

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

На правах рукописи



Сергейчева Елена Геннадьевна

**Магнитный резонанс в квазиодномерном
слабо упорядоченном антиферромагнетике**



1.3.10 – Физика низких температур

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН.

Научный руководитель: к. ф.-м. н., старший научный сотрудник
Сосин Сергей Сергеевич

Официальные оппоненты: д. ф.-м. н., заместитель директора
Института теоретической физики
им. Л. Д. Ландау РАН
Фоминов Яков Викторович

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

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

Защита состоится 29 сентября 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д24.1.140.01 при Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, расположенном по адресу: 119334, г. Москва, ул. Косыгина 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физических проблем им. П. Л. Капицы РАН и на сайте института: www.kapitza.ras.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

к. ф.-м. н.



А. Н. Юдин

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Исследования низкоразмерных магнитных систем начались еще в 30-е годы прошлого столетия, вскоре после того, как были сформулированы основные принципы квантовой механики. В 1925 г. Изинг показал, что одномерная система изинговских спинов не упорядочивается при любой конечной температуре [3]. В 1931 г. Бете решил задачу о построении собственных функций спинового гамильтониана для антиферромагнитной гейзенберговской цепочки спинов $S = 1/2$ и обнаружил, что дальний порядок в такой системе отсутствует даже при нулевой температуре [4], при том, что радиус спин-спиновых корреляций при $T = 0$ становится бесконечным. В 1966 г. Мермин и Вагнер доказали более общее утверждение: для одно- и двумерных изотропных гейзенберговских систем с конечным радиусом взаимодействия дальний порядок с ненулевой намагниченностью подрешетки невозможен при любой конечной температуре [5]. Отсутствие порядка в низкоразмерных системах обусловлено, как правило, сильными флуктуациями, что влечет за собой большое количество необычных свойств.

Одной из наиболее интересных особенностей низкоразмерных систем является отличие спектра возбуждений антиферромагнитной гейзенберговской цепочки спинов $S = 1/2$, представляющего собой непрерывный бесщелевой континуум, от спектра традиционного антиферромагнетика. Возникновение континуума возбуждений связано с тем, что элементарными возбуждениями в такой цепочке являются парные частицы, спионы [6]. В отличие от магнонов, характерных для трехмерных систем квазичастиц со спином $S = 1$, свойства спионов (в частности, величина спина, равная $S = 1/2$) тесно связаны с одномерностью задачи [7].

В реальных магнитных диэлектриках низкоразмерные магнитные системы реализуются, если в структуре обменных связей имеется какое-либо выделенное направление, вдоль которого взаимодействие между магнитными ионами оказывается более сильным. Возможны и более сложные низкоразмерные структуры,

такие как спиновые лестницы, цепочки с альтернированным обменом, и другие. При этом, в некоторых случаях наличие слабого взаимодействия между низкоразмерными подсистемами существенно изменяет основное состояние, как, например, в гейзенберговских цепочках полуцелых спинов, для которых наличие сколь угодно малого межцепочечного взаимодействия влечет за собой возникновение дальнего порядка при конечной, хотя и довольно низкой, температуре. Упорядочение при этом оказывается слабым. В других случаях, когда спектр возбуждений отделен от основного состояния щелью, состояние без дальнего порядка может быть устойчивыми по отношению к слабым возмущениям [8].

Экспериментальное исследование низкоразмерных магнетиков стало возможным в 1960-е годы, когда развитие методов выращивания кристаллов [9] и кристаллографии позволило получать и идентифицировать модельные соединения для таких систем. Повышению интереса к низкоразмерным системам способствовало также открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах – слоистых соединениях, имеющих выделенные плоскости, внутри которых магнитные ионы меди связаны сильным антиферромагнитным обменом [10,11]. Среди таких веществ было получено соединение $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, обнаруживающее сверхпроводящие свойства при сильном допировании кислородом [11–13]. В то же время, в стехиометрическом Sr_2CuO_3 магнитные ионы образуют цепочки спинов, слабо связанные между собой в поперечных направлениях, причем, отношение межцепочечного обмена к внутрицепочечному оказывается рекордно малым [14]. Данное соединение является одной из лучших реализаций модели слабо связанных спиновых цепочек.

Известно, что при исследовании физических свойств реальных соединений большую роль играют дефекты кристаллической структуры. В случае сильно квазиодномерных систем, примером которой является Sr_2CuO_3 , влияние дефектов оказывается еще более заметным. Действительно, магнитная восприимчивость небольшого количества магнитных дефектов, порядка 0.1 % от числа магнитных ионов основной системы, становится сравнимой с восприимчивостью ос-

новой системы уже при температуре около 1 К. Помимо этой, в основном экспериментальной, сложности, возникающей при исследовании таких соединений, следует отметить еще одну особенность, свойственную купратам, а именно, большое разнообразие возможных фаз, которые могут реализовываться в таких системах при допировании, известное как *intertwined orders* [15–17]. В результате такого разнообразия, интерпретация экспериментальных данных может иногда оказываться весьма затруднительной. Указанные трудности, а также высокий интерес к высокотемпературной сверхпроводимости привели к тому, что экспериментально обнаруживаемые свойства этих соединений проверялись и перепроверялись в большом количестве различных экспериментов. Так, величина основного обмена в Sr_2CuO_3 была измерена при помощи как минимум семи различных методов [18], включая численное моделирование, дающих схожие результаты, лежащие в пределах от 2000 до 3000 К. Сравнение результатов этих экспериментов с теоретическими представлениями, а также с результатами других исследований надежно доказывает высокую степень одномерности этого соединения. Таким образом, Sr_2CuO_3 представляет собой хорошее модельное соединение для исследования системы слабо связанных гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов $S = 1/2$.

Цели и задачи. Методы. Цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании низкоэнергетической структуры спектра возбуждений и ее эволюции в магнитном поле в квазиодномерном антиферромагнетике с рекордно малым параметром порядка. Объектом исследования является квазиодномерный антиферромагнетик Sr_2CuO_3 .

Основным методом исследования является электронный спиновый резонанс, применяемый в широком диапазоне температур (от 0.45 К до 50 К), магнитных полей (до 12 Тл) и частот (от 9 ГГц до 140 ГГц). Для исследования магнитной фазовой диаграммы применяется высокочувствительный ультразвуковой метод исследования в широком диапазоне магнитных полей (до 16 Тл) и температур (от 1.6 К до 15 К).

Научная новизна работы. Значимость. В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование Sr_2CuO_3 . При помощи метода электронного спинового резонанса (ЭСР) был впервые измерен низкоэнергетический спектр магнитного резонанса этой системы в упорядоченной и спин-жидкостной фазах в широком диапазоне температур, частот и магнитных полей. Оказалось, что спектр магнитного резонанса Sr_2CuO_3 в спин-жидкостной фазе хорошо описывается в модели почти изотропной гейзенберговской спиновой цепочки. Из анализа наблюдаемых резонансных свойств были оценены величины слабой анизотропии системы. Оценка относительных концентраций двух наблюдавшихся типов дефектов, не превышающая 0.1%, показала хорошее качество исследуемых образцов.

В упорядоченной фазе были обнаружены и проанализированы моды антиферромагнитного резонанса (АФМР), полевые зависимости которых хорошо описываются теорией для обычных трехмерных антиферромагнетиков. Также были обнаружены резонансные моды нового типа, существующие только в упорядоченной фазе и не поддающиеся описанию в рамках известных теоретических представлений. Одна из этих мод, наблюдавшаяся только для одного из направлений приложенного поля, демонстрировала критическое поведение вблизи поля $\mu_0 H \simeq 9$ Тл, на основании чего было предположено существование фазового перехода, соответствующего смягчению этой моды. Величина щели данной моды в нулевом поле соответствует величине щели продольной моды колебаний параметра порядка, предсказанной для системы слабо связанных гейзенберговских АФМ цепочек спинов $S = 1/2$ в работе [19].

При помощи высокочувствительного ультразвукового метода была исследована магнитная фазовая диаграмма Sr_2CuO_3 , измерены фазовые границы, связанные с антиферромагнитным упорядочением, включая спин-флоп переход, а также подтверждено существование нового индуцированного магнитным полем фазового перехода, соответствующего смягчению «продольной» резонансной моды нового типа; реализующаяся при этом фаза, предположительно,

имеет структуру типа продольной поля волны спиновой плотности. Также обнаружено, что смягчение этой моды в магнитном поле сопровождается сильным увеличением температуры Нееля (в полях, много меньших поля насыщения). Данные особенности удалось качественно описать путем рассмотрения предполагаемой связи основной системы с дефектами типа концов цепочек. Такая связь оказывается возможной из-за малости АФМ параметра порядка основной системы. Для проверки данного предположения было проведено дополнительное исследование образца $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, выращенного при избыточном умеренном давлении кислорода и проведен более тщательный сравнительный анализ исследованных образцов. В результате этого анализа была выявлена зависимость интенсивности мод нового типа от условий выращивания образца, что является косвенным подтверждением предполагаемой связи этих мод с дефектами типа концов цепочек. Согласно работам [20–22], многие виды дефектов цепочки спинов $S = 1/2$ сводятся к рассмотрению открытых концов цепочек, то есть, такие дефекты имеют универсальный характер, поэтому можно ожидать, что обнаруженные в данной работе особенности спектра магнитных возбуждений Sr_2CuO_3 также являются универсальными и будут проявляться и в других модельных соединениях. Результаты, полученные в данной работе, расширяют экспериментальные представления о свойствах низкоразмерных систем и представляют интерес для теоретических исследований.

Апробация работы.

Результаты, представленные в данной диссертации, докладывались и обсуждались на семинарах ИФП и следующих конференциях:

- 58 научная конференция МФТИ, 2015, «Электронный спиновый резонанс в квазиодномерном $S = 1/2$ антиферромагнетике Sr_2CuO_3 »
- 59 научная конференция МФТИ, 2016, «Магнитные дефекты в квазиодномерном $S = 1/2$ антиферромагнетике Sr_2CuO_3 »

- Moscow International Symposium on Magnetism, 2017, «Unusual magnetic excitations in a weakly ordered spin-1/2 chain antiferromagnet Sr_2CuO_3 »
- International Symposium Spin Waves, 2018, «Magnetic phase diagram of a weakly ordered spin-1/2 chain compound Sr_2CuO_3 »
- Joint European Magnetic Symposia, 2018, «Magnetic phase diagram of a weakly ordered spin-1/2 chain antiferromagnet Sr_2CuO_3 »

Публикации. По материалам данной работы в рецензируемых научных журналах опубликованы 2 статьи ([1], [2]).

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором за исключением случаев, которые оговорены отдельно.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 103 страницы, из них 91 страница текста, включая 37 рисунков. Библиография включает 90 наименований на 10 страницах.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выполненного исследования. Сформулированы цели и методы работы, показаны научная новизна, апробация работы, а также приведено краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе изложены известные теоретические и экспериментальные результаты, касающиеся исследуемой физической системы. Приводится краткий обзор работ по Sr_2CuO_3 , описывается кристаллическая структура и известные магнитные свойства. Сведения, представленные в данной главе, используются в последующих главах при анализе экспериментальных данных и обсуждении результатов работы.

Исследуемая в данной работе система слабо связанных гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов $S = 1/2$ задается гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + J_{\perp} \sum'_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (1)$$

где суммирование \sum и \sum' осуществляются, соответственно, по спином внутри и между цепочками, причем $J_{\perp}/J \ll 1$. Задача о нахождении основного состояния изолированной цепочки ($J_{\perp} = 0$) была решена Бете в 1931 г. [4]. При $T = 0$ состояние оказывается критическим: система сильно скоррелирована $\langle S_i^z S_{i+N}^z \rangle \propto (-1)^N/N$, но при этом дальнего порядка нет, $\langle S_i^z \rangle = 0$. Элементарными возбуждениями являются спиноны, частицы со спином $S = 1/2$, возникающие парами [6]. Статические и динамические свойства изолированных цепочек хорошо изучены как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения; один из наиболее красивых результатов заключается в хорошем согласии теоретически предсказанного спектра возбуждений такой цепочки с реально измеренной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в KCuF_3 спектральной плотностью континуума возбуждений [23].

При наличии сколь угодно слабого межцепочечного обмена в системе возникает дальний порядок. Теоретический анализ системы слабо связанных цепочек был выполнен в работе [19] путем рассмотрения цепочки в среднем знакопеременном поле соседних цепочек теоретико-полевыми методами. Оказалось, что температура перехода в упорядоченное состояние определяется, главным образом, величиной межцепочечного обмена: $T_N = |J_{\perp}| \cdot A \sqrt{\ln(\Lambda J/T_N)}$, где A и Λ - коэффициенты порядка единицы, а среднее значение магнитного момента на узле в упорядоченном состоянии составляет $\langle \mu \rangle \simeq \mu_B \sqrt{|J_{\perp}|/J}$. Свойства реальных модельных соединений, в том числе Sr_2CuO_3 , показывают хорошее согласие с этой теорией. Для Sr_2CuO_3 величины T_N , $\langle \mu \rangle$ и J , определяемые экспериментально, составляют: $T_N \simeq 5.4 \text{ К}$, $\langle \mu \rangle \simeq 0.06 \mu_B$ и $J = 2800 \text{ К}$, что дает оценки $J_{\perp} \simeq 1.5 \text{ К}$ и $|J_{\perp}|/J \simeq 5 \cdot 10^{-4}$. [24]. В работе [19] было также показано, что в спектре возбуждений системы слабо связанных гейзенберговских антиферромаг-

нитных цепочек существует мода продольных колебаний параметра порядка (на волновом векторе $k = 1/2$ в единицах обратной решетки), которая впоследствии была обнаружена в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в модельном соединении KCuF_3 [25].

Вследствие квазиодномерности, система оказывается очень чувствительной к наличию дефектов. В частности, допирование модельных соединений немагнитными примесями может приводить к существенному уменьшению T_N [26], а также появлению псевдощели в спектре возбуждений [27], что связано с уменьшением средней длины цепочек. Дефекты, характерные для спиновых цепочек, были исследованы в работах [20–22, 28].

Во второй главе приводятся результаты экспериментов по ЭСР в Sr_2CuO_3 в широком диапазоне полей, частот и температур. Подробно описаны методика ЭСР и устройство используемых спектрометров, затем следует изложение полученных экспериментальных результатов.

Исследование ЭСР было выполнено для двух образцов (обозначаемых BNL и PS), выращенных независимо в двух разных лабораториях различными группами. Показано, что спектр магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе хорошо описывается в модели почти изотропной гейзенберговской спиновой цепочки. Из температурных зависимостей ширины линии оценены малые анизотропии внутрицепочечного, δJ , и межцепочечного, δJ_\perp , обменов: $\delta J \simeq 40 \text{ K}$ ($\ll J$) и $\delta J_\perp \simeq 0.5 \text{ K}$ ($\lesssim J_\perp$). Выделены и характеризованы спектральные вклады от парамагнитных дефектов двух типов и оценены их относительные концентрации, не превышающие 10^{-3} . Частотно-полевые зависимости сигнала основной системы (M), и сигналов от дефектов (S1 и S2) имеют линейный вид, характерный для парамагнитного резонанса и с хорошей точностью одинаковы для двух образцов; соответствующие величины g -факторов составляют: $g_{a,b}^M = 2.03(2)$, $g_c^M = 2.22(2)$ для основной моды, $g_{a,b}^{S1} = 2.22(2)$, $g_c^{S1} = 2.03(2)$ для дефектов типа S1, и $g_{a,b,c}^{S2} = 2.11(2)$ для дефектов типа S2.

При исследовании спектров магнитного резонанса в упорядоченной фазе по-

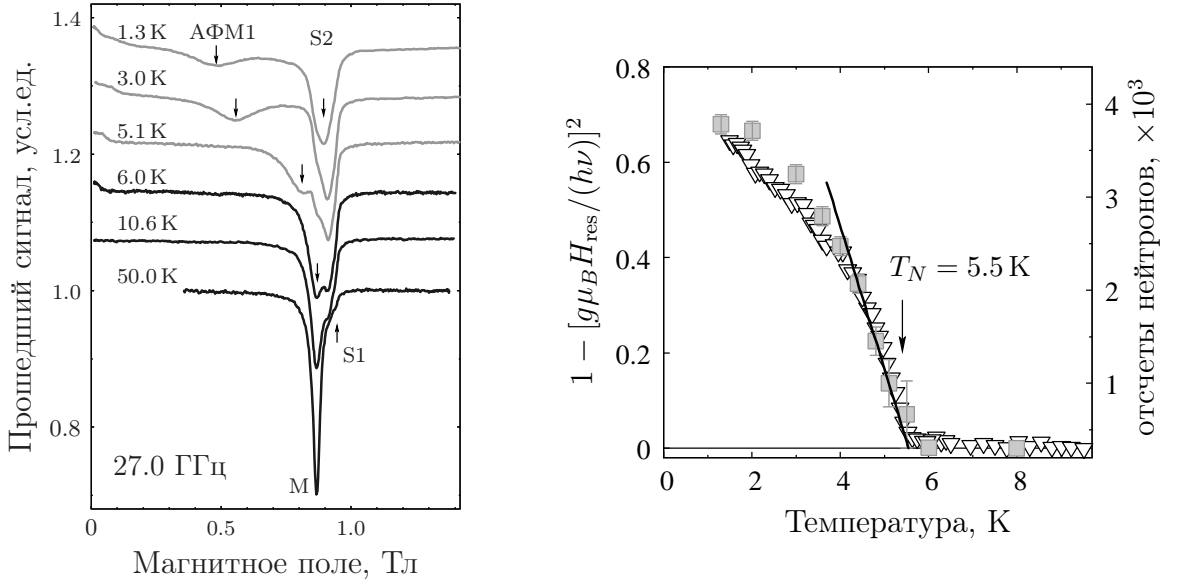


Рис. 1. Левая панель: температурная эволюция линий поглощения ЭСР для частоты 27.0 ГГц (левая панель), записанная при $\mathbf{H} \parallel c$. Линии сдвинуты по вертикали для наглядности. Серым и черным цветом показаны записи линий в слабо упорядоченной и спин-жидкостной фазах соответственно. Правая панель: температурная зависимость нормированного квадрата щели, $(\Delta(T)/\nu)^2 = 1 - (g\mu_B H_{\text{res}}/\nu)^2$, полученная по измерениям на частоте 27.0 ГГц при $\mathbf{H} \parallel c$ (символы «□»), в сравнении с температурной зависимостью интенсивности магнитных брегговских пиков (символы «▽»), наблюдаемых на волновом векторе $(0, 0.5, 0.5)$. Стрелочкой показано положение T_N , определяемое из линейной подгонки зависимости $(\Delta(T)/\nu)^2$ вблизи перехода.

лучены спектры АФМР антиферромагнетика с аномально малым параметром порядка, измеренные в широком диапазоне полей и частот. Примеры записей линий поглощения ЭСР, полученные при различных температурах (для случая $\mathbf{H} \parallel c$, на частоте 27 ГГц) приведены на рис. 1 (левая панель).

Показано, что частотно-полевые зависимости мод АФМР при различных ориентациях поля имеют вид, характерный для двухосного коллинеарного антиферромагнетика (открытые символы на рис. 2). Из сравнения температурных зависимостей величины щелей $\Delta_{1,2}(H = 0)$ и интенсивности магнитного брегговского пика следует, что щели пропорциональны параметру порядка (рис. 1, правая панель).

Величины щелей, определяемые из подгонки, имеют близкие значения для двух образцов и составляют $\Delta_1^{(I)} = 23$ ГГц, $\Delta_2^{(I)} = 13$ ГГц для образца BNL и

$\Delta_1^{(\text{II})} = 30$ ГГц, $\Delta_2^{(\text{II})} = 12$ ГГц для образца PS. Небольшое отличие измеренных спектров АФМР от теории наблюдается в спин-опрокинутой фазе. Кроме этого, в обоих образцах частотно-полевая зависимость моды АФМ1 при $\mathbf{H} \parallel c$ в малом поле $\mu_0 H \lesssim 1$ Т отклоняется от квадратичного закона, в то время как для $\mathbf{H} \parallel a$ наблюдаемая зависимость хорошо соответствует теории.

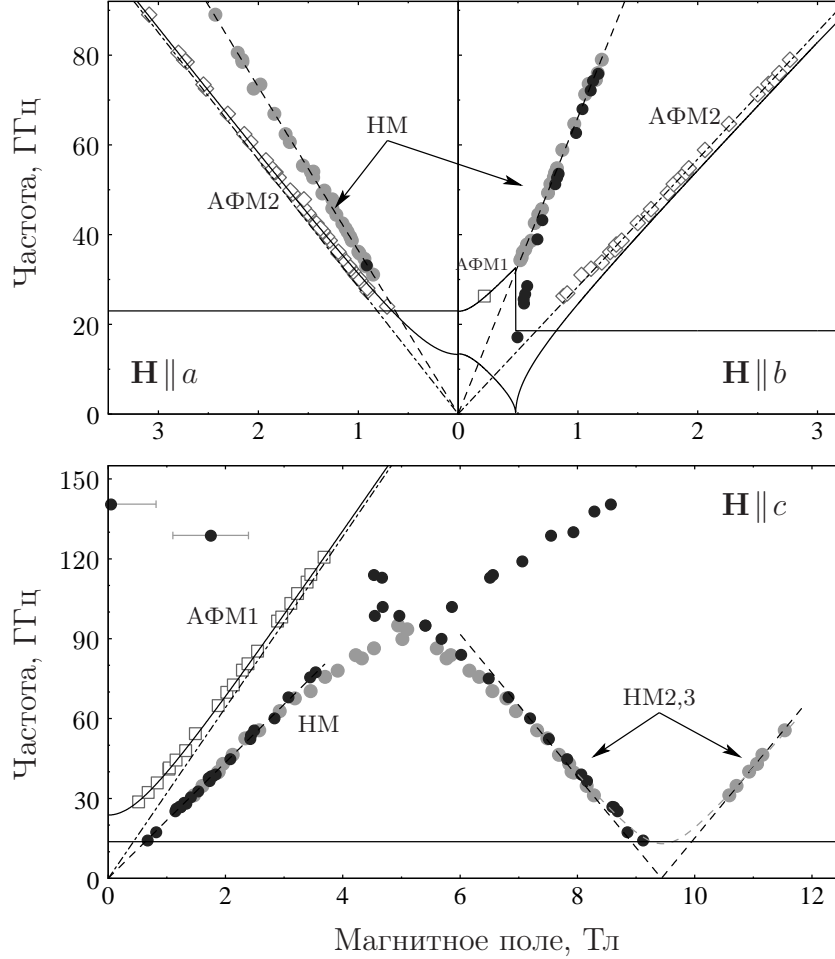


Рис. 2. Частотно-полевые зависимости резонансных мод в Sr_2CuO_3 (образец BNL), полученные для трех основных направлений магнитного поля при $T = 1.3$ К. « \square » и « \diamond » – резонансные положения мод АФМ1 и АФМ2 соответственно. « \bullet » – положения мод НМ, наблюдавшиеся для образца BNL. Для сравнения показаны резонансные положения мод НМ образца PS (символы « \bullet »). Сплошные линии – теоретические зависимости спектра АФМР, полученные подгонкой экспериментальных данных с подгоночными параметрами $\Delta_1 = 23.0$ ГГц и $\Delta_2 = 13.3$ ГГц (величинами щелей в спектре). Штрих-пунктирные линии – аппроксимации ветвей АФМР, показывающие несмещенные резонансные положения мод АФМР в спин-жидкостной фазе. Штриховые линии – линейные подгонки полевых зависимостей резонансного положения мод нового типа.

При этом, измеренные величины щелей оказались существенно меньше оценки, сделанной на основе теории спиновых волн, $\Delta \simeq 4 \sqrt{J \delta J} \langle S \rangle$, с известными значениями J , δJ и $\langle S \rangle$. Экспериментально определенные значения щелей приблизительно соответствуют энергетической шкале междоузельного обмена, $\delta J_{\perp} \lesssim \Delta \lesssim J_{\perp}$, и не поддаются количественному описанию в рамках существующих на данный момент теорий.

Обнаружены и исследованы моды магнитного резонанса нового типа, существующие только в упорядоченной фазе (закрытые символы на рис. 2). Частотно-полевые зависимости данных мод, и также форма линий поглощения с хорошей точностью одинаковы для двух образцов. Одна из этих мод наблюдается для всех направлений магнитного поля кроме случая ($H < H_{\text{SF}}$, $\mathbf{H} \parallel b$) и имеет линейные полевые зависимости, $h\nu = g^{\text{eff}} \mu_{\text{B}} H$, с существенно анизотропными величинами g^{eff} , сильно отличными от $g = 2$ ($g_a^{\text{eff}} = 2.60(5)$, $g_b^{\text{eff}} = 4.7(1)$, $g_c^{\text{eff}} = 1.6(1)$).

Показано, что качественная интерпретация этой линейной по полю моды возможна при рассмотрении характерных для исследуемой системы дефектов типа концов цепочек. Предложен возможный механизм возникновения этой моды за счет связанных колебаний малого параметра порядка и индуцируемой полем продольной знакопеременной намагниченности, локализованной вблизи концов цепочек, дающий согласованное объяснение указанных свойств этой моды, а именно, ожидаемый для таких связанных колебаний линейный рост энергии колебаний от магнитного поля соответствует наблюдаемым линейным частотно-полевым зависимостям данной моды; этим также объясняется наблюдаемая анизотропия g -фактора (наибольшая величина g^{eff} соответствует направлению вдоль легкой оси намагничивания, а наименьшая – вдоль трудной); в случае, когда знакопеременная намагниченность основной системы ориентирована вдоль магнитного поля ($H < H_{\text{SF}}$, $\mathbf{H} \parallel b$), коллинеарно индуцированной полем знакопеременной намагниченности, локализованной вблизи концов цепочек, поглощение, связанное с модами нового типа, отсутствует. Также, температурная зависимость интегральной интенсивности данной моды (пропорциональной статической восприимчиво-

сти соответствующих степеней свободы) имеет вид, средний между температурной зависимостью параметра порядка и законом Кюри, и хорошо описывается эмпирическим соотношением $\propto \Delta^2/T$ (рис. 3)

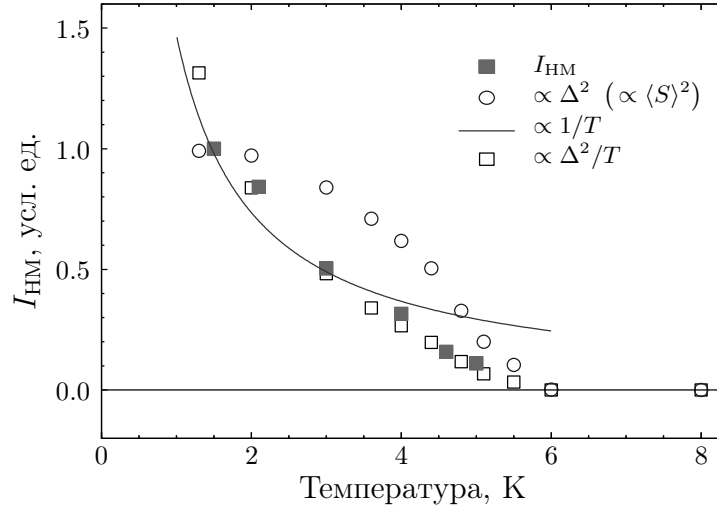


Рис. 3. Сравнение температурной зависимости интегральной интенсивности моды НМ, $I_{\text{НМ}}$ (символы «■»), полученной на частоте $\nu = 73.6$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel b$, с температурной зависимостью величины $\Delta^2 \propto \langle S \rangle^2$ (символы «○»), полученной из сдвига резонансного положения щелевой моды на частоте 27.0 ГГц при $\mathbf{H} \parallel c$ (рис. 1, правая панель). Сплошной линией показана зависимость $\propto 1/T$, ожидаемая для парамагнитного сигнала. Символами «□» показана эмпирическая зависимость вида $\propto \Delta^2/T$, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

Вторая мода, наблюдавшаяся только при $\mathbf{H} \parallel c$, обладает щелью, величина которой в нулевом поле, составляющая примерно 140 ГГц, хорошо соответствует теоретическому значению щели для «распадной» продольной моды (на волновом векторе $(0, 0, \pi)$), предсказанной для квазиодномерного антиферромагнетика в пределе слабого упорядочения в работе [19], $\tilde{\Delta} = \sqrt{2/3} |J_{\perp}| \simeq 7.6\text{K}$ ($\simeq 160$ ГГц). Возможность возбуждения продольной моды в условиях ЭСР может быть связана как с удвоением параметров решетки при установлении дальнего порядка, так и с возникновением областей продольной поляу знакопеременной намагниченности вблизи концов цепочек. При указанном направлении магнитного поля данная мода демонстрирует критическое поведение $\propto |H - H_c|$, которое может быть обусловлено взаимодействием малого параметром порядка с областями индущи-

руемой полем продольной знакопеременной намагниченности, локализованными вблизи концов цепочек. Предположено существование нового фазового перехода, соответствующего смягчению данной «продольной» моды.

Третья глава содержит результаты измерения магнитной фазовой диаграммы Sr_2CuO_3 , выполненного при помощи высокочувствительного ультразвукового метода, основанного на измерении малых относительных изменений параметров звуковой волны при прохождении через образец, в зависимости от внешних параметров. Подробно описываются основные принципы данного метода и используемая ультразвуковая установка. Затем приводятся результаты проведенных экспериментов.

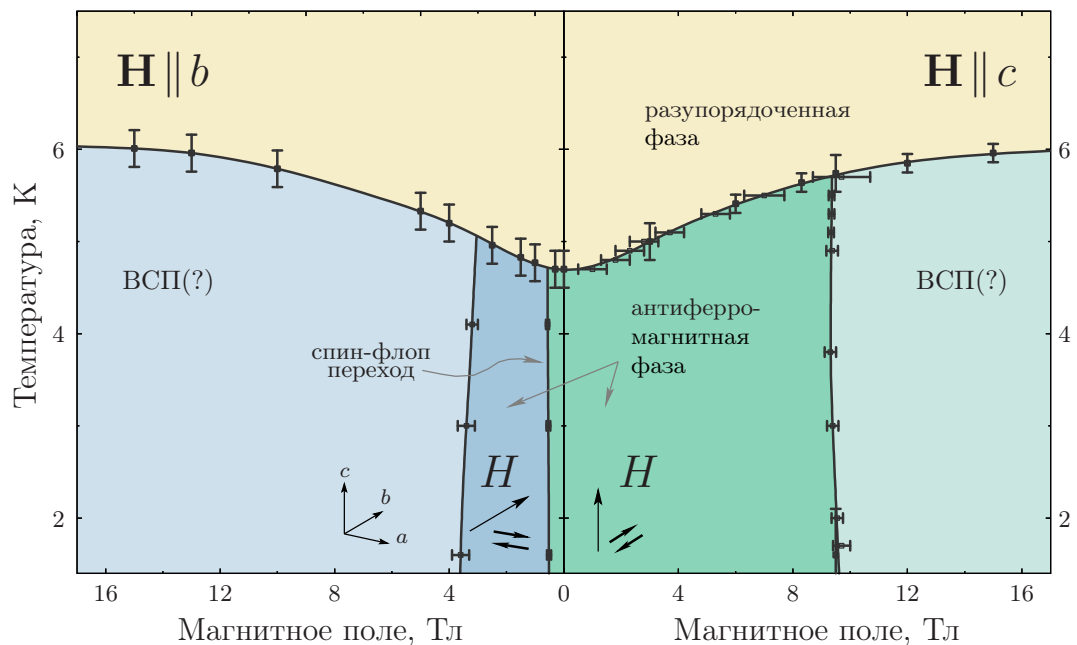


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма для $\mathbf{H} \parallel b, c$. Линии раздела фаз проведены для удобства восприятия. Погрешности положения точек фазовых переходов, отложенные вдоль вертикальной и горизонтальной осей, соответствуют измерениям при развертке температуры и магнитного поля. Черными стрелочками показаны направления намагниченности подрешеток основной системы в АФМ фазе относительно осей кристалла и магнитного поля.

На основании результатов измерений построена фазовая диаграмма в плоскости $H - T$ для $\mathbf{H} \parallel b, c$ (рис. 4). Показано, что фазовая диаграмма содержит границы, связанные с антиферромагнитным упорядочением, включая спин-флоп переход. Обнаружены новые линии раздела фаз, одна из которых соответствует

смягчению «продольной» моды магнитного резонанса и, предположительно, является переходом в фазу типа продольной полю волны спиновой плотности, стимулированную локальным продольным полю знакопеременным порядком, возникающим в присутствии магнитного поля при наличии дефектов типа концов цепочек. Пример экспериментальных данных, показывающий соответствие аномалий измеренных величин (относительного изменения скорости звука и изменения затухания звука) и наблюдавшегося в экспериментах по ЭСР смягчения щелевой резонансной моды нового типа («продольной» моды), показан на рис. 5.

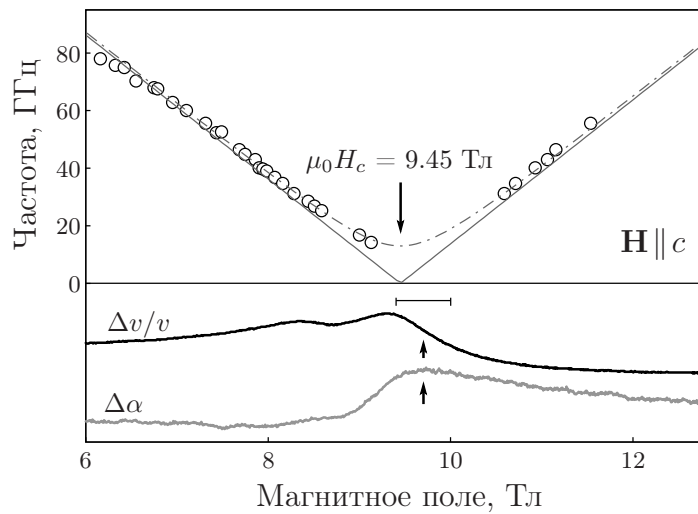


Рис. 5. Верхняя панель: частотно-полевая диаграмма ЭСР для значений магнитного поля вблизи 9Т, приложенного вдоль оси c , измеренная при $T = 1.3\text{К}$; нижняя панель: относительное изменение скорости звука и изменение затухания звука в зависимости от магнитного поля, записанные при $T = 1.6\text{К}$.

Обнаружен аномально сильный изотропный рост температуры Нееля в полях, слабых по сравнению с полем насыщения H_{sat} (T_N увеличивается на 30% в поле порядка $10^{-3} \cdot H_{sat}$), заканчивающийся вблизи поля смягчения «продольной» моды магнитного резонанса. Наблюдаемый рост T_N значительно превосходит аналогичный эффект во всех других низкоразмерных антиферромагнетиках. Предложена качественная интерпретация данного эффекта, естественным образом следующая из полученных ранее наблюдений о хорошем согласии предполагаемых свойств дефектов типа концов цепочек с экспериментально наблюдаемыми

особенностями Sr_2CuO_3 , а именно, состоящая в том, что возникновение в магнитном поле областей локального знакопеременного порядка вблизи концов цепочек может стимулировать установление дальнего порядка при более высокой температуре по сравнению с ситуацией в нулевом поле. Увеличение магнитного поля приводит к разрастанию таких областей локальной знакопеременной намагниченности вглубь цепочек, что, в свою очередь, должно стимулировать рост T_N в магнитном поле.

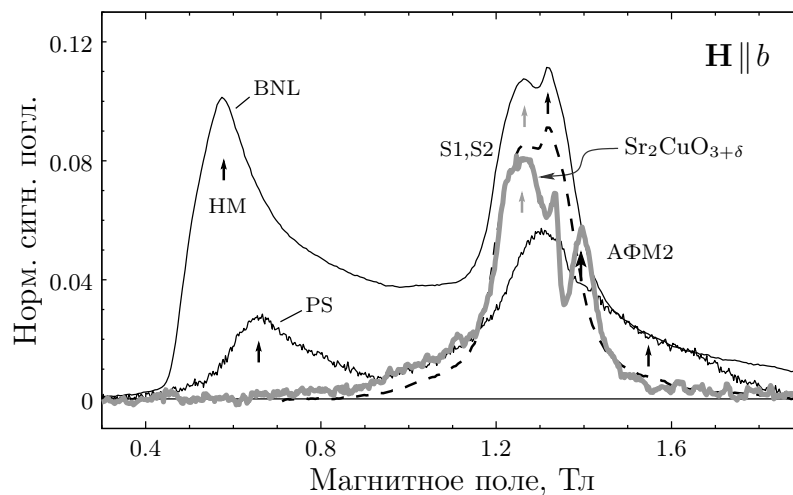


Рис. 6. Линии поглощения ЭСР трех образцов, записанные при $T = 1.3\text{ K}$ для направления магнитного поля вдоль оси b на близких частотах, 37.8 ГГц (BNL), 38.9 ГГц (PS) и 38.1 ГГц ($\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$). Черные линии соответствуют образцам BNL и PS, серая линия – образцу $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, штриховая линии – сигнал в образце BNL с вычтенным вкладом от мод нового типа. Положения различных мод магнитного резонанса показаны стрелочками.

В четвертой главе описаны результаты измерений ЭСР в образце $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, выращенном при умеренном избыточном давлении кислорода 11 кБар. Известно, что такой способ выращивания образцов приводит к слабому допированию кислородом, $\delta < 0.1$ [29]. В отличие от сильного допирования, меняющего кристаллическую структуру с орторомбической на тетрагональную (типа ВТСП купратов), слабое допирование не меняет кристаллическую структуру, и, в том числе, не приводит к существенному изменению параметров кристаллической решетки. В работе [29] были исследованы транспортные свойства слабо допированного $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ и, в частности, было обнаружено, что образцы, выращенные при

умеренном давлении кислорода с содержанием избыточного кислорода $\delta < 0.1$, теряли его с характерным временем в несколько дней. Образцы $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, исследуемые в данной работе, были выращены одновременно с образцами BNL за несколько лет до проведенных измерений. Основываясь на результатах работы [29] можно ожидать, что стехиометрия по кислороду в этих образцах успела восстановиться. При этом, образцы выращенные в избытке кислорода, должны содержать существенно меньшее количество кислородных вакансий и представлять собой систему с минимальным количеством дефектов; более точные кристаллохимические исследования образцов не проводились.

Приводятся экспериментальные результаты, показывающие, что спектр АФМР, также, как и в двух образцах Sr_2CuO_3 , хорошо описывается теорией, причем, в случае $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ отклонения от теории в спин-опрокинутой фазе не наблюдается. При этом, моды нового типа в образце $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ полностью отсутствуют.

Приводится сравнительный анализ спектров ЭСР трех изученных образцов. Показано, что интенсивность мод нового типа существенно зависит от условий выращивания образца. Пример сравнения записей поглощения для трех образцов показан на рис. 6 (линии нормированы по температурно-независимой интенсивности основной моды в спин-жидкостной фазе).

Показано, что рассмотрение свойств таких дефектов дает согласованное качественное описание для большинства исследованных в данной работе свойств Sr_2CuO_3 , основывающееся на предположении о возникновении связанных состояний в областях переходной спиновой текстуры вблизи концов цепочек. Возможность существования таких связанных состояний существенно обусловлена малостью параметра порядка исследуемой системы.

В заключении обсуждаются результаты исследования и возможности дальнейшей работы по изучению квазиодномерных слабо упорядоченных систем.

Положения, выносимые на защиту.

- Изучены спектры магнитного резонанса в слабо упорядоченном квазиодномерном антиферромагнетике Sr_2CuO_3 в широком диапазоне температур, магнитных полей и частот.
 - Получено, что спектр в спин-жидкостной фазе характерен для изотропной гейзенберговской цепочки спинов $S = 1/2$, оценены величины слабых анизотропных взаимодействий: $\delta J \simeq 40 \text{ K}$ ($\ll J$) и $\delta J_\perp \simeq 0.5 \text{ K}$ ($\lesssim J_\perp$). Оценены относительные концентрации дефектов $\lesssim 10^{-3}$.
 - Спектр АФМР характерен для двухосного коллинеарного антиферромагнетика, величины щелей соответствуют энергетической шкале междоцепочечного обменного взаимодействия $\delta J_\perp \lesssim \Delta \lesssim J_\perp$, что не поддается описанию существующими микроскопическими теориями.
 - Обнаружены новые моды магнитного резонанса в упорядоченной фазе. Одна из этих мод, обладающая щелью в нулевом поле, предположительно, является модой продольных колебаний параметра порядка.
 - Предложена качественная интерпретация мод нового типа, основывающаяся на предположении о возникновении связанных состояний в областях переходной спиновой текстуры вблизи концов цепочек. Возможность существования таких связанных состояний существенно обусловлена малостью параметра порядка исследуемой системы.
- Исследована магнитная фазовая диаграмма Sr_2CuO_3 , обнаружено аномально сильное увеличение T_N в магнитном поле и индуцированный полем фазовый переход, связанный со смягчением новой «продольной» моды, предположительно, приводящий к упорядочению вида продольной полю волны спиновой плотности. Показано, что данные особенности качественно согласуются с интерпретацией мод нового типа, связанной с наличием дефектов типа концов цепочек.

- Проведен сравнительный анализ трех образцов, подтверждающий интерпретацию новых мод и связанных с ними особенностей магнитной фазовой диаграммы как связанных состояний малого параметра порядка основной системы и магнитных дефектов типа концов цепочек.

Перспективы дальнейших исследований. Результаты, полученные в данной работе, расширяют экспериментальные представления о свойствах низкоразмерных систем. Высказанные на основании полученных данных предположения нуждаются в дальнейшей проверке и могут быть предметом отдельных экспериментальных и теоретических исследований.

По-видимому, наиболее прямой способ проверки гипотезы о связи мод НМ с дефектами, локализованными на концах цепочек, состоит в сравнительном исследовании образцов Sr_2CuO_3 и $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ при помощи ЯМР ^{63}Cu , чувствительного к наличию дефектов такого рода (аналогично описанному в работе [28]), проводимом совместно с проверкой свойств этих образцов методом ЭСР. Кроме этого, следуя этой же работе, отжиг Sr_2CuO_3 в атмосфере Ar уменьшает количество дефектов типа концов цепочек, поэтому кажется полезным исследование ЭСР в отожженных таким образом образцах.

Также представляется очень интересным экспериментальное исследование характера магнитного упорядочения в обнаруженной в экспериментах по ультразвуку «высокополевой» фазе. Предположительно, реализующийся в этой фазе магнитный порядок имеет структуру типа продольной волны спиновой плотности. Такой порядок не предполагается для системы слабо связанных гейзенберговских АФМ цепочек спинов $S = 1/2$, однако может индуцироваться посредством областей локальной продольной полю знакопеременной намагниченности, возникающей вблизи концов цепочек [21, 22, 28].

Помимо этого, для понимания природы целевой ветви мод НМ, в частности, проверки предположения о связи этой ветви с продольными колебаниями параметра порядка, будет интересным исследование спектра магнитных возбуждений Sr_2CuO_3 вблизи волнового вектора $(0, 0, \pi)$ методом неупругого рассеяния

нейтронов, в том числе и в присутствии магнитного поля. Отдельный интерес представляют такие эксперименты для образцов, аналогичных $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, т.е., не обнаруживающих резонансного поглощения, связанного с модами НМ. Дело в том, что условия возбуждения этих мод в экспериментах по ЭСР могут быть тесным образом связаны с наличием дефектов типа концов цепочек, однако, даже при отсутствии такого рода условий, соответствующая продольная мода должна обнаруживаться в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, в которых непосредственно измеряется плотность континуума возбуждений, при этом, полевые зависимости этой моды для $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ могут отличаться от наблюдаемой в экспериментах по ЭСР полевой зависимости «продольной» моды в Sr_2CuO_3 .

Исследованная в данной работе магнитная фазовая диаграмма была получена только для направлений магнитного поля $\mathbf{H} \parallel b, c$. Продолжение этого исследования поможет составить более полную картину магнитных свойств исследуемой системы. Кроме этого, интересно сравнить наблюдаемые особенности фазовой диаграммы с аналогичными особенностями для образца $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, в частности, проверить, будет ли наблюдаться меньший масштаб изменения T_N в магнитном поле в случае предполагаемого отсутствия дефектов типа концов цепочек.

Еще одним интересным направлением является изучение свойств других модельных соединений исследуемой слабо упорядоченной системы, а именно, Ca_2CuO_3 , структурно близкого к Sr_2CuO_3 , а также менее изученных другими методами Ba_2CuO_3 [30], $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ [31] и других. Кажется весьма вероятным, что в этих системах также могут реализовываться состояния, аналогичные наблюдаемым для Sr_2CuO_3 . Сравнивая свойства этих соединений друг с другом, будет интересно проследить, как параметры основной слабо упорядоченной системы влияют на свойства состояний, связанных с малым параметром порядка.

Список публикаций

1. *Unusual magnetic excitations in a weakly ordered spin-1/2 chain antiferromagnet Sr_2CuO_3 : Possible evidence for Goldstone magnon coupled with the amplitude mode* / Sergeicheva E. G., Sosin S. S., Prozorova L. A., Gu G. D., and Zaliznyak I. A. // Phys. Rev. B. — 2017. — Jan. — Vol. 95. — P. 020411.
2. *Unexpected magnetic phase in the weakly ordered spin- $\frac{1}{2}$ chain cuprate Sr_2CuO_3* / Sergeicheva E. G., Sosin S. S., Gorbunov D. I., Zherlitsyn S., Gu G. D., and Zaliznyak I. A. // Phys. Rev. B. — 2020. — May. — Vol. 101. — P. 201107.

Цитированная литература

3. Ising E. *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus* // Zeitschrift für Physik. — 1925. — Feb. — Vol. 31, no. 1. — P. 253–258.
4. Bethe H. *Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette* // Z. Physik. — 1931. — Jun. — Vol. 71, no. 3-4. — P. 205–226.
5. Mermin N. D., Wagner H. *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models* // Phys. Rev. Lett. — 1966. — Nov. — Vol. 17, no. 22. — P. 1133–1136.
6. Fadddeev L. D., Takhtajan L. A. *What is the spin of a spin wave?* // Phys. Lett. A. — 1981. — Vol. 85, no. 6. — P. 375–377.
7. Schönhammer K. *Luttinger liquids: the basic concepts.* — 2007. — 09. — Vol. 25. — P. 93–136. — ISBN: 978-1-4020-1798-8.
8. Haldane F. D. M. *Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State* // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Apr. — Vol. 50. — P. 1153–1156.
9. Koohpayeh S., Fort D., Abell J. *The Optical Floating Zone Technique: A Review of Experimental Procedures with Special Reference to Oxides* // P. Cryst. Gr. and Char. M. — 2008. — 09. — Vol. 54. — P. 121–137.

10. Pavuna D. Introduction to High Temperature Superconducting Oxides // *The Gap Symmetry and Fluctuations in High-Tc Superconductors* / ed. by Bok J., Deutscher G., Pavuna D., Wolf S. A. — Boston, MA : Springer US, 1998. — P. 1–14.
11. *A new family of copper oxide superconductors $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$ stabilized at high pressure* / Hiroi Z., Takano M., Azuma M., and Takeda Y. // *Nature*. — 1993. — Jul. — Vol. 364, no. 6435. — P. 315–317.
12. *Enhancement of the superconducting critical temperature of $Sr_2CuO_{3+\delta}$ up to 95 K by ordering dopant atoms* / Liu Q. Q., Yang H., Qin X. M., Yu Y., Yang L. X., Li F. Y., Yu R. C., Jin C. Q., and Uchida S. // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Sep. — Vol. 74. — P. 100506.
13. Geballe T., Marezio M. *Enhanced Superconductivity in Sr_2CuO_{4-v}* // *Physica C: Superconductivity*. — 2009. — 07. — Vol. 469. — P. 680–684.
14. Motoyama N., Eisaki H., Uchida S. *Magnetic Susceptibility of Ideal Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems, Sr_2CuO_3 and $SrCuO_2$* // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Apr. — Vol. 76, no. 17. — P. 3212–3215.
15. Tranquada J. M. *Exploring intertwined orders in cuprate superconductors* // *Physica B: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 460. — P. 136–140. — Special Issue on Electronic Crystals (ECRYS-2014).
16. Fradkin E., Kivelson S. A., Tranquada J. M. *Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors* // *Rev. Mod. Phys.* — 2015. — May. — Vol. 87. — P. 457–482.
17. *Intertwined topological phases induced by emergent symmetry protection* / González-Cuadra D., Bermudez A., Grzybowski P. R., Lewenstein M., and Dauphin A. // *Nat. Comm.* — 2019. — Jun. — Vol. 10, no. 1. — P. 2694.
18. *Ab initio Quantum Monte Carlo Calculations of Spin Superexchange in Cuprates: The Benchmarking Case of Ca_2CuO_3* / Foyevtsova K., Krogel J. T., Kim J., Kent P. R. C., Dagotto E., and Reboredo F. A. // *Phys. Rev. X*. — 2014. — Jul. — Vol. 4, no. 3. — P. 031003.

19. Schulz H. *Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains* // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Sep. — Vol. 77, no. 13. — P. 2790–2793.
20. Eggert S., Affleck I. *Magnetic impurities in half-integer-spin Heisenberg antiferromagnetic chains* // Phys. Rev. B. — 1992. — Nov. — Vol. 46. — P. 10866–10883.
21. Eggert S. *Impurity Effects in Antiferromagnetic Quantum Spin-1/2 Chains* : Ph. D. thesis. — University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1994.
22. Eggert S., Affleck I. *Impurities in $S = 1/2$ Heisenberg Antiferromagnetic Chains: Consequences for Neutron Scattering and Knight Shift* // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Jul. — Vol. 75. — P. 934–937.
23. *Measurement of the spin-excitation continuum in one-dimensional $KCuF_3$ using neutron scattering* / Tennant D. A., Cowley R. A., Nagler S. E., and Tsvelik A. M. // Phys. Rev. B. — 1995. — Nov. — Vol. 52. — P. 13368–13380.
24. *Reduction of Ordered Moment and Néel Temperature of Quasi-One-Dimensional Antiferromagnets Sr_2CuO_3 and Ca_2CuO_3* / Kojima K. M., Fudamoto Y., Larkin M., Luke G. M., Merrin J., Nachumi B., Uemura Y. J., Motoyama N., Eisaki H., Uchida S., Yamada K., Endoh Y., Hosoya S., Sternlieb B. J., and Shirane G. // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Mar. — Vol. 78, no. 9. — P. 1787–1790.
25. Lake B., Tennant D. A., Nagler S. E. *Novel longitudinal mode in the coupled quantum chain compound $KCuF_3$* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Jul. — Vol. 85. — P. 832–835.
26. *Site-dilution in the quasi-one-dimensional antiferromagnet $Sr_2Cu_{1-x}Pd_xO_3$: Reduction of Néel temperature and spatial distribution of ordered moment sizes* / Kojima K. M., Yamanobe J., Eisaki H., Uchida S., Fudamoto Y., Gat I. M., Larkin M. I., Savici A., Uemura Y. J., Kyriakou P. P., Rovers M. T., and Luke G. M. // Phys. Rev. B. — 2004. — Sep. — Vol. 70, no. 9. — P. 094402.
27. Simutis G. et al. *Spin pseudogap in the $S=1/2$ chain material Sr_2CuO_3 with impurities* // Phys. Rev. B. — 2017. — Feb. — Vol. 95. — P. 054409.

28. *Field-induced staggered magnetization near impurities in the $S=\frac{1}{2}$ one-dimensional Heisenberg antiferromagnet Sr_2CuO_3* / Takigawa M., Motoyama N., Eisaki H., and Uchida S. // Phys. Rev. B. — 1997. — Jun. — Vol. 55. — P. 14129–14132.
29. Archibald W. B., Zhou J. S., Goodenough J. B. *Transport properties of Cu-O chains in $Sr_2CuO_{3+\delta}$* // Phys. Rev. B. — 1995. — Dec. — Vol. 52. — P. 16101–16105.
30. *Electron spin resonance studies of some cuprate(II) systems* / Armstrong A. R., Janes R., Singh K. K., and Edwards P. P. // Bull. of Mat. Science. — 1991. — Jun. — Vol. 14, no. 3. — P. 641–649.
31. Kurzydłowski D., Grochala W. *Large exchange anisotropy in quasi-one-dimensional spin- $\frac{1}{2}$ fluoride antiferromagnets with a $d(z^2)^1$ ground state* // Phys. Rev. B. — 2017. — Oct. — Vol. 96. — P. 155140.