürich за гостеприимство и всем сотрудникам ИФП РАН за поддержку и возможность выполнить эту работу.

# Приложение А

## Численный расчет спектров антиферромагнитного резонанса.

Данное приложение посвящено применению теории обменной симметрии [59] к случаю коллинеарного антиферромагнетика с произвольным видом энергии анизотропии, равно как и к более сложным обменным структурам. Конечной целью является численное решение возникающих при этом уравнений Эйлера–Лагранжа и нахождение спектров АФМР магнетика с интересующими нас значениями констант анизотропии. Это может быть необходимо, поскольку не всегда удается найти аналитическое решение не прибегая к дополнительным упрощениям. Также отдельно рассматриваются поправки четвертого порядка к двухосному коллинеарному антиферромагнетнику.

### А.1. Коллинеарный антиферромагнетик

Рассмотрим лагранжиан с потенциальной энергией, записанный в общем виде

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left( \frac{\dot{\mathbf{i}}^2}{2} + \Omega(\dot{\mathbf{i}} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{h}]) + \frac{\Omega^2}{2}[\mathbf{l} \times \mathbf{h}]^2 - \mathcal{E}(\mathbf{l}) \right), \quad (\text{A.1})$$

где  $\Omega = \gamma H$  — ларморовская частота и  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/H$  — единичный вектор в направлении магнитного поля. При параметризации единичного вектора параметра порядка  $\mathbf{l} = (\cos \varphi \cos \theta, \sin \varphi \cos \theta, \sin \theta)$  этот лагранжиан может быть представлен в виде

$$\tilde{\mathcal{L}} = K(\varphi, \theta, \dot{\varphi}, \dot{\theta}) - U(\varphi, \theta). \quad (\text{A.2})$$

Здесь  $K(\varphi, \theta, \dot{\varphi}, \dot{\theta}) = \frac{\dot{\mathbf{l}}^2}{2} + \Omega(\dot{\mathbf{l}} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{h}])$  есть кинетическая энергия, а  $U(\varphi, \theta) = -\frac{\Omega^2}{2}[\mathbf{l} \times \mathbf{h}]^2 + \mathcal{E}(\mathbf{l})$  — потенциальная. Заметим также, что

$$\dot{\mathbf{l}} = \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \dot{\varphi} + \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \theta} \dot{\theta}.$$

Далее, мы полагаем, что существует основное состояние системы  $(\varphi_0, \theta_0)$ , в котором потенциальная энергия  $U(\varphi, \theta)$  имеет минимум и, следовательно,  $\frac{\partial U}{\partial \varphi} = \frac{\partial U}{\partial \theta} = 0$ . Мы будем рассматривать динамику системы вблизи этого основного состояния и, следовательно, можем принять

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 + \delta\varphi e^{i\omega t}, & \dot{\varphi} &= i\omega\delta\varphi e^{i\omega t}, & \ddot{\varphi} &= -\omega^2\delta\varphi e^{i\omega t}, \\ \theta &= \theta_0 + \delta\theta e^{i\omega t}, & \dot{\theta} &= i\omega\delta\theta e^{i\omega t}, & \ddot{\theta} &= -\omega^2\delta\theta e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Величины  $\delta\varphi$  и  $\delta\theta$  являются малыми параметрами и мы учитываем их только в первом порядке. Теперь мы можем записать уравнения Эйлера–Лагранжа в общем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}} \right) - \frac{\partial (K - U)}{\partial \varphi} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{\theta}} \right) - \frac{\partial (K - U)}{\partial \theta} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Дальнейшая задача состоит в вычислении входящих в уравнения (A.4) частных производных и приведению системы к виду (здесь и далее мы опускаем общий множитель  $e^{i\omega t}$ )

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\varphi \\ \delta\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

где  $a_{ij}$  есть функции от  $(\varphi_0, \theta_0)$ . Эти вычисления довольно громоздки, поэтому мы отметим лишь несколько принципиальных моментов:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}} \right) = \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\varphi}^2} \ddot{\varphi} + \frac{\partial^2 K}{\partial \varphi \partial \dot{\varphi}} \dot{\varphi} + \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\varphi} \partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial^2 K}{\partial \varphi \partial \dot{\theta}} \ddot{\theta},$$

$$\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \dot{\varphi} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{l}}{\partial \varphi^2} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{h}] \right) \Omega + \dot{\theta} \left\{ \left( \frac{\partial^2 \mathbf{l}}{\partial \varphi \partial \theta} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{h}] \right) + \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \cdot \left[ \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \theta} \times \mathbf{h} \right] \right) \right\} \Omega,$$

$$\frac{\partial K}{\partial \dot{\varphi}} = \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \right)^2 \dot{\varphi} + \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} + \Omega \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \cdot [\mathbf{l} \times \mathbf{h}] \right),$$

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \delta \varphi + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi \partial \theta} \delta \theta$$

и аналогичным образом в случае дифференцирования по  $\theta$ . Все производные от  $K(\varphi, \theta, \dot{\varphi}, \dot{\theta})$  вычисляются в точке  $(\varphi_0, \theta_0, 0, 0)$ . Коэффициенты в уравнении (A.5) оказываются равными

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\omega^2 \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\varphi}^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \\ a_{12} &= -\omega^2 \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\varphi} \partial \dot{\theta}} + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi \partial \theta} + 2i\omega\Omega \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \cdot \left[ \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \theta} \times \mathbf{h} \right] \right) \\ a_{21} &= -\omega^2 \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\varphi} \partial \dot{\theta}} + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi \partial \theta} + 2i\omega\Omega \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \theta} \cdot \left[ \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \varphi} \times \mathbf{h} \right] \right) \\ a_{22} &= -\omega^2 \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{\theta}^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \end{aligned} \tag{A.6}$$

В силу того, что нас интересует возможность существования нетривиальных решений системы (A.5), то есть наличия движения, мы получаем условие на  $\omega$  в виде уравнения четвертого порядка

$$a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0.$$

Решениями такого уравнения будут

$$\omega = \sqrt{\frac{-\mathfrak{B} \pm \sqrt{\mathfrak{B}^2 - 4\mathfrak{A}\mathfrak{C}}}{2\mathfrak{A}}}, \tag{A.7}$$

где  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$  есть

$$\begin{aligned}\mathfrak{A} &= \cos \theta^2, \\ \mathfrak{B} &= -\cos \theta^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \right) - 4\Omega^2 (\mathbf{h} \cdot \mathbf{f})^2, \quad \mathbf{f} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \theta^2 \\ \sin \varphi \cos \theta^2 \\ \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}, \\ \mathfrak{C} &= -\left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi \partial \theta} \right)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}.\end{aligned}\tag{A.8}$$

Задача нахождения значений минимума энергии  $(\varphi_0, \theta_0)$  в общем случае неразрешима аналитически, однако поддается численному анализу. Проблема нахождения резонансных значений частоты для произвольного поля  $\mathbf{H}$  и энергии анизотропии  $\mathcal{E}(\mathbf{l})$  свелась к вычислению производных второго порядка функции потенциальной энергии  $U$  в точке минимума.

## A.2. Общий случай

Вышеприведенное решение можно обобщить на случай, когда параметр порядка определяется более чем двумя переменными. Пусть  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  есть полный набор переменных, характеризующих состояние системы при  $T = 0$ . Мы ищем частоты, соответствующие малым колебаниям  $\mathbf{x}$  при условии, что нам известен вид кинетической энергии  $K(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}})$  и потенциальной энергии  $U(\mathbf{x})$ . Тогда функцией Лагранжа нашей системы будет

$$\mathcal{L}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) = K(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) - U(\mathbf{x}).\tag{A.9}$$

Положение равновесия системы  $\mathbf{x}^{(0)}$  определится из условия минимума потенциальной энергии  $U(\mathbf{x})$ . Это значит, что

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = 0 \text{ в точке } \mathbf{x}^{(0)}. \quad (\text{A.10})$$

Далее, мы будем рассматривать малые отклонения параметров системы от равновесного значения  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)} + \delta\mathbf{x}$ , где  $\delta\mathbf{x} = \delta\mathbf{x}^o e^{i\omega t}$  и вектор  $\delta\mathbf{x}^o$  постоянен<sup>1</sup>. Из принципа наименьшего действия следует, что эволюция системы удовлетворяет уравнению Эйлера–Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{x}_i} \right) - \frac{\partial(K - U)}{\partial x_i} = 0. \quad (\text{A.11})$$

Мы можем выполнить следующие преобразования<sup>2</sup> в силу того, что  $\dot{\mathbf{x}} = \delta\dot{\mathbf{x}}$  и мало, а  $K(\mathbf{x}, 0) = 0$ :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial x_j} \delta \dot{x}_j + \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial \dot{x}_j} \delta \ddot{x}_j$$

$$\frac{\partial K}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial K}{\partial \dot{x}_j} \delta \dot{x}_j \right) = \frac{\partial^2 K}{\partial x_i \partial \dot{x}_j} \delta \dot{x}_j.$$

Кроме того, с учетом условия (A.10) мы имеем

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_j.$$

Тогда уравнения Эйлера–Лагранжа преобразуются к виду

$$\frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial \dot{x}_j} \delta \ddot{x}_j + \left( \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial x_j} - \frac{\partial^2 K}{\partial x_i \partial \dot{x}_j} \right) \delta \dot{x}_j + \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_j = 0, \quad (\text{A.12})$$

что с учетом  $\delta\mathbf{x} = \delta\mathbf{x}^o e^{i\omega t}$  приводит нас к условию существования ненулевого  $\delta\mathbf{x}^o$ , т. е. наличия движения: детерминант эрмитовой матрицы  $A$ , элементы которой есть

---

<sup>1</sup> Здесь мнимая единица обозначена символом  $i$ , поскольку символ  $i$  уже используется в качестве индекса.

<sup>2</sup> Здесь и далее в формулах опускается знак суммирования по индексу  $j$ .

$$a_{ij} = -\omega^2 \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial \dot{x}_j} + i\omega \left( \frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial x_j} - \frac{\partial^2 K}{\partial x_i \partial \dot{x}_j} \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = a_{ji}^*, \quad (\text{A.13})$$

должен быть равен нулю. В силу эрмитовости матрицы уравнение  $\det A = 0$  будет представлять собой уравнение на  $\omega^2$  степени  $n$  с действительными коэффициентами. Так как уравнение движения (A.12) представляет собой уравнение движения системы с гироскопическими силами (то есть уравнение вида  $B\ddot{\mathbf{q}} + C\dot{\mathbf{q}} + D\mathbf{q} = 0$ , где матрицы  $B$  и  $D$  симметричны и положительно определены, а  $C$  — кососимметрична), соответствующие  $\omega^2$  должны быть неотрицательны. Доказательство этого утверждения можно найти в курсе теоретической механики (например, книга [128]). Положительная определенность матриц  $\frac{\partial^2 K}{\partial \dot{x}_i \partial \dot{x}_j}$  и  $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$  обеспечивается тем, что  $\dot{\mathbf{x}} = 0$  должно соответствовать абсолютному минимуму кинетической энергии (при данном  $\mathbf{x}$ ), а  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)}$  — абсолютному минимуму потенциальной.

### А.3. Коллинеарный двухосный антиферромагнетик с поправками четвертого порядка

В данном разделе мы рассмотрим влияние поправок четвертого порядка  $l_\alpha^4$  к энергии анизотропии на спектры АФМР двухосного коллинеарного антиферромагнетика. Мы рассматриваем спектры в поле, приложенном вдоль легкой оси  $x$ . Случай поправки  $(l_x l_y)^2$  был особо рассмотрен в Главе 7. Таким образом, нам осталось рассмотреть влияние поправок  $l_x^4$  и  $l_y^4$ .

Мы рассматриваем энергию анизотропии вида

$$U_a = \frac{\zeta}{2} l_z^2 + \frac{\eta}{2} l_y^2 \pm \beta l_\alpha^4, \quad (\text{A.14})$$

где  $\alpha = x, y$ , а константы анизотропии подобраны таким образом, что при  $\beta = 0$  ось  $z$  является трудной, ось  $x$  — легкой и щели в нулевом поле состав-



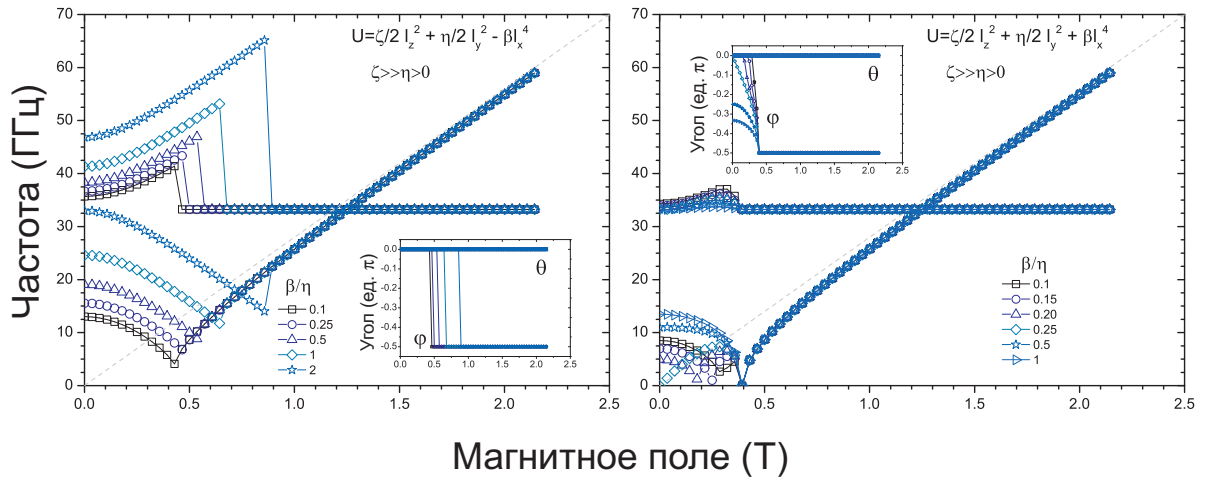


Рис. А.1. Двухосный антиферромагнетик с поправкой  $l_x^4$ . Представлены результаты расчетов как для положительной, так и для отрицательной константы анизотропии. На вставках показано равновесное положение вектора  $\mathbf{l}$  в магнитном поле.

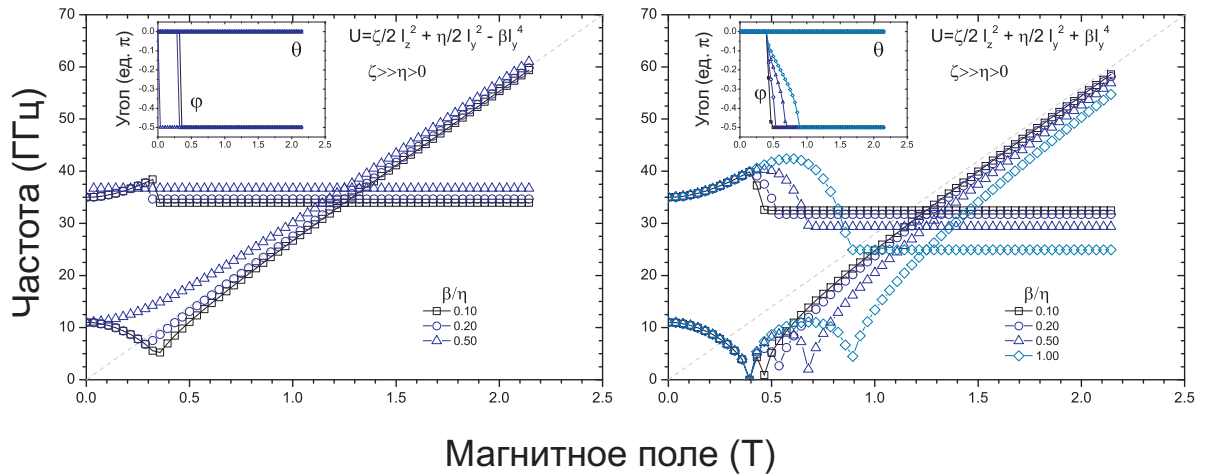


Рис. А.2. Двухосный антиферромагнетик с поправкой  $l_y^4$ . Представлены результаты расчетов как для положительной, так и для отрицательной константы анизотропии. На вставках показано равновесное положение вектора  $\mathbf{l}$  в магнитном поле.

ляют 11 и 35 ГГц. Мы численным образом моделируем спектр АФМР для различных значений параметра  $\beta$  в соответствии с (А.7,А.8). Мы также приводим углы  $(\varphi, \theta)$ , описывающие равновесное положение  $\mathbf{l}$  в зависимости от магнитного поля.

Результаты для поправки  $l_x^4$  представлены на рисунке А.1. Для  $\beta < 0$

влияние этой поправки сводится к увеличению поля спин-флопа и щелей в нулевом поле. Кроме того, спектр в точке спин-флопа становится разрывным. К более интересному поведению приводит поправка с  $\beta > 0$ . В этом случае возникает промежуточная фаза, соответствующая плавному повороту вектора  $\mathbf{l}$  от оси  $x$  к оси  $y$ . В полях начала и конца этого поворота спектр имеет мягкую моду. При некотором критическом значении  $\beta$  поле начала поворота становится равным 0. При больших  $\beta$  равновесным состоянием в нулевом поле становится промежуточное положение  $\mathbf{l}$  в плоскости  $xy$ . На частоты колебаний относительно равновесного состояния  $l \parallel y$  поправка  $l_x^4$  влияния не оказывает.

Результаты для поправки  $l_y^4$  представлены на рисунке А.2. При  $\beta < 0$  данная поправка подавляет поле спин-флопа, так как делает энергетически более выгодным положение  $l \parallel y$ . Существует критическое значение  $\beta$ , при котором поле спин-флопа становится равным нулю. При  $\beta > 0$  так же возникает промежуточная фаза, соответствующая повороту вектора  $\mathbf{l}$ . Поле начала поворота строго совпадает с полем спин-флопа для невозмущенной модели, а поле конца поворота растет с ростом  $\beta$ . На частоты колебаний относительно равновесного состояния  $l \parallel x$  поправка  $l_y^4$  влияния не оказывает.

# Литература

[1] L. ONSAGER

*Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*

Phys. Rev. **65**, 117 (1944).

[2] L. J. JONGH, A. R. MIEDEMA

*Experiments on simple magnetic model systems*

Adv. Phys. **23**, 1 (1974).

[3] H. FUKUYAMA

*Nuclear Magnetism in Two-Dimensional Solid Helium Three on Graphite*

J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 111013 (2008).

[4] T. NAGAMIYA, K. YOSIDA, R. KUBO

*Antiferromagnetism*

Adv. Phys. **4**, 13, 1 (1955).

[5] P. W. ANDERSON

*An Approximate Quantum Theory of the Antiferromagnetic Ground State*

Phys. Rev. **86**, 694 (1952).

[6] R. KUBO

*The Spin-Wave Theory of Antiferromagnetics*

Phys. Rev. **87**, 568 (1952).

[7] I. AFFLECK

*Quantum spin chains and the Haldane gap*

J. Phys.: Condens. Matter **1**, 3047 (1988).

- [8] F. BLOCH  
*Zur theorie des ferromagnetismus*  
Z. Phys. **61**, 206 (1930).
- [9] N. D. MERMIN, H. WAGNER  
*Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*  
Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [10] E. J. NEVES, J. F. PEREZ  
*Long range order in the ground state of two-dimensional antiferromagnets*  
Physics Letters A **114**, 6, 331 (1986).
- [11] I. AFFLECK, T. KENNEDY, E. H. LIEB, H. TASAKI  
*Valence-bond ground states in isotropic quantum antiferromagnets*  
Commun. Math. Phys. **115**, 477 (1988).
- [12] S. R. WHITE, A. L. CHERNYSHEV  
*Neél Order in Square and Triangular Lattice Heisenberg Models*  
Phys. Rev. Lett. **99**, 127004 (2007).
- [13] H. BETHE  
*Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette*  
Z. Physik **71**, 205 (1931).
- [14] B. S. SHASTRY, B. SUTHERLAND  
*Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet*  
Physica B+C **108**, 1069 (1981).
- [15] A. KITAEV

- Anyons in an exactly solved model and beyond*  
Annals of Physics **321**, 2 (2006).
- [16] L. HULTHÉN  
*Über das Austauschproblem eines Kristalles*  
Arkiv Mat. Astron. Fysik **26A**, 1 (1938).
- [17] J. C. BONNER, M. E. FISHER  
*Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling*  
Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [18] W. E. HATFIELD  
*New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds*  
J. Appl. Phys. **52**, 1985 (1981).
- [19] S. EGGERT, I. AFFLECK, M. TAKAHASHI  
*Susceptibility of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain*  
Phys. Rev. Lett **73**, 332 (1994).
- [20] B. FRISCHMUTH, B. AMMON, M. TROYER  
*Susceptibility and low-temperature thermodynamics of spin-1/2 Heisenberg ladders*  
Phys. Rev. B **54**, 3714 (1996).
- [21] B. BAUER, L. D. CARR, H. G. EVERTZ, A. FEIGUIN, J. FREIRE, S. FUCHS, L. GAMPER, J. GUKELBERGER, E. GULL, S. GUERTLER, A. HEHN, R. IGARASHI, S. V. ISAKOV, D. KOOP, P. N. MA, P. MATES, H. MATSUO, O. PARCOLLET, G. PAWLOWSKI, J. D. PICON ET AL  
*The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated*

*systems*

J. Stat. Mech. P05001 (2011).

- [22] N. MOTOYAMA, H. EISAKI, S. UCHIDA  
*Magnetic Susceptibility of Ideal Spin 1 / 2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems,  $Sr_2CuO_3$  and  $SrCuO_2$*   
Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996).
- [23] R. B. GRIFFITHS  
*Magnetization Curve at Zero Temperature for the Antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain*  
Phys. Rev. **133**, A768 (1964).
- [24] J. B. PARKINSON, J. C. BONNER  
*Spin chains in a field: Crossover from quantum to classical behavior*  
Phys. Rev. B **32**, 4703 (1985).
- [25] G. MÜLLER, H. THOMAS, H. BECK, J. C. BONNER  
*Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field*  
Phys. Rev. B **24**, 1429 (1981).
- [26] H. MOLLYMOTO, E. FUJIWARA, M. MOTOKAWA, M. DATE  
*High Field Magnetization of Low-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets*  
J. Phys. Soc. Japn. **48**, 5, 1771 (1980).
- [27] J. CLOIZEAUX, J. J. PEARSON  
*Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain*  
Phys. Rev. **128**, 2131 (1962).
- [28] L. D. FADDEEV, L. A. TAKHTAJAN

- What is the spin of a spin wave?*  
Phys. Lett. A **85**, 375 (1981).
- [29] D. C. DENDER, P. R. HAMMAR, D. H. REICH, C. BROHOLM, G. AEPPLI  
*Direct Observation of Field-Induced Incommensurate Fluctuations in a One-Dimensional  $S = 1/2$  Antiferromagnet*  
Phys. Rev. Lett. **79**, 1750 (1997).
- [30] B. LAKE, D. A. TENNANT, C. D. FROST, S. E. NAGLER  
*Quantum criticality and universal scaling of a quantum antiferromagnet*  
Nature Materials **4**, 329 (2005).
- [31] N. HLUBEK, P. RIBEIRO, R. SAINT-MARTIN, A. REVCOLEVSCHI, G. ROTH, G. BEHR, B. BÜCHNER, C. HESS  
*Ballistic heat transport of quantum spin excitations as seen in  $\text{SrCuO}_2$*   
Phys. Rev. B **81**, 020405 (2010).
- [32] J.-S. CAUX, R. HAGEMANS  
*The four-spinon dynamical structure factor of the Heisenberg chain*  
J. Stat. Mech. **2006**, P12013 (2006).
- [33] E. MANOUSAKIS  
*The spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides*  
Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).
- [34] M. MOURIGAL, M. E. ZHITOMIRSKY, A. L. CHERNYSHEV  
*Field-induced decay dynamics in square-lattice antiferromagnets*  
Phys. Rev. B **82**, 144402 (2010).

- [35] F. M. WOODWARD, P. J. GIBSON, G. B. JAMESON, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, R. D. WILLETT  
*Two-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets: Syntheses, X-ray Structures, and Magnetic Behavior of  $[Cu(pz)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Cu(pz)_2](BF_4)_2$ , and  $[Cu(pz)_2(NO_3)](PF_6)$*   
Inorg. Chem. **49**, 4256 (2007).
- [36] F. M. WOODWARD, A. S. ALBRECHT, C. M. WYNN, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL  
*Two-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnets: Synthesis, structure, and magnetic properties*  
Phys. Rev. B **65**, 144412 .
- [37] M. E. ZHITOMIRSKY, T. NIKUNI  
*Magnetization curve of a square-lattice Heisenberg antiferromagnet*  
Phys. Rev. B **57**, 5013 (1998).
- [38] Z. WEIHONG, J. OITMAA, C. J. HAMER  
*Square-lattice Heisenberg antiferromagnet at  $T = 0$*   
Phys. Rev. B **43**, 8321 (1991).
- [39] R. COLDEA, S. M. HAYDEN, G. AEPPLI, T. G. PERRING, C. D. FROST, T. E. MASON, S.-W. CHEONG, Z. FISK  
*Spin Waves and Electronic Interactions in  $La_2CuO_4$*   
Phys. Rev. Lett. **86**, 5377 (2001).
- [40] R. R. P. SINGH, M. P. GELFAND  
*Spin-wave excitation spectra and spectral weights in square lattice antiferromagnets*  
Phys. Rev. B **52**, R15695 (1995).



- [41] T. NAGAMIYA, K. NAGATA, Y. KITANO  
*Magnetization Process of a Screw Spin System*  
 Progress of Theoretical Physics **27**, 1253 (1962).
- [42] P. W. ANDERSON  
*Resonating valence bonds: A new kind of insulator?*  
 Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [43] R. B. LAUGHLIN, V. KALMEYER  
*Theory of the spin liquid state of the Heisenberg antiferromagnet*  
 Phys. Rev. B **39**, 16, 11879 (1989).
- [44] A. V. CHUBUKOV, S. SACHDEV, T. SENTHILL  
*Large- $S$  expansion for quantum antiferromagnets on a triangular lattice*  
 J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8891 (1994).
- [45] B. BERNU, P. LECHEMINANT, C. LHUILLIER, L. PIERRE  
*Exact spectra, spin susceptibilities, and order parameter of the quantum Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice*  
 Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).
- [46] L. CAPRIOTTI, A. E. TRUMPER, S. SORELLA  
*Long-Range Néel Order in the Triangular Heisenberg Model*  
 Phys. Rev. Lett. **82**, 19, 3899 (1999).
- [47] D. HEIDARIAN, S. SORELLA, F. BECCA  
*Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg model on the anisotropic triangular lattice: From magnetism to a one-dimensional spin liquid*  
 Phys. Rev. B **80**, 012404 (2009).
- [48] Z. WEIHONG, R. H. MCKENZIE, R. R. P. SINGH  
*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*  
Phys. Rev. B **59**, 14367 (1999).

[49] K. HARADA

*Numerical study of incommensurability of the spiral state on spin- $\frac{1}{2}$  spatially anisotropic triangular antiferromagnets using entanglement renormalization*  
Phys. Rev. B **86**, 184421 (2012).

[50] W. ZHENG, R. R. P. SINGH, R. H. MCKENZIE, R. COLDEA

*Temperature dependence of the magnetic susceptibility for triangular-lattice antiferromagnets with spatially anisotropic exchange constants*  
Phys. Rev. B **71**, 134422 (2005).

[51] Y. TOKIWA, T. RADU, R. COLDEA, H. WILHELM, Z. TYLCZYNSKI, F. STEGLICH

*Magnetic phase transitions in the two-dimensional frustrated quantum antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$*   
Phys. Rev. B **73**, 134414 (2006).

[52] T. ONO, H. TANAKA, H. ARUGA KATORI, F. ISHIKAWA, H. MITAMURA, T. GOTO

*Magnetization plateau in the frustrated quantum spin system  $Cs_2CuBr_4$*   
Phys. Rev. B **67**, 104431 (2003).

[53] S. YAMASHITA, Y. NAKAZAWA, M. OGUNI, Y. OSHIMA, H. NOJIRI, Y. SHIMIZU, K. MIYAGAWA, K. KANODA

*Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid state in a  $\kappa$ -type organic salt*  
Nature Physics **4**, 459 (2008).

[54] A. L. CHERNYSHEV, M. E. ZHITOMIRSKY

*Spin waves in a triangular lattice antiferromagnet: Decays, spectrum renormalization, and singularities*

Phys. Rev. B **79**, 144416 (2009).

[55] W. ZHENG, J. O. FJÆRESTAD, R. R. P. SINGH, R. H. MCKENZIE, R. COLDEA

*Anomalous Excitation Spectra of Frustrated Quantum Antiferromagnets*

Phys. Rev. Lett. **96**, 057201 (2006).

[56] Е. К. ЗАВОЙСКИЙ

*Парамагнитная адсорбция в растворах при параллельных полях*

ЖЭТФ **15**, 253 (1945).

[57] С. А. АЛЬТШУЛЕР, Б. М. КОЗЫРЕВ

*Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*

М.: Наука (1972).

[58] Р. УАЙТ

*Квантовая теория магнетизма*

М.: Мир (1985).

[59] А. Ф. АНДРЕЕВ, В. И. МАРЧЕНКО

*Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков*

УФН **130**, 39 (1980).

[60] А. М. ФАРУТИН

*К теории обменных спиновых структур*

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, ИФП им. П. Л. Капицы РАН (2008).

- [61] K. KATSUMATA  
*High-frequency electron spin resonance in magnetic systems*  
J. Phys.: Condens. Matter **12**, R589 (2000).
- [62] Y. AJIRO  
*ESR Experiments on Quantum Spin Systems*  
J. Phys. Soc. Jpn. **72**, B12 (2003).
- [63] А. АБРАГАМ, Б. БЛИНИ  
*Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*  
М.: Мир (1972).
- [64] С.Р. POOLE  
*Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*  
Dover Publications (1983).
- [65] С. С. СОСИН  
*Магнитные дефекты в квазиодномерных антиферромагнетиках*  
Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, ИФП им. П. Л. Капицы РАН (2000).
- [66] T. SAKON, H. NOJIRI, K. KOYAMA, T. ASANO, Y. AJIRO, M. MOTOAKAWA  
*ESR Measurements at Ultra-Low Temperatures Using a Dilution Refrigerator*  
J. Phys. Soc. Jpn. **72SB**, 140 (2003).
- [67] A. I. SMIRNOV, K. YU. POVAROV, S. V. PETROV, A. YA. SHAPIRO  
*Magnetic resonance in the ordered phases of the two-dimensional frustrated*

*quantum magnet Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>*  
Phys. Rev. B **85**, 184423 (2012).

[68] QUANTUM DESIGN

*Physical Property Measurement System: Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual*  
Quantum Design (2004).

[69] L. HELMHOLZ, R. F. KRUEH

*The Crystal Structure of Cesium Chlorocuprate, Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, and the Spectrum of the Chlorocuprate Ion*  
J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1176 (1952).

[70] M. SHARNOFF

*Electron Paramagnetic Resonance in Tetrahedrally Coordinated Copper<sup>++</sup>: The Tetrachlorocuprate Ion*  
J. Chem. Phys. **41**, 10, 2203 (1964).

[71] M. SHARNOFF

*Electron Paramagnetic Resonance and the Primarily 3d Wavefunctions of the Tetrachlorocuprate Ion*  
J. Chem. Phys. **42**, 10, 3383 (1965).

[72] R. L. CARLIN, R. BURRIEL, F. PALACIO, R. A. CARLIN, S. F. KEIJ,  
D. W. CARNEGIE

*Linear chain antiferromagnetic interactions in Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>*  
J. Appl. Phys. **57**, 3351 (1985).

[73] R. COLDEA, D. A. TENNANT, R. A. COWLEY, D. F. MCMORROW, B.  
DORNER, Z. TYLCZYNSKI

- Neutron scattering study of the magnetic structure of  $Cs_2CuCl_4$*   
 J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7473 (1996).
- [74] R. COLDEA, D. A. TENNANT, R. A. COWLEY, D. F. MCMORROW, B. DORNER, Z. TYLCZYNSKI  
*The Quasi-1D  $S=1/2$  Antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$  in a Magnetic Field*  
 Phys. Rev. Lett. **79**, 151 (1997).
- [75] R. COLDEA, D. A. TENNANT, A. M. TSVELIK, Z. TYLCZYNSKI  
*Experimental Realization of a 2D Fractional Quantum Spin Liquid*  
 Phys. Rev. Lett. **86**, 7, 1335 (2001).
- [76] R. COLDEA, D. A. TENNANT, Z. TYLCZYNSKI  
*Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet  $Cs_2CuCl_4$  observed by neutron scattering*  
 Phys. Rev. B **68**, 134424 (2003).
- [77] R. COLDEA, D. A. TENNANT, K. HABICHT, P. SMEIBIDL, C. WOLTERS, Z. TYLCZYNSKI  
*Direct Measurement of the Spin Hamiltonian and Observation of Condensation of Magnons in the 2D Frustrated Quantum Magnet  $Cs_2CuCl_4$*   
 Phys. Rev. Lett. **88**, 13, 137203 (2002).
- [78] И. Е. ДЗЯЛОШИНСКИЙ  
*Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков*  
 ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
- [79] Т. МОРҮА

*Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*

Phys. Rev. **120**, 1, 91 (1960).

- [80] D. DALIDOVICH, R. SKNEPNEK, A. J. BERLINSKY, J. ZHANG, C. KALLIN

*Spin structure factor of the frustrated quantum magnet  $Cs_2CuCl_4$*

Phys. Rev. B **73**, 184403 (2006).

- [81] M. Y. VEILLETTE, A. J. A. JAMES, F. H. L. ESSLER

*Spin dynamics of the quasi-two-dimensional spin-1/2 quantum magnet  $Cs_2CuCl_4$*

Phys. Rev. B **72**, 134429 (2005).

- [82] M. KOHNO, O. A. STARYKH, L. BALENTS

*Spinons and triplons in spatially anisotropic frustrated antiferromagnets*

Nature Physics **3**, 790 (2007).

- [83] C.-H. CHUNG, K. VOELKER, Y. B. KIM

*Statistics of spinons in the spin-liquid phase of  $Cs_2CuCl_4$*

Phys. Rev. B **68**, 094412 (2003).

- [84] J. ALICEA, O. I. MOTRUNICH, M. P. A. FISHER

*Algebraic vortex liquid in spin-1/2 triangular antiferromagnets: Scenario for  $Cs_2CuCl_4$*

Phys. Rev. Lett. **95**, 247203 (2005).

- [85] J. M. SCHRAMA, A. ARDAVAN, A. V. SEMENO, P. J. GEE, E. RZEPNIEWSKI, J. SUTO, R. COLDEA, J. SINGLETON, P. GOY

*Spin resonance studies of the quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet  $Cs_2CuCl_4$*

Physica B **256-258**, 637 (1998).

- [86] M. A. VACHON, W. KUNDHIKANJANA, A. STRAUB, V. F. MITROVIĆ,  
A. P. REYES, P. KUHN, R. COLDEA, Z. TYLCZYNSKI  
 *$^{133}\text{Cs}$  NMR investigation of 2D frustrated Heisenberg antiferromagnet,  
 $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$*   
New J. Phys. **8**, 222 (2006).
- [87] M. A. VACHON  
*Nuclear Magnetic Resonance Study of the Magnetism in the 2D Frustrated  
Quantum Heisenberg Antiferromagnet  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .*  
Ph.D. thesis, Brown University (2009).
- [88] M. Y. VEILLETTE, J. T. CHALKER, R. COLDEA  
*Ground states of a frustrated spin-1/2 antiferromagnet:  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  in a  
magnetic field*  
Phys. Rev. B **71**, 214426 (2005).
- [89] M. Y. VEILLETTE, J. T. CHALKER  
*Commensurate and incommensurate ground states of  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  in a  
magnetic field*  
Phys. Rev. B **74**, 052402 (2006).
- [90] O. A. STARYKH, H. KATSURA, L. BALENTS  
*Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet:  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$*   
Phys. Rev. B **82**, 014421 (2010).
- [91] M. BOCQUET, F. H. L. ESSLER, A. M. TSVELIK, A. O. GOGOLIN  
*Finite-temperature dynamical magnetic susceptibility of quasi-one-  
dimensional frustrated spin-1/2 Heisenberg antiferromagnets*  
Phys. Rev. B **64**, 094425 (2001).
- [92] M. BOCQUET



*Finite-temperature perturbation theory for quasi-one-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnets*

Phys. Rev. B **65**, 184415 (2002).

[93] Л. В. СОВОЛЕВА, Л. М. БЕЛЯЕВ, В. В. ОГАДЖАНОВА, М. Г. ВАСИЛЬЕВА

*Фазовая диаграмма системы CsCl-CuCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и рост монокристаллов хлоридов меди-цезия*

Кристаллография **26**, 4, 817 (1981).

[94] THE INTERNATIONAL CENTRE DIFFRACTION DATA

*PDF-2*

The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997).

[95] M. OSHIKAWA, I. AFFLECK

*Field-induced gap in Cu benzoate and other S=1/2 antiferromagnetic chains*

Phys. Rev. B **60**, 2, 1038 (1999).

[96] S. GANGADHARAIAN, J. SUN, O. A. STARYKH

*Spin-orbital effects in magnetized quantum wires and spin chains*

Phys. Rev. B **78**, 054436 (2008).

[97] C. BURAGONAIN, S. SACHDEV

*Intermediate-temperature dynamics of one-dimensional Heisenberg antiferromagnets*

Phys. Rev. B **59**, 9285 (1999).

[98] T. RADU, H. WILHELM, V. YUSHANKHAI, D. KOVRIZHIN, R. COLDEA, Z. TYLCZYNSKI, T. LÜHMANN, F. STEGLICH

*Bose-Einstein Condensation of Magnons in Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>*

Phys. Rev. Lett. **95**, 127202 (2005).

- [99] Л. Е. СВИСТОВ, Л. А. ПРОЗОРОВА, А. М. ФАРУТИН, А. А. ГИППИ-УС, К. С. ОХОТНИКОВ, А. А. БУШ, К. Е. КАМЕНЦЕВ, Э. А. ТИЩЕНКО  
*Магнитная структура квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика со спином  $S=1/2$   $LiCu_2O_2$*   
ЖЭТФ **108**, 1000 (2009).
- [100] S. SACHDEV  
*Quantum Phase Transitions*  
John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- [101] F. XIAO, F. M. WOODWARD, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, C. MIELKE, N. HARRISON, T. LANCASTER, S. J. BLUNDELL, P. J. BAKER, P. BABKEVICH, F. L. PRATT  
*Two-dimensional XY behavior observed in quasi-two-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnets*  
Phys. Rev. B **79**, 134412 (2009).
- [102] N. TSYRULIN, F. XIAO, A. SCHNEIDEWIND, P. LINK, H. M. RØNNOW, J. GAVILANO, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, M. KENZELMANN  
*Two-dimensional square-lattice  $S = 1/2$  antiferromagnet  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*   
Phys. Rev. B **102**, 134409 (2010).
- [103] T. LANCASTER, S. J. BLUNDELL, M. L. BROOKS, P. J. BAKER, F. L. PRATT, J. L. MANSON, M. M. CONNER, F. XIAO, C. P. LANDEE, F. A. CHAVES, S. SORIANO, M. A. NOVAK, T. P. PAPAGEORGIOU, A. D. BIANCHI, T. HERRMANNSDORFER, J. WOSNITZA, J. A. SCHLUETER  
*Magnetic order in the  $S = 1/2$  two-dimensional molecular antiferromagnet copper pyrazine perchlorate  $Cu(pz)_2(ClO_4)_2$*   
Phys. Rev. B **75**, 094421 (2007).
- [104] N. TSYRULIN, T. PARDINI, R. R. P. SINGH, F. XIAO, P. LINK,

A. SCHNEIDEWIND, A. HIESS, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, M. KENZELMANN

*Quantum effects in a weakly-frustrated  $S = 1/2$  two-dimensional Heisenberg antiferromagnet in an applied magnetic field*

Phys. Rev. Lett. **102**, 197201 (2010).

[105] M. SIAHATGAR, B. SCHMIDT, P. THALMEIER

*Staggered-moment dependence on field-tuned quantum fluctuations in two-dimensional frustrated antiferromagnets*

Phys. Rev. B **84**, 064431 (2011).

[106] B. MOROSIN

*Exchange Striction Effects in MnO and MnS*

Phys. Rev. B **1**, 236 (1970).

[107] M. E. LINES

*Elastic properties of magnetic materials*

Physics Reports **55**, 2, 133 (1979).

[108] M. E. FISHER

*Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet*

Philosophical Magazine **7**, 82, 1731 (1962).

[109] A. R. KING, H. ROHRER

*Spin-flop bicritical point in  $MnF_2$*

Phys. Rev. B **19**, 5864 (1979).

[110] D. P. LANDAU, K. BINDER

*Phase diagrams and critical behavior of a two-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnet*

Phys. Rev. B **24**, 1391 (1981).

- [111] J. M. KOSTERLITZ, DAVID R. NELSON, MICHAEL E. FISHER  
*Bicritical and tetracritical points in anisotropic antiferromagnetic systems*  
Phys. Rev. B **13**, 412 (1976).
- [112] D. R. NELSON, R. A. PELCOVITS  
*Momentum-shell recursion relations, anisotropic spins, and liquid crystals in  $2 + \epsilon$  dimensions*  
Phys. Rev. B **16**, 2191 (1977).
- [113] J. M. KOSTERLITZ, M. A. SANTOS  
*Phase transitions in layered magnets*  
Journal of Physics C: Solid State Physics **11**, 13, 2835 (1978).
- [114] M. HOLTSCHNEIDER, W. SELKE  
*Biconical structures in two-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnets*  
Phys. Rev. B **76**, 220405 (2007).
- [115] R.A. COWLEY, A. AHARONY, R.J. BIRGENEAU, R.A. PELCOVITS, G. SHIRANE, T.R. THURSTON  
*The bicritical phase diagram of two-dimensional antiferromagnets with and without random fields*  
Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter **93**, 5 (1993).
- [116] Л. Д. ЛАНДАУ, Е. М. ЛИФШИЦ  
*Теоретическая физика, том VII. Электродинамика сплошных сред*  
М.: «Наука» (1976).
- [117] A. CUCCOLI, T. ROSCILDE, R. VAIA, P. VERRUCCHI  
*Field-induced XY behavior in the  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnet on the square lattice*  
Phys. Rev. B **68**, 060402 (2003).

- [118] P. SENGUPTA, C. D. BATISTA, R. D. McDONALD, S. COX, J. SINGLETON, L. HUANG, T. P. PAPAGEORGIOU, O. IGNATCHIK, T. HERRMANNSDÖRFER, J. L. MANSON, J. A. SCHLUETER, K. A. FUNK, J. WOSNITZA  
*Nonmonotonic field dependence of the Néel temperature in the quasi-two-dimensional magnet  $[Cu(HF_2)(pyz)_2]BF_4$*   
 Phys. Rev. B **79**, 060409 (2009).
- [119] A. CUCCOLI, T. ROSCILDE, V. TOGNETTI, R. VAIA, P. VERRUCCHI  
*Quantum Monte Carlo study of  $S = \frac{1}{2}$  weakly anisotropic antiferromagnets on the square lattice*  
 Phys. Rev. B **67**, 104414 (2003).
- [120] Y. KOHAMA, M. JAIME, O. E. AYALA-VALENZUELA, R. D. McDONALD, E. D. MUN, J. F. CORBEY, J. L. MANSON  
*Field-induced XY and Ising ground states in a quasi-two-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnet*  
 Phys. Rev. B **84**, 184402 (2011).
- [121] A. V. CHUBOKOV, D. I. GOLOSOV  
*Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field*  
 J. Phys.: Condens. Matter **3**, 69 (1991).
- [122] H. TSUJII, C. R. ROTUNDU, T. ONO, H. TANAKA, B. ANDRAKA, K. INGERSENT, Y. TAKANO  
*Thermodynamics of the up-up-down phase of the  $S = \frac{1}{2}$  triangular-lattice antiferromagnet  $Cs_2CuBr_4$*   
 Phys. Rev. B **76**, 060406 (2007).
- [123] N. A. FORTUNE, S. T. HANNAHS, Y. YOSHIDA, T. E. SHERLINE, T.

- ONO, H. TANAKA, Y. TAKANO  
*Cascade of Magnetic-Field-Induced Quantum Phase Transitions in a Spin- $\frac{1}{2}$  Triangular-Lattice Antiferromagnet*  
 Phys. Rev. Lett. **102**, 257201 (2009).
- [124] S. A. ZVYAGIN, D. KAMENSKYI, J. WOSNITZA, M. IKEDA, T. FUJITA, M. HAGIWARA, O. A. STARYKH, R. HU, H. RYU, C. PETROVIC  
*ESR studies of the quasi-2D frustrated  $Cs_2CuBr_4$*   
 Bulletin of the American Physical Society **84**, (2011).
- [125] P. T. CONG, B. WOLF, M. SOUZA, N. KRÜGER, A. A. HAGHIGHIRAD, S. GOTTLIEB-SCHOENMEYER, F. RITTER, W. ASSMUS, I. OPAHLE, K. FOYEVTSOVA, H. O. JESCHKE, R. VALENTÍ, L. WIEHL, M. LANG  
*Distinct magnetic regimes through site-selective atom substitution in the frustrated quantum antiferromagnet  $Cs_2CuCl_{4-x}Br_x$*   
 Phys. Rev. B **83**, 064425 (2011).
- [126] T. ONO, H. TANAKA, T. NAKAGOMI, O. KOLOMIYETS, H. MITAMURA, F. ISHIKAWA, T. GOTO, K. NAKAJIMA, A. OOSAWA, Y. KOIKE, K. KAKURAI, J. KLENKE, P. SMEIBIDLE, M. MEISSNER, H. A. KATORI  
*Phase Transitions and Disorder Effects in Pure and Doped Frustrated Quantum Antiferromagnet  $Cs_2CuBr_4$*   
 J. Phys. Soc. Japn. **74S**, 135 (2005).
- [127] A. G. ABANOV, O. A. PETRENKO  
*Enhancement of anisotropy due to fluctuations in quasi-one-dimensional antiferromagnets*  
 Phys. Rev. B **50**, 6271 (1994).
- [128] В. Ф. ЖУРАВЛЕВ

*Основы теоретической механики*

М.: Физматлит (2001).