

Московский физико-технический институт

Кафедра физики низких температур

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН

Скоблин Григорий Михайлович

**Магнитный резонанс в квазидвумерном спин-щелевом
магнетике с примесями.**

Выпускная квалификационная работа

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. Глазков Василий Николаевич

Москва - 2013

Оглавление

Введение.	3
Основное состояние спиновой системы с антиферромагнитным взаимодействием.	3
Общие свойства спин-щелевых систем.	6
Дефекты в спин-щелевых системах.	11
Квазидвумерный спин-щелевой магнетик $C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6$	13
Экспериментальная методика и описание установки.	19
Методика ЭПР и её применение к спин-щелевым системам.	19
Устройство ЭПР-спектрометра.	23
Устройство ЭПР-спектрометра с криостатом откачки He-3.	26
Образцы	28
Полученные результаты.	31
Сравнение резонансного поглощения для различных образцов.	31
Сравнение $\chi''(H)$ в абсолютных единицах.	40
Измерения при $T < 1K$	43
Заключение.	53
Выводы.	53
Благодарности.	53
Список литературы.	54

Введение.

Основное состояние спиновой системы с антиферромагнитным взаимодействием.

Задача об основном состоянии системы спинов на регулярной решетке, описываемой гейзенберговским гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum J_{i,j} \hat{S}_i \hat{S}_j = \sum J_{i,j} \left(\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{1}{2} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) \right),$$

является одной из основных задач теории магнетизма. Для ферромагнитного взаимодействия ($J < 0$) основное состояние описывается простой волновой функцией $|\dots \uparrow \uparrow \uparrow \dots\rangle$. В случае же антиферромагнитного взаимодействия ($J > 0$), простейшее упорядоченное состояние, описываемое неелевской волновой функцией $\psi_N = |\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots\rangle$, не является собственным для гейзенберговского гамильтониана, потому что в выражении $\langle \dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots | \hat{H} | \dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots \rangle$ члены, содержащие \hat{S}^+ и \hat{S}^- нарушают порядок следования спинов. Неелевская волновая функция является собственной для более простого, изинговского, гамильтониана $\hat{H} = \sum J_{i,j} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$. Такой модельный гамильтониан может описывать системы с $S > 1/2$ и сильной легкоосной одноионной анизотропией. (CoCs₃Cl₅, [1]).

Во многих реальных антиферромагнетиках происходит упорядочение неелевского типа, но среднее значение спина на узле при $T=0$ не равно его максимальному значению, а несколько редуцировано. Например, для простой кубической решетки теория спиновых волн дает оценку редукции $\Delta S_z = S_{Nom} - \bar{S} = 0.078$, где S_{Nom} - номинальное значение спина на узле, а \bar{S} - фактическое среднее значение спина на узле [2]. Понижение пространственной размерности системы увеличивает редуцию спина, что приводит к невозможности возникновения порядка при ненулевой температуре для двумерных систем и даже при нулевой температуре для одномерных систем. Это утверждение известно как теорема Мермина-Вагнера [3]. Частный случай одномерных систем рассмотрен в книге [4].

В реальности все кристаллы трехмерны. Но в некоторых случаях может получиться так, что вдоль одного или двух кристаллографических направлений обменное взаимодействие между магнитными ионами заметно слабее, чем в других направлениях. Это

может быть вызвано тем, что расстояние между соседними магнитными ионами в разных направлениях сильно различается, например, из-за разделения их большими немагнитными фрагментами. Обменное взаимодействие также может сильно отличаться в разных кристаллографических направлениях и при близком расстоянии между магнитными ионами. Такое возможно, если перекрытие орбиталей магнитных ионов происходит с различными орбиталями промежуточного иона (правило Гуденафа-Канамори).

В этих случаях в магнитном смысле кристалл представляет из себя квазидвумерную (если обменное взаимодействие ослаблено в одном направлении) или квазиодномерную (если обменное взаимодействие сильное только в одном направлении) систему. Такие магнетики предоставляют возможность экспериментально исследовать одно- и двумерные магнитные системы. Известны многочисленные примеры квазиодномерных (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCuF_3) и квазидвумерных ($\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2MnF_4 , $\text{Co}(\text{Fe})\text{Cl}_2$) магнетиков [1]. Как правило, слабое взаимодействие между низкоразмерными подсистемами приводит к формированию дальнего порядка неелевского типа при температурах $T \ll J$ и при этом редукция спина в упорядоченном состоянии может достигать 85% (квазиодномерный $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, [5]).

Понижение пространственной размерности спиновой системы не является единственной возможной причиной отсутствия магнитного порядка. Таким случаем, в котором неелевский порядок не формируется несмотря на сильно антиферромагнитное взаимодействие спинов, являются, например, спин-щелевые магнетики. В спектре магнитных возбуждений таких систем основное синглетное ($S=0$) состояние отделено от возбужденных триплетных состояний энергетической щелью обменной природы.

Простейший пример спин-щелевой системы - это изолированный димер, составленный из спинов $S=1/2$. Гейзенберговский гамильтониан для него выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = J\hat{S}_1\hat{S}_2$$

Из-за высокой симметрии обменного гамильтониана в собственных состояниях спин и проекция спина являются хорошими квантовыми числами. Собственные волновые функции димера:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=0, \quad E_0 = -0.75J;$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\uparrow\rangle, \quad S=1, S_z=+1, E_1=0.25J;$$

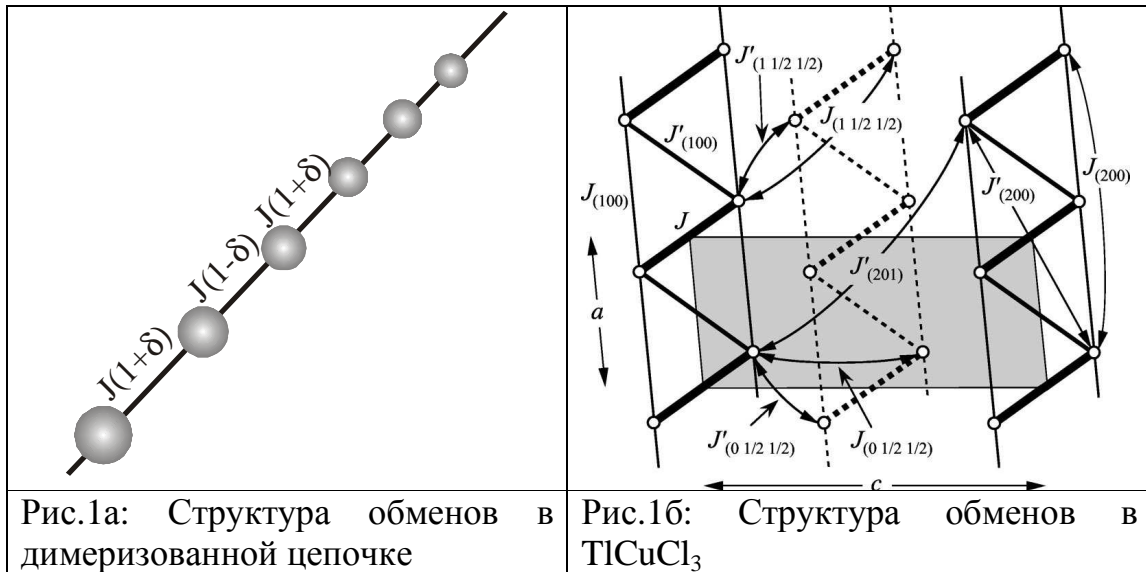
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=1, S_z=0, E_2=0.25J;$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\downarrow\rangle, \quad S=1, S_z=-1, E_3=0.25J.$$

В этой системе энергетическая щель $\Delta=J$.

Более сложными спин-щелевыми системами являются димерные магнетики, которые получаются объединением димеров в димерные структуры. Например, квазиодномерный спин-щелевой магнетик CuGeO_3 [6], представляет собой димеризованную в результате спин-пайерлсовского перехода цепочку. В точке перехода происходит смещение ионов и обменный интеграл вдоль цепочки начинает принимать чередующиеся значения $J(1 \pm \delta)$. В трёхмерном спин-щелевом магнетике TlCuCl_3 [7] димерная структура есть изначально: одна из обменных связей заметно сильнее всех остальных (Рис.1б). При включении междимерных взаимодействий возбуждения приобретают дисперсию, и их энергия начинает зависеть от волнового вектора k . Под щелью при этом понимается минимальная энергия возбуждения. В этих системах щель определяется отношениями внутридимерного и междимерных обменов. Для димеризованной цепочки есть модельный аналитический ответ: $\frac{\Delta}{J} = \delta + \frac{2}{\pi} \delta |\ln \delta|$ [8], где δ - параметр димеризации цепочки (Рис.1а). Щель в спектре возбуждений, будучи связанной с обменным взаимодействием, может быть однако мала по сравнению с величиной обменного интеграла. Например, в случае квазиодномерного CuGeO_3 параметр димеризации составляет около 0.04 и при величине внутривцепочечного обменного интеграла около 10мЭв энергетическая щель составляет всего около 2мЭв [6].

В качестве более экзотического примера недимеризованной спин-щелевой системы можно привести цепочку спинов $S=1$, так называемый халдейновский магнетик [9]. Величина щели в нем оказывается около $\Delta \sim 0.4J$.



Общие свойства спин-щелевых систем.

В квазинизкоразмерных системах слабые межцепочечные или межплоскостные взаимодействия повышают реальную размерность магнитной подсистемы до трёхмерной, что может приводить к формированию магнитного порядка. Однако, спин-щелевые системы оказываются устойчивы к включению слабых дополнительных взаимодействий. Поэтому оказывается возможным существование многочисленных примеров спин-щелевых систем среди реальных магнетиков. Существование энергетической щели в спектре возбуждений ведёт к конечности корреляционной длины: $\frac{\xi}{a} \sim \frac{J}{\Delta}$. Например, для халдейновского магнетика по численным расчётам $\xi \sim 7a$. Таким образом, в спин-щелевом магнетике, несмотря на отсутствие магнитного порядка, спиновые корреляции могут быть достаточно протяжёнными. Такое необычное, строго говоря, парамагнитное, состояние иногда называют спиновой жидкостью.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для спин-щелевых систем имеет характерный вид. При высокой температуре, большей величины главного обменного интеграла, система ведёт себя как парамагнетик, подчиняясь закону Кюри. При температуре порядка главного обменного интеграла восприимчивость имеет максимум. При дальнейшем понижении температуры из-за наличия щели в спектре возбуждений их количество уменьшается. Это приводит к уменьшению восприимчивости. Для модели

изолированного димера зависимость восприимчивости от температуры можно выписать в явном виде:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{g\mu_B}{H} e^{\frac{-\Delta}{T}} \frac{e^{\frac{g\mu_B H}{T}} - e^{\frac{-g\mu_B H}{T}}}{e^{\frac{-\Delta+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-\Delta-g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-\Delta}{T}} + 1}$$

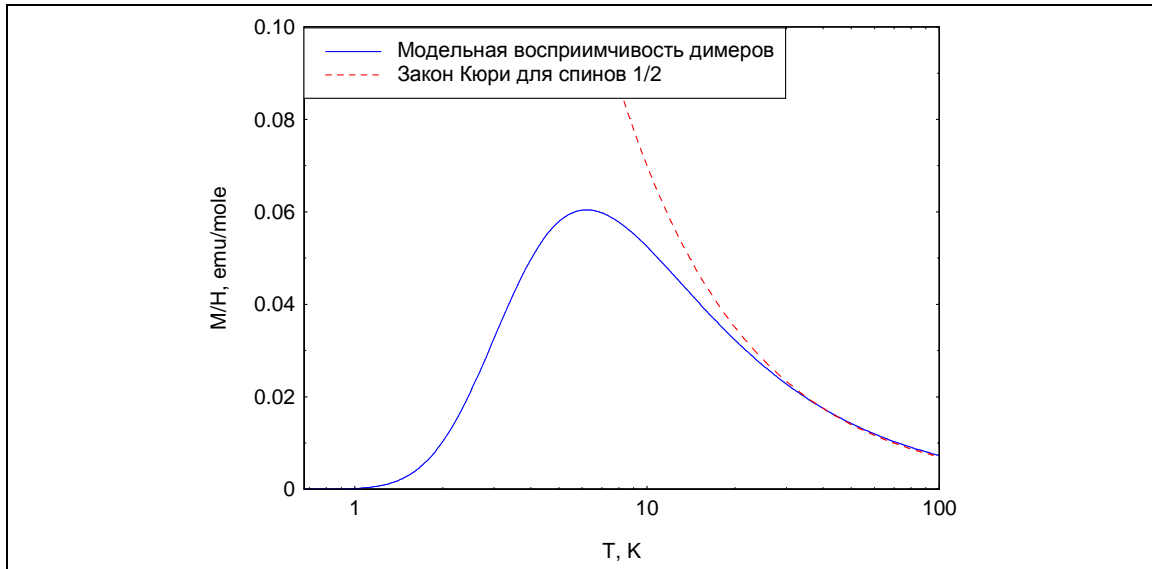


Рис.2: Магнитная восприимчивость изолированных димеров из спинов $S=1/2$ и восприимчивость парамагнетика из того же количества спинов (закон Кюри), $g = 2, H = 7.5kOe, \left(\frac{g\mu_B H}{k_B} = 1K\right)$. Расчет выполнен на 1 моль спинов.

Аналогичное поведение наблюдается в реальных системах. На Рис.3 показана зависимость намагниченности от температуры для спин-щелевого магнетика $TiCuCl_3$, которая имеет типичный для спин-щелевых магнетиков вид.

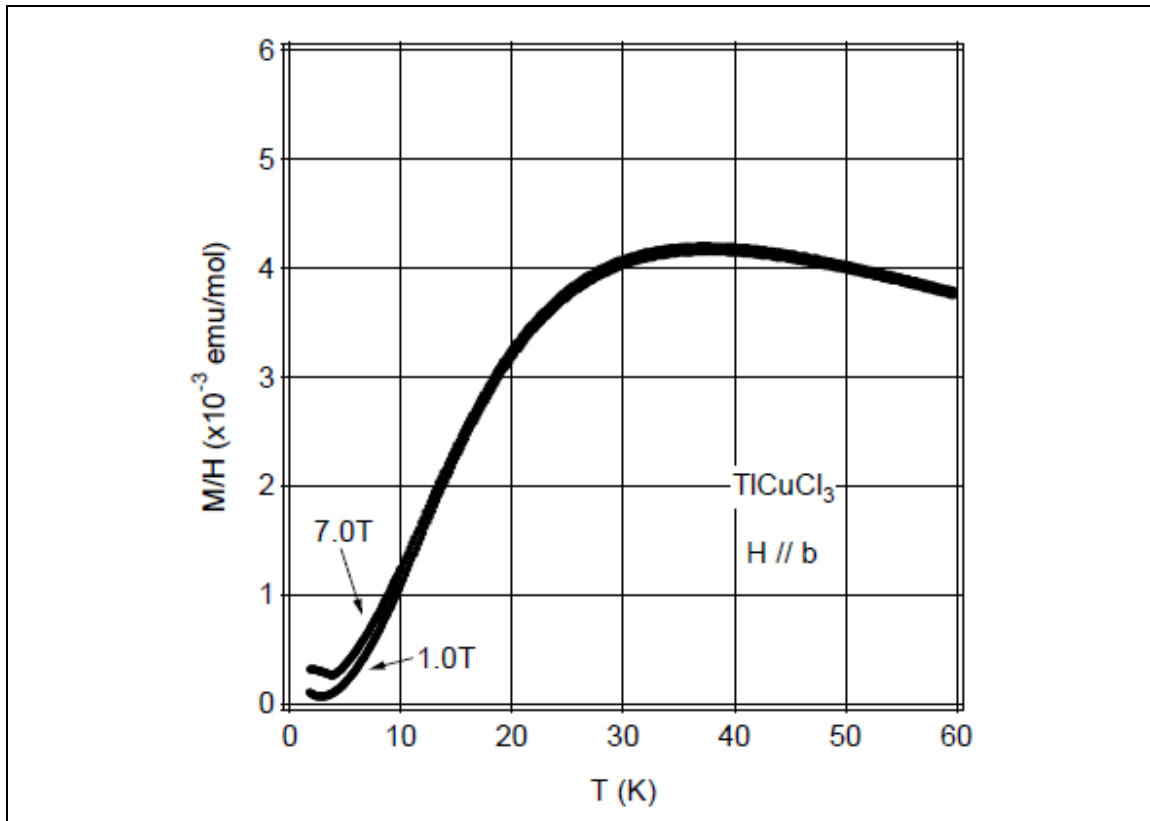
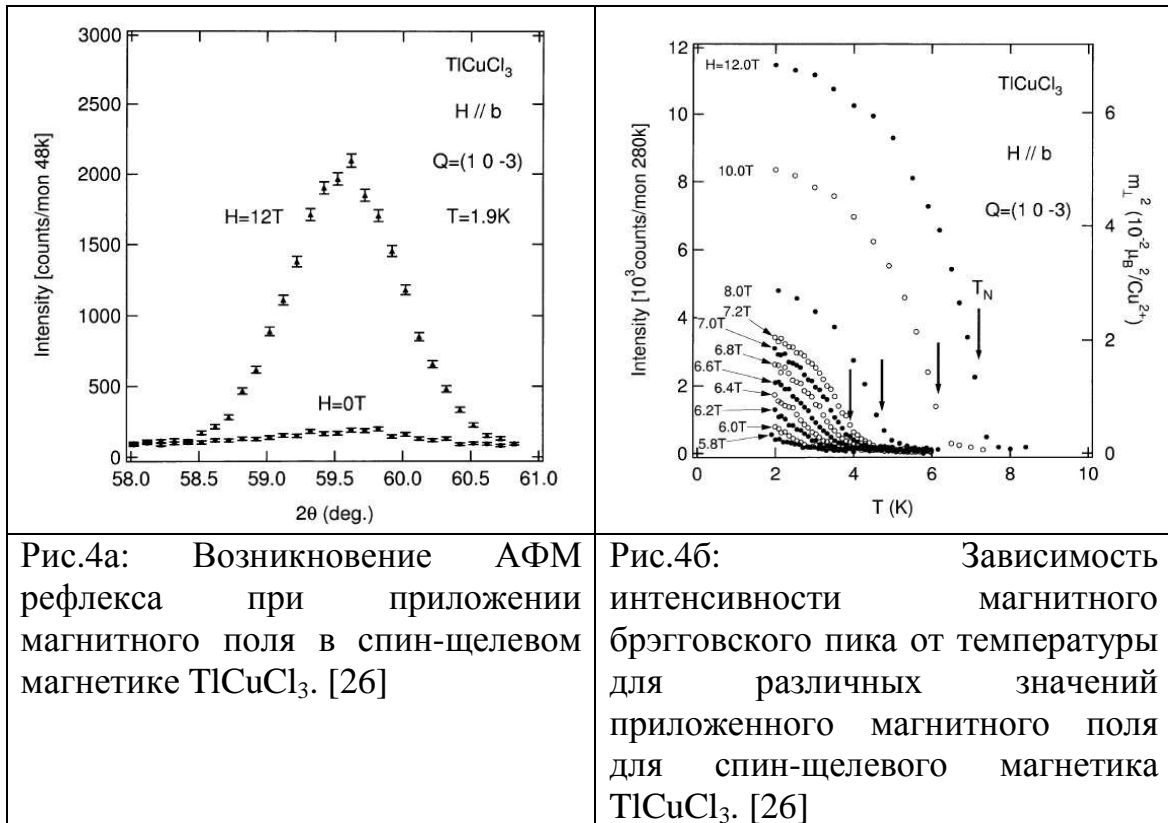


Рис.3: Магнитная восприимчивость TiCuCl_3 . [10]

Рассмотрим поведение спин-щелевой системы в сильном магнитном поле. Так как в обменном приближении S_z – хорошее квантовое число, то зависимость энергии уровней от магнитного поля тривиальна: $E_1 = \Delta - g\mu_B H$, $E_2 = \Delta$, $E_3 = \Delta + g\mu_B H$. Из этой картины расщепления уровней видно, что при увеличении поля уровень с $S_z = -1$ приближается по энергии к основному состоянию и в некотором поле $H_c = \frac{\Delta}{g\mu_B}$ может его пересечь.

В поле H_c меняется основное состояние. Если $\Delta \ll J$, то и $H_c \ll J$, и состояние системы будет не насыщенным. Оказывается, что выше H_c возникает индуцированный полем АФМ порядок. Этот эффект наблюдался, например, в спин-щелевом магнетике TiCuCl_3 [10]. Явным образом возникновение АФМ порядка можно наблюдать в экспериментах по рассеянию нейтронов. Для спин-щелевого магнетика TiCuCl_3 была измерена зависимость АФМ рефлекса от температуры (Рис. 4) [26]. Явно видно возникновение брэгговского пика при приложении магнитного поля.



Также на возникновение индуцированного полем АФМ порядка косвенно указывают результаты, представленные на Рис.3 и Рис.4в [10]. На Рис.3 на кривой для поля 7.0Т в районе 4К есть излом, который соответствует переходу в АФМ упорядоченное состояние. На Рис.4в мода магнитного резонанса "е" соответствует АФМ резонансу в упорядоченной фазе.

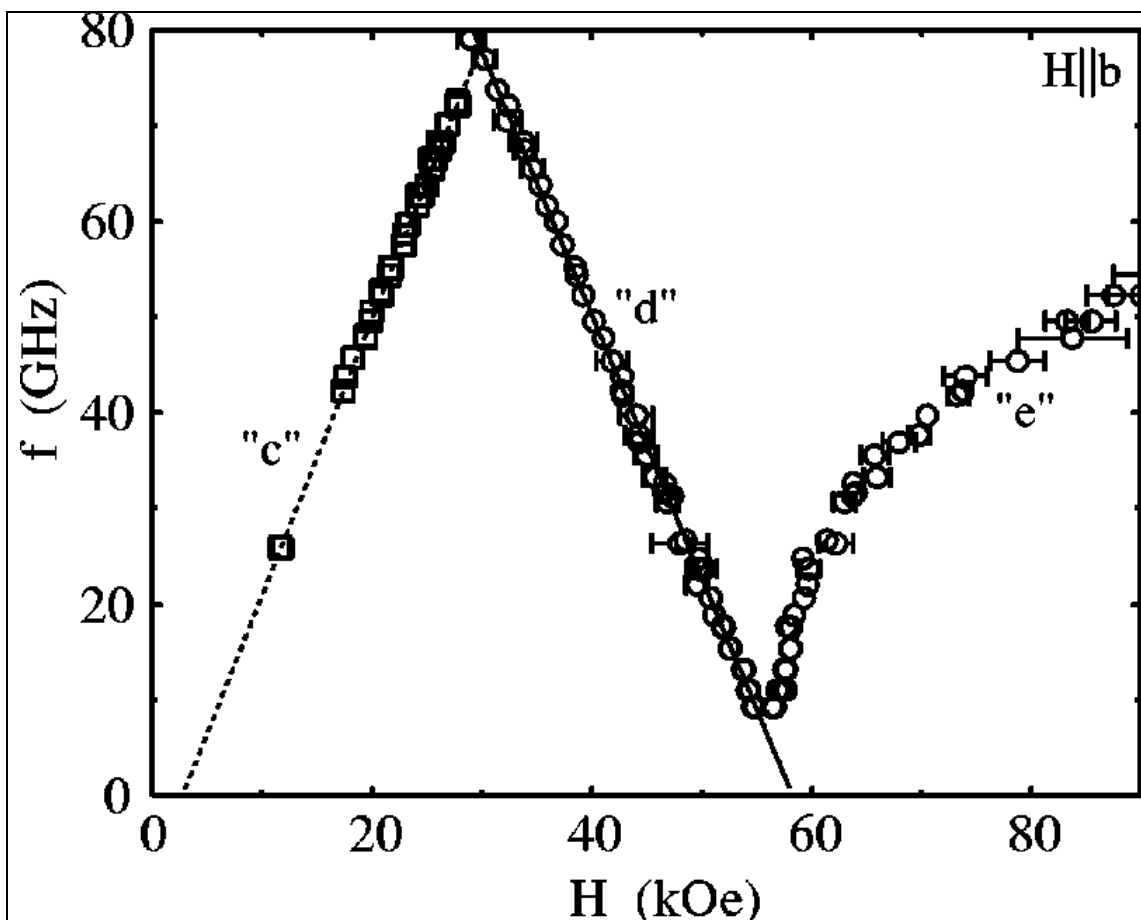


Рис.4в: Зависимость частоты магнитного резонанса от поля для спин-щелевого магнетика TiCuCl_3 . [11]

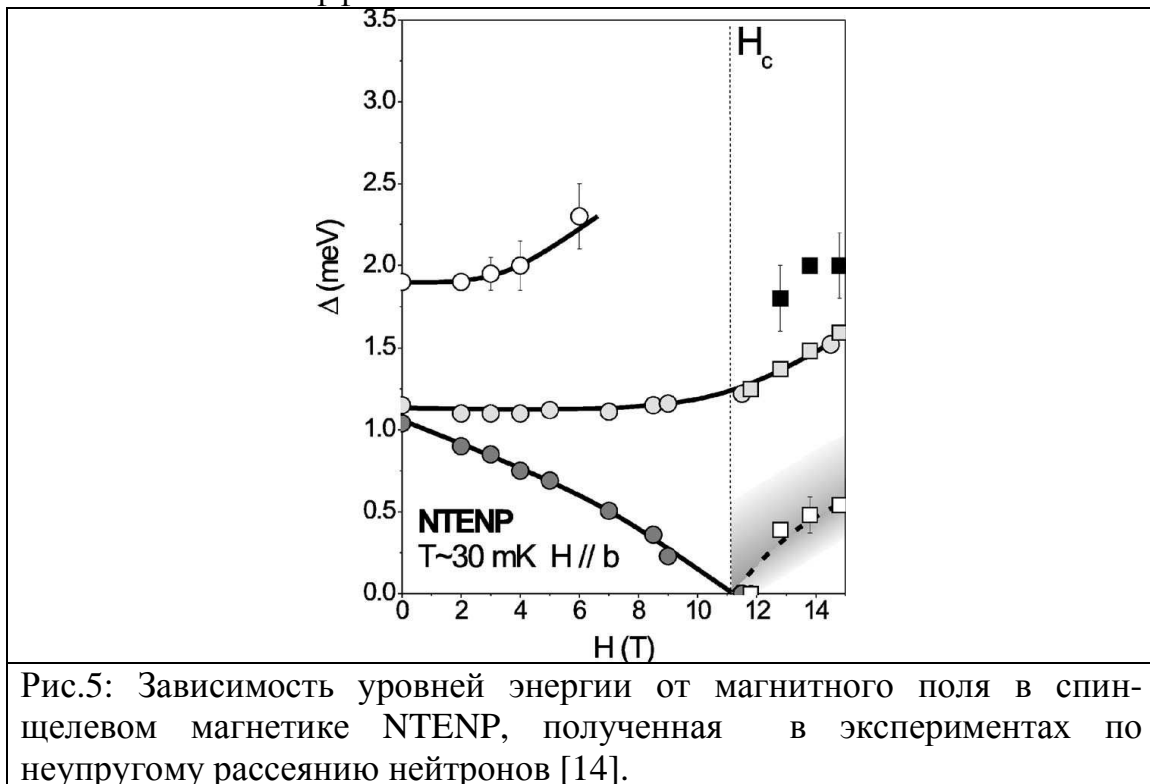
"c" - мода, соответствующая внутритриплетному термоактивированному переходу

"d" - мода, соответствующая переходу синглет-триплет

"e" - мода АФМР в поле выше критического

Возбуждения в спин-щелевой системе имеют спин $S=1$. Для спина $S=1$ возможно расщепление уровней мультиплета анизотропными взаимодействиями в нулевом поле. Расщепление возбужденных уровней спин-щелевого магнетика теоретически описано в [12]. В малых полях анизотропные взаимодействия могут быть также учтены по теории возмущений, что даёт поправки к энергиям состояний $S=1$, описываемые эффективным кристаллическим полем $\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$, где D , E - эффективные константы анизотропии; x , y , z - оси анизотропии. Из-за того, что магнитная корреляционная длина большая, ориентация осей анизотропии определяется не локальной симметрией магнитных ионов, а симметрией кристалла. Значения констант анизотропии

микроскопически связаны с константами одноионной анизотропии (для локальных спинов $S \geq 1$) и с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями. Такое расщепление экспериментально наблюдалось в различных спин-щелевых магнетиках спектроскопическими методами. Например, у магнетика NTENP это расщепление большое и видно даже в экспериментах по рассеянию нейтронов [14]. В этом соединении магнитным ионом является Ni^{2+} , который несет спин $S=1$, и есть сильная одноионная анизотропия, которая является основным источником эффективного кристаллического поля для возбуждений. В соединениях меди $S=1/2$ одноионной анизотропии нет, поэтому эффективное кристаллическое поле для возбуждений является чисто многочастичным эффектом.



Дефекты в спин-щелевых системах.

Отсутствие порядка в спин-щелевых системах оказалось стабильным по отношению к слабым взаимодействиям. Но, например, как было сказано ранее, под воздействием магнитного поля эта устойчивость может нарушаться. Одним из других путей воздействия на спин-щелевую систему является контролируемое введение примесей (допирование). Примесные атомы могут замещать как магнитные ионы,

так и немагнитные. В том случае, когда они замещают магнитные ионы, сами примесные атомы также могут быть либо магнитными, либо немагнитными.

Оказывается, что допирование может индуцировать АФМ порядок. Например, при допировании CuGeO_3 магнитными ионами никеля наблюдалось возникновение АФМ порядка [13]. Также АФМ порядок может возникать при замещении немагнитными ионами. Это наблюдалось, например, в магнетике TlCuCl_3 при введении атомов Mg [15].

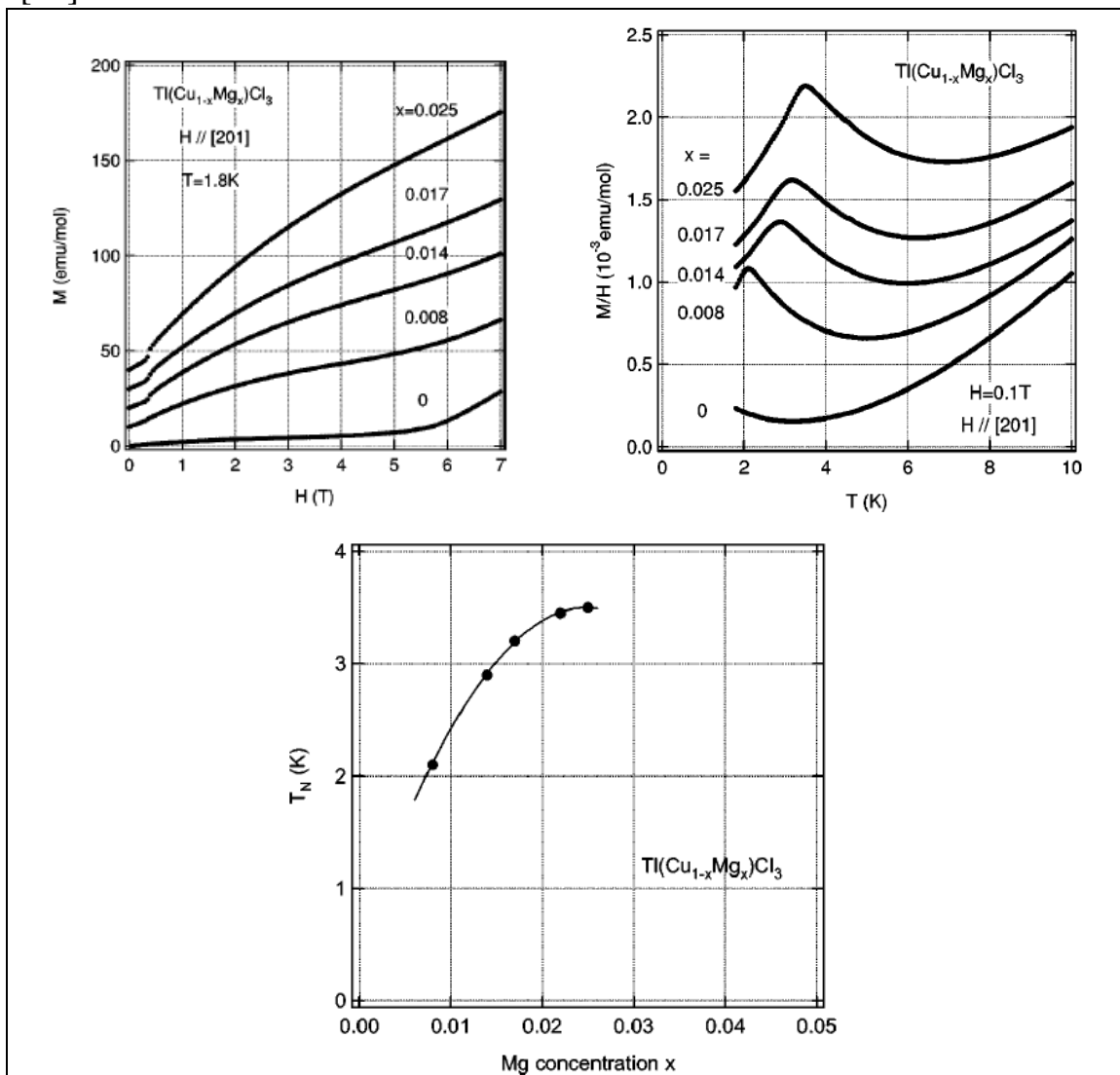


Рис.6: Кривые $M(H)$ и $M(T)$ для серии образцов $\text{Tl}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cl}_3$ в зависимости от x и фазовая диаграмма (T, x) , на которой видна зависимость $T_N(x)$. На зависимости $M(H)$ скачок намагниченности в поле около 0.5T - это спин-флоп переход [15].

При замещении немагнитных ионов может происходить изменение обменного интеграла между магнитными ионами за счет изменения суперобменного пути. В результате может получаться *регулярная* решетка магнитных ионов со *случайно* изменяющимися обменными интегралами. В некоторых случаях в таких системах теоретически предсказывается эффект возникновения фаз стекольного типа вблизи критического поля H_c . [16]

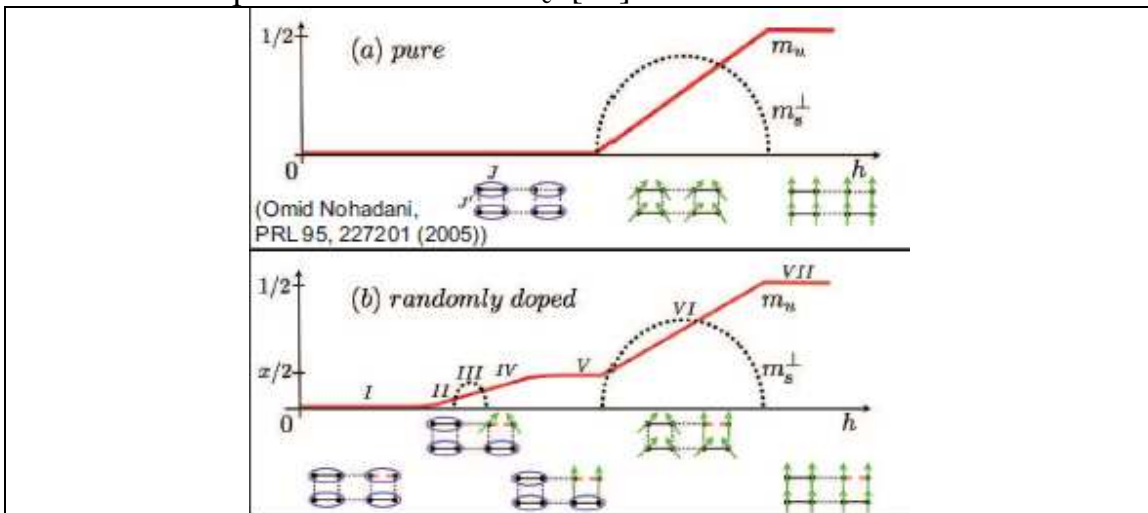


Рис.7: Возможное возникновение фаз стекольного типа в допированном спин-щелевом магнетике.

(a) - Кривая намагниченности для чистого магнетика.

(b) - Кривая намагниченности для допированного магнетика, на участках II и IV возможно возникновение фазы стекольного типа. [16]

Квазидвумерный спин-щелевой магнетик $C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6$

В данной работе исследуется спин-щелевой магнетик с химической формулой $C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6$, сокращенно обозначаемый РНСС (от Piperazinium HexaChlorodiCuprate), а так же его производные, в которых ионы хлора были частично замещены ионами брома в разной концентрации. Кристаллическая структура чистого РНСС представлена на Рис.8.

Чистый РНСС уже достаточно подробно исследован [17, 18, 19]. Многие проведенные измерения свидетельствуют о том, что это спин-щелевая система. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры имеет характерный для спин-щелевых магнетиков вид (Рис.10а). При высоких температурах выполняется закон Кюри, система ведет себя как парамагнетик. При температуре $T \sim J$ начинает играть роль взаимодействие между магнитными ионами и восприимчивость проходит через широкий максимум. При дальнейшем понижении температуры проявляется щелевой характер спектра и восприимчивость падает. При самых низких температурах остается только примесная восприимчивость, которая подчиняется закону Кюри. По этому примесному "хвосту" можно оценить чистоту образца.

Также методом неупругого рассеяния нейтронов была напрямую измерена дисперсия магнитных возбуждений. На Рис.10б отчетливо видна щель [17]. Точнее всего величина щели была

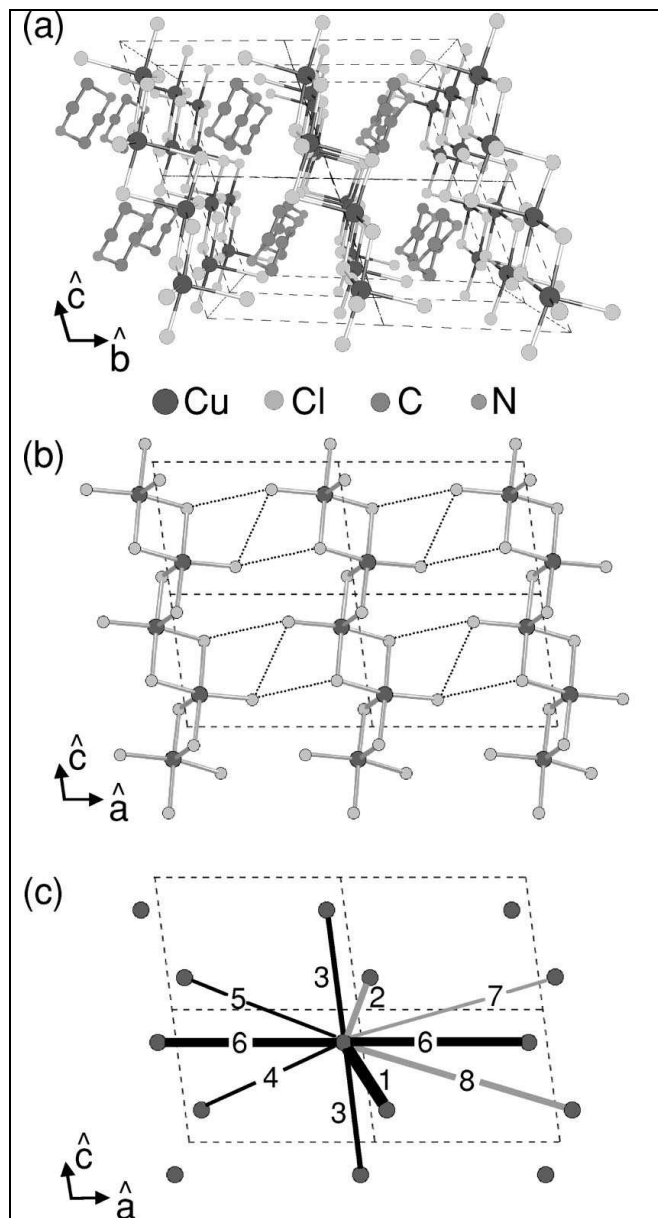


Рис.8:

- (a) Кристаллографическая структура РНСС.
- (b) Плоскость (ac), в которой формируются квазидвумерная спиновая система.
- (c) Геометрия магнитных связей РНСС, цифрами обозначены порядковые номера обменных связей. [17]

определена тем же методом в работе [18] и составила $\Delta = 1.11 \text{ meV}$.

Bond number	x/a	y/b	z/c	$ d $ (Å)	6 bonds		8 bonds	
					$J_d(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_d)$	$J_d(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_d)$	$J_d(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_d)$	$J_d(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_d)$
1	-0.19	0.12	0.51	3.450	-1.3(3)	-1.4(3)		
2	0.19	-0.12	0.49	3.442	0.7(3)	0.6(3)		
3	0	0	1	6.104	-0.3(1)	-0.4(1)		
4	0.81	0.12	0.51	6.730	0.1(3)	-0.2(3)		
5	0.81	0.12	-0.49	7.879	-0.0(3)	-0.1(3)		
6	1	0	0	7.984	-0.92(5)	-0.95(5)		
7	1.19	-0.12	0.49	9.439		0.1(2)		
8	-1.19	0.12	0.51	10.296		0.6(2)		

Рис.9: Таблица параметров связей между атомами меди в чистом РНСС. [17] Номера связей соответствуют Рис.8с.

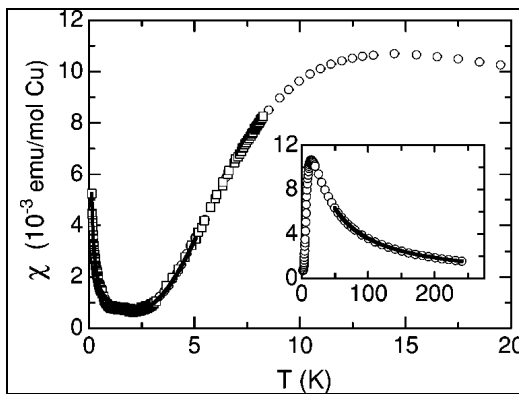


Рис.10а: Зависимость магнитной восприимчивости от температуры. [17]

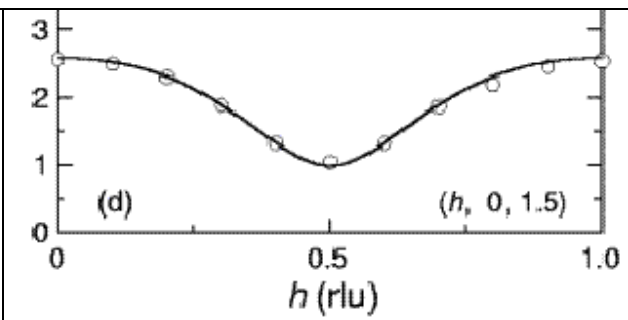


Рис.10б: Спектр спиновых возбуждений в РНСС в направлении $(h, 0, 1.5)$. [17]

Структура обменных связей была установлена в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [17], она показана на Рис.8с. Из опытов по неупругому рассеянию нейтронов определялись кривые дисперсии магнитных возбуждений в нескольких направлениях. Затем эти кривые подгонялись в рамках модели, учитывающей различные обменные связи. Для описания этой структуры применялись две модели, содержащие 6 и 8 обменных параметров соответственно (Рис.9). В обеих моделях самое сильное обменное взаимодействие (связь "1" на Рис.8с) происходит между ионами меди в комплексном анионе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Эти анионы посредством водородной связи $\text{H} - \text{Cl} \cdots \text{H} - \text{Cl}$ (связь "6") объединены между собой. Эти две сильных обменных связи формируют структуру "спиновой лестницы". Дополнительные обменные взаимодействия в плоскости (ac) связывают эти "спиновые лестницы" между собой в квазидвумерную

структуру. Взаимодействие между плоскостями осуществляется через молекулы пиперазина и очень слабо. Вследствие этого магнитную структуру РНСС можно отнести к квазидвумерной геометрии обменных связей типа «плоскости из лестниц».

Для данного соединения оказывается возможным вырастить серию кристаллов, допированных ионами Вг с концентрацией примеси до 10% без изменения кристаллографической структуры. Отсутствие изменения кристаллической структуры на образцах той же серии, что и используемые в наших опытах образцы, проверялось методом рентгеновской дифракции, показавших плавный рост параметров решетки с допированием (Рис.11). Это позволяет изучать влияние примесей на неупорядоченное состояние в широких диапазонах концентраций.

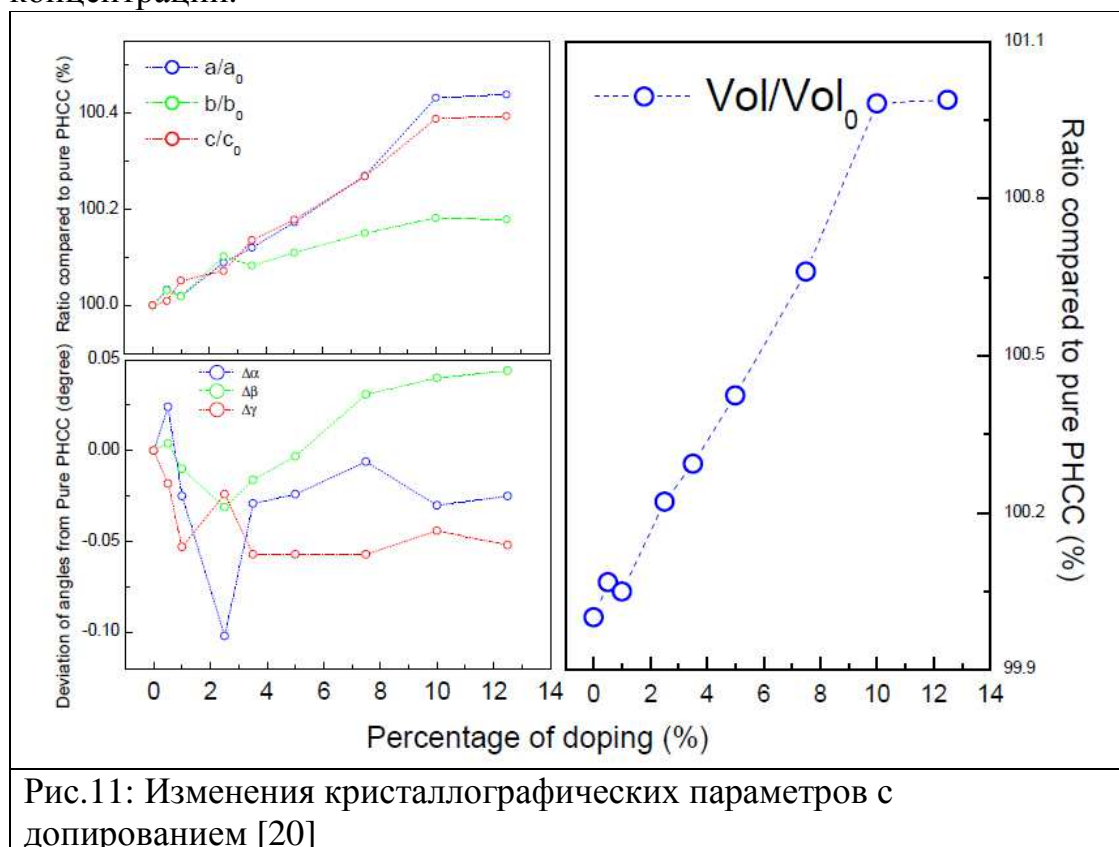


Рис.11: Изменения кристаллографических параметров с допированием [20]

Зеемановское расщепление триплетных уровней в чистом РНСС непосредственно наблюдалось в нейтронных экспериментах (Рис.12).

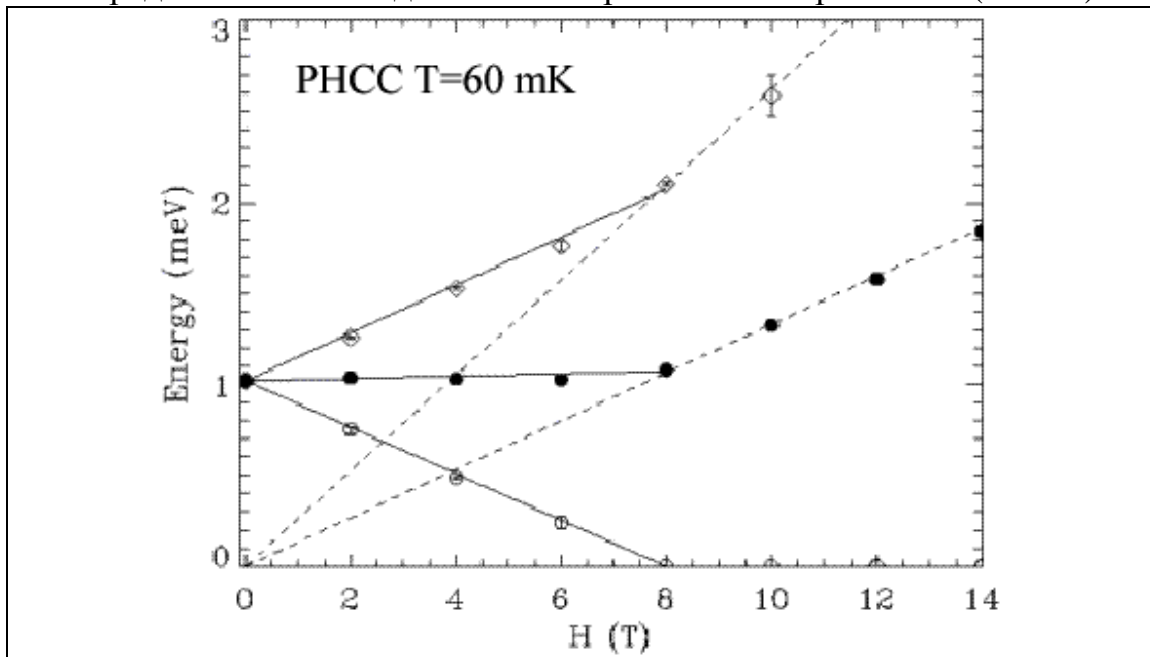
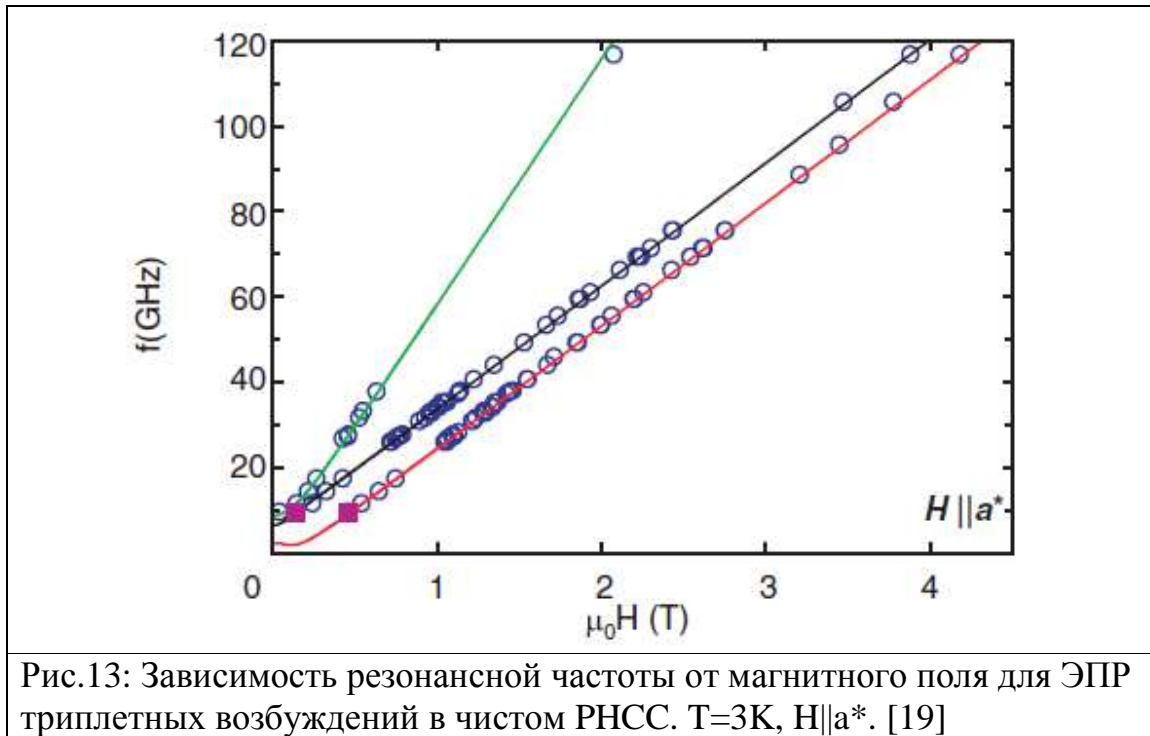


Рис.12: Зеемановское расщепление триплетных уровней в чистом РНСС, видимое в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [18].

Небольшое расщепление триплетных уровней эффективным кристаллическим полем было обнаружено методом электронного парамагнитного резонанса [19]. На Рис.13 представлена диаграмма $f(H)$, на которой видны несколько мод магнитного резонанса, расщепление которых определяется эффективным кристаллическим полем. Эффективные константы анизотропии, определенные из этих данных, составляют $D = -7.9 \pm 0.28$ ГГц (0.033meV) и $E = -1.34 \pm 0.19$ ГГц (0.0056meV).



Экспериментальная методика и описание установки.

Методика ЭПР и её применение к спин-щелевым системам.

Для исследования образцов применялась методика электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Явление ЭПР представляет собой совокупность явлений, вызванных переходами между разными уровнями спиновой энергии вследствие приложенного переменного магнитного поля резонансной частоты. [21] Но главным эффектом для нас остается резонансное поглощение энергии.

Рассмотрим эффект Зеемана для спинов $S=1/2$ и $S=1$. Гамильтониан магнитного момента в магнитном поле выглядит так:

$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}^z H$, где \hat{H}_0 - независимая от спина часть гамильтониана, которая впоследствии полагается равной 0. Магнитное поле направлено по оси Z.

Уровни энергии для $S=1/2$:

$$E_1 = -\frac{1}{2} g\mu_B H, E_2 = \frac{1}{2} g\mu_B H$$

При рассмотрении расщепления уровней энергии спина $S=1$ необходимо учесть анизотропные члены в гамильтониане: $\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}^z H + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$. Эти члены связаны с влиянием спин-орбитального взаимодействия, для $S=1/2$ их эффект сводится к тривиальному сдвигу энергии. Под действием этих анизотропных членов трёхкратное спиновое вырождение снимается уже в нулевом поле. Если константа анизотропии $E=0$, то S_z остается хорошим квантовым числом, и для $S_z = -1, 0, +1$ можно легко выписать уровни энергии:

$$E_1 = D - g\mu_B H, E_2 = 0, E_3 = D + g\mu_B H$$

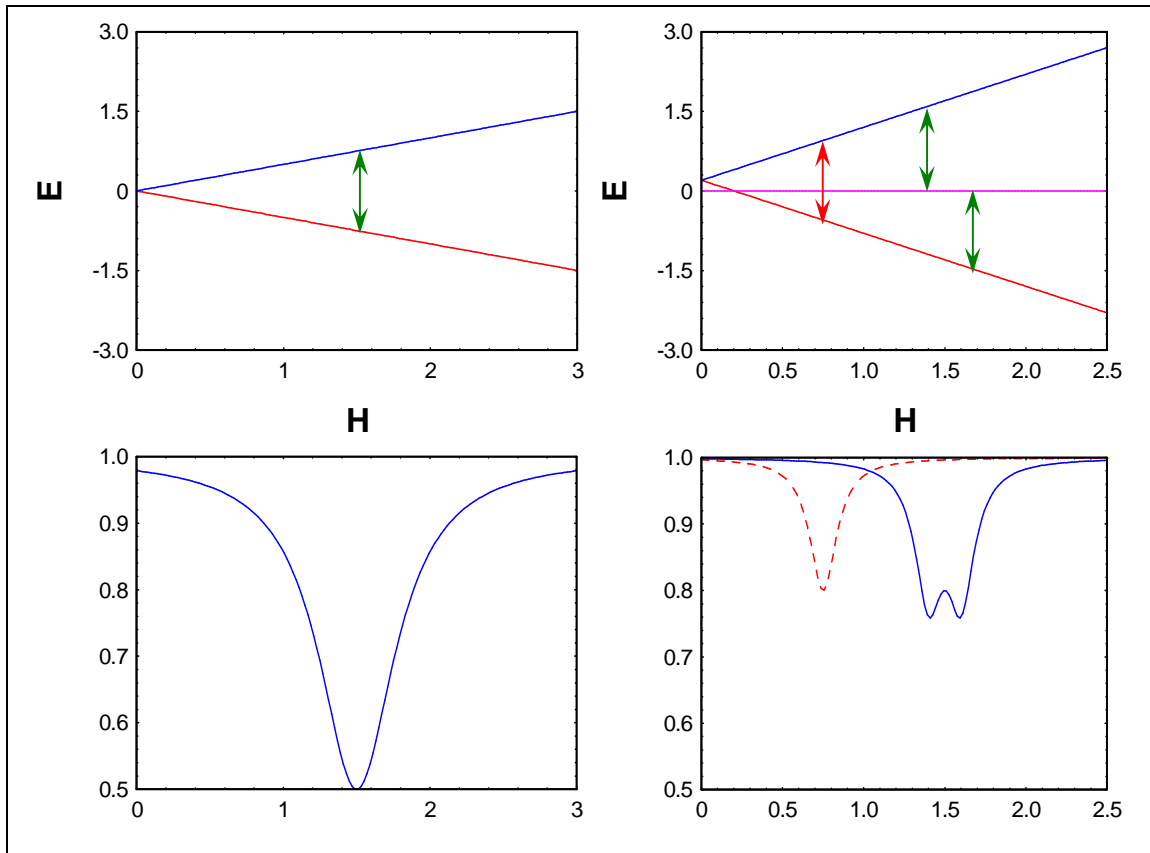


Рис.14: Зеемановское расщепление и схематические кривые поглощения при развёртке по полю. Минимум прошедшей мощности соответствует полю перехода. Пунктиром обозначена линия поглощения для запрещенного перехода с $\Delta S_z = 2$.

Приложим к магнитному моменту в постоянном магнитном поле слабое перпендикулярное переменное поле:

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

По теории возмущений зависящих от времени [24] поглощенная мощность оказывается резонансной и пропорциональна квадрату матричного элемента:

$$P \propto \sum_{i,j} e^{-\varepsilon_i} \hbar \omega_{ij} \left| \langle i | \hat{\mu}^x | j \rangle \right|^2 \cdot \delta(\omega_{ij} - \omega), \text{ где } \varepsilon_i - \text{ энергия } i\text{-ого уровня,}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{\hbar}.$$

Из этой формулы можно получить правила отбора для переходов: поглощение мощности возможно только для переходов внутри мультиплета и с изменением проекции спина на ± 1 , иначе матричный элемент $\left| \langle i | \hat{\mu}^x | j \rangle \right|$ занулится. Поглощение возникает при совпадении

величины расщепления какой-то пары уровней ω_{ij} с частотой переменного поля ω .

В условиях эксперимента $\omega = const$ и изменяется внешнее магнитное поле. Из-за расщепления в нулевом поле для $S=1$ получаются существенно отличные друг от друга картины резонансного поглощения для $S=1$ и $S=1/2$ (Рис.14). Для спина $S=1/2$ наблюдается единственная мода магнитного резонанса в поле

$$H_{res} = \frac{\hbar\omega}{g\mu_B},$$

а для спина $S=1$ (считаем $E=0$, $H//z$) - две расщепленные

моды в полях $H_{res} = \frac{\hbar\omega \pm D}{g\mu_B}$ и запрещенная для поперечной поляризации

переменного поля мода в поле $H_{res} = \frac{\hbar\omega}{2g\mu_B}$. При произвольном

направлении поля относительно оси анизотропии выражения для резонансных полей становятся более сложными. Если одноионная анизотропия слабее зеемановского взаимодействия, то она может быть учтена по теории возмущений [11]. При этом резонансные поля описываются уравнением

$$H_{res} = \frac{\hbar\omega \pm D_{eff}}{g\mu_B},$$

где эффективная константа

анизотропии зависит от ориентации магнитного поля.

Поглощенная в образце мощность зависит от мнимой части высокочастотной восприимчивости, таким образом измерение ЭПР поглощения позволяет определить ее: $P = \frac{1}{2} h^2 \omega \chi''(\omega)$.

Теперь рассмотрим возможные переходы между спиновыми уровнями энергии спин-щелевой системы. В качестве простой модели рассмотрим случай, когда эффективное кристаллическое поле имеет осевую симметрию (параметр $E=0$, параметр $D>0$) и магнитное поле приложено вдоль оси z . В этом случае энергия триплетных возбуждений с проекцией спина S_z равна $E = \Delta + DS_z^2 + g\mu_B HS_z$.

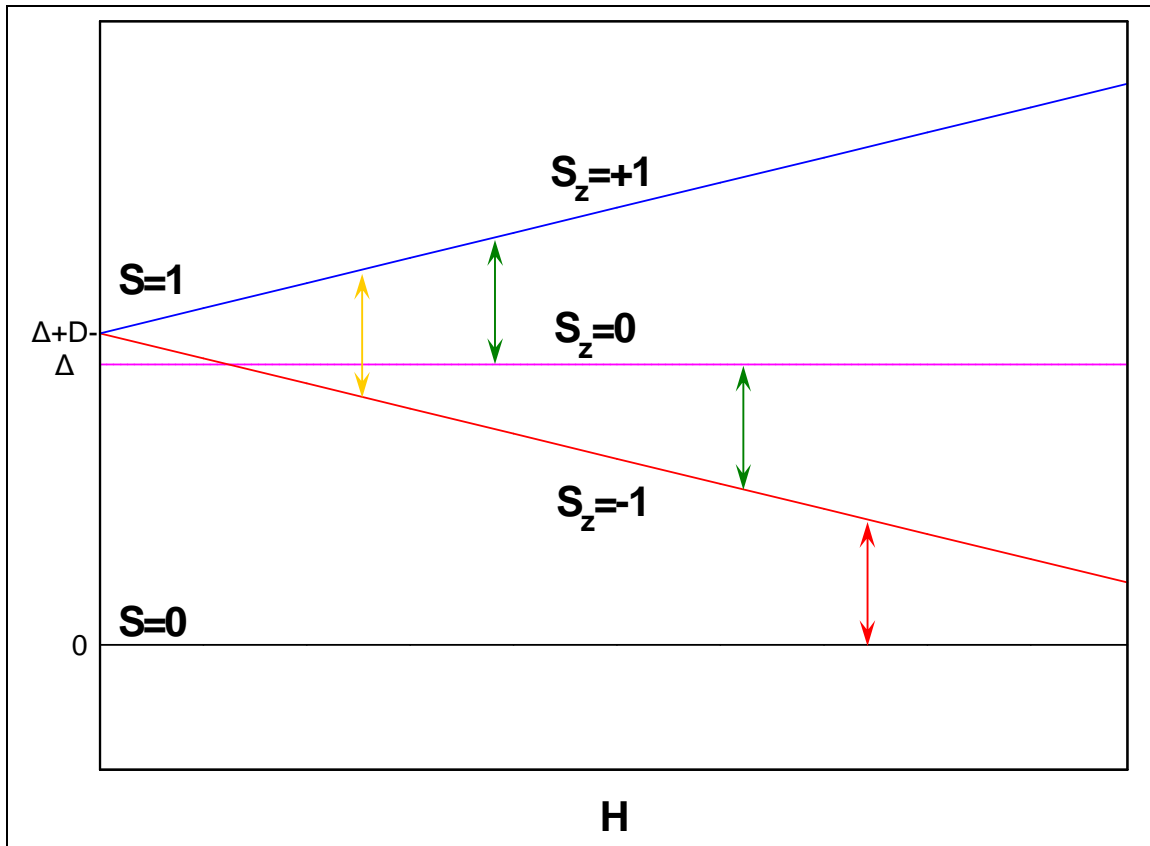


Рис.15: Спин-щелевая система в магнитном поле, $H \parallel z$. Стрелки показывают положения переходов.

При этом на заданной частоте возможны следующие резонансные переходы между уровнями:

- Переходы между уровнями триплета с изменением проекции спина на 1 (зелёные стрелки на Рис.15). Эти переходы разрешены правилами отбора при стандартной перпендикулярной поляризации переменного поля.

- Переход между уровнями триплета с изменением проекции спина на 2 (жёлтая стрелка на Рис.15) Этот переход является запрещенным в осевой симметрии для любой поляризации переменного поля. Однако при нарушении осевой симметрии он может оказаться разрешён: при небольшом отклонении поля от Z и для перпендикулярной поляризации, а при учёте анизотропии в плоскости ($E \neq 0$) для продольной поляризации даже в точной ориентации поля.

- Переход синглет-триплет (красная стрелка на Рис.15) является запрещенным в обменном приближении, как переход между разными мультиплетами. Однако, при учёте анизотропных взаимодействий он может оказаться разрешён. Такой переход, например, наблюдался в

TlCuCl_3 (мода "d" на Рис.4в). В чистом РНСС такой переход не был обнаружен [19], что говорит о слабости анизотропных взаимодействий.

Поскольку заселенность уровней триплета экспоненциально зависит от температуры, разрешенные переходы являются термоактивированными, интенсивность поглощения излучения на них возрастает с температурой.

Выше H_c может наблюдаться резонансное поглощение, аналогичное АФМР, которое наблюдалось в TlCuCl_3 (мода "e" на Рис.4в), но в РНСС оно не наблюдается. Это может быть связано с тем, что предполагаемая мода АФМР лежит слишком низко по частоте, за пределами доступного диапазона в эксперименте. Поэтому в данной работе поведение РНСС выше критического поля не рассматривалось.

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

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

Устройство ЭПР-спектрометра.

Все измерения магнитного резонанса проводились в ИФП РАН. В работе использовался ЭПР-спектрометр проходного типа. Схема экспериментальной установки представлена на Рис.16.

Образец помещался в медный резонатор, который соединялся с волноводами через отверстия связи. В зависимости от частоты СВЧ излучения использовались две формы резонатора: цилиндрический диаметром 15.5 мм для частот 25 – 78.3 ГГц и прямоугольный с размерами 34x17x7.2 мм для частот 9 – 17.5 ГГц. Один и тот же резонатор использовался на многих резонансных частотах, с различным распределением СВЧ полей, поэтому в достаточно большом образце всегда присутствовали компоненты переменного поля всех поляризаций.

Резонатор был помещен в герметичную рубашку, в которой находился теплообменный газ - гелий при низком давлении. Герметичная рубашка с резонатором и образцом были помещены в постоянное магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим

соленоидом. СВЧ-сигнал из генератора подавался по одному из волноводов, а прошедший сигнал регистрировался квадратичным диодным детектором в другом волноводе. В качестве линии поглощения образца записывалась зависимость мощности прошедшего сигнала от величины постоянного магнитного поля. Для упрощения настройки на резонансную частоту резонатора производилась частотная модуляция подаваемого в резонатор сигнала на частоте около 100 Гц. Глубина частотной модуляции составляла не более ширины полосы пропускания резонатора на выбранной частоте. Также этот сигнал амплитудно модулировался меандром на частоте порядка 1 кГц, чтобы использовать метод синхронного детектирования для улучшения соотношения сигнал/шум.

Измеряемое в эксперименте уменьшение прошедшего сигнала, вызванное поглощением мощности в образце, можно связать с мнимой частью магнитной восприимчивости образца. Мощность выходного сигнала связана с мощностью входного сигнала через коэффициенты связи резонатора с волноводным трактом [22]:

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{4\beta_1\beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2}$$

Эти коэффициенты связи относятся к резонатору с образцом и могут быть связаны с коэффициентами связи пустого резонатора соотношением:

$$\beta_i = \frac{\beta^{(0)}_i}{1 + \frac{P_L}{P_\Omega}}, \text{ где } P_L \text{ и } P_\Omega - \text{ мощность потерь в образце и мощность}$$

омических потерь в резонаторе соответственно. Эти мощности связаны между собой:

$$\frac{P_L}{P_\Omega} = 4\pi Q_0 \chi'' \eta, \text{ где } \eta - \text{ коэффициент заполнения резонатора.}$$

Q_0 - добротность резонатора, связанная с омическими потерями. Она выражается через добротность резонатора, подключенного к волноводному тракту Q :

$$Q_0 = Q(1 + \beta_1 + \beta_2).$$

Окончательно получается:

$$\begin{aligned}
\frac{P_{out}}{P_{in}} &= \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \frac{\beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)}}{1 + \frac{P_L}{P_\Omega}}\right)^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{P_L}{P_\Omega}\right)^2} = \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)} + \frac{P_L}{P_\Omega}\right)^2} = \\
&= \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)} + 4\pi\eta\chi''Q_0\right)^2} = \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)} + 4\pi\eta\chi''Q(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)})\right)^2} = \\
&= \frac{4\beta_1^{(0)}\beta_2^{(0)}}{\left(1 + \beta_1^{(0)} + \beta_2^{(0)}\right)^2} \frac{1}{(1 + 4\pi\eta\chi''Q)^2}
\end{aligned}$$

Для узких линий поглощения при помощи соотношений Крамерса-Кронига:

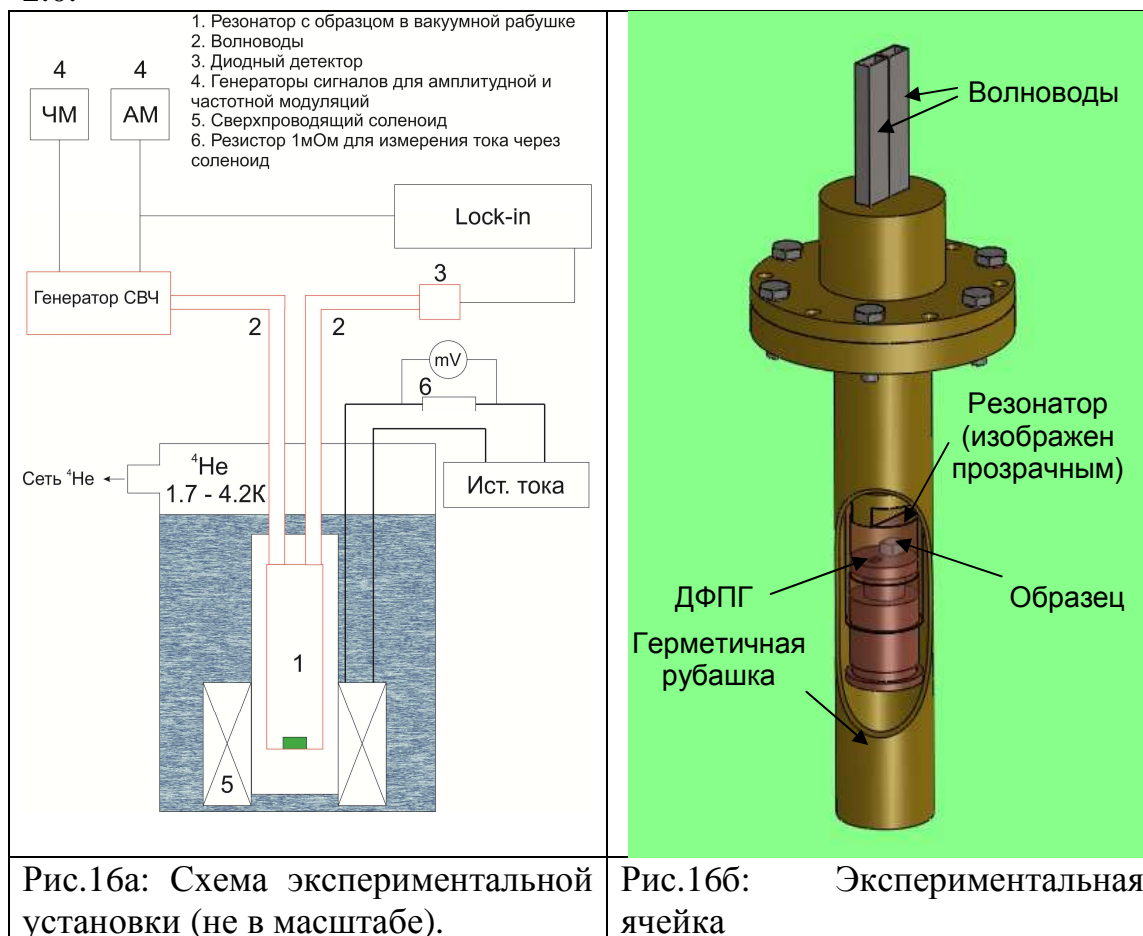
$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$, $\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$, $\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$ можно связать статическую восприимчивость и интегральную интенсивность поглощения:

$$\chi_{stat} = \chi'(0) = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'} d\omega' = \frac{1}{\pi\omega_0} \int \chi''(\omega) d\omega \propto \int \chi''(H) dH.$$

Вынос ω_0 из-под интеграла оправдан в случае узкой линии, когда χ'' имеет ненулевое значение в малой окрестности резонансной частоты ω_0 . Получается, что интегральная интенсивность связана со статической восприимчивостью, что позволяет осуществить абсолютную калибровку ЭПР измерения.

Эксперименты проводились при температурах 1.3К – 20К. Весь прибор был погружен в ванну с жидким гелием. Для достижения температур из диапазона 4.2К – 20К жидкий гелий был под атмосферным давлением, а резонатор с образцом нагревался до нужной температуры при помощи нагревателя, намотанного на резонатор. Для достижения температур ниже 4.2К производилась откачка паров над жидким гелием для охлаждения всего прибора до 1.3 – 1.7К. Далее при помощи того же нагревателя достигалась требуемая температура. Значение температуры показывал калиброванный термометр сопротивления, находившийся в тепловом контакте с медным резонатором. В качестве источников СВЧ-излучения использовались пять генераторов разных частотных диапазонов: 6 – 17.85 ГГц, 17.44 – 25.95 ГГц, 25 – 38 ГГц, 37.5 – 53.5 ГГц, 53.5 – 78.3 ГГц. Соленоид мог создавать поле до 65-80 кЭ. Поле соленоида калибровалось по

парамагнитному резонансу маркераДФПГ, g-фактор которого равен 2.0.



Устройство ЭПР-спектрометра с криостатом откачки He-3.

На установке с криостатом откачки ^3He был проведен один эксперимент по исследованию температурной и частотной зависимостей формы линии поглощения для сильнодопированного образца РНСС с номинальной концентрацией примеси ионов Вг 10%. Этот эксперимент также был проведен в ИФП РАН.

Схема установки представлена на Рис.17. Устройство экспериментальной ячейки и СВЧ-части аналогично предыдущей установке: использовался аналогичный цилиндрический резонатор проходного типа, образец крепился на дно резонатора при помощи вакуумной смазки. Резонатор соединялся с внешней трактом прямоугольными волноводами, проходящими для термализации через градусную камеру. Для защиты от теплового излучения в сечение

волноводов были введены фильтры, поглощающие излучение с частотой больше 300ГГц. Сверхпроводящий магнит позволял получать поле до 12Т.

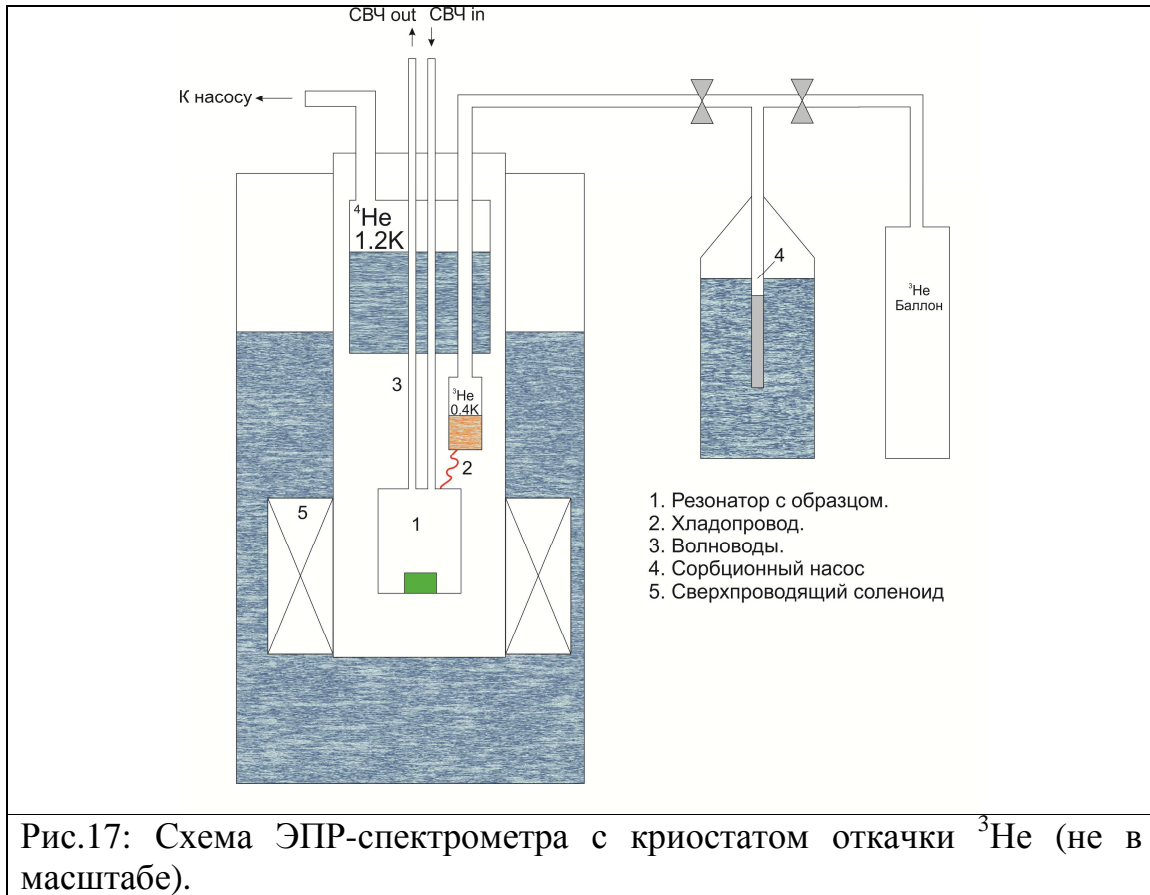


Рис.17: Схема ЭПР-спектрометра с криостатом откачки ^3He (не в масштабе).

Процесс получения минимальной возможной температуры в этом приборе проводился в несколько стадий. В основной объем криостата и в градусную камеру заливался жидкий ^4He при температуре 4.2К, затем производилась откачка паров гелия из градусной камеры, вследствие чего ее температура понижалась до примерно 1.2К. Трубка к камере ^3He проходила через градусную камеру, и при достижении в градусной камере температуры 1.2-2К на стенках трубки начиналась конденсация ^3He , который стекал в камеру ^3He . Объем конденсируемого ^3He составлял около 10см^3 жидкости. На последнем этапе производилась откачка паров ^3He сорбционным насосом (насос погружался в транспортный дьюар), что приводило к понижению температуры до 0.4К. Камера ^3He была связана хладопроводом с резонатором. Температура в установке контролировалась тремя откалиброванными

термометрами сопротивления: на дне резонатора, на камере ^3He и на градусной камере.

При проведении эксперимента во избежание перегрева образца и резонатора подводимым СВЧ-излучением подаваемая из генератора СВЧ-мощность поддерживалась на минимальном уровне (в резонатор поступает 100нВт, образцом поглощается около 10% этой величины). Перегрев резонатора при включении генератора составлял не более 5мК. Для уменьшения перегрева, связанного с токами Фуко стенки резонатора имели небольшую толщину и выбирались небольшие скорости развертки поля (1.5 - 3 кЭ/мин).

Одной конденсации ^3He хватало примерно на 4 часа работы. Подготовка криостата к работе и остановка криостата занимали примерно сутки.

Образцы

Измерения проводились на серии образцов, выращенной в Лаборатории нейтронного рассеяния Федерального технического университета Цюриха (ETH-Zurich). Образцы чистого и допированного бромом РНСС были выращены методом градиента температур из зародыша, подвешенного в насыщенном растворе. После роста кристаллы имели естественную огранку, что облегчало их ориентацию. Они имели явно выраженную плоскость, перпендикулярную оси a^* , на которую их было легко монтировать в резонатор.



Рис.18а: Образцы РНСС на тефлоновой нитке во время роста (фото В.Н.Глазкова)



Рис.18б: Образцы РНСС, использовавшиеся в этой работе. Слева направо: 0%, 1%, 5%, 10%.

Для образцов допированного РНСС с разными концентрациями примеси ранее была измерена динамическая восприимчивость (Рис.19). Из рисунка видно, что при допировании происходит плавное увеличение критического поля и размытие фазового перехода в индуцированное полем упорядоченное состояние.

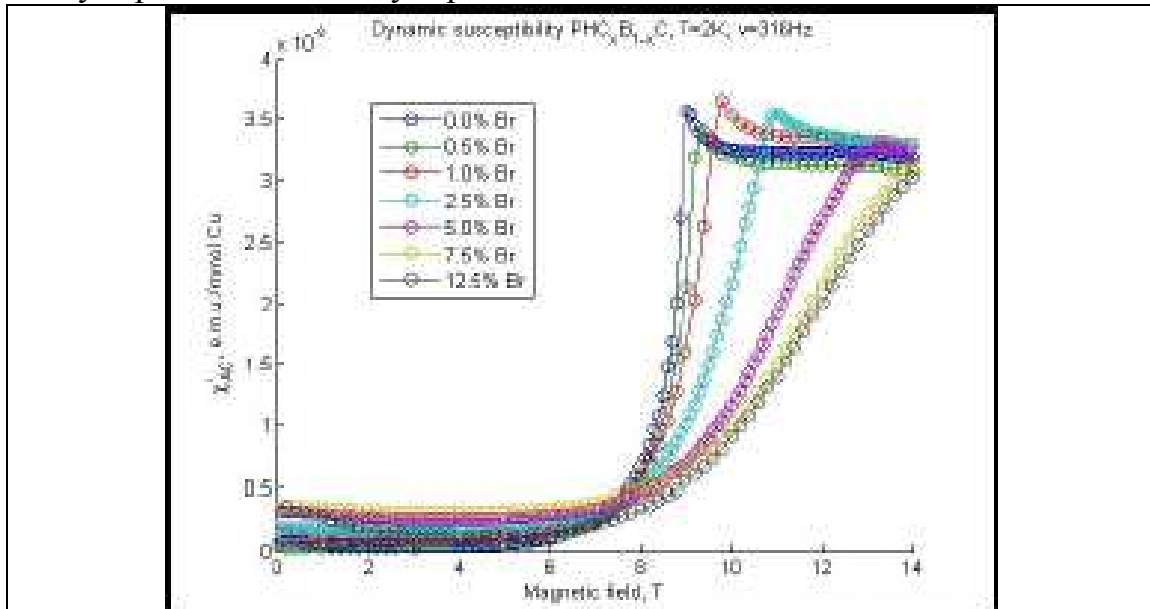


Рис.19: Зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля для разных концентраций примеси. [20]

Образцы дейтерированных (с заменой атомов водорода H на атомы дейтерия D) допированных кристаллов, выращенных там же, в ETH-Zürich, участвовали в нейтронных экспериментах [25].

Измерения термодинамических свойств (теплоемкость, восприимчивость) показывают плавное их изменение с допированием. Опыты по рентгеновской дифракции, проведенные на этих образцах, показывают, что параметры решетки меняются плавно с допированием. В опытах рентгеновской и нейтронной дифракции нет указаний на возникновение новых фаз при концентрации примеси меньше 10-12%. Это свидетельствует о том, что качественно кристаллическая структура в допированных образцах остается такой же, как в чистых.

Таким образом, выбранный метод роста кристаллов позволил получить образцы хорошего качества, пригодные для разного рода экспериментальных исследований.

Полученные результаты.

Сравнение резонансного поглощения для различных образцов.

В данной работе были исследованы температурные зависимости спектров поглощения для образцов с концентрациями примеси Вг 0%, 1%, 5% и 10%.

Для номинально чистого соединения при 10К спектр ЭПР представляет собой одну узкую линию, которая при понижении температуры уменьшается по интенсивности и ниже 4.5К расщепляется на несколько компонент. Уменьшение интенсивности соответствует вымерзанию триплетных возбуждений. Низкотемпературный расщепленный спектр содержит четыре основных компоненты, три из них соответствуют внутритриплетным переходам и вымерзают при дальнейшем понижении температуры, а четвертая компонента, резонансное поле которой близко к резонансному поглощению с $g=2$, соответствует парамагнитным примесям. Кроме этого в некоторых образцах наблюдался паразитный сигнал от непрореагировавшего $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оставшегося с процедуры синтеза. Эта линия может быть выделена по характерному температурному поведению ($T_N \approx 4\text{K}$, $\Delta_{\text{АФМР}} \approx 30\text{ГГц}$). Подробно чистое соединение было исследовано в работе [19]. Для того, чтобы иметь опорные данные, измерения на образцах чистого РНСС были проведены и в этой работе (Рис.20).

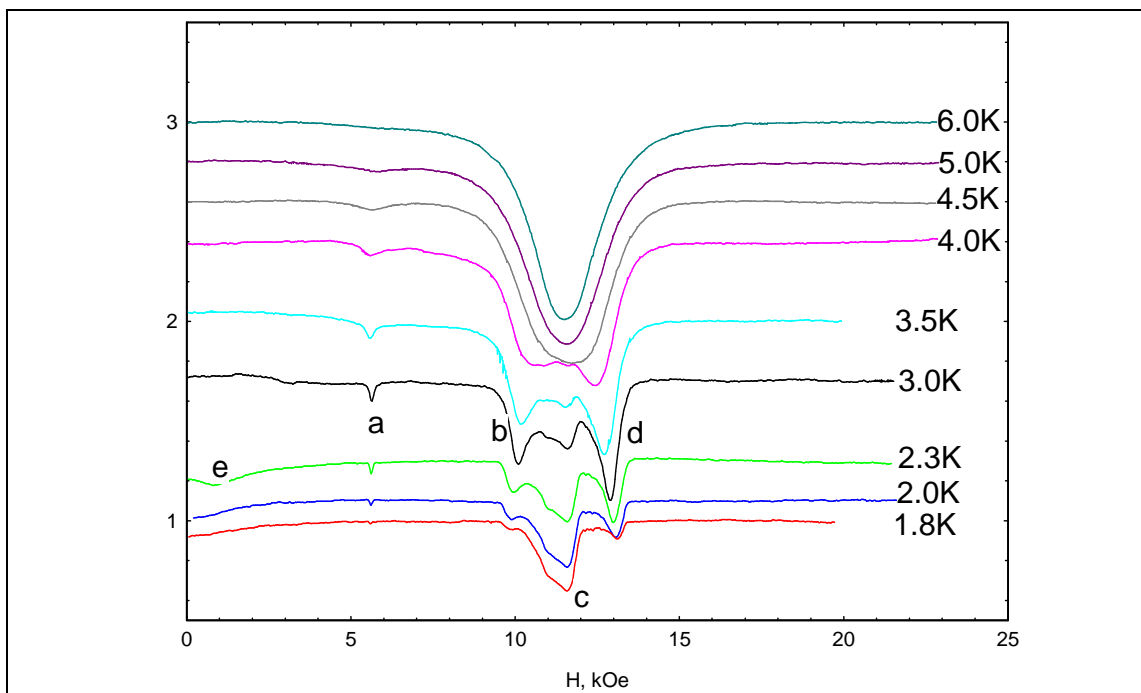


Рис.20: Температурная зависимость формы линии для чистого РНСС. $f=33,64$ ГГц, $H||a^*$. Буквами указаны моды магнитного резонанса:
 а - двухквантовый переход
 b, d - основные переходы
 с - примесной сигнал с $g \approx 2$
 е - примесной сигнал от $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Температурные зависимости формы линий для допированных образцов представлены на Рис.21,22,23. Эволюция линий с температурой качественно похожа на то, что было получено для чистого соединения. В температурном диапазоне 10К - 4К происходит вымерзание интенсивности линии, в районе 4К происходит расщепление. Положение расщепленных компонент качественно соответствует ожидаемому для спина $S=1$ в эффективном кристаллическом поле: одна компонента наблюдается в половинном поле, две другие смещены по сторонам от поля парамагнитного резонанса с $g=2$. Однако, для сильно допированных образцов (5% и 10%) интенсивность компонент поглощения, соответствующих ЭПР спина $S=1$, при минимальной температуре остается заметной, в то время как в номинально чистом и слабодопированном (1%) образцах эти линии вымерзают практически полностью. Кроме того, сравнение формы линии поглощения при температуре 3К (Рис.25) показывает, что поля резонансного поглощения для чистого и слабодопированного

(1%Br) образцов близки друг к другу и заметно отличаются от полей резонансного поглощения для сильнодопированных (5%Br, 10%Br) образцов. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемый в слабодопированном образце сигнал парамагнитного резонанса аналогичен сигналу парамагнитного резонанса чистого образца и вероятно связан с триплетными возбуждениями. В случае же сильнодопированных образцов наблюдаемые отличия могут указывать на то, что видимый сигнал имеет другую природу.

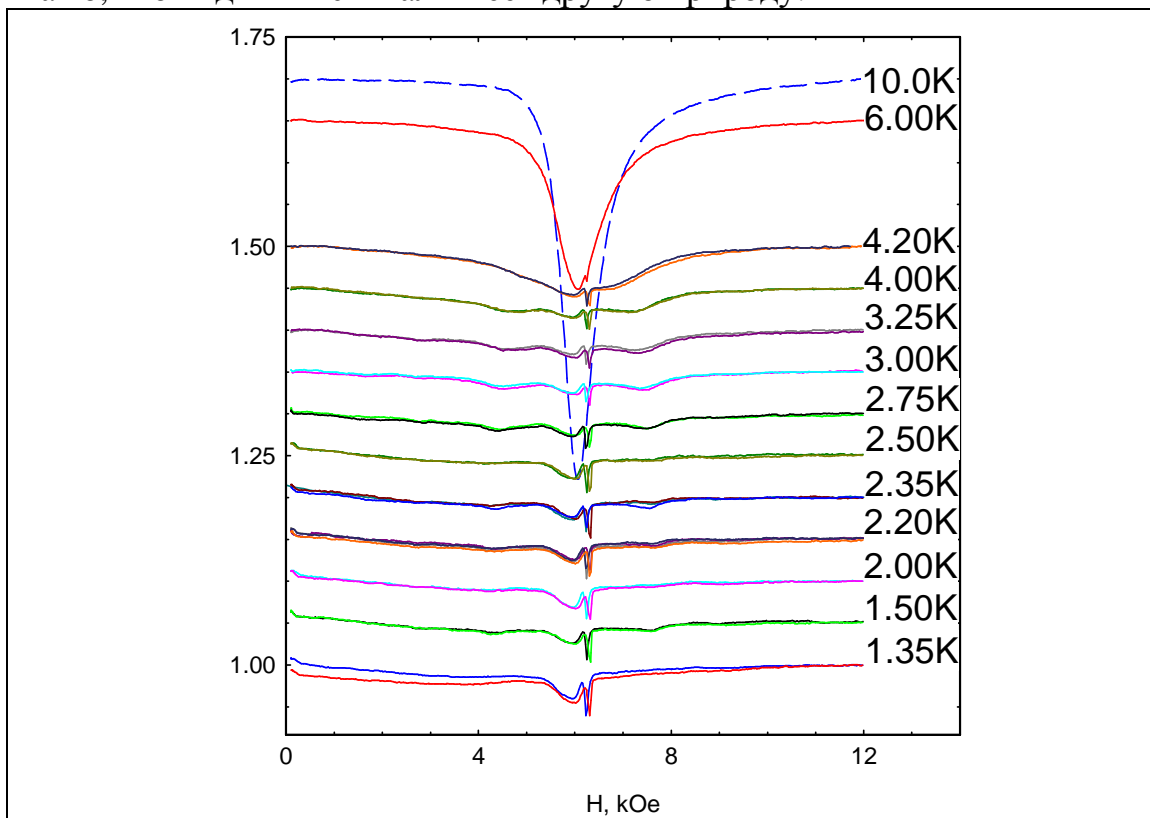


Рис.21: Температурная зависимость формы линии РНСС 1% Br $H||a^*$, $f=17\text{ГГц}$. Узкая линия - маркер ДФПГ.

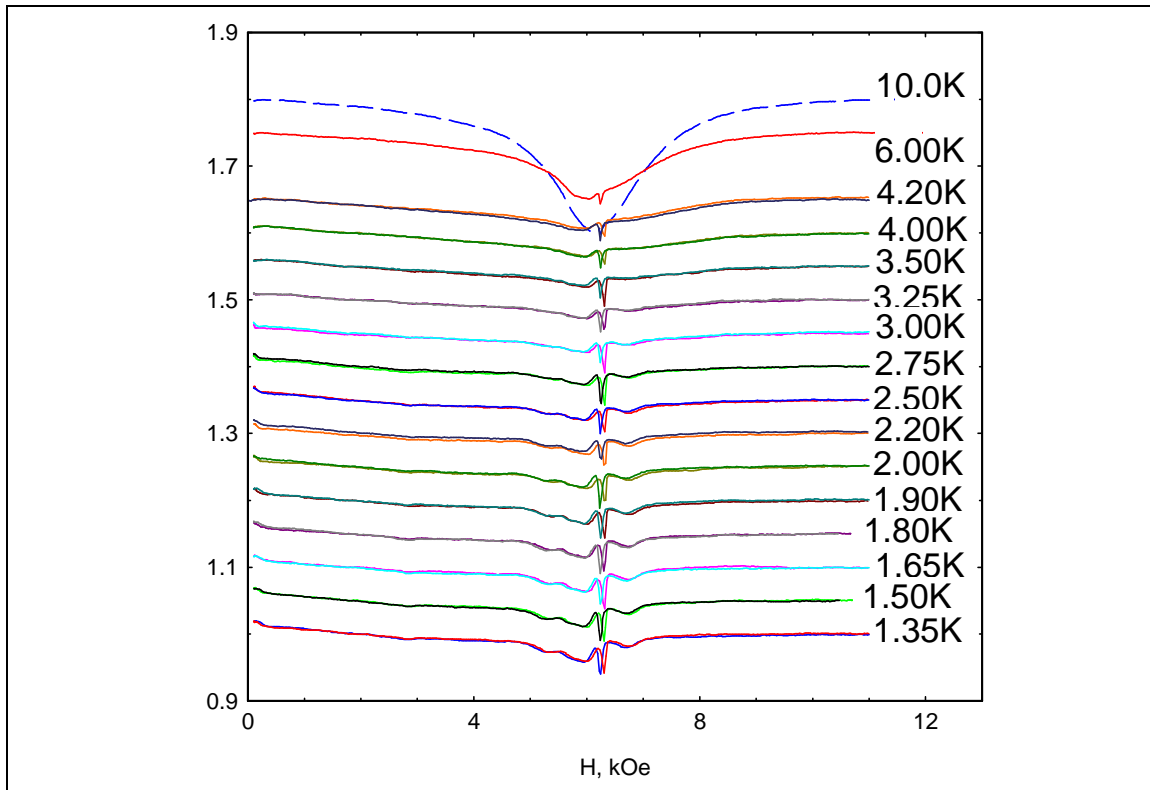


Рис.22: Температурная зависимость формы линии РНСС 5% Br $H||a^*$, $f=17\text{ГГц}$. Узкая линия - маркер ДФПГ.

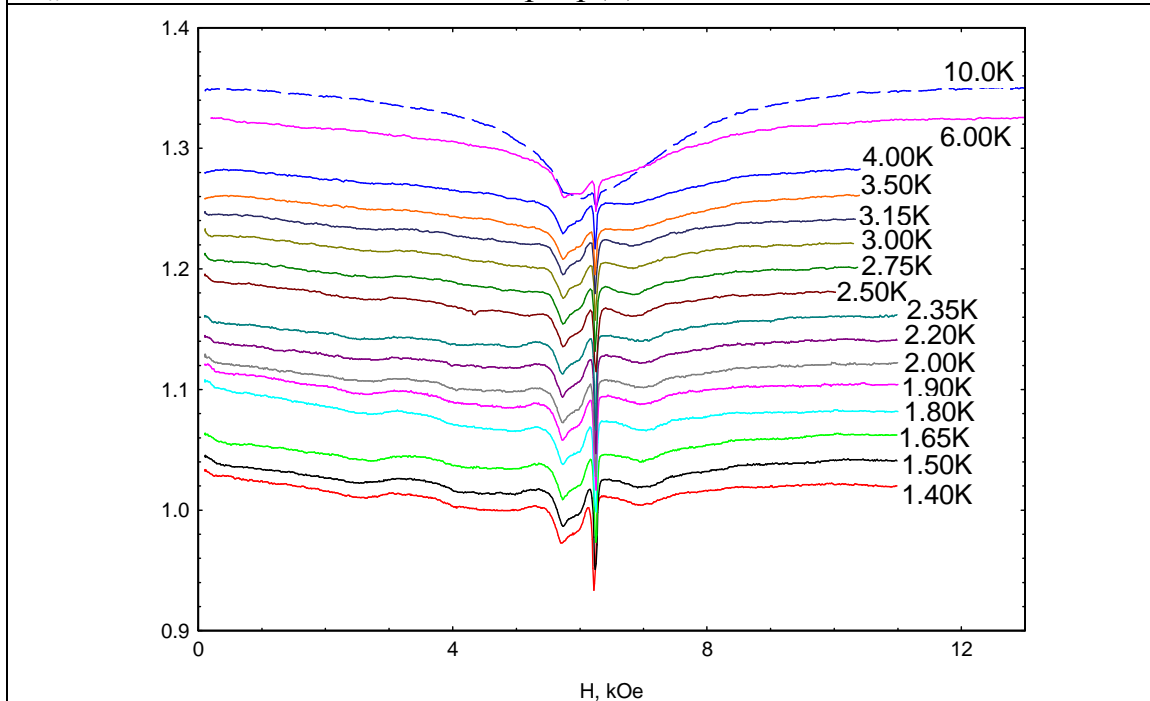


Рис.23: Температурная зависимость формы линии РНСС 10% Br $H||a^*$, $f=17\text{ГГц}$. Узкая линия - маркер ДФПГ.

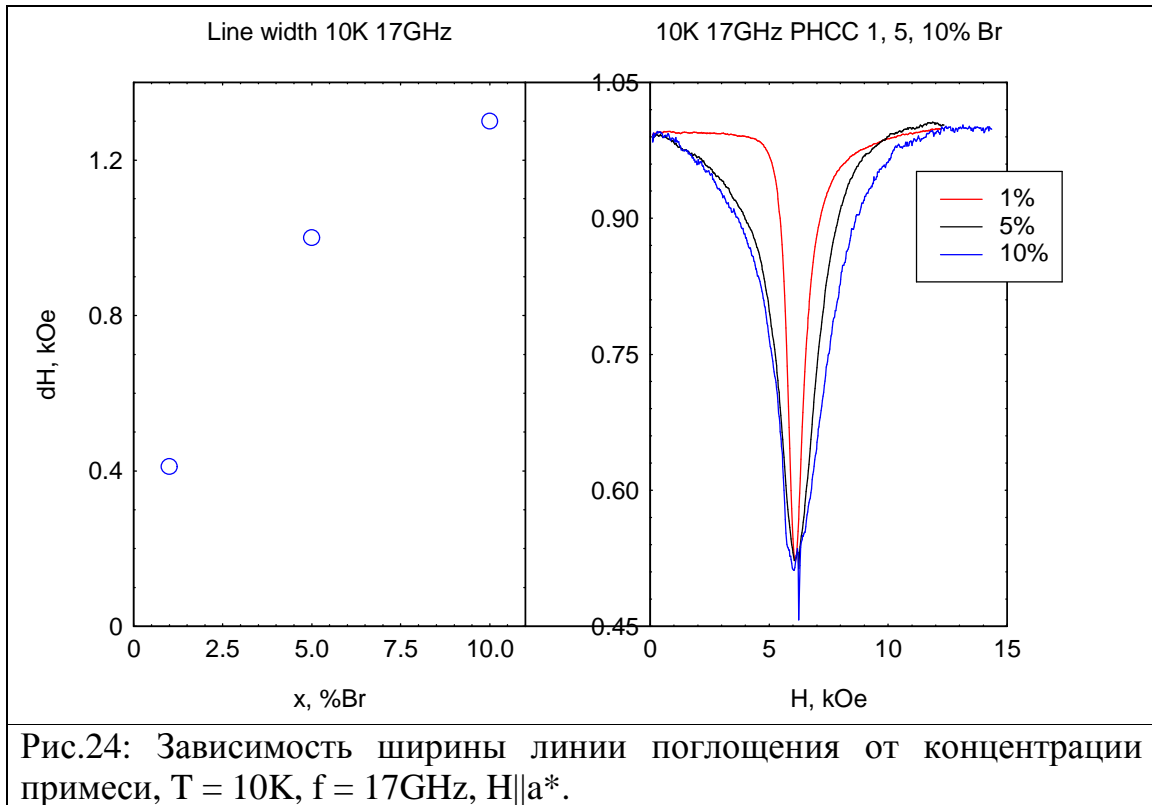


Рис.24: Зависимость ширины линии поглощения от концентрации примеси, $T = 10\text{K}$, $f = 17\text{GHz}$, $H \parallel a^*$.

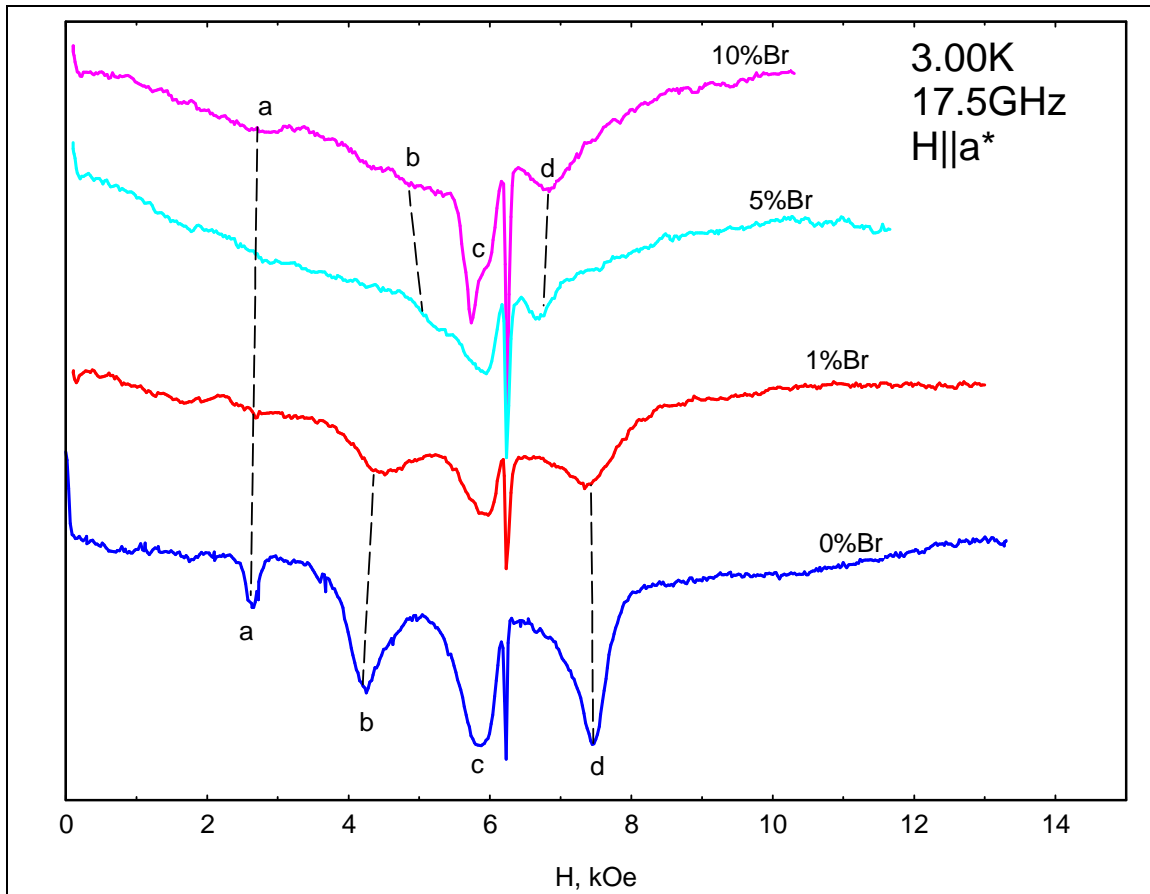


Рис.25: Форма линий поглощения для образцов с разной концентрацией примеси при температуре $T=3.0\text{K}$. Пунктирные линии соединяют соответствующие компоненты линий поглощения. Узкая линия - маркер ДФПГ. Поглощение не нормировано на массу образца.

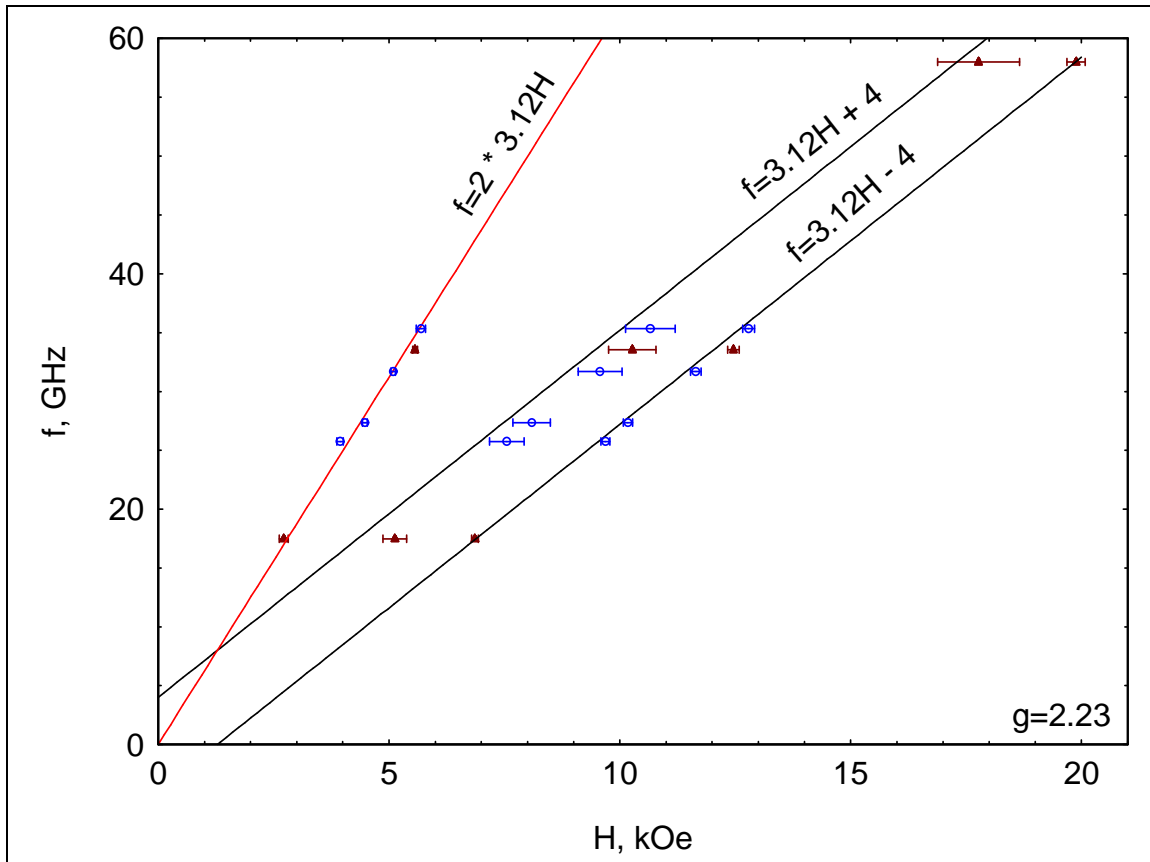


Рис.26: Зависимость $f(H)$ для образца РНСС 10% Br, $H||a^*$, $T=1.3 - 1.8K$
 Кружки - данные из эксперимента в криостате 3He .
 Треугольники - данные из остальных экспериментов.
 Сплошные линии - подгонка в модели одноосной анизотропии с параметрами $g=2.23$, $D = -4ГГц$.
 Подгонка производилась только по данным из эксперимента в криостате 3He .

Ширина линии магнитного резонанса при 10К для допированных образцов оказалась больше, чем для чистого образца (Рис.24). С ростом допирования полуширина линии возрастает от примерно 0.4кОе в 1%-ом соединении до 1.3кОе в 10%-ом. Рост ширины линии магнитного резонанса говорит о возникновении дополнительных каналов релаксации.

Для образцов с 10% Br были проведены измерения на различных частотах. По ним построена зависимость резонансной частоты от магнитного поля для всех трех мод резонанса при низкой температуре (Рис.25). Данные из эксперимента в криостате 3He были подогнаны в модели спина $S=1$ с одноосной анизотропией:

$$f_{2-quant}(H) = 2\mathcal{H}, f_{left}(H) = \mathcal{H} + D, f_{right}(H) = \mathcal{H} - D.$$

Как видно из Рис.26, согласие модели с экспериментом хорошее при параметрах модели $g=2.23$, $D = - 4ГГц$ (отрицательный знак константы D следует из низкотемпературных измерений, описанных далее). Это показывает, что наблюдаемый сигнал происходит от спинов $S=1$. Подчеркнем, что в этом случае речь идет об эффективной константе анизотропии, определяющей расщепление мод магнитного резонанса при $H//a^*$.

По данным для высоких температур 4-10К для образца с 10% Вг была произведена оценка величины щели Δ . Методика оценки была следующая: для всех серий экспериментов при этих температурах были посчитаны интегральные интенсивности поглощения. Из каждой линии поглощения были исключены фрагменты, содержащие сигнал от парамагнитных примесей и оставшиеся "чистые" линии были подогнаны лоренцевой функцией с 5-ю параметрами:

$$y = a(1+kx) \left[1 - \frac{b}{1 + \frac{(x-c)^2}{d^2}} \right], \text{ где}$$

a - уровень сигнала при нулевом поглощении,

b - амплитуда поглощения,

c - резонансное поле,

d - ширина линии,

k - параметр дрейфа линии.

Интенсивности, определенные для каждой линии как произведение bd (что с точностью до множителя совпадает с точно вычисленной интегральной интенсивностью), были нанесены на график $I(T)$, который был построен в координатах $(1/T, \ln(I))$. В этих координатах получившийся набор точек был подогнан линейной функцией (Рис.27). По ее наклону была оценена величина щели $\Delta \sim 6К$. Это значение оказывается чуть меньше, чем аналогичная оценка для чистого соединения.

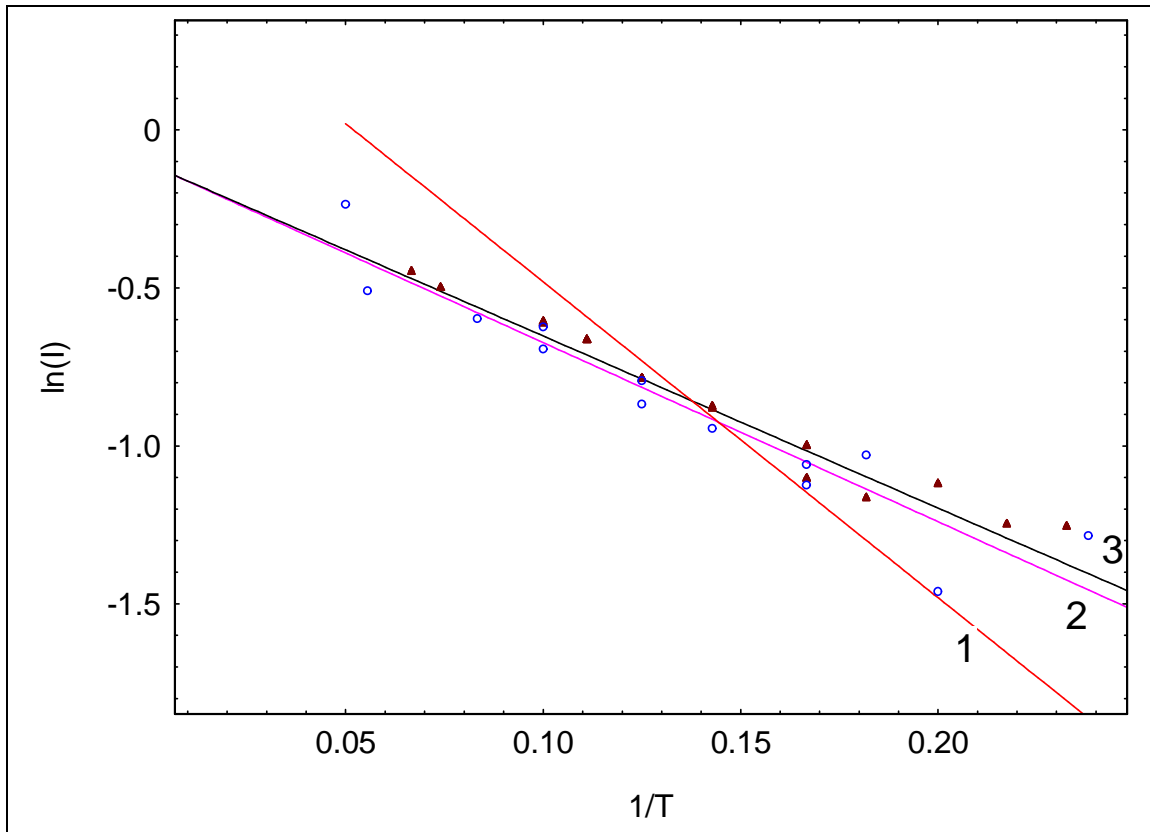


Рис.27: Оценка величины щели.

Кружки - мои данные.

Треугольники - данные В. Глазкова.

1 - Подгонка всех данных с фиксированной щелью 10К.

2 - Подгонка отдельно моих данных. $\Delta = 5.7\text{К}$.

3 - Подгонка всех данных. $\Delta = 5.5\text{К}$.

Сравнение $\chi''(H)$ в абсолютных единицах.

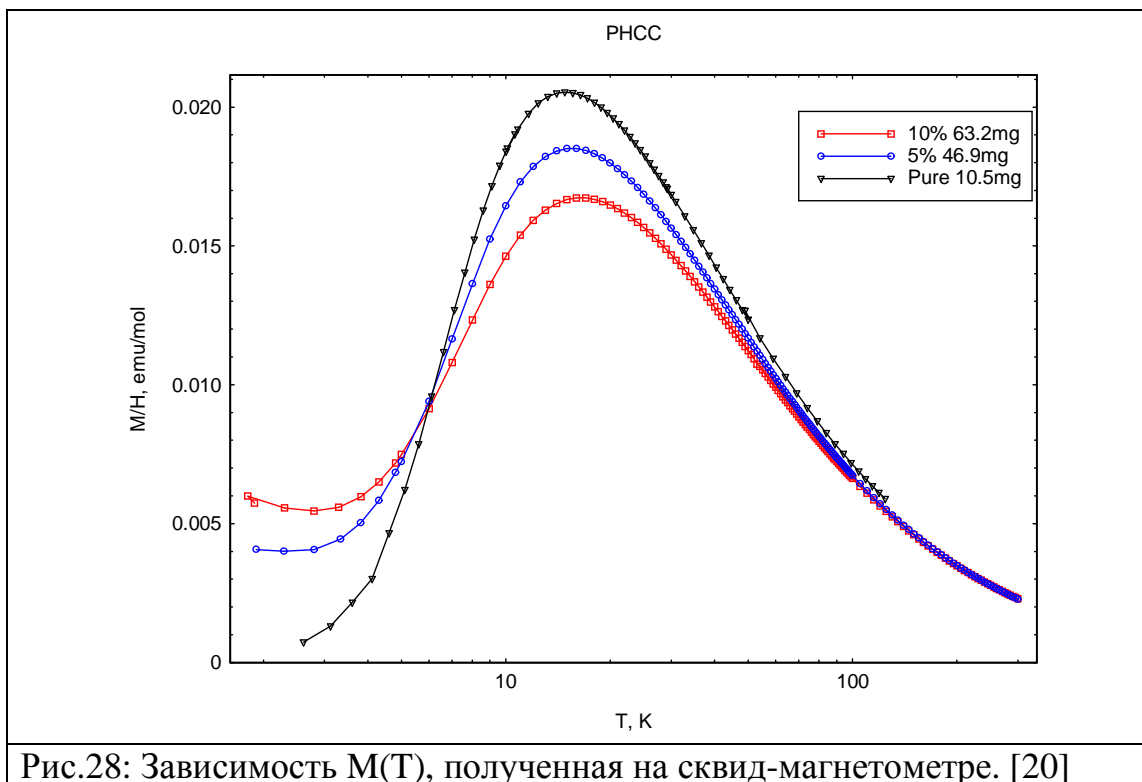
Как было отмечено при описании экспериментальных данных, при измерении на образцах примерно одного размера в сильнодопированных образцах интенсивность сигнала, связанного с ЭПР спинов $S=1$ при низких температурах, визуально выше, чем в чистом и слабодопированном образцах. Однако точное сравнение этих интенсивностей требует учета изменяющихся экспериментальных условий, а именно: коэффициента заполнения, массы образца, добротности резонатора, а также нелинейности зависимости прошедшей через резонатор мощности от поглощения в образце.

Для того, чтобы сравнить между собой интенсивности поглощения для разных концентраций примеси был произведен их пересчет в одинаковые единицы. Ранее была измерена статическая восприимчивость для серии образцов с концентрациями примесей 0%, 5%, 10% (Рис.28) [20]. Статическую восприимчивость в относительных единицах можно получить из кривых поглощения в ЭПР эксперименте. Прошедшая через резонатор с образцом мощность связана с мнимой частью восприимчивости:

$$P \propto \left(\frac{1}{1 + 4\pi\eta\chi''Q} \right)^2 = \left(\frac{1}{1 + k\chi''} \right)^2, \text{ откуда } \chi'' \propto \frac{1}{\sqrt{P}} - 1.$$

Далее, интегрируя $\chi''(H)$ определим статическую восприимчивость: $\chi_{\text{стат}} \propto \int \chi''(H) dH$.

Для трех температур 1.8К, 3.0К, 10К были таким образом восстановлены кривые $\chi''(H)$. При 10К они представляют из себя одиночные линии хорошей формы. По ним была вычислена $\chi_{\text{стат}}(10К)$ и затем привязана масштабированием к зависимости $M(T)$, измеренной на СКВИД-магнетометре. Таким образом были получены данные, которые позволили сравнить между собой $\chi''(H)$ для разных образцов (Рис.29). Эти данные показывают, что при низких температурах действительно интенсивность мод поглощения, связанных с объектами со спином $S=1$ заметно выше в допированных образцах.



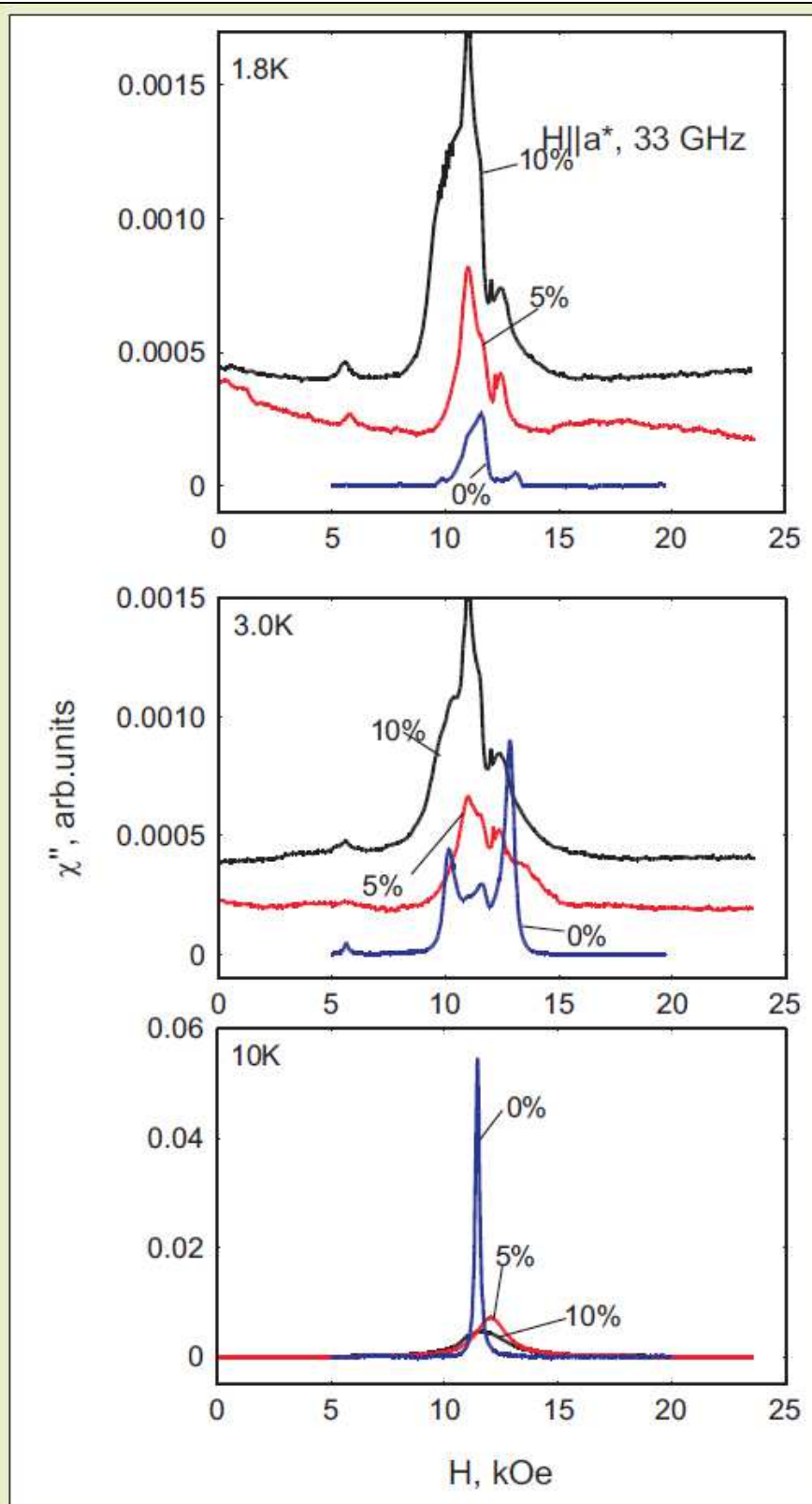


Рис.29: Зависимость $\chi''(H)$ для концентраций 0, 5, 10%

Измерения при $T < 1\text{K}$.

Видно, что температурная эволюция линий ниже 4К у допированных образцов отличается от того, что было у чистых. При 1.8К интенсивность сигнала, связанного с ЭПР спинов $S=1$, для допированных образцов заметно больше, чем для чистого, в котором при этой температуре происходит почти полное вымерзание термоактивированных возбуждений.

Для того, чтобы определить, связан ли этот невымерзающий сигнал с бесщелевыми состояниями, или все же есть какая-то маленькая щель, был проведен эксперимент по исследованию формы линий поглощения при более низких температурах. Цель эксперимента была проследить температурную эволюцию формы линий поглощения вплоть до минимально достижимых в имеющемся криостате температур 400мК. В качестве образца для этого эксперимента был выбран сильнодопированный образец с номинальной концентрацией примеси 10% Вг.

Данный эксперимент был выполнен в спектрометре с криостатом откачки ^3He . Результаты представлены на Рис.30.

Полученный спектр поглощения содержит четыре различные моды, обозначенные на Рис.30 "a", "b", "c", "d". Мода "a", соответствующая двухквантовому переходу, появляется и хорошо различима при температуре ниже 2.5К. При температуре 5.0К сигнал представляет собой одну линию, загрязненную модой "c", соответствующей сигналу от парамагнитных дефектов. При понижении температуры эта линия расщепляется в районе 3.0К на моды "b" и "d", которые ниже 3.0К хорошо различимы.

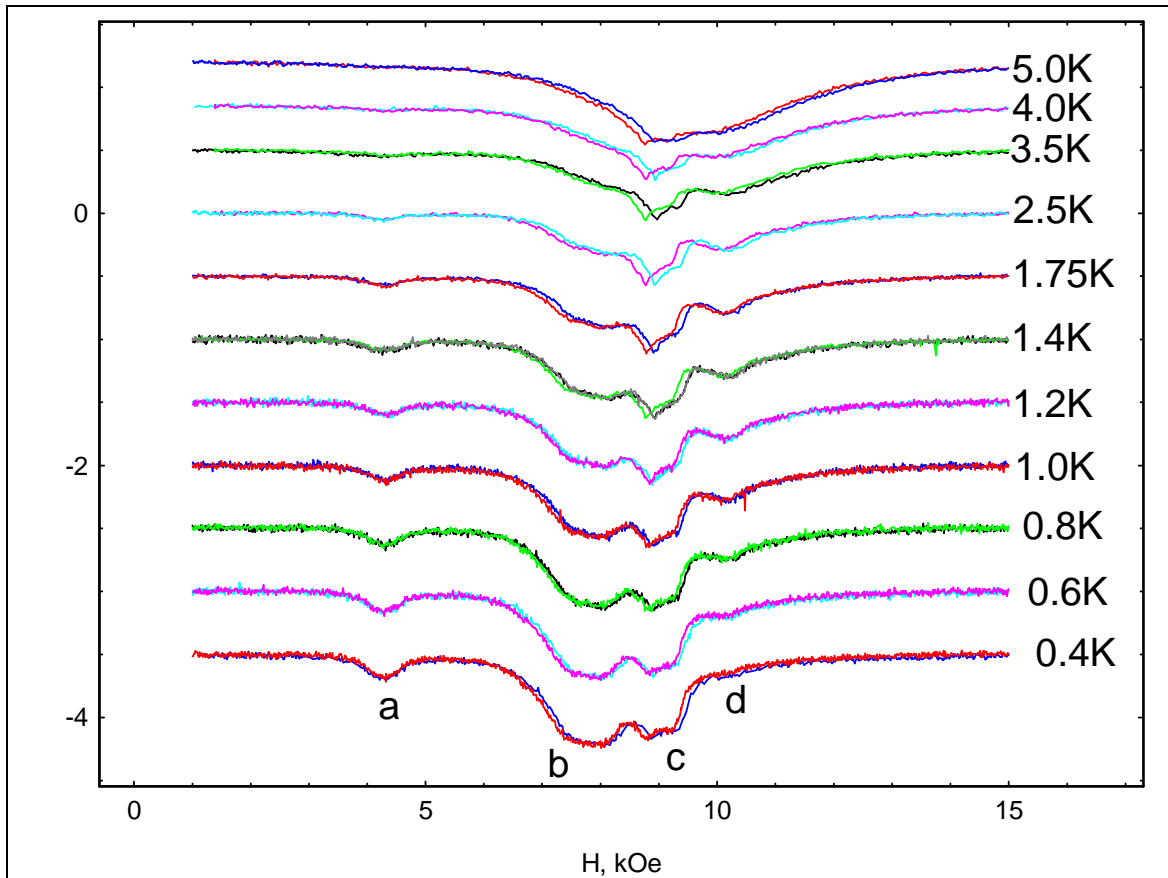


Рис.30: Температурная зависимость линий поглощения из эксперимента с криостатом ^3He . $\text{H} \parallel \text{a}^*$, $f=27\text{ГГц}$.

Буквами указаны моды магнитного резонанса:

a - двухквантовый переход

b, d - основные переходы

c - примесной сигнал.

Мода "a", соответствующая двухквантовому переходу демонстрирует увеличение интенсивности поглощения с понижением температуры. То же самое происходит и с левой модой ("b") из пары расщепленных. И только правая мода ("d") вымерзает с температурой. Отметим, что в чистом соединении в той же ориентации магнитного поля быстрее вымерзала левая из расщепленных компонент [19]. Для спина $S=1$ положение более интенсивной из расщепленных компонент слева или справа от поля парамагнитного резонанса определяется знаком эффективной константы анизотропии D в данной ориентации поля. Наблюдаемое в 10%-ом образце вымерзание правой из компонент указывает на отрицательный знак эффективной константы D . Различие знаков эффективной константы анизотропии в чистом и

сильнодопированном образцах также указывает на то, что происхождение низкотемпературного сигнала ЭПР в 10%-ом образце имеет отличную от чистого соединения природу.

Эти данные свидетельствуют о том, что существуют объекты со спином $S=1$, не вымерзающие до температуры $T \ll \Delta \sim 10\text{K}$. Для того, чтобы изучить температурную эволюцию формы линии, из этих данных были получены зависимости $I(T)$ для всех трех мод. Линии, соответствующие двухквантовому переходу ("a"), были отдельно подогнаны линией лоренцевой формы, содержащей один пик (формула на стр.29). Из линий, соответствующих переходам ("b") и ("d") были предварительно вырезаны участки с сигналом ЭПР от парамагнитных дефектов ("c"). Полученные "чистые" линии были подогнаны линией лоренцевой формы, содержащей два пика. Интенсивность каждой компоненты определялась как произведение ширины линии на амплитуду поглощения. На Рис.31 представлены зависимости $I(T)$ для всех трех мод.

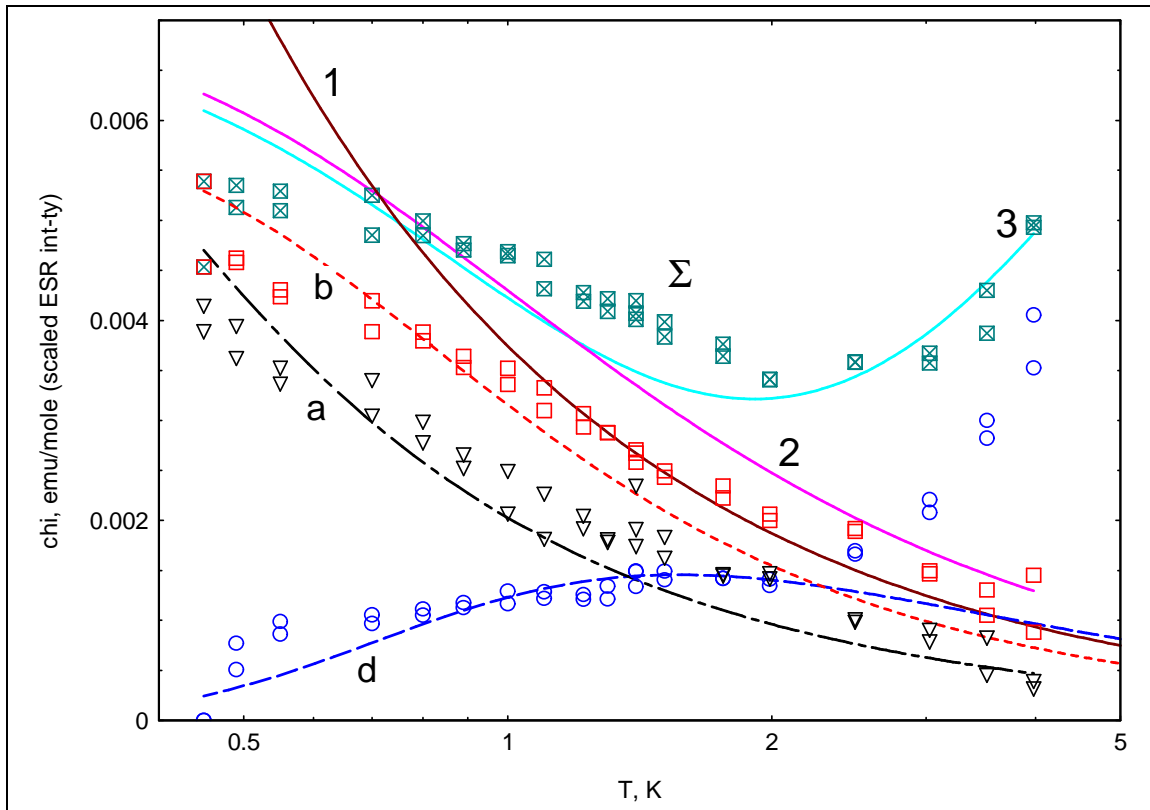


Рис.31: Температурная зависимость интенсивности поглощения. Символы: измеренные интенсивности двухквантового перехода (мода a), основных мод магнитного резонанса (моды b, d) и суммарной интенсивности мод b и d (Σ). Пунктирные кривые: подгонки температурной зависимости интенсивности соответствующих мод. Сплошные кривые: подгонки суммарной интенсивности для определения концентрации объектов в модели закона Кюри (1), точное решение (2) и с феноменологически добавленным к точному решению щелевым слагаемым с щелью 6К.

Вид этих зависимостей указывает на то, что это не возбуждения с щелью $\sim 10\text{K}$, которые наблюдались в чистом РНСС. Скорее всего это бесщелевые объекты со спином $S=1$, у которых состояние с $S_H=-1$ является основным (Рис.32).

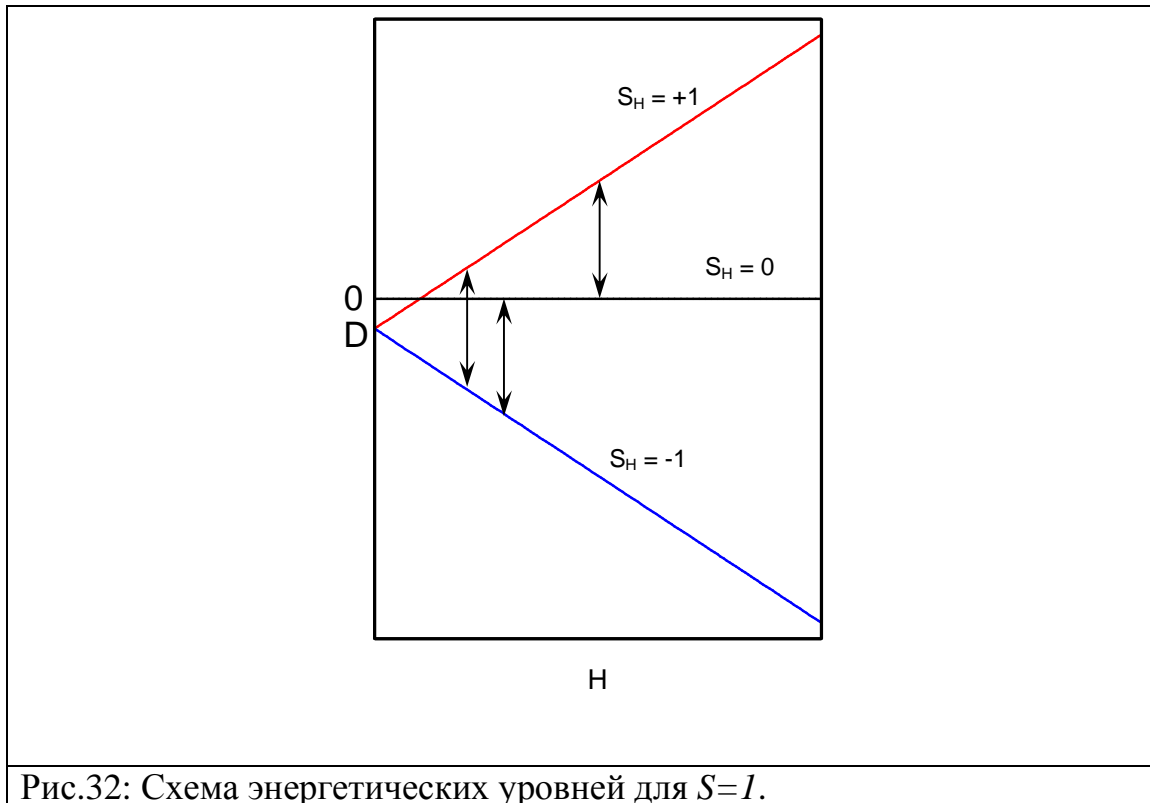


Рис.32: Схема энергетических уровней для $S=1$.

Для спина $S=1$ в магнитном поле с учетом эффекта одноосной анизотропии можно выписать температурные зависимости интенсивности переходов в явном виде. При поле, приложенном вдоль оси анизотропии, энергии состояний равны $E_{-1} = -|D| - g\mu_B H$, $E_0 = 0$, $E_{+1} = -|D| + g\mu_B H$

Температурные зависимости интенсивностей переходов определяется разностью заселенностей верхнего и нижнего уровней. Матричные элементы переходов остаются неизменными в условиях эксперимента.

Интенсивность двухквантового перехода:

$$I_{2\kappa\sigma} \propto \frac{e^{\frac{|D|+g\mu_B H}{T}} - e^{\frac{|D|-g\mu_B H}{T}}}{1 + e^{\frac{|D|+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{|D|-g\mu_B H}{T}}} = e^{\frac{|D|}{T}} \frac{sh \frac{\hbar\omega}{2T}}{2 + e^{\frac{|D|}{T}} ch \frac{\hbar\omega}{2T}}$$

Интенсивности двух основных переходов:

$$I_{-1,0} \propto \frac{e^{\frac{|D|+g\mu_B H}{T}} - 1}{1 + e^{\frac{|D|+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{|D|-g\mu_B H}{T}}} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}{1 + e^{\frac{\hbar\omega}{T}} + e^{\frac{2|D|}{T}} e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

$$I_{0,1} \propto \frac{1 - e^{-\frac{|D|-g\mu_B H}{T}}}{1 + e^{-\frac{|D|+g\mu_B H}{T}} + e^{-\frac{|D|-g\mu_B H}{T}}} = \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}{1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} + e^{-\frac{2|D|}{T}} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

На Рис.31 наборы экспериментальных точек подогнаны соответствующими модельными зависимостями. При этом значение резонансной частоты и параметра $D = -4 \text{ ГГц}$ брались из эксперимента и зависимости $f(H)$ и единственным подгоночным параметром был масштабный множитель. Как видно из графиков, согласие экспериментальных точек с модельными кривыми хорошее. Наблюдаемое вымерзание моды d таким образом полностью объясняется за счет действия эффективного кристаллического поля. Эти результаты позволяют исключить наличие даже небольшой щели (более примерно $0.5 - 1 \text{ К}$) в энергетическом спектре этих объектов со спином $S=1$.

Представляет интерес определить концентрацию обнаруженных объектов со спином 1. Для того, чтобы сделать это, нужно выразить полную интенсивность поглощения в ЭПР эксперименте в абсолютных единицах. При температуре 5 К линия поглощения состоит из одной компоненты. Это позволило отмасштабировать интегральную интенсивность при 5 К на абсолютные измерения на СКВИД-магнетометре.

При низких температурах основное поглощение расщепляется на две компоненты. Применяя соотношение Крамерса-Кронига можно получить:

$$\chi(0) \propto v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\omega_1} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_1''(\omega) d\omega + \frac{1}{\omega_2} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_2''(\omega) d\omega$$

Здесь предполагается, что обе компоненты узкие и хорошо разрешены, ω_1 и ω_2 - их резонансные частоты, $\chi_1''(\omega)$ и $\chi_2''(\omega)$ - формы линий соответствующих компонент. В эксперименте линия интенсивности записывается в координатах (H, χ'') , а не (ω, χ'') . Если ширина линии не зависит от магнитного поля, то $\int \chi''(H = const, \omega) d\omega = \gamma \int \chi''(H, \omega = const) dH$, где коэффициент пропорциональности γ для линий с линейной зависимостью $f(H)$ совпадает с наклоном этой зависимости. В нашем случае этот коэффициент одинаков для мод b и d . Тогда: $\chi(0) \propto \frac{1}{\omega_1} \int \chi_1''(\omega = \omega_1(H_0), H) dH + \frac{1}{\omega_2} \int \chi_2''(\omega = \omega_2(H_0), H) dH$. Это соотношение верно для любого H_0 . Дальнейшее безмодельное упрощение (переход к одинаковой для обеих мод частоте) невозможно.

С точностью $\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{D}{f} \sim 10\%$ можно взять просто сумму интенсивностей этих двух компонент.

Вернемся к вычислению интенсивности поглощения в ЭПР эксперименте в абсолютных единицах. Гамильтониан задачи, соответствующей ЭПР эксперименту выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = (\hat{H}_0 - \hat{M}_z H_z) - \hat{M}_x h_x \cos \omega t$$

Получается, что в вычисляемая по данным ЭПР эксперимента восприимчивость $\chi(0) = \frac{1}{\pi\omega_0} \int \chi''(\omega) d\omega$ - не та же восприимчивость, которая измеряется в СКВИД-магнетометре, а восприимчивость к слабому поперечному полю в присутствии сильного постоянного поля H_0/z . В этом случае восприимчивость вычисляется как $\chi(0) = \frac{\langle M_x \rangle}{h}$. Для вычисления $\langle M_x \rangle$ применим теорию возмущений. Возмущение $\hat{V} = -g\mu_B \hat{S}_x h = -\frac{g\mu_B h}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$ не дает поправок к энергиям в первом порядке. Поправки первого порядка к волновым функциям: $\psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$. Волновые функции возмущенной задачи будут следующие:

$$\psi_{-1} = |-1\rangle - \frac{g\mu_B h}{2} \frac{\sqrt{2}}{D - g\mu_B H} |0\rangle,$$

$$\psi_0 = |0\rangle - \frac{g\mu_B h}{2} \left(\frac{\sqrt{2}}{g\mu_B H - D} |-1\rangle - \frac{\sqrt{2}}{D + g\mu_B H} |+1\rangle \right),$$

$$\psi_{+1} = |+1\rangle - \frac{g\mu_B h}{2} \frac{\sqrt{2}}{D + g\mu_B H} |0\rangle.$$

Средние значения оператора \hat{S}_x в каждом из трех состояний:

$$\langle \psi_{-1} | \hat{S}_x | \psi_{-1} \rangle = \sqrt{2} \left(-\frac{g\mu_B h}{\sqrt{2}} \frac{1}{D - g\mu_B H} \right) = \frac{g\mu_B h}{g\mu_B H - D},$$

$$\langle \psi_0 | \hat{S}_x | \psi_0 \rangle = \sqrt{2} \left(-\frac{g\mu_B h}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{g\mu_B H - D} - \frac{1}{g\mu_B H + D} \right) = g\mu_B h \left(\frac{1}{g\mu_B H + D} - \frac{1}{g\mu_B H - D} \right)$$

$$\langle \psi_{+1} | \hat{S}_x | \psi_{+1} \rangle = \sqrt{2} \left(-\frac{g\mu_B h}{\sqrt{2}} \frac{1}{D + g\mu_B H} \right) = -\frac{g\mu_B h}{g\mu_B H + D}.$$

Тогда восприимчивость выписывается как:

$$\chi(0) = \frac{\langle M_x \rangle}{h} = \frac{g^2 \mu_B^2}{1 + e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}} \left(\frac{e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}}}{g\mu_B H - D} + \frac{1}{g\mu_B H + D} - \frac{1}{g\mu_B H - D} - \frac{e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}}{g\mu_B H + D} \right) =$$

$$= \frac{g^2 \mu_B^2}{1 + e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}} \left(\frac{e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} - 1}{g\mu_B H - D} + \frac{1 - e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}}{g\mu_B H + D} \right) = g^2 \mu_B^2 f(T)$$

При $T \gg |D| + g\mu_B H$ $\chi(0) \rightarrow \frac{2g^2 \mu_B^2}{3T} = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3T}$ - полученная формула переходит в закон Кюри для $S=1$.

Для сравнения, намагниченность M_z , измеряемая, например, СКВИД-магнетометром равна

$$\langle M_z \rangle = \frac{g\mu_B}{1 + e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}} \left(e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} - e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}} \right).$$

Случайно получилось, что $N_A \frac{2 \cdot 2^2 \mu_B^2}{3k_B} = 1.000$, поэтому интенсивность в абсолютных единицах может быть записана так:

$$I(T) \left(\frac{emu}{mole} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{g}{2} \right)^2 x \frac{1}{1 + e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} + e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}} \left(\frac{e^{\frac{-D+g\mu_B H}{T}} - 1}{g\mu_B H - D} + \frac{1 - e^{\frac{-D-g\mu_B H}{T}}}{g\mu_B H + D} \right), \text{ где } x -$$

искомая концентрация объектов, $g\mu_B H$ и D выражены в кельвинах.

На Рис.31 построена подгонка суммарной интенсивности компонент b и d при температуре $<2K$ зависимостью $\frac{3}{2}xf(T)$, где x - единственный подгоночный параметр, и во всем температурном интервале суммой $\frac{3}{2}xf(T) + be^{\frac{\Delta}{T}}$, где щель $\Delta = 6K$ взята из результатов Рис.27, а x и b - подгоночные параметры. В результате подгонок получена оценка для концентрации объектов со спином $S=1$ в сильнодопированном РНСС (10%Br): $x=0.5\%$. Для сравнения зависимость интенсивности от температуры при температуре $<2K$ была подогнана обычным законом Кюри для спинов $S=1$. Концентрация объектов, определенная из этой подгонки $x=0.4\%$, однако согласие подгоночной кривой с данными гораздо хуже.

Природа обнаруженных объектов со спином $S=1$ неясна. Однако можно сделать предположение, что замещение в образцах атомов хлора на атомы брома приводит к возникновению некоторого количества

ферромагнитно связанных пар атомов меди. Аргумент, который говорит в пользу этого предположения состоит в том, что на зависимости намагниченности от поля для 100% допированного соединения (Рис.33) видно ферромагнитное насыщение на уровне примерно 0.2 от полного магнитного момента. То есть в 100%Br-соединении точно существуют ферромагнитные связи между атомами меди.

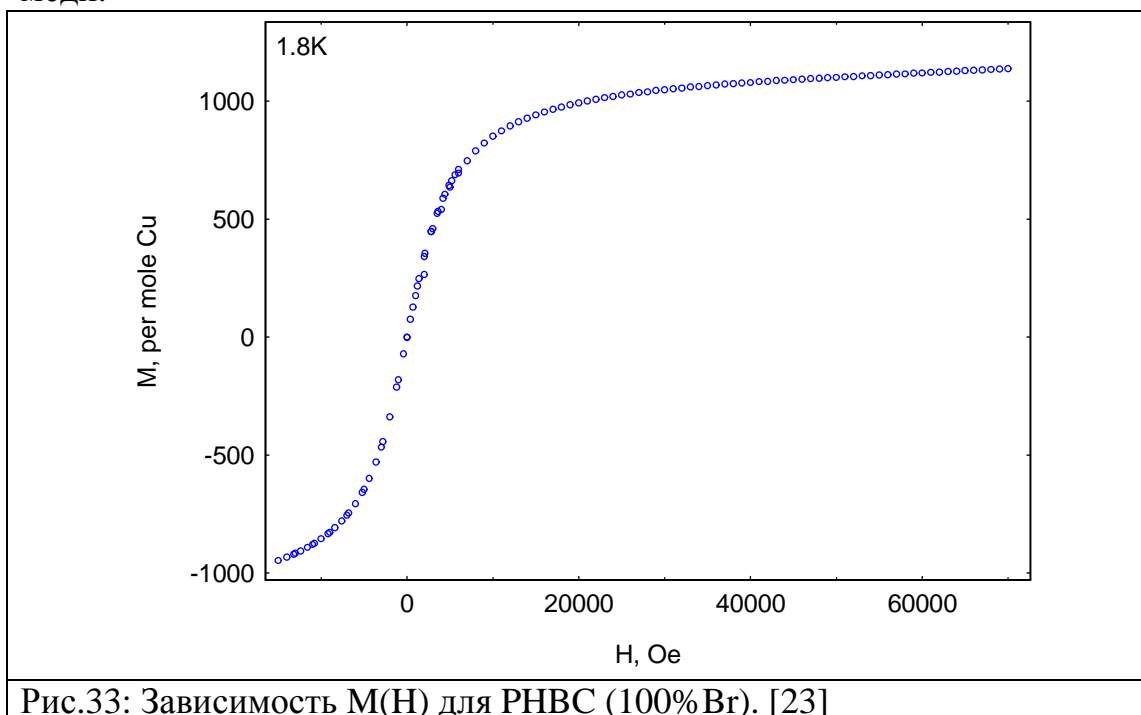
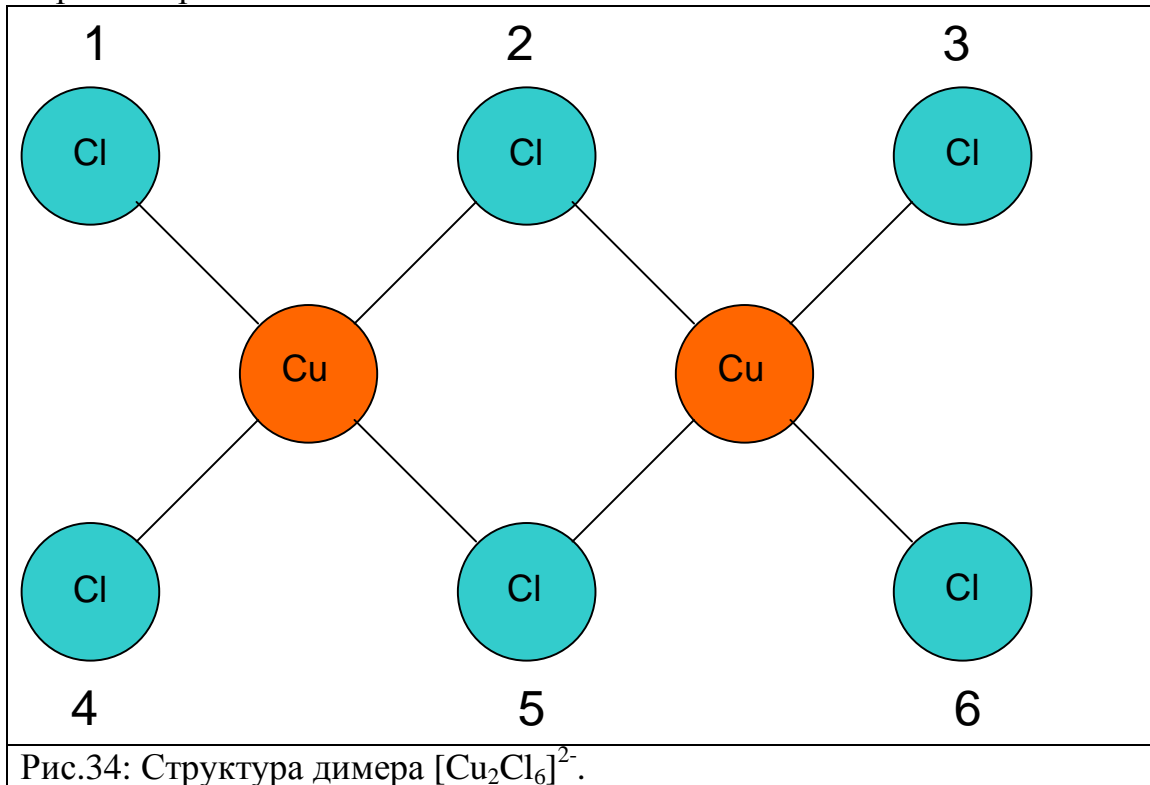


Рис.33: Зависимость $M(H)$ для РНВС (100% Br). [23]

Определенная из ЭПР экспериментов концентрация объектов со спином $S=1$ позволяет предположить, что ферромагнитно связанные ионы меди образуются в димере при условии, если оба иона хлора, участвующие в образовании внутридимерных суперобменных связей, оказываются замещены бромом. Действительно, рассмотрим одну ячейку структуры РНСС - димер $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (Рис.34). Для того, чтобы в наших предположениях обменный интеграл стал ферромагнитным, должны быть замещены ионы с номерами 2 и 5. Для образца с концентрацией примеси ионов Br 10% вероятность каждого из атомов хлора быть замещенным бромом равна 0.1. Если замещение каждого отдельного атома хлора не зависит от замещения соседних, вероятность быть одновременно замещенными для выбранной пары атомов хлора равна $0.1 \cdot 0.1 = 0.01$. Таким образом получается, что оценка концентрации объектов со спином $S=1$ в образце РНСС 10%Br составляет 1%. Это по порядку величины совпадает с оценкой, полученной из эксперимента (0.5%). Расхождение может быть связано

с отличием реальной концентрации примеси от номинальной, погрешностью определения концентрации в эксперименте, а также с тем, что замещение разных позиций хлора может быть неравновероятным.



Заключение.

Выводы.

Проведено исследование методом магнитного резонанса серии образцов спин-щелевого магнетика $C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6(RHSS)$, в которых методом допирования ионами Br^- была реализована случайная моделиция обменного интеграла.

Обнаружено, что в допированных образцах RHSS при допировании до 10% сохраняется щелевой характер спектра магнитных возбуждений: интенсивность наблюдаемого сигнала ЭПР при температурах от 4 до 10К изменяется в соответствии с щелевым законом. Увеличение ширины линий магнитного резонанса с концентрации примеси указывает на возникновение дополнительных каналов релаксации магнитных возбуждений на дефектах.

При низких температурах ($<2K$) в сильнодопированных образцах сигнал ЭПР определяется резонансным поглощением некоторых объектов со спином $S=1$, которые ведут себя бесщелевым образом. Возможно, эти объекты представляют собой ферромагнитно связанные пары ионов меди.

Благодарности.

Автор считает необходимым поблагодарить Глазкова Василия Николаевича – за научное руководство, за помощь в проведении экспериментов, за интересные и подробные обсуждения, Смирнова Александра Ивановича – за помощь в первых шагах, за требовательность к пониманию, Свистова Леонида Евгеньевича – за доверие использовать установку для экспериментов, и всех сотрудников группы спиновой динамики за дружелюбную атмосферу в коллективе.

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

Список литературы.

- [1] *L.J de Jong and A.R.Miedema*, Experiments on simple magnetic model systems, *Advances in Physics*,50 (247)(2001)
- [2] *Ч. Куммель*, Квантовая теория твердых тел, 1967
- [3] *Д. Маттис*, Теория магнетизма
- [4] *А.И.Смирнов*, Порядок и беспорядок в спиновых цепочках, 2003
- [5] *I.Tsukada, Y.Sasago, K.Uchinokura, A.Zheludev, S.Maslov, G.Shirane, K.Kakurai, E.Ressouche*, *Physical Review B*,60, 6601(1999)
- [6] *L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhalenne, A. Revcolevchi*, *Physical Review B*53 (1996), 5579
- [7] *A. Oosawa, T. Kato, H. Tanaka, K. Kakurai, M. Muppler, and H.-J. Mikeska*, *Physical Review B*, Volume 65, 094426 (2002)
- [8] *Л. Н. Булаевский*, *ЖЭТФ* 44 (1963), 1008
- [9] *F. D. M. Haldane*, *Physical Review B* 25 (1982), 4925
- [10] *A. Oosawa, M. Ishii and H. Tanaka*, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 265–271
- [11] *V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, H. Tanaka, and A. Oosawa*, *Phys. Rev. B* **69**, 184410 (2004)
- [12] *A. M. Farutin, V. I. Marchenko*, ISSN 1063-7761, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2007, Vol. 104, No. 5, pp. 751–757
- [13] *В. Глазков*, Кандидатская диссертация, ИФП (2003)
- [14] *L.P. Regnault, A. Zheludev, M. Hagiwara, A. Stunault*, *PHYSICAL REVIEW B* **73**, 174431 2006
- [15] *A. Oosawa, T. Ono, and H. Tanaka*, *PHYSICAL REVIEW B* **66**, 020405(R) (2002)

- [16] *O. Nohadani, S. Wessel, S. Haas*, PRL 95, 227201 (2005)
- [17] *M. B. Stone, I. Zaliznyak, D. H. Reich and C. Broholm*
Physical Review B, Volume 64, 144405 (2001)
- [18] *M. B. Stone, C. Broholm, D. H. Reich, P. Schiffer, O. Tchernyshyov, p. Vorderwisch and N. Harrison*
Field-driven phase transitions in a quasi-two-dimensional quantum antiferromagnet, New Journal of Physics 9 (2007) 31
- [19] *V. N. Glazkov, T. S. Yankova, J. Sichelschmidt, D. Huvonen, A. Zheludev* Electron spin resonance study of anisotropic interactions in a two-dimensional spin-gap magnet $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)$, PHYSICAL REVIEW B **85**, 054415 (2012)
- [20] *D. Huvonen*, Не опубликовано
- [21] *С. А. Альтиулер, Б. М. Козырев*, Электронный парамагнитный резонанс, 1961
- [22] *Г. Д. Богомолов*, Прикладная электродинамика, Учебное пособие, МФТИ, Долгопрудный (1979)
- [23] *В. Глазков*, Не опубликовано
- [24] *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Теоретическая физика Том 3, Нерелятивистская квантовая механика
- [25] *D. Huvonen, S. Zhao, G. Ehlers, M. Månsson, S. N. Gvasaliya, and A. Zheludev*, PHYSICAL REVIEW B **86**, 214408 (2012)
- [26] *H. Tanaka, A. Oosawa, T. Kato, H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Kakurai and A. Hoser*, Journal of the Physical Society of Japan Vol. 70, No. 4, April, 2001, pp. 939-942