

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

На правах рукописи

УДК 538.941

Сергейчева Елена Геннадьевна

**Магнитный резонанс в квазиодномерном  
слабо упорядоченном антиферромагнетике**



1.3.10 – Физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н.

С. С. Сосин

Москва – 2021

# Оглавление

Введение . . . . .	3
Глава 1. Квазиодномерные цепочки спинов $S = 1/2$ . . . . .	9
1.1. Общие сведения . . . . .	9
1.2. Магнитные свойства $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ (обзор работ) . . . . .	16
Глава 2. Электронный спиновый резонанс в $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	21
2.1. Основы электронного спинового резонанса . . . . .	22
2.2. Схема ЭСР спектрометра . . . . .	27
2.3. Характеристика образцов и детали эксперимента . . . . .	31
2.4. ЭСР в спин-жидкостной фазе $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	33
2.5. ЭСР в слабо упорядоченной фазе $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	43
2.6. Сравнение спектров ЭСР двух образцов $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	51
2.7. Обсуждение . . . . .	57
Глава 3. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	62
3.1. Методика ультразвукового эксперимента . . . . .	63
3.2. Условия эксперимента . . . . .	68
3.3. Экспериментальные результаты для $\mathbf{H} \parallel c$ . . . . .	69
3.4. Экспериментальные результаты для $\mathbf{H} \parallel b$ . . . . .	71
3.5. Обсуждение . . . . .	72
Глава 4. Электронный спиновый резонанс в $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ . . . . .	77
4.1. Результаты эксперимента . . . . .	79
4.2. Обсуждение . . . . .	82
Заключение . . . . .	88
Литература . . . . .	94

# Введение

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 [1]. 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 [2], 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 [3]. 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 [4]. 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 [5].

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 низкораз-

мерные 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 полужелтых спинов, для которых наличие сколь угодно малого междоцепочечного 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 [6].

Экспериментальное исследование низкоразмерных магнетиков стало возможным в 1960-е годы, когда развитие методов выращивания кристаллов [7] 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 [8, 9]. Среди таких веществ было получено соединение  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , обнаруживающее сверхпроводящие свойства при сильном допировании кислородом [9–11]. В то же время, в стехиометрическом  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  магнитные ионы образуют цепочки спинов, слабо связанные между собой в поперечных направлениях, причем, отношение междоцепочечного обмена к внутрицепочечному оказывается рекордно малым [12]. 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , 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 вос-

приимчивостью основной 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* [13–15]. 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  была измерена при помощи как минимум семи различных методов [16], включая численное моделирование, дающих схожие результаты, лежащие в пределах примерно 2000..3000 К. Сравнение результатов этих экспериментов с теоретическими представлениями, а также с результатами других исследований, надежно доказывает высокую степень одномерности этого соединения. Таким образом,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  представляет собой хорошее модельное соединение для исследования системы слабосвязанных гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$ .

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  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), хорошо описывающиеся теорией для обычных трехмерных антиферромагнетиков, а также 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. Был проведен сравнительный анализ трех образцов, выращенных в разных условиях, и предложена качественная интерпретация наблюдаемых резонансных свойств, основывающаяся на возможной связи магнитных возбуждений основной системы с локальными модами колебаний, обусловленными характерными для квазиодномерной системы дефектами типа открытых концов цепочек. Такая связь должна реализовываться вследствие малости параметра порядка основной системы. При помощи высокочувствительного ультразвукового метода была исследована магнитная фазовая диаграмма  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , измерены фазовые границы, связанные с антиферромагнитным упорядочением, включая спин-флоп переход, а также подтверждено существование нового индуцированного магнитным полем фазового перехода, соответствующего смягчению резонансной моды нового типа. Помимо этого, оказалось, что зависимость температуры Нееля от магнитного поля демонстрирует аномально сильный рост в полях, много меньших поля насыщения. Данные особенности также удается 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. Согласно работам [17–19], 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  также являются универсальными и будут проявляться и в других модельных соединениях.

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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ »
- 59 научная конференция МФТИ, 2016, «Магнитные дефекты в квазиодномерном  $S = 1/2$  антиферромагнетике  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ »
- Moscow International Symposium on Magnetism, 2017, «Unusual magnetic excitations in a weakly ordered spin-1/2 chain antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ »
- International Symposium Spin Waves, 2018, «Magnetic phase diagram of a weakly ordered spin-1/2 chain compound  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ »
- Joint European Magnetic Symposia, 2018, «Magnetic phase diagram of a weakly ordered spin-1/2 chain antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ »

По материалам данной работы в рецензируемых научных журналах опубликованы 2 статьи ([20], [21]).

## Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Во введении обсуждается актуальность выполненного исследования и приводится краткое содержание работы по главам.

В первой главе изложены основные сведения, касающиеся исследуемой физической системы, обсуждаются особенности, связанные с низкоразмерностью системы. Приводятся известные результаты экспериментальных и теоретических исследований систем слабо связанных гейзенберговских цепочек спинов  $S = 1/2$ , а также краткий обзор работ по  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

Во второй главе приводятся результаты экспериментов по ЭСР в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в широком диапазоне полей, частот и температур. Подробно описаны методика ЭСР и устройство используемых спектрометров. Показано, что

спектр магнитных возбуждений  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в спин-жидкостной фазе хорошо описывается в модели почти изотропной гейзенберговской спиновой цепочки. Оценены относительные концентрации дефектов, не превышающая 0.1%. В упорядоченной фазе спектр магнитного резонанса содержит моды АФМР, характерные для двухосного коллинеарного антиферромагнетика, а также моды нового типа, существующие только в упорядоченной фазе и не поддающиеся описанию в рамках известных теорий. Обсуждаются особенности и предположительная природа этих мод колебаний.

Третья глава содержит результаты измерения магнитной фазовой диаграммы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , выполненного при помощи высокочувствительного ультразвукового метода. В начале главы подробно описывается методика эксперимента, после чего приводятся результаты измерений, на основании которых построена фазовая диаграмма в плоскости  $H - -T$ . Обсуждаются наблюдаемые особенности фазовой диаграммы, возможные причины их возникновения, а также связь этих особенностей с резонансными свойствами мод нового типа, обнаруженными в экспериментах по ЭСР.

В четвертой главе описаны результаты измерений ЭСР в образце  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , выращенном в избытке кислорода, а также приводится сравнительный анализ спектров ЭСР трех изученных образцов. Оказалось, что интенсивность мод нового типа существенно зависит от условий выращивания образца. Предложена качественная интерпретация этих мод, дающая согласованное описание резонансных свойств  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , а также особенности магнитной фазовой диаграммы, основавающаяся на рассмотрении возможных свойств дефектов типа концов цепочек, естественных для исследуемой системы.

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



## Квазиодномерные цепочки спинов $S = 1/2$

### 1.1. Общие сведения

При низких температурах в магнитных диэлектриках может реализовываться магнитоупорядоченное состояние, возникающее за счет взаимодействия между магнитными ионами, расположенными в узлах кристаллической решетки. Как правило, наиболее существенным оказывается обменное взаимодействие, обуславливающее зависимость энергии пары частиц от их полного спина [22], которое можно представить в виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_{exch} = J_{12} \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (1.1)$$

В системах с произвольным количеством спинов обменный гамильтониан может быть получен суммированием выражения (1.1) по всем парам спинов, причем, поскольку величина обменного взаимодействия между спинами разных магнитных ионов экспоненциально спадает с расстоянием, часто оказывается достаточным рассматривать только взаимодействие между ближайшими соседями. При этом свойства обменной системы существенно зависят от взаимного расположения магнитных ионов в кристалле, определяющего геометрию и величину обменных связей.

В данной работе рассматривается система гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$ , связанных друг с другом слабым междоцепочечным взаимодействием. Это одна из наиболее известных и хорошо изученных моделей в физике низкоразмерных систем. Данная система задается гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + J_{\perp} \sum'_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (1.2)$$

где суммирование  $\sum$  и  $\sum'$  осуществляется по спинам внутри и между це-

почками, соответственно, причем  $J_{\perp}/J \ll 1$ . Решение задачи о нахождении основного состояния при  $J_{\perp} = 0$  было получено Бете в 1931 г. [2, 23]. При нулевой температуре система остается разупорядоченной, т.е. среднее значение проекции спина на узле равно нулю,  $\langle S_i^z \rangle = 0$ , а корреляционная функция затухает степенным образом,  $\langle S_i^z S_{i+n}^z \rangle \propto (-1)^n/n$ . Такое состояние системы называется *спиновой жидкостью*. Спектр возбуждений системы является бесщелевым, а ее основное состояние неустойчиво: наличие сколь угодно малого взаимодействия между цепочками,  $J_{\perp}$ , приводит к возникновению дальнего порядка,  $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ ,  $\langle S_i^z S_{i+n}^z \rangle \propto (-1)^n$ , при конечной температуре.

Далее приводятся известные магнитные свойства изолированной цепочки. Под термин «цепочка» будет подразумеваться гейзенберговская антиферромагнитная цепочка спинов  $S = 1/2$ , помимо случаев, где это оговорено дополнительно.

Энергия основного состояния изолированной цепочки была вычислена Хультенем в 1938 г. [24] и в расчете на один спин составляет:

$$E_0 = -J (\ln 2 - 1/4) \approx -0.44J, \quad (1.3)$$

что меньше, чем энергия неелевского состояния, равная  $-0.25J$ .

Магнитная восприимчивость была впервые получена Боннер и Фишером в работе [25] на основании численных расчетов для конечных цепочек. На практике часто используется интерполяционная формула для кривой Боннер и Фишера [26]:

$$\chi(X) = \frac{n_s (g\mu_B)^2}{J} \cdot \frac{0.5X + 0.2999X^2 + 0.60188X^3}{1.0 + 1.9862X + 0.68854X^2 + 6.0626X^3} \quad (1.4)$$

где  $n_s$  – число спинов,  $g$  –  $g$ -фактор свободного электрона,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $X = J/2k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Эта зависимость хорошо воспроизводит экспериментальные данные при температурах  $T > 0.2J/k_B$ , в частности, при  $T = 0.641 J/k_B$  магнитная восприимчивость имеет макси-

мум, а при более высоких температурах плавно уменьшается, приближаясь к закону Кюри,  $1/T$ , характерному для парамагнетиков.

Низкотемпературная асимптотика магнитной восприимчивости, применимая для температур  $T \lesssim 0.1J/k_B$ , была вычислена Эггертом, Аффлекком и Такахаши [18] при помощи анзаца Бете и теоретико-полевых методов, и составляет:

$$\chi(T) = \frac{n_s g^2 \mu_B^2}{\pi^2 J} \left( 1 + \frac{1}{2 \ln(7.7J/k_B T)} \right). \quad (1.5)$$

Данное выражение для магнитной восприимчивости позднее было улучшено в работе Лукьянова [27].

Кривая намагничивания цепочки спинов  $S = 1/2$  была получена Мюллером [28]:

$$M(H) = \frac{g\mu_B}{\pi} \arcsin \left( 1 - \frac{\pi}{2} + \frac{\pi J}{g\mu_B H} \right)^{-1}. \quad (1.6)$$

Поле насыщения составляет  $H_{sat} = \frac{4JS}{g\mu_B}$ .

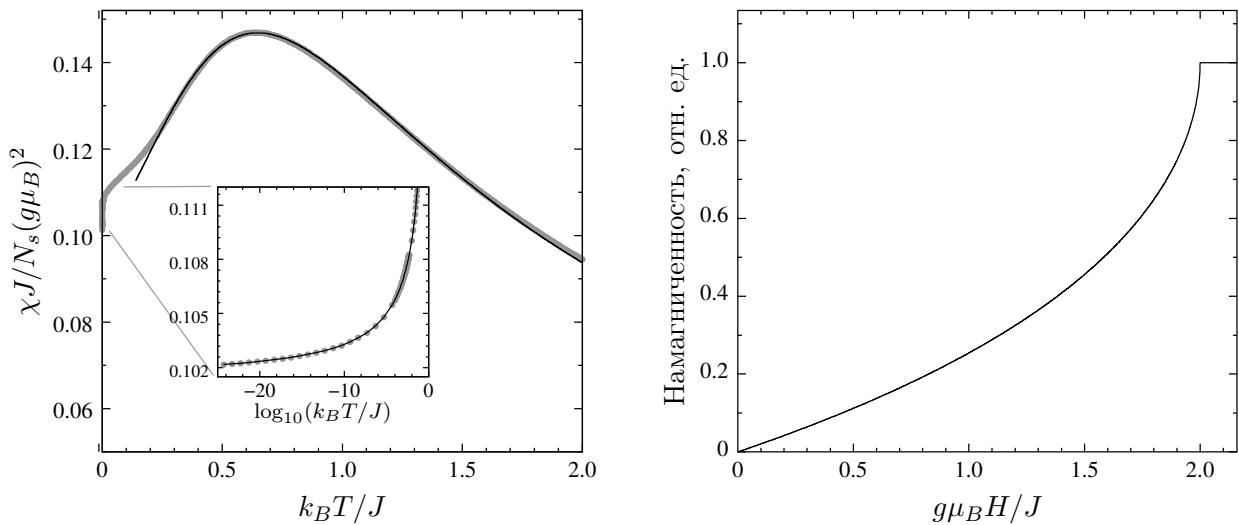


Рис. 1.1. Левая панель: магнитная восприимчивость гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S = 1/2$ ; точки – результаты численного расчета, выполненного с высокой точностью в работе [29], черная линия – подгонка кривой Боннер и Фишера, вставка: низкотемпературный предел, линией показана подгонка теоретической зависимости, полученной в работе [27]. Рисунок адаптирован из работы [30]. Правая панель: кривая намагничивания гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S = 1/2$ .

Экспериментально измеряемые зависимости магнитной восприимчиво-

сти и кривой намагничивания хорошо согласуются с теоретическими описаниями, что позволяет определять величины обменных интегралов для модельных систем. Примеры таких зависимостей показаны на рисунке 1.1.

Спектр возбуждений изолированной цепочки представляет собой бесщелевой континуум с границами  $\varepsilon_L(k) \leq \varepsilon(k) \leq \varepsilon_U(k)$ :

$$\varepsilon_L(k) = \frac{\pi}{2}J|\sin(k)|, \quad \varepsilon_U(k) = \pi J|\sin(k/2)|. \quad (1.7)$$

Нижняя граница континуума,  $\varepsilon_L(k)$ , известная как зависимость де Клуазо и Пирсона [31], лежит выше кривой дисперсии спиновых волн в антиферромагнетике [32]. Непрерывность спектра обусловлена парным характером элементарных возбуждений: в 1981 г. Фаддеев и Тахтаджан показали, что элементарными возбуждениями в антиферромагнитной цепочке спинов  $S = 1/2$  являются спиноны – квазичастицы со спином  $S = 1/2$ , возникающие парами при изменении проекции полного спина на единицу [4]. Наглядно возникновение пары спинов можно представить, рассмотрев переворот спина в изинговской цепочке, что эквивалентно возникновению двух граничащих друг с другом доменных стенок, являющихся элементарными возбуждениями для изинговской цепочки, перемещение которых вдоль изолированной цепочки не приводит к изменению полной энергии и может происходить независимо. Спинон можно рассматривать как изотропный предел доменной стенки в изинговской цепочке [33].

Экспериментальное наблюдение двухчастичного спинонного континуума, возможно при помощи метода неупругого рассеяния нейтронов. Такое исследование было выполнено для модельного соединения  $\text{KCuF}_3$  в работе [35]. На рис. 1.2 показано, что измеренная экспериментально плотность континуума возбуждений хорошо соответствует теоретически предсказанной.

Свойства спинонного континуума во внешнем магнитном поле были теоретически проанализированы Мюллером и соавторами в 1981 г. [28]. В присутствии внешнего магнитного поля спин-спиновые корреляции перестают быть

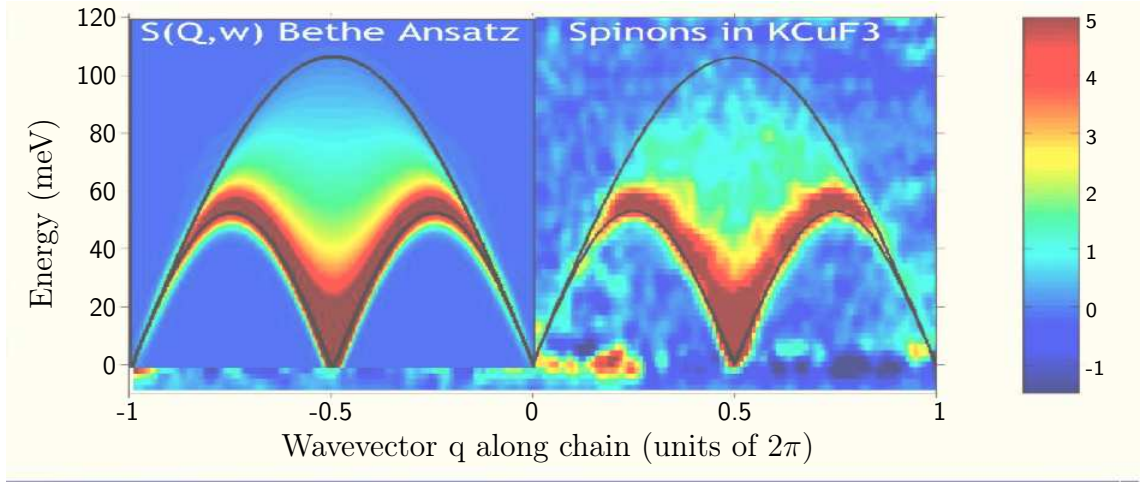


Рис. 1.2. Сравнение спектральной плотности спинонного континуума, вычисленной на основании анзаца Бете (левая панель) с результатами экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в  $\text{KCuF}_3$  (правая панель). Рисунок из работы [34].

полностью симметричными, вследствие чего континуум распадается на две части, связанные, соответственно, с поперечными и продольными корреляциями, имеющими различную зависимость от магнитного поля. Возникающие при этом мягкие моды были описаны при помощи рассмотрения ХУ модели ( $J_x = J_y = J, J_z = 0$ ), свойства которой при низких энергиях возбуждений применимы также и к гейзенберговской цепочке [28]. Для ХУ модели существует отображение из пространства спиновых операторов в пространство невзаимодействующих фермионов. Такое отображение возможно как без сохранения спина (преобразование Йордана-Вигнера, см., например, [36]), так и с сохранением спиновой части, что было продемонстрировано в работе [37], при этом фермионы имеют следующий закон дисперсии в зависимости от магнитного поля:

$$\varepsilon_{\downarrow,\uparrow}(k) = J \cos(k) \pm \frac{g\mu_B H}{2}, \quad (1.8)$$

При  $H = 0$ , из-за двукратного вырождения фермионов, возбуждения с минимальной энергией соответствуют значениям волнового вектора  $0$  и  $\pi$  (рис. 1.3 а,с), а в присутствии магнитного поля, за счет снятия вырождения, появляются дополнительные мягкие моды на волновых векторах  $\pm\delta q$  и  $\pi \pm \delta q$  (рис. 1.3 b,d). При этом, переходы внутри одной ветви, происходящие без пере-

ворота спина, относятся к части спионного континуума, определяемой продольными флуктуациями, а переходы между различными ветвями спектра, т.е., происходящие с переворотом спина, относятся к части континуума, определяемой поперечным флуктуациями соответственно.

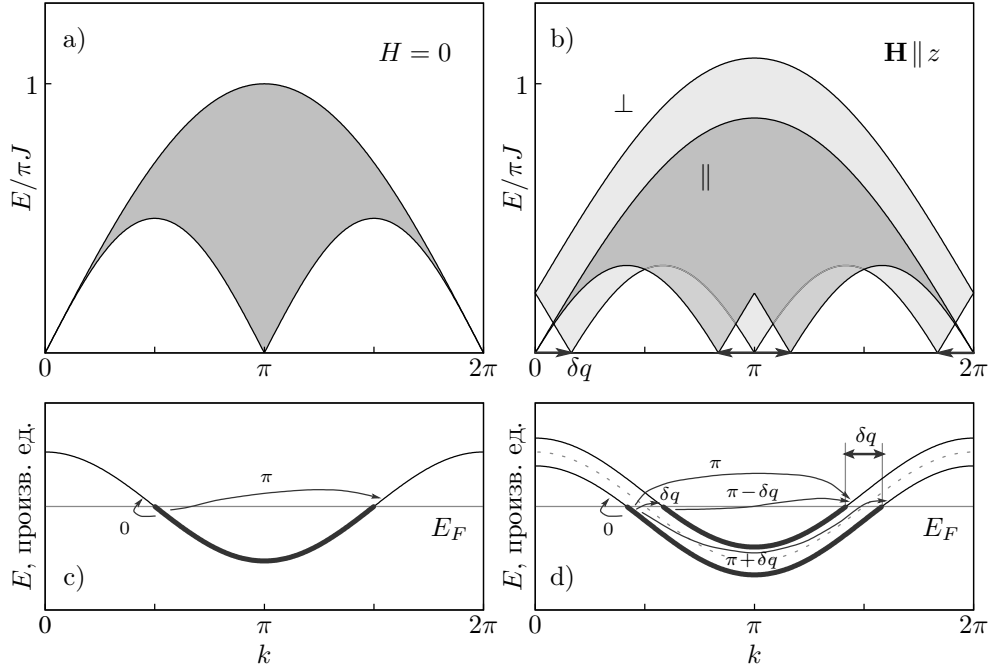


Рис. 1.3. Расщепление спионного спектра магнитным полем. а,с) спионный континуум и кривая дисперсии в нулевом магнитном поле, возможные низкоэнергетические возбуждения соответствуют волновым векторам 0 и  $\pi$ ; b,d) расщепление спионного спектра магнитным полем, появление дополнительных мягких мод на волновых векторах  $\pm\delta q$  и  $\pi \pm \delta q$ , связанных с переходами с изменением и без изменения спина, соответственно.

Подтверждение существования мягких мод с  $k = \pi \pm \delta q$  в магнитном поле было получено в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в бензоате меди, выполненных Дендером и соавторами [37].

Наблюдение расщепления континуума в условиях магнитного резонанса (на волновом векторе  $k = 0$ ) возможно за счет переходов, происходящих с переворотом спина, то есть, связанных с поперечными флуктуациями, при наличии в системе дополнительного однородного поля, например, однородного поля Дзялошинского [38]. В отсутствие такого поля будет наблюдаться только одиночная линия с ларморовской частотой.

В реальных кристаллах всегда присутствует взаимодействие между со-

седними цепочками  $J_{\perp}$ . В случае гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$  это приводит к возникновению дальнего антиферромагнитного порядка при конечной температуре при любой сколь угодно малой величине  $J_{\perp}$ . Поведение такой системы в пределе очень малого межцепочечного взаимодействия (вблизи критического спин-жидкостного состояния) было теоретически исследовано в работе [39]. Оказалось, что температура антиферромагнитного перехода такой квазиодномерной системы определяется следующим неявным соотношением:

$$|J_{\perp}| = \frac{T_N}{A\sqrt{\ln(\Lambda J/T_N)}}, \quad (1.9)$$

где  $A$  и  $\Lambda$  - коэффициенты порядка единицы. В отличие от расчета в приближении среднего поля, который дает выражение для температуры Нееля  $T_N \propto \sqrt{JJ'}$  [40], в данном случае  $T_N$  определяется, главным образом, межцепочечным обменом, в то время как основной обмен входит только в логарифмическую поправку.

Согласно этой же работе, спектр возбуждений такой системы содержит поперечную моду колебаний со спин-волновым законом дисперсии  $\omega^2(q) = \Delta^2 [1 - (\cos k_x + \cos k_y)/2] + v^2(k_z)^2$ , где величина щели  $\Delta \approx 6|J_{\perp}|$  также определяется только величиной межцепочечного обмена.

Еще одно необычное для традиционных антиферромагнетиков явление, теоретически предсказанное в работе [39], заключается в существовании щелевой моды продольных колебаний параметра порядка

$$\omega_L^2(k) = \Delta^2 (1 - (\cos k_x + \cos k_y)/6) + c^2 (\pi - k_z)^2 \quad (1.10)$$

со щелью  $\tilde{\Delta} = \sqrt{2/3}\Delta \propto |J_{\perp}|$ . Данная мода является хорошо определенной только вблизи критической точки, а при удалении от критического состояния распадается на два магнона.

## 1.2. Магнитные свойства $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ (обзор работ)

Соединение  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  было впервые получено Теске и Мюллером в 1969 г. [41] и, как уже отмечалось, представляет собой одну из лучших реализаций системы слабо связанных антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$ , известных в настоящее время.

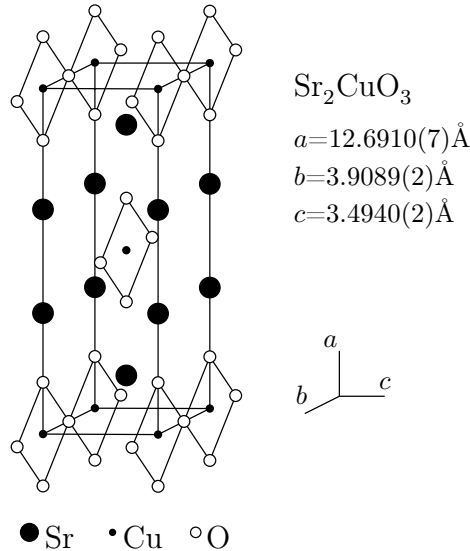


Рис. 1.4. Кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Рисунок взят из работы [42], обозначение осей соответствует принятому в работах [43, 44].

Кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  представляет собой объемно-центрированную орторомбическую решетку с центром инверсии (пространственная группа  $Immm$ ), см. рис. 1.4. Параметры решетки, измеренные при низкой температуре ( $T = 11 \text{ K}$ , [42]), составляют  $a = 12.6910(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9089(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.4940(2) \text{ \AA}$ . Магнитными ионами являются ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9 4s^0$ ,  $S = 1/2$ ,  $L = 2$ ), находящиеся в квадратном кислородном окружении. Элементарная ячейка содержит два магнитных иона, находящихся в эквивалентных кристаллографических положениях и относящихся к двум вложенным друг в друга эквивалентным магнитным подсистемам. Комплексы  $\text{CuO}_4$  с общими вершинами лежат в плоскости  $ab$  кристалла таким образом, что цепочки  $\text{Cu-O-Cu}$  ориентированы вдоль оси  $b$ . Как и многие оксиды переходных металлов,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  является типичным моттовским изолятором, причем, его свойства существенным образом определяются квазиодномерностью элек-



тронной подсистемы [45]. При комнатной температуре  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  обладает хорошей проводимостью вдоль цепочек, однако при понижении температуры происходит локализация носителей заряда.

Ионы меди внутри цепочек связаны сильным косвенным обменом через кислород. Величина внутрицепочечного обмена,  $J$ , в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  была определена экспериментально большим количеством различных методов [12, 46–53] и по их результатам варьируется в пределах от 2000 до 3000 К. В частности, в экспериментах по измерению магнитной восприимчивости, выполненных в работе [12], подгонки экспериментальных данных кривыми (1.4) и (1.5) дают значения  $J$  равные, соответственно, 2800 К и 2200 К (рис. 1.5). Величина  $J$ , определенная в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [50], составляет  $2790 \pm 130$  К. Часть измерений, представленных в настоящей диссертации, была выполнена на образцах из той же серии, что и в работе [50]. Поэтому в приводимых далее оценках будет принято предложенное в [50] значение обменного интеграла  $J = 2800$  К.

При понижении температуры  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  переходит в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Температура антиферромагнитного перехода оказывается много меньше основного обменного взаимодействия, что объясняется наличием сильных квантовых флуктуаций, присущих низкоразмерным системам, и в случае слабо связанных цепочек спинов  $S = 1/2$  определяется соотношением (1.9). Экспериментально измеренная температура Нееля для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  составляет  $T_N = 5.4$  К [44], что дает оценку для величины эффективного межцепочечного обмена (см. уравнение 1.9)  $J_{\perp} \simeq 1.5$  К. Отношение обменных интегралов составляет  $J_{\perp}/J \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ , такая высокая степень квазиодномерности хорошо объясняется особенностями кристаллической структуры, поскольку в обоих направлениях перпендикулярно цепочкам обменное взаимодействие между ионами меди существенно ослаблено: в направлении вдоль оси  $a$  группы  $\text{CuO}_4$  разделены немагнитными ионами стронция, а вдоль оси  $c$  между ионами меди отсутствуют промежуточные ионы кислорода. Численные расчеты, выполненные в работе [53], показывают, что ожидаемые велици-

ны междоузельных обменов, включая диагональный обмен между магнитными подсистемами, малы по сравнению с основным обменом. Также следует отметить, что обменное взаимодействие между цепочками, формируемыми ионами меди в вершинах орторомбической ячейки, и цепочками, формируемыми ионами меди в объёмно-центрированной позиции, фрустрировано и для описанного далее магнитного упорядочения, в приближении среднего поля, равно нулю.

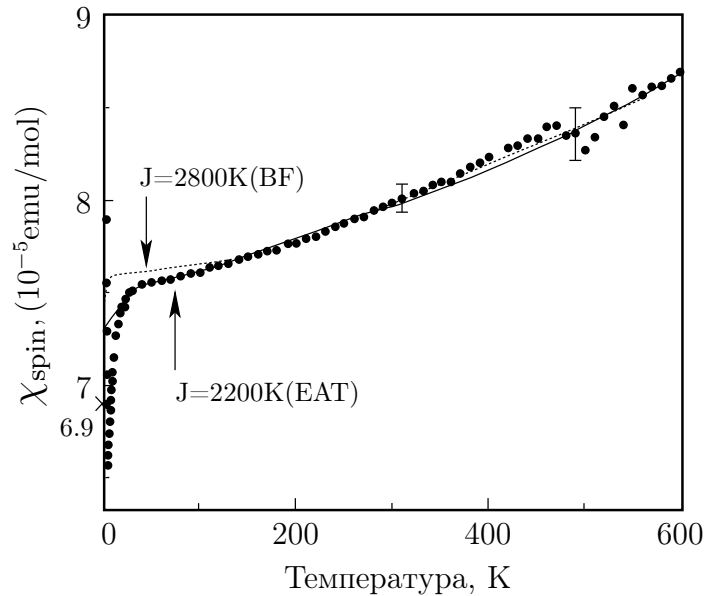


Рис. 1.5. Спин-цепочечная составляющая величины магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Пунктирной линией показана теоретическая кривая Боннер и Фишера для  $J = 2800$  К, сплошной линией показана теоретическая зависимость Эггерта-Аффлека-Такахашии, вычисленная для  $J = 2200$  К. Модифицированный рисунок из работы [12].

По данным нейтронографического исследования [44] было определено, что ниже  $T_N$  в каждой из магнитных подсистем реализуется коллинеарное двухподрешеточное магнитное упорядочение. Взаимная ориентация подсистем была исследована для изоструктурного соединения  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  в работе [54], при этом для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  данный вопрос остается не до конца выясненным (спиновая структура и количество магнитных подрешеток не указаны). В эксперименте [44] была также определена легкая ось спиновой структуры, совпадающая с осью  $b$  кристалла, а также среднее значение упорядоченной компоненты магнитного момента на узле при  $T \ll T_N$ , составляющее

$\langle \mu \rangle \simeq 0.06 \mu_B$ . Столь малая величина упорядоченной компоненты хорошо согласуется с результатом расчета по теории для слабо связанных цепочек [39], дающей выражение  $\langle \mu \rangle \simeq \mu_B \sqrt{|J_\perp|/J}$ , в котором величина  $J_\perp$  получена из соотношения (1.9) с экспериментально определенными значениями  $J$  и  $T_N$ .

Также хорошее согласие с теорией [39] получено и для других модельных соединений (см. табл. 1.1), среди которых  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  имеет наименьшую величину отношения констант меж- и внутрицепочечного обменов.

Соединение	$J, \text{K}$	$J_\perp/J$	$\langle \mu \rangle, \mu_B$	$T_N, \text{K}$
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$	2800	$5 \cdot 10^{-4}$	0.06(1)	5.4
$\text{Ca}_2\text{CuO}_3$	2600	$1 \cdot 10^{-3}$	0.09(1)	11
$\text{CuPzN}$	10.3	$5 \cdot 10^{-3}$	0.14	0.107
$\text{KCuF}_3$	203	$1 \cdot 10^{-2}$	0.5(1)	38

Таблица 1.1. Примеры модельных соединений квазиодномерных гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$

Наличие даже малых количеств магнитных дефектов в квазиодномерных системах с сильным антиферромагнитным обменом может существенно влиять на физические свойства этих систем. Например, магнитная восприимчивость спиновых цепочек подавлена сильным обменом, в то время как магнитная восприимчивость парамагнитных примесей растет обратно пропорционально температуре при охлаждении, в результате чего эти величины могут оказаться сравнимыми даже при очень малых концентрациях примесей. В случае  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , для которого величина основного обмена составляет  $J \simeq 2800 \text{ K}$ , магнитная восприимчивость спиновых цепочек (см. выражение 1.5) сравнивается с восприимчивостью парамагнитных дефектов с относительной концентрацией  $10^{-3}$  уже при температурах порядка нескольких градусов. Магнитные дефекты и примеси оказывают влияние и на температуру перехода в упорядоченное состояние. Например, в работе [55] было обнаружено, что в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  замещение 0.2% магнитных ионов на ионы Pd с  $S = 0$  приводит к уменьшению  $T_N$  на 45%. Качественно это можно объяснить тем,

что при добавлении немагнитных примесей происходит уменьшение средней длины цепочек, в результате чего ослабевают межцепочечные корреляции, отвечающие за установление дальнего порядка при понижении температуры. С другой стороны, в некоторых случаях вблизи дефектов могут образовываться области локального порядка, наличие которых будет увеличивать температуру перехода в упорядоченное состояние. Так, в настоящей работе было обнаружено аномально сильное увеличение температуры Нееля  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в магнитном поле, малом по сравнению с полем насыщения (см. главу 3). Как будет показано дальше, такой рост  $T_N$  в магнитном поле может быть обусловлен образованием областей локальной намагниченности, связанной с магнитными дефектами, возникающими на концах цепочек.

Магнитные примеси в системах цепочек спинов  $S = 1/2$  оказывают существенное влияние и на спектр возбуждений, в частности, в работе [56] было обнаружено возникновение псевдощели в спектре магнитных возбуждений, обусловленное уменьшением средней длины спиновых цепочек и связанным с этим подавлением длинноволновых возбуждений.

Характерные для спиновых цепочек дефекты были теоретически исследованы в работах [17–19]. Как следует из этих работ, многие точечные дефекты одномерных систем сводятся к рассмотрению открытых концов цепочек, вблизи которых образуются магнитные дефекты с эффективным спином  $S = 1/2$ . Похожие дефекты с эффективным спином  $S = 1/2$ , возникающие на концах цепочек, наблюдаются также и для гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со спином  $S=1$  [57, 58].

# Электронный спиновый резонанс в $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

В  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , из-за сильной квазиодномерности, переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при температуре  $T_N = 5.4$  К, много меньшей величины основного обмена,  $J = 2800$  К, в результате чего существует широкий диапазон температур, в котором система находится в сильно скоррелированном спин-жидкостном состоянии. При этом, упорядоченное состояние характеризуется сильной редукцией спина: упорядоченная компонента магнитного момента составляет всего  $0.06 \mu_B$ . Спектр возбуждений такой системы, предположительно, может комбинировать особенности, характерные для трехмерных и одномерных систем. В настоящей работе был исследован низкоэнергетический спектр однородных колебаний  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  методом ЭСР. Этот метод позволяет изучать спектры магнитных возбуждений на нулевом волновом векторе в зависимости от магнитного поля с высоким разрешением по энергии, что является существенным для изучения рассматриваемой системы.

Измерения были выполнены в широком температурном диапазоне от 0.5 К до 50 К, включающем в себя как спин-жидкостное, так и магнитоупорядоченное состояния системы, в магнитных полях от 0 до 12 Т, в диапазоне частот от 9 до 140 ГГц.

Все эксперименты по ЭСР, выполненные в данной работе, проводились на спектрометрических установках, изготовленных и установленных в лаборатории группы изучения спиновой динамики Института физических проблем им. П.Л. Капицы. Измерения проводились при фиксированной частоте переменного электромагнитного поля и непрерывной развертке внешнего магнитного поля. Подробные описания методики эксперимента по ЭСР можно найти во многих учебниках [59–61], а также диссертационных работах (см., например, [62]), однако, в данной работе также приводятся основные тео-

решения, необходимые для полноты изложения, после которых следует описание устройства используемых ЭСР спектрометров и изложение полученных результатов.

## 2.1. Основы электронного спинового резонанса

В основе метода магнитной спектроскопии лежит явление электронного парамагнитного резонанса, открытое в 1944 г. Е. К. Завойским, заключающееся в резонансном поглощении энергии электромагнитного поля магнитными ионами парамагнетика.

Для свободных магнитных ионов, решением уравнения движения,  $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$ , где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение, является прецессия магнитных моментов вокруг направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  на частоте  $\omega_L = \gamma H$ , называемой ларморовской (см. рис. 2.1 а). Это значит, что при приложении слабого переменного магнитного поля частоты  $\omega$ ,  $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ , в системе будет происходить поглощение энергии электромагнитного поля, причем максимум поглощения будет наблюдаться при выполнении т.н. *резонансного условия*,  $\omega = \omega_L$ . Экспериментально оказывается более удобным достигать резонансное условие при изменении внешнего магнитного поля и постоянной частоте переменного поля.

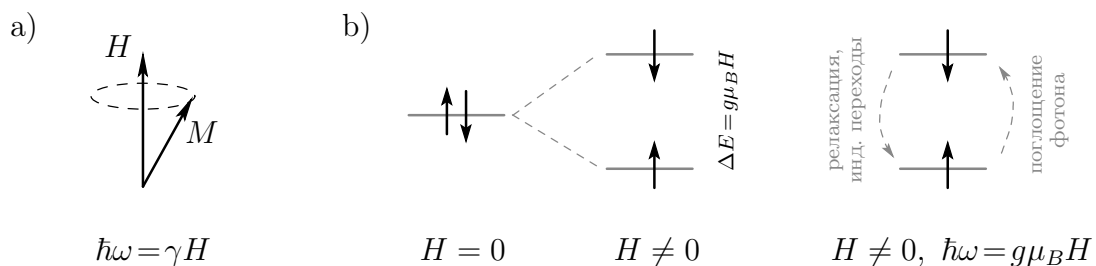


Рис. 2.1. Резонансное поглощение энергии переменного электромагнитного поля в классическом (а) и квантовом (б) представлении: а) прецессия свободного магнитного момента во внешнем поле; б) расщепление уровней свободного иона со спином  $S = 1/2$  магнитным полем и резонансные переходы между уровнями.

С квантово-механической точки зрения, резонансное поглощение энер-

гии связано с переходами между зеемановскими уровнями магнитных ионов и последующей релаксацией (см. рис. 2.1 b). Резонансное условие заключается в равенстве энергии поглощенного фотона изменению зеемановской энергии магнитного иона (в частности, для свободного магнитного иона со спином  $S = 1/2$ ,  $\hbar\omega = g\mu_B H$ , где  $\hbar$  - приведенная постоянная Планка), а разрешенные переходы определяются правилами отбора. Мощность поглощения при этом пропорциональна вероятности перехода между уровнями,  $\rho$ , и разности заселенности уровней,  $\Delta n$ , и составляет  $P = \hbar\omega\rho\Delta n$ . Величины  $\rho$  и  $\Delta n$  могут быть вычислены методом теории возмущений: гамильтониан задачи имеет вид  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}_z H - \hat{\mu}_x h \cos(\omega t)$  (здесь  $\hat{\mathcal{H}}_0$  - гамильтониан невозмущенной системы,  $\hat{\mu}$  - оператор магнитного момента,  $H$  - величина внешнего магнитного поля,  $h$  и  $\omega$  - амплитуда и частота приложенного переменного поля); если амплитуда переменного поля  $h$  мала, то последний член может рассматриваться как возмущение; тогда, если  $|\downarrow\rangle$  и  $|\uparrow\rangle$  - собственные состояния, а  $E_\downarrow$  и  $E_\uparrow$  ( $E_\uparrow - E_\downarrow = \Delta E > 0$ ) - соответствующие им собственные значения энергии невозмущенного гамильтониана, вероятность перехода составляет  $\rho_{\downarrow\uparrow} = \frac{\pi h^2}{\hbar} |\langle\downarrow|\hat{\mu}_x|\uparrow\rangle|^2 \delta(\Delta E - \hbar\omega)$ . В случае малого поглощения, разность заселенности уровней определяется больцмановским распределением: из отношения заселенностей  $n_\downarrow/n_\uparrow = e^{\Delta E/k_B T}$  следует, что  $\Delta n = n_\downarrow - n_\uparrow = N_0 \operatorname{th} \frac{\Delta E}{2k_B T}$ , где  $N_0 = n_\downarrow + n_\uparrow$ .

Таким образом, мощность поглощения, с учетом  $\Delta E = \hbar\omega$  равная:

$$P = \hbar\omega \cdot \rho \cdot \Delta n \propto \omega h^2 |\langle\downarrow|\hat{\mu}_x|\uparrow\rangle|^2 N_0 \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}, \quad (2.1)$$

возрастает при увеличении частоты (или внешнего магнитного поля), мощности переменного поля, количества магнитных ионов, а также при понижении температуры.

В экспериментах по магнитному резонансу значительное увеличение чувствительности достигается путем использования резонансных контуров или объемных резонаторов. В этом случае, переменное поле оказывается сосре-

точечным в основном внутри резонатора, внутри которого находится образец, за счет чего отношение мощности поглощения в образце к мощности падающей волны может быть увеличено примерно в  $Q$  раз (см. раздел 2.2), где  $Q$  - добротность резонатора. В случае ЭСР, для которого используемые длины волн находятся в СВЧ диапазоне, используются, как правило, объемные резонаторы (действительно, величина зеемановского расщепления для свободного электрона составляет 28 ГГц/Т, что для доступных в лаборатории магнитных полей в несколько тесла соответствует длинам волн порядка нескольких мм). В данной работе использовались прямоугольные и цилиндрические объемные резонаторы, работающие в многомодовом режиме: частота СВЧ излучения выбиралась таким образом, чтобы внутри резонатора образовывалась стоячая волна из набора собственных мод резонатора.

В общем случае, величина поглощаемой в образце мощности определяется мнимой частью обобщенной восприимчивости,  $P \propto \chi''(\omega, H)$ , которая связана с действительной частью восприимчивости соотношениями Крамерса-Кронига [60]. Одно из этих соотношений имеет вид:

$$\chi'(\mathbf{k}, \omega) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.2)$$

Как было сказано выше, характерные для ЭСР длины волн составляют, по порядку, несколько миллиметров. Таким образом, изучаются однородные колебания спиновой системы, для которых  $k \simeq 0$ . В случае поглощения СВЧ поля в парамагнетике, имеющем линейную зависимость резонансной частоты от магнитного поля, выражение (2.2) для узкой одиночной линии, имеющей максимум поглощения в поле  $H_0$ , преобразуется к виду:

$$\chi'(0, 0) = \frac{2}{\pi H_0} \int_0^{\infty} \chi''(0, H) dH, \quad (2.3)$$

то есть, интегральная интенсивность линии поглощения оказывается пропор-



циональной статической восприимчивости, что далее используется при обработке результатов экспериментов.

Для исследования спиновой динамики на ненулевых волновых векторах используются методы неупругого рассеяния нейтронов (INS) [35,63,64], а также резонансного неупругого рассеяния гамма-квантов (RIXS) [65,66], которые расширяют доступный в эксперименте диапазон энергии возбуждений, хотя существенно уступают методу ЭСР в разрешении по энергии. В экспериментах по неупругому рассеянию измеряемой величиной является динамический структурный фактор, связанный с динамической восприимчивостью соотношением, известным как флуктуационно-диссипативная теорема:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\chi''(\mathbf{k}, \omega)}{\pi g^2 \mu_B^2} \cdot \left(1 - e^{\hbar\omega/k_B T}\right)^{-1}. \quad (2.4)$$

Динамический структурный фактор является Фурье-образом спин-спиновой корреляционной функции,  $\langle \hat{S}_n^\alpha(t) \hat{S}_m^\beta(0) \rangle$ , и содержит информацию о динамике возбуждений спиновой системы.

Магнитный резонанс в системе с дальним антиферромагнитным порядком называется антиферромагнитным резонансом (АФМР). Зависимости резонансных частот от магнитного поля становятся более сложными, чем в парамагнитном случае. В пределе низких температур их можно описывать путем рассмотрения подрешеточных моделей антиферромагнетика [67], а также в рамках безмодельной макроскопической *теории обменной симметрии* [68], построенной Андреевым и Марченко. Эта теория применима для описания длинноволновой (акустической) части спектра спиновых возбуждений, включая зависимость щелей от магнитного поля, при условии, что упорядочение в системе в основном определяется изотропными обменными взаимодействиями, а искажения системы в магнитном поле и за счет релятивистской анизотропии являются малыми поправками. В этом приближении свойства основного состояния системы задаются обменной симметрией, а возбуждения описываются в виде однородных колебаний параметра порядка, относительно

положения равновесия в магнитном поле и с учетом анизотропии.

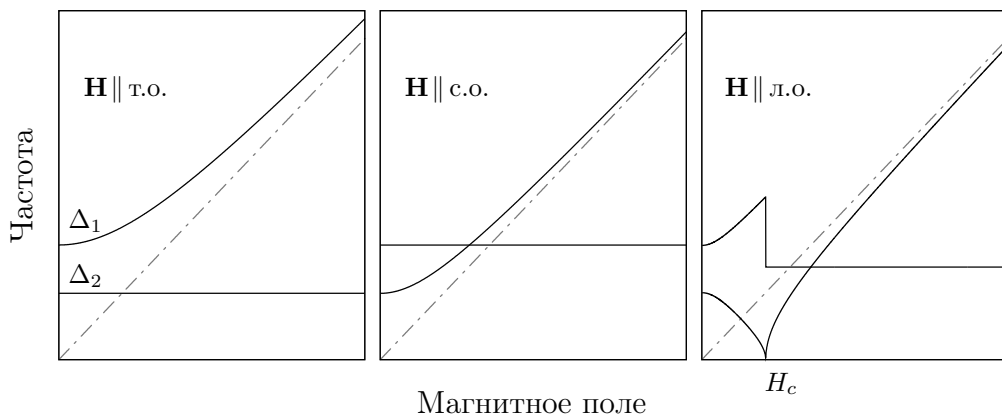


Рис. 2.2. Пример спектров АФМР для двухосного коллинеарного антиферромагнетика для трех основных направлений магнитного поля, вдоль трудной (т.о.), средней (с.о.) и легкой (л.о.) осей. Штрих-пунктирными линиями показаны асимптотики с соответствующим значением  $g$ -фактора.

В случае двухосного коллинеарного антиферромагнетика спектры магнитного резонанса состоят из двух щелевых ветвей: для поля, приложенного вдоль трудной оси, зависимость резонансных частот от магнитного поля выражается следующим образом:

$$\nu_1^2(H) = \Delta_1^2 + \gamma^2 H^2; \quad \nu_2(H) = \Delta_2; \quad (2.5)$$

для поля, приложенного вдоль средней оси:

$$\nu_1(H) = \Delta_1; \quad \nu_2^2(H) = \Delta_2^2 + \gamma^2 H^2; \quad (2.6)$$

в случае, когда поле приложено вдоль легкой оси, система испытывает спин-переориентационный переход (спин-флоп), связанный с опрокидыванием спинов от легкой оси к средней в поле  $H_{\text{SF}} = \Delta_2/\gamma$ . При этом, в случае  $H < H_{\text{SF}}$ :

$$\nu_{1,2}^2(H) = \gamma^2 H^2 + a/2 \pm \sqrt{2a\gamma^2 H^2 + b^2/4}, \quad (2.7)$$

где  $a = \Delta_1^2 + \Delta_2^2$ ,  $b = \Delta_1^2 - \Delta_2^2$ , и при  $H > H_{\text{SF}}$ :

$$\nu_1^2(H) = \Delta_1^2 - \Delta_2^2; \quad \nu_2^2 = \gamma^2 H^2 - \Delta_2^2 \quad (2.8)$$

В данных формулах  $\gamma$  - изотропное гиромагнитное отношение, а величины  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  - феноменологические параметры, соответствующие величинам щелей в спектре:  $\Delta_1 = \nu_1(0)$  и  $\Delta_2 = \nu_2(0)$ . Данные зависимости схематично показаны на рис. 2.2.

## 2.2. Схема ЭСР спектрометра

Спектрометрические установки, используемые в данной работе, позволяли производить измерения методом непрерывного ЭСР в частотном диапазоне от 9 ГГц до 140 ГГц, в магнитных полях до 12 Т и при температурах от 0.45 К до 50 К, при медленной развертке внешнего магнитного поля и постоянной частоте СВЧ излучения. Большая часть измерений была выполнена в криостате откачки паров  $^4\text{He}$  при температурах от 1.3 до 50 К. Для работы при более низких температурах использовался криостат откачки паров  $^3\text{He}$ . Каждый криостат был оснащен набором спектрометрических вставок с перекрывающимися наборами собственных частот.

Спектрометрическая вставка представляла собой волноводы прямоугольного сечения или коаксиальные кабели, соединенные с объемным резонатором. В данной работе использовались прямоугольные и цилиндрические резонаторы, изготовленные из меди. Волноводы спектрометрических вставок, в случае криостата откачки  $^3\text{He}$ , а также коаксиальные линии, были изготовлены из нержавеющей стали. В криостате откачки  $^4\text{He}$  волноводы были медными, за исключением участков, изготовленных из нержавеющей стали, предназначенных для тепловой развязки на входе в криостат и на вводе в объем вакуумной рубашки спектрометра, внутри которой находился резонатор с образцом. Вакуумная рубашка помещалась в ванну с жидким  $^4\text{He}$ , в которой

также находился сверхпроводящий соленоид. При измерениях в криостате откачки  $^4\text{He}$  вакуумная рубашка заполнялась теплообменным газом. В случае измерений в криостате откачки  $^3\text{He}$ , внутри вакуумной рубашки находилась градусная камера, а также камера  $^3\text{He}$ , соединенная с резонатором при помощи медного хладопровода. В обоих случаях температура измерялась термометром сопротивления, приклеенным на внешнюю стенку резонатора. Также к резонатору был приклеен нагреватель, изготовленный из константановой проволоки сопротивлением около 100 Ом. Для записи угловых зависимостей использовались спектрометрические вставки с крутильным механизмом на основе червячной передачи, управляемым снаружи криостата и имеющим угловое разрешение около  $1^\circ$ . Внешнее магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, находящимся в объеме с жидким гелием. Максимальное магнитное поле соленоидов, установленных в криостатах откачки паров  $^4\text{He}$  и откачки паров  $^3\text{He}$ , составляло 10 Т и 12 Т соответственно.

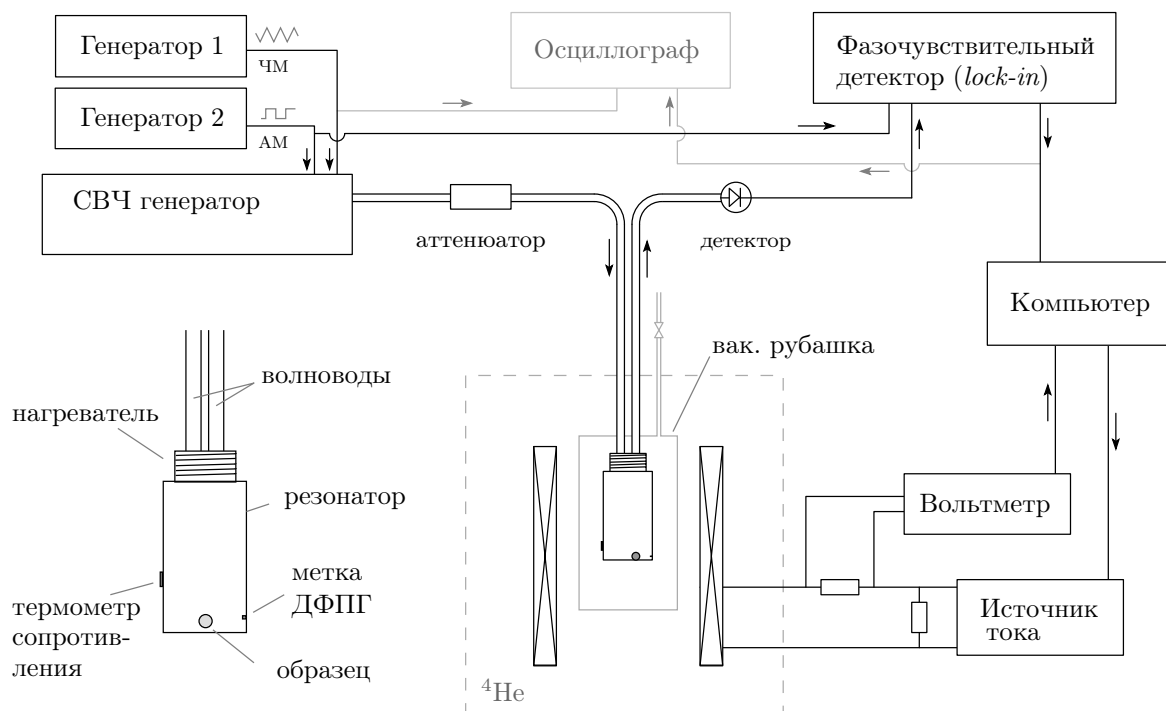


Рис. 2.3. Схема ЭСР-спектрометра. Пояснения даны в тексте.

Общая схема спектрометрической установки показана на рис. 2.3. Элек-

тромагнитное излучение создавалось генератором СВЧ и через волноводный тракт передавалось в резонатор, соединенный с входным и выходным волноводами при помощи петель или отверстий связи. Частота СВЧ излучения выбиралась из набора собственных частот резонатора, настройка частоты производилась вручную перед каждым измерением. Прошедший через резонатор СВЧ-сигнал регистрировался расположенным при комнатной температуре квадратичным диодным детектором, преобразующим мощность падающей электромагнитной волны в напряжение. Образец помещался в резонатор в требуемой ориентации относительно внешнего магнитного поля.

Характерная величина добротности объемных резонаторов составляла 1000-3000, поэтому, для уменьшения нестабильности сигнала, вызванной небольшими случайными изменениями частоты генератора и другими факторами, применялась частотная модуляция (ЧМ) СВЧ излучения. Для генерации сигнала частотной модуляции использовался звуковой генератор (Генератор 1). Модулирующий сигнал пилообразной формы и частоты около 100 Гц подавался на встроенный вход частотной модуляции СВЧ генератора. Глубина модуляции выбиралась исходя из ширины резонансной линии резонатора, таким образом, чтобы разверка частоты прорисовывала всю резонансную кривую резонатора, и составляла 10-30 МГц. Также наличие частотной модуляции оказывалось полезным для развертки линии резонатора на экране осциллографа, что упрощало настройку рабочей частоты и позволяло контролировать стабильность резонансной частоты в процессе измерения.

Кроме этого, для увеличения соотношения сигнал/шум применялся метод синхронного детектирования, для чего производилась амплитудная модуляция СВЧ сигнала (АМ). Для этого на соответствующий встроенный вход генератора СВЧ подавалось переменное напряжение в форме меандра на частоте несколько кГц (Генератор 2). Демодуляция производилась при помощи коммерческого фазочувствительного детектора (lock-in SR830). Амплитуда демодулированного сигнала, пропорциональная амплитуде выходного сигнала квадратичного детектора, и, следовательно, мощности СВЧ излучения,

прошедшего через резонатор с образцом, записывалась в компьютер в зависимости от величины внешнего магнитного поля, а фаза сигнала не учитывалась.

Развертка магнитного поля производилась путем изменения тока источником TDK-Lambda, управляемым с компьютера. Величина тока в цепи соленоида определялась по измеренному напряжению на калиброванном резисторе, подключенном последовательно с соленоидом и находящемся при комнатной температуре. Калибровка магнитного поля соленоида по току выполнялась по резонансному положению сигнала от дифенилпикрилгидразида (ДФПГ), парамагнетика с  $g$ -фактором  $g = 2.00$ , затем в некоторых измерениях производилась проверка этой калибровки по резонансному сигналу от небольшой метки ДФПГ, помещенной в резонатор с образцом. Кроме этого, в процессе измерений регулярно проверялось отсутствие перегрева образца, для этого проводилось контрольное измерение с уменьшенной на порядок мощностью СВЧ излучения. Все используемые генераторы были оснащены аттенюаторами, позволяющими регулировать мощность выходного сигнала.

Описанная выше схема измерения мощности СВЧ излучения, прошедшего через резонатор с образцом, называется «измерением на проход». В этом случае мощности прошедшего и падающего сигналов связаны следующим соотношением [69]:

$$P_{out} = P_{in} / (1 + 4\pi\chi''Q\eta)^2, \quad (2.9)$$

где  $\eta = \frac{\int_{\text{обр}} h^2 dV}{\int_{\text{рез}} h^2 dV}$  - коэффициент заполнения,  $Q = Q_0 / (1 + \beta)$  - добротность резонатора с учетом потерь на связь с волноводами,  $Q_0$  - собственная добротность резонатора,  $\beta$  - коэффициент связи для ненагруженного резонатора, в случае оптимальной связи равный 1. Как видно из выражения (2.9), увеличение коэффициента заполнения повышает чувствительность измерения, что достигается помещением образца в пучность магнитного поля соответствующей моды резонатора. Зависимость мощности прошедшего сигнала от величины поглощения в образце в общем случае не является линейной, од-

нако, если поглощение в образце мало, а связь оптимальна, выражение (2.9) можно приближенно записать в следующем виде:

$$P_{out} \simeq P_{in} \cdot (1 - 4\pi\chi''Q_0\eta), \quad (2.10)$$

то есть, малая величина поглощения будет пропорциональна связанному с этим поглощением уменьшению мощности прошедшего сигнала. В частности, форма линии сигнала на детекторе будет повторять форму линии поглощения, определяемую зависимостью  $\chi''$  от магнитного поля.

В данной работе условие малости величины поглощения выполнялось за счет малости величины магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

### 2.3. Характеристика образцов и детали эксперимента

В работе изучались монокристаллические образцы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  высокого качества, выращенные методом плавающей зоны [7, 70, 71] в двух различных лабораториях. Первый образец был выращен Г. Гу в Национальной лаборатории Брукхевена, этот образец дальше будет обозначаться как BNL. Вторым образец был выращен А. Ревколевчи и Д. Бунуа в лаборатории Университета Пари-Зюд [70], дальше этот образец будет обозначаться как PS. (Для контроля влияния стехиометрии был также исследован образец  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , выращенный в избытке кислорода; результаты, относящиеся к этому образцу приводятся в главе 4.) На рис. 2.4 показана фотография одного из образцов. Массы образцов BNL и PS составляли около 56 мг и 100 мг соответственно. Образец BNL имел форму плоского цилиндра высотой около 1 мм и диаметром 3.5 мм, ось цилиндра была сориентирована вдоль оси  $a$  кристалла. Образец PS имел форму, близкую к форме вытянутого цилиндра высотой 5 мм и диаметром 2-2.5 мм, ось которого направлена вдоль оси  $b$  кристалла (рис. 2.4). Направление кристаллографических осей в образцах контролировалось на рентгеновском дифрактометре. Несмотря на существенные размеры, из-за

малости величин статической восприимчивости  $\chi'$  [12] и, следовательно,  $\chi''$ , образцы практически не оказывали влияния на резонансные условия в резонаторе, а поглощение оставалось в пределах 1-10% от величины сигнала, в зависимости от резонансной моды. Оценки относительного количества дефектов в данных образцах, сделанные на основе анализа линий ЭПР, составляют по порядку величины  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  для различных типов дефектов (см. раздел 2.4).

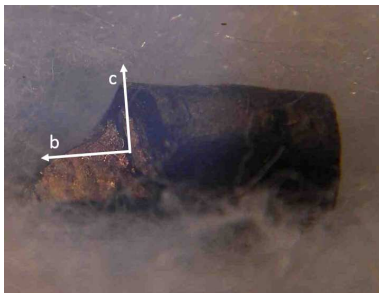


Рис. 2.4. Монокристалл  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , выращенный в лаборатории Университета Пари-Зюд

Измерения ЭСР производились при различных ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла. При установке в резонатор, ориентация образца BNL относительно плоскости  $bc$  обеспечивалась наличием соответствующей плоскости спайности. Выставление осей в плоскости  $bc$  производилась при помощи измерений ЭСР в резонаторе с крутильным механизмом. В случае образца PS также использовалось наличие естественного скола кристалла вдоль плоскости  $bc$ , а также со-направленность кристаллографической оси  $b$  с осью образца.

Далее приводятся результаты измерений ЭСР для двух образцов. Сначала изложены результаты, полученные для образца BNL, для спин-жидкостной и затем для спин-упорядоченной фазы, также приводятся оценки концентрации дефектов, обсуждается их возможная структура. Эти результаты были опубликованы в работе [20]. Затем идет описание результатов измерений для образца PS, которые подтверждают основные выводы, полученные для первого образца. Приводится сравнительный анализ измеренных спек-



тров двух образцов. Результаты, относящиеся ко второму образцу, готовятся к публикации. Большинство результатов, приводимых в данной главе, были получены на образце BNL; данные по образцу PS используются, в основном, для сравнения, что указано на соответствующих рисунках.

## 2.4. ЭСР в спин-жидкостной фазе $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

Характерные температурные зависимости линий поглощения, записанные на частотах 27.0 ГГц и 139.3 ГГц для ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$ , показаны на рис. 2.5. При  $T > T_N$  линия поглощения состоит из парамагнитной моды с температурно-независимым положением резонансного поля, а также двух относительно слабых примесных сателлитов S1 и S2. Интенсивная парамагнитная мода представляет собой резонансную моду основной системы в спин-жидкостной фазе и далее будет называться основной модой (M, *main*).

Разделение линий поглощения на отдельные спектральные компоненты, а именно, основную и две примесные моды, производилось подгонкой лоренцевой и двумя гауссовыми линиями соответственно. Пример такой подгонки показан на рис. 2.6 а. Интегральная интенсивность основного сигнала,  $I_M$ , оказалась температурно-независимой в диапазоне от  $T_N = 5.5$  К до 50 К, что соответствует не зависящей от температуры, с точностью до логарифмических поправок, величине статической восприимчивости системы гейзенберговских АФМ цепочек спинов  $S=1/2$  [12, 18, 72]. При температурах  $T \lesssim 0.1J$ , магнитная восприимчивость системы антиферромагнитных цепочек спинов  $S=1/2$  определяется соотношением (1.5). Пренебрегая логарифмической поправкой,

$$\chi_{chain}(T) \approx N_s (g\mu_B/\pi)^2 / J, \quad (2.11)$$

где  $N_s$  - число спинов. Для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , с ранее определенными значениями параметров  $g = 2.11$  (усредненного значения  $g$ -фактора, измеренного в данной

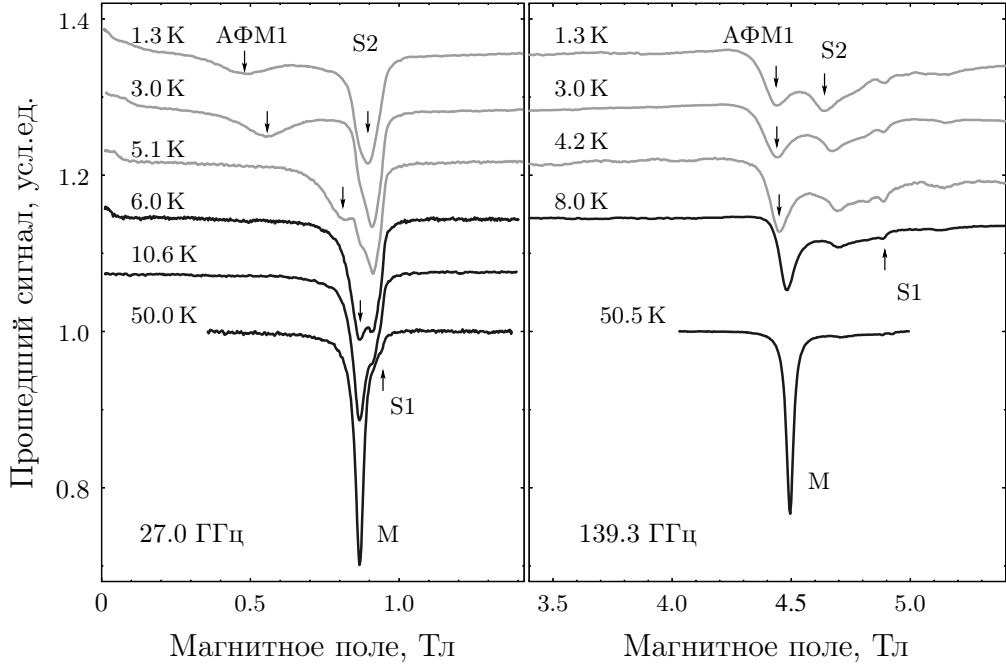


Рис. 2.5. Температурная эволюция линий ЭСР для частот 27.0 ГГц (левая панель) и 139.3 ГГц (правая панель), записанные при  $\mathbf{H} \parallel c$ . Линии поглощения сдвинуты по вертикали для наглядности. Серым и черным цветом показаны записи линий в слабо упорядоченной и спин-жидкостной фазах соответственно. Стрелочками показаны положения резонансных мод, детальное обсуждение приведено в тексте.

работе) и  $J = 2800$  К (полученного в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [50]), данное выражение дает величину молярной восприимчивости  $\chi_{chain} \approx 6 \cdot 10^{-5}$  emu/mol, что хорошо согласуется с низкотемпературной величиной магнитной восприимчивости в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\chi_{chain} \approx 7.5 \cdot 10^{-5}$  emu/mol, измеренной в работе [12].

Температурные зависимости интегральных интенсивностей мод S1 и S2, показаны на рис. 2.6 б. Эти зависимости хорошо описываются законами Кюри и Кюри-Вейса соответственно, что является характерным для парамагнитных дефектов или мод примесного типа. Соответствующие концентрации дефектов могут быть определены из отношения интенсивностей каждой из этих мод,  $I_{S1,S2}$ , к интенсивности основной моды  $I_M$ . Для дефектов типа S1 температурная зависимость интегральной интенсивности выглядит следующим образом:

$$I_{S1} \propto \chi_c = N_{S1} \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B T}, \quad (2.12)$$

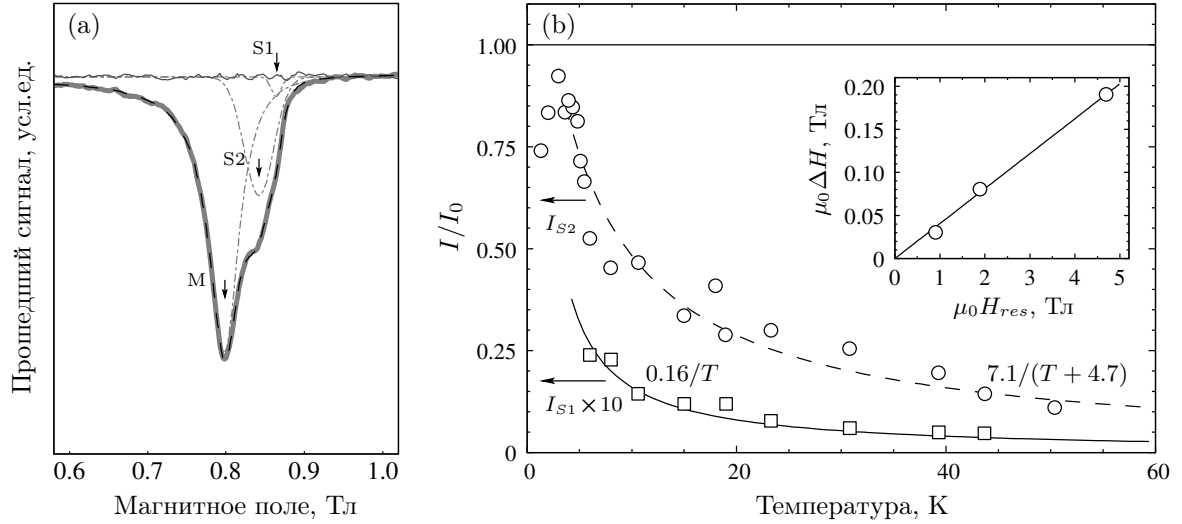


Рис. 2.6. а) Пример разделения линии поглощения на спектральные компоненты M, S1 и S2 путем подгонки лоренцевой (M) и гауссовыми (S1, S2) линиями. Приведенная на рисунке запись линии поглощения ЭСР была получена на частоте 27.0 ГГц при температуре 15.0 К и направлении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$ . б) Интегральные интенсивности мод S1 (символы «□») и S2 (символы «○»), нормированные на температурно-независимую интегральную интенсивность основной линии, измеренные на частоте 27.0 ГГц. Сплошной и штриховой линиями показаны подгонки интегральных интенсивностей мод S1 и S2 зависимостями Кюри и Кюри-Вейса соответственно. На вставке показана зависимость ширины линии моды S2 от магнитного поля.

подгонка экспериментальных данных дает  $I_{S1}/I_M \approx 0.16/T$ . Для дефектов типа S2 более аккуратная подгонка получается с использованием закона Кюри-Вейса для антиферромагнетиков,

$$I_{S2} \propto \chi_{cw} = N_{S2} \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B(T+\Theta)}, \quad (2.13)$$

из подгонки следует, что  $I_{S2}/I_M \approx 7.1/(T+4.7)$ .

Учитывая выражение (2.11) для восприимчивости основной системы и подгоночные значения параметров в выражениях (2.12) и (2.13), оценки относительной концентрации дефектов S1 и S2 составляют:

$$n_{S1} = N_{S1}/N \approx a T \chi_{S1}/\chi_{chain} = a T I_{S1}/I_M \approx a \cdot 0.16 \text{ К} \approx 2.3 \cdot 10^{-5},$$

$$n_{S2} = N_{S2}/N \approx a (T+\Theta) \chi_{S2}/\chi_{chain} \approx a (T+\Theta) I_{S2}/I_M \approx a \cdot 7.1 \text{ К} \approx 1 \cdot 10^{-3},$$

где  $a = 4k_B/(\pi^2 J) \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Полученные оценки позволяют сделать вывод об очень высоком качестве образцов, изучавшихся в данной работе.

Также для анализа основной моды и типов дефектов, соответствующих модам S1 и S2, были получены полевые зависимости резонансных положений этих мод при  $T > T_N$ , для трех основных направлений магнитного поля, представленные на рис. 2.7. Все полученные таким образом зависимости имеют линейный вид, характерный для парамагнитного резонанса, а 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. Анизотропия  $g$ -фактора основной моды качественно согласуется с симметрией  $d_{x^2-y^2}$  орбиталей магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и ориентацией медьсодержащих комплексов  $\text{CuO}_4$  в плоскости  $ab$  кристалла (см. рис. 1.4) [50].

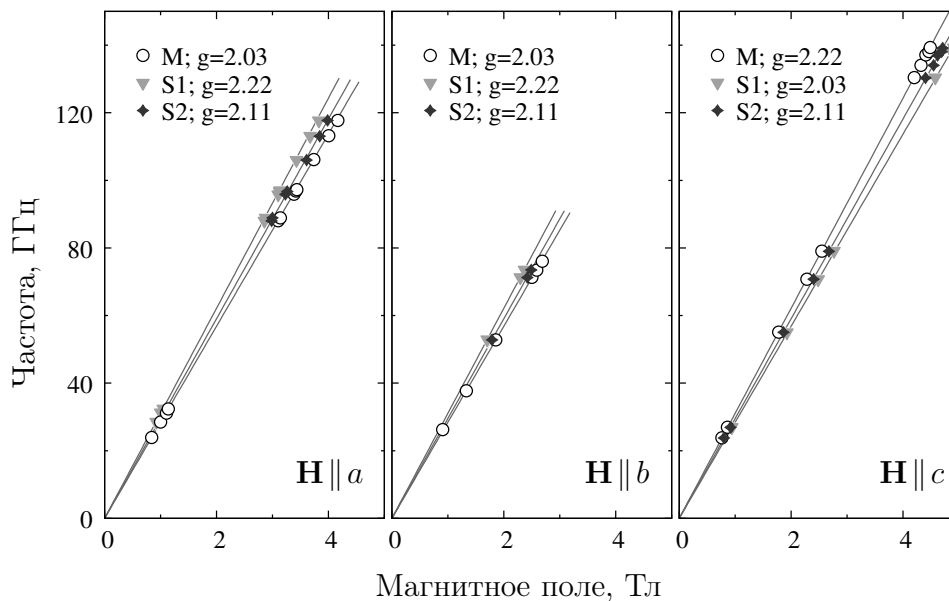


Рис. 2.7. Частотно-полевые диаграммы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в спин-жидкостном состоянии, полученные при  $T = 10$  К для трех основных направлений магнитного поля.

Соотношение между компонентами  $g$ -факторов основной моды и моды типа S1 позволяет предположить, что сигнал S1 происходит от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в кристаллическом окружении, аналогичном окружению медных ионов основной системы, но развернутом на  $90^\circ$  вокруг осей  $a$  или  $b$  кристалла относительно своего стехиометрического положения. Кроме этого, как видно из рис. 2.8, резонансное положение моды S1 не сдвигается относительно своего парамагнитного положения при охлаждении ниже температуры Нееля,

что показывает, что данная мода не чувствительна к упорядочению основной системы. Такое поведение хорошо согласуется с тем, что интегральная интенсивность дефектов типа S1 описывается законом Кюри (2.12), откуда также следует, что дефекты типа S1 являются изолированными от основной системы.

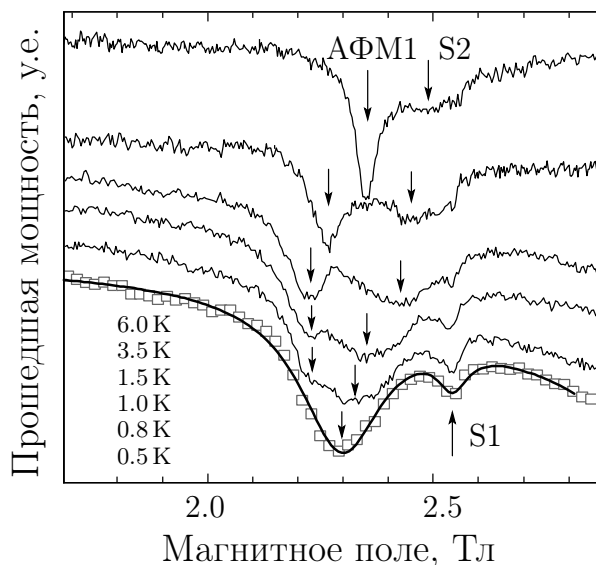


Рис. 2.8. Температурная эволюция мод АФМ1 и S1, S2 в слабо упорядоченной фазе, записанная на частоте 75.7 ГГц для  $\mathbf{H} \parallel c$ ; сплошной линией показана подгонка линии ЭСР, записанной при температуре 0.5 К, двумя лоренцевыми линиями.

Величина  $g$ -фактора моды S2, изотропного в пределах погрешностей измерения, имеет значение, близкое к усредненной величине компонент  $g$ -фактора основной моды. Температурная зависимость интегральной интенсивности этой моды в спин-жидкостной фазе хорошо описывается законом Кюри-Вейса (рис. 2.6 b), причем, определяемая из подгонки величина  $\Theta \simeq 4.7$  К указывает на наличие молекулярного поля Кюри-Вейса для данного типа дефектов, близкого по значению к величине молекулярного поля основной системы. Резонансное положение моды S2 также чувствительно к появлению дальнего порядка: при всех направлениях магнитного поля положение моды S2 немного сдвигается в сторону меньшего поля при охлаждении ниже  $T_N$ , и при температурах ниже 1 К объединяется с близкой по положению щелевой модой АФМР, как показано на рис. 2.8, что сопровождается

отклонением интегральной интенсивности этой моды от закона Кюри-Вейса при температурах  $T \lesssim 5$  К. Данные наблюдения согласованно показывают, что мода типа S2 является модой примесного типа и при этом чувствительна к основной системе. В силу квазиодномерности исследуемого соединения, похожее поведение можно ожидать от парамагнитных дефектов, образующихся на концах разорванных цепочек, обладающих эффективным спином  $S = 1/2$ . Дефекты такого типа были теоретически исследованы в работах [17–19], и затем экспериментально обнаружены при исследовании спин-жидкостной фазы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  методом ЯМР [73]. Такая интерпретация дает качественное объяснение наблюдаемых резонансных свойств примесной моды S2. Как видно из рисунка, вблизи перехода в слабо упорядоченную фазу зависимость интегральной интенсивности данной моды начинает уменьшаться, что, по-видимому, связано с появлением параметра порядка и, возможно, возникновением каких-либо новых связанных колебаний.

Следует отметить, что приведенная выше интерпретация мод S2 оставляет без внимания конкретный механизм образования разрывов цепочек. В работе [73] приводятся экспериментальные указания на то, что в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  возникновение разрывов Cu-O-Cu цепочек может происходить при локализации кислородных дефектов в плоскостях  $bc$ , между соседними в направлении оси  $c$  ионами меди. В результате такого расположения кислорода ближайшие ионы меди допируются дополнительными дырками, что приводит к формированию сильно связанного синглетного состояния, известного как «синглет Жанга-Райса» [74] на ионе  $\text{Cu}^{3+}$  (или, более точно, на связанном с ним комплексе  $\text{CuO}_4^{5-}$ ), которое отделено от нижележащих возбуждений щелью порядка 1 эВ. Такой ион оказывается эффективно «выключенным» из системы обменных связей, и, таким образом, в цепочке образуется разрыв.

Также интересно, что оценка количества дефектов такого типа в свежеработанных образцах  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , полученная в работе [73], оказывается близкой к 0.1 %, что в точности соответствует оценке количества дефектов типа S2 в образце BNL, полученной в настоящей работе.

Таким образом, спектр электронного спинового резонанса в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в спин-жидкостной фазе состоит из линии поглощения, связанной с основной системой квазиодномерных гейзенберговских цепочек спинов  $S = 1/2$ , демонстрирующей температурно-независимую интегральную интенсивность в измеренном широком температурном диапазоне  $T_N \lesssim T \lesssim 50$  К, ожидаемую для таких систем, а также двух слабых сателлитов, происходящих от небольшого количества парамагнитных дефектов типов S1 и S2. Влияние возможных слабых анизотропий спинового гамильтониана гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S = 1/2$  на спектр ЭСР было теоретически проанализировано в работе [75], а для случая слабо связанных цепочек в работе [76]. Далее приводятся оценки анизотропных взаимодействий в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , полученные из анализа ширины и сдвига основной линии ЭСР на основании результатов этих работ.

### Оценка анизотропных взаимодействий.

В работе Ошикавы и Аффлека [75] было показано, что наличие небольшой анизотропии основного обмена вида  $\delta J \sum_i S_i^z S_{i+1}^z$  в спиновом гамильтониане антиферромагнитной цепочки спинов  $S=1/2$  приводит к уширению линии ЭСР, линейно (с точностью до логарифмической поправки) зависящему от температуры:

$$\Delta(h\nu) = \frac{4}{\pi^3} \left( \frac{\delta J}{J} \right)^2 \left( \ln \frac{J}{T} \right)^2 T. \quad (2.14)$$

На рис. 2.9 приводятся температурные зависимости ширины резонансной линии, полученные для различных частот. Видно, что наблюдаемые зависимости с хорошей точностью совпадают. Подгонка экспериментальных данных (сплошная линия на рис. 2.9) позволяет оценить масштаб энергии для анизотропии основного обмена  $\delta J \simeq 0.014J \simeq 40$  К.

Помимо приведенного выше вклада в ширину резонансной линии, такая анизотропия основного обмена, согласно той же работе [75], должна также

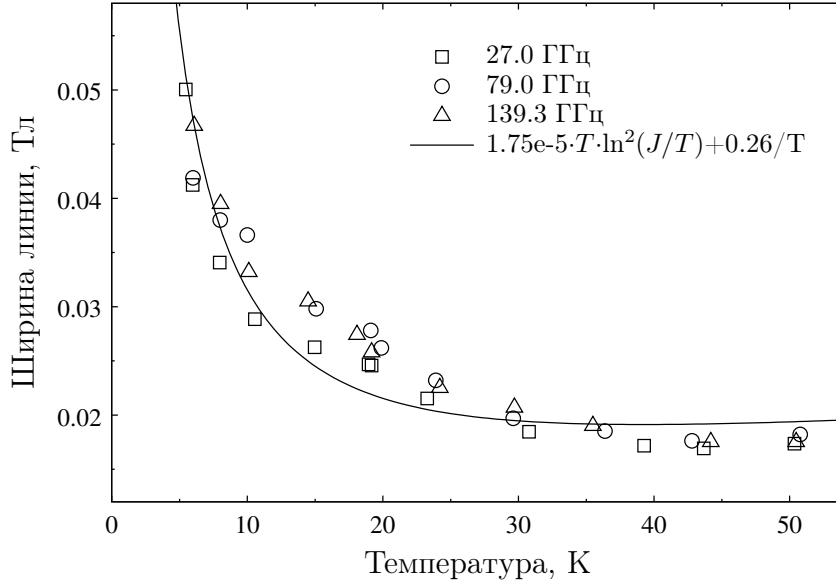


Рис. 2.9. Температурные зависимости ширины резонансной линии основной системы, полученные для частот 27.0 ГГц, 79.0 ГГц и 139.3 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$ ; линиями показаны подгонки теоретическими кривыми, пояснения даны в тексте.

давать вклад в анизотропию  $g$ -фактора вида:

$$\frac{\Delta g}{g} \simeq \frac{3}{\pi^2} \frac{\delta J}{J} \ln \frac{J}{T} \quad (2.15)$$

и, следовательно, приводит к появлению слабо зависящего от температуры сдвига резонансной линии. При этом, при величине анизотропии  $\delta J \simeq 1$  К, соответствующей измеренным величинам щелей АФМР, относительный сдвиг линии должен составлять порядка 0.1%, что оказывается существенно меньше ширины линии и поэтому измерение такой зависимости выходит за рамки экспериментальной точности данной работы. Кроме этого, важно отметить, что наблюдаемая в данной работе анизотропия  $g$ -фактора, составляющая примерно 10%, является характерной для ионов меди, находящихся в квадратном кислородном окружении и не обусловлена структурой обменных связей. По-видимому в, измерение вклада  $\Delta g/g$ , связанного с анизотропией основного обмена, помимо исследования слабой температурной зависимости положения линии, возможно также путем сравнения компонент  $g$ -фактора основной линии с компонентами  $g$ -фактора парамагнитного сигнала S1, имеющих схожую



структуру  $g$ -фактора с другой ориентацией относительно кристаллических осей, и не связанных с основной системой. Как было отмечено, для такого сравнения точность проводимых измерений должна быть существенно улучшена. В пределах точности измерений, проведенных в данной работе, компоненты  $g$ -факторов данных линий, с учетом их различной ориентации, совпадают.

Как следует из работы Фуруи и Сато [76], в системе слабо связанных антиферромагнитных цепочек спинов  $S=1/2$  небольшая анизотропия междоцепочечного обмена дает вклад вида  $1/T$  в температурную зависимость ширины линии ЭСР:

$$\frac{g\mu_B}{k_B} (\mu_0 \Delta H) = \Delta(h\nu) \simeq \alpha \frac{(\delta J_{\perp})^2}{T}, \quad (2.16)$$

где величины выражены в градусах, а  $\alpha \sim 1$  – неуниверсальный множитель.

Из той же подгонки экспериментальных данных можно получить оценку  $\delta J_{\perp} \sim \sqrt{0.2g\mu_B/k_B} \simeq 0.5$  К.

Небольшой сдвиг резонансного положения основной моды, наблюдающийся при понижении температуры  $T \lesssim 10$  К, позволяет сделать оценку величины знакопеременного среднего поля (*staggered field*) на узле цепочки,  $h_{st}$ , которое может возникать, если в реальном кристалле магнитные ионы немного смещены относительно своих точных положений, в результате чего их позиции могут оказаться неэквивалентными.

Температурная зависимость величины сдвига резонансной частоты для гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S=1/2$ , определяемая наличием поля  $h_{st}$  на узле цепочки, задается выражением [75]:

$$\Delta(h\nu) \simeq 0.34 \frac{Jh_{st}^2 H}{T^3} \ln \frac{J}{T}, \quad (2.17)$$

где все величины приведены к температурным единицам. Для измерений на постоянной частоте и сканировании по полю положительный сдвиг частоты

соответствует уменьшению резонансного поля:

$$\Delta(\mu_0 H_{res}) = -\frac{k_B}{g\mu_B} \Delta(h\nu) \simeq -0.34 \frac{Jh_{st}^2 \mu_0 H_{res}}{T^3} \ln \frac{J}{T} = -\frac{\beta}{T^3} \ln \frac{J}{T}. \quad (2.18)$$

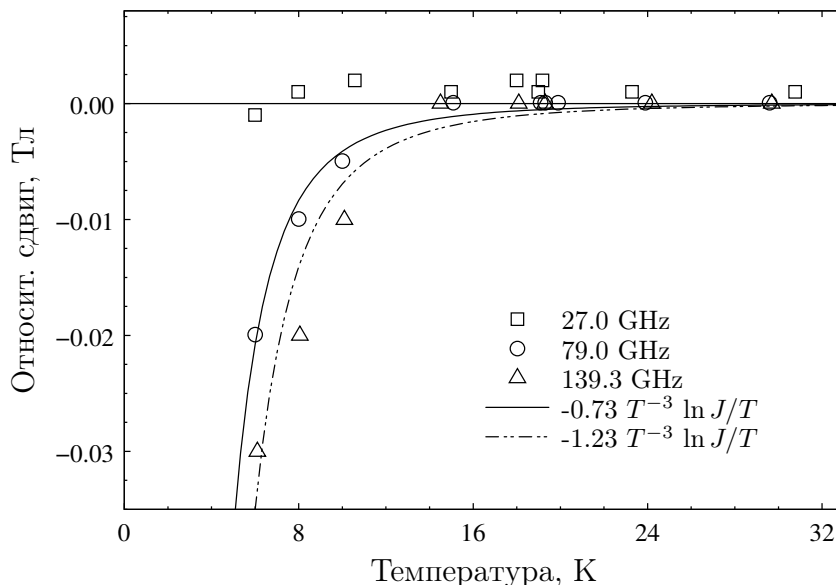


Рис. 2.10. Температурные зависимости сдвига резонансного положения основной моды, полученные для частот 27.0 ГГц, 79.0 ГГц и 139.3 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$ ; линиями показаны подгонки теоретическими зависимостями, полученными в работе [75].

Экспериментально наблюдаемые положения резонансного поля основной моды для нескольких частот, 27.0 ГГц, 79.0 ГГц и 139 ГГц, приведены на рис. 2.10. Линиями показаны подгонки выражением (2.18), дающие следующие значения параметра  $\beta$ :

$\beta \approx -1.2$  для частоты 139.3 ГГц ( $\mu_0 H_{res} = 4.5$  Т),

$\beta \approx -0.7$  для частоты 79.0 ГГц (2.5 Т) и

$\beta \simeq 0$  для частоты 27.0 ГГц (0.9 Т),

что позволяет оценить величину знакопеременного среднего поля на узле цепочки как  $h_{st} \lesssim 1.7 \cdot 10^{-2}$  К.

С другой стороны, величина  $h_{st}$  дает вклад в ширину линии ЭСР,  $\eta_{(h\nu)}$ , определяемый выражением (в температурных единицах) [75]:

$$\eta_{(h\nu)} \simeq 0.69 \frac{Jh_{st}^2}{T^2} \ln \frac{J}{T}. \quad (2.19)$$

Температурные зависимости ширины линии, полученные для нескольких частот, показаны на рис. 2.9; подгонка этих зависимостей выражением (2.19) позволяет сделать следующую верхнюю оценку:

$$\mu_0 \Delta H(T) = \frac{k_B}{g\mu_B} \eta_{\langle(h\nu)\rangle} \simeq \frac{k_B}{g\mu_B} 0.69 \frac{Jh_{st}^2}{T^2} \ln \frac{J}{T} = \frac{0.17}{T^2} \ln \frac{J}{T}, \quad (2.20)$$

откуда  $h_{st} \simeq 1.1 \cdot 10^{-2}$  К, что находится в пределах приводимой выше оценки, полученной на основании температурной зависимости сдвига линии ЭСР.

Полученные оценки подтверждают, что различные положения магнитных ионов в кристаллической структуре  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  с очень высокой точностью,  $h_{st}/J \lesssim 4 \cdot 10^{-6}$ , являются эквивалентными, что также показывает, что изучаемая система очень близка к идеальной,

## 2.5. ЭСР в слабо упорядоченной фазе $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

Как видно из рис. 2.5, при температуре ниже  $\simeq 5$  К резонансное положение основной линии постепенно сдвигается в сторону меньших полей, что связано с переходом из спин-жидкостного состояния, имеющего парамагнитный бесщелевой спектр, в состояние с дальним антиферромагнитным порядком, сопровождающимся появлением щели в спектре АФМР.

Предполагаемая температурная зависимость резонансного положения основной моды, характерная для двухосного коллинеарного антиферромагнетика в случае, когда магнитное поле приложено вдоль трудной или средней оси, имеет вид  $\nu^2 = \Delta^2(T) + (g\mu_B/h)^2 H_{res}^2$ , где  $\nu$  - частота, а  $\Delta(T)$  - зависящая от температуры щель в спектре (рис. 2.2). Температурная зависимость величины  $(\Delta(T)/\nu)^2$ , полученная из значений резонансного поля, измеренных на частоте 27.0 ГГц в поле, приложенном вдоль оси,  $\mathbf{H} \parallel c$ , показана на рис. 2.11. (Дальше будет показано, что ось  $c$  является трудной осью намагничивания.) Для сравнения, на этом же рисунке приведена температурная зависимость интенсивности брегговского пика, наблюдаемого на волновом векто-

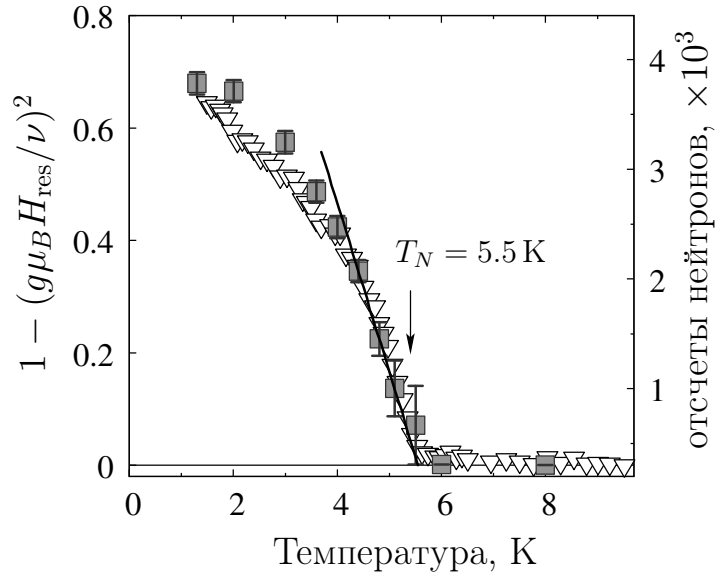


Рис. 2.11. Температурная зависимость нормированного квадрата щели,  $(\Delta(T)/\nu)^2 = 1 - (g\mu_B H_{\text{res}}/\nu)^2$ , полученная по измерениям на частоте 27.0 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$  (символы «□»), в сравнении с температурной зависимостью интенсивности брегговских пиков (символы «▽»), 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.

ре  $(0, 0.5, 0.5)$  и пропорционального квадрату параметра порядка. Сравнение данных зависимостей показывает, что щель, наблюдаемая в эксперименте по ЭСР, обладает свойством  $\Delta \propto \langle S \rangle$ , что является одним из основных признаков щели в спектре АФМР [77]. Таким образом, наблюдаемая щелевая мода действительно является модой антиферромагнитного резонанса.

Линейная аппроксимация приведенной зависимости вблизи температуры упорядочения позволяет определить температуру антиферромагнитного перехода, составляющую  $T_N = 5.5(1)$  К, что находится в согласии с ранее известным значением [44]. Аналогичная щелевая мода наблюдается для ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel a$  (средняя ось), а также при  $\mathbf{H} \parallel b$  (легкая ось) при  $\mu_0 H \lesssim \mu_0 H_{\text{SF}} \simeq 0.47$  Тл.

Примеры линий ЭСР, записанные для ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$  при температуре 1.3 К на нескольких частотах, показаны на рис. 2.12. На этих записях видно, что в спектре поглощения имеется несколько мод, резонансные положения которых, соответствующие минимумам линий

поглощения, отмечены на рисунках стрелочками. Мода, соответствующая ветви антиферромагнитного резонанса, обозначена АФМ1 (пунктирной рамкой на нижней зависимости обведена область магнитного поля, соответствующая рис. 2.5, левая панель). Обсуждавшиеся ранее линии поглощения, связанные с магнитными дефектами и сохраняющиеся при переходе в упорядоченную фазу обозначены S1, S2. Остальные резонансные особенности, наблюдаемые в упорядоченной фазе, являются модами нового типа (обозначены на рисунке НМ) и будут обсуждаться далее, после описания спектра АФМР.

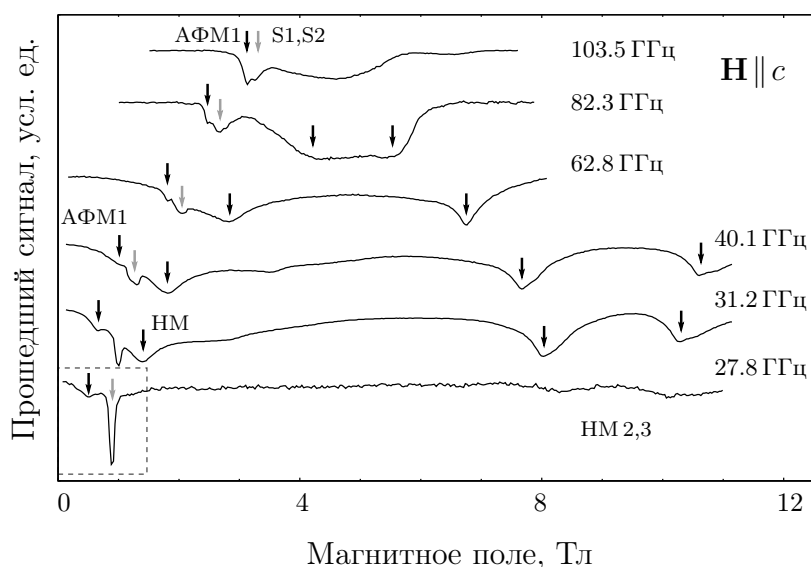


Рис. 2.12. Линии поглощения ЭСР, записанные при  $T=0.5$  К для разных частот, в случае, когда магнитное поле приложено вдоль оси  $c$ . Черными стрелочками показаны моды антиферромагнитного резонанса и моды нового типа (подписи АФМ1 и НМ соответственно). Серыми стрелочками отмечены сигналы от дефектов (S1,S2). Пунктирной рамкой выделена часть линии поглощения, соответствующая показанной на рис. 2.5 (левая панель) температурной зависимости.

Температурная эволюция линии ЭСР при  $T \leq T_N$ , записанная при другом направлении магнитного поля,  $\mathbf{H} \parallel b$ , на частоте 73.6 ГГц приведена на рис. 2.13 (верхняя панель). В данной ориентации образца также наблюдалась мода антиферромагнитного резонанса, обозначенная на рисунке АФМ2. Аналогично ориентации  $\mathbf{H} \parallel c$  здесь также сохраняются сигналы от магнитных дефектов (S1,S2) и появляется интенсивная мода нового типа (НМ), кото-

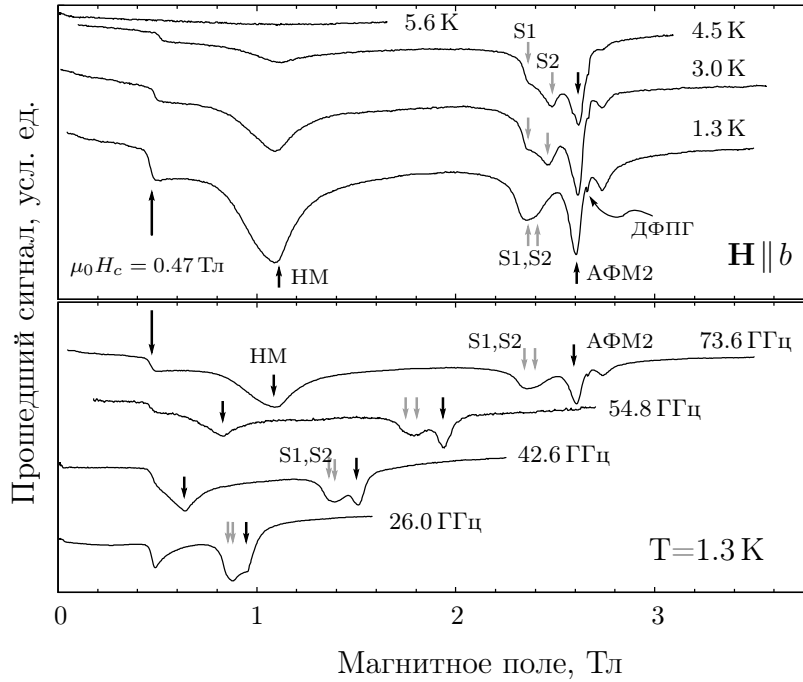


Рис. 2.13. Верхняя панель – температурная эволюция линии ЭСР, полученная для частоты  $f=73.6$  ГГц при  $\mathbf{H} \parallel b$ . Нижняя панель – линии поглощения ЭСР, записанные при  $T=1.3$  К для разных частот при  $\mathbf{H} \parallel b$ . Стрелочками показаны положения различных мод магнитного резонанса, пояснения даны в тексте.

рая будет обсуждаться далее. На рис. 2.13 (нижняя панель) показаны линии поглощения при той же ориентации магнитного поля, полученные для различных частот при температуре  $T = 1.3$  К, на которых можно проследить эволюцию соответствующих мод в упорядоченной фазе. На обоих рисунках видно, что помимо резонансных мод, на всех записях при  $T \leq T_N$  имеется нерезонансная особенность в поле  $\mu_0 H \simeq 0.47$  Т, положение которой не зависит от частоты и температуры. Из дальнейшего анализа частотно-полевых зависимостей спектров АФМР следует, что данный скачок восприимчивости соответствует опрокидыванию подрешеток (спин-флопа) в поле, приложенном вдоль легкой оси намагничивания.

Частотно-полевые зависимости мод антиферромагнитного резонанса для трех основных направлений магнитного поля, определенные по положениям резонансных мод для различных частот при минимальной температуре, показаны на рис. 2.14 открытыми символами. Наблюдаемые зависимости соответствуют спектру двухосного коллинеарного антиферромагнетика, что

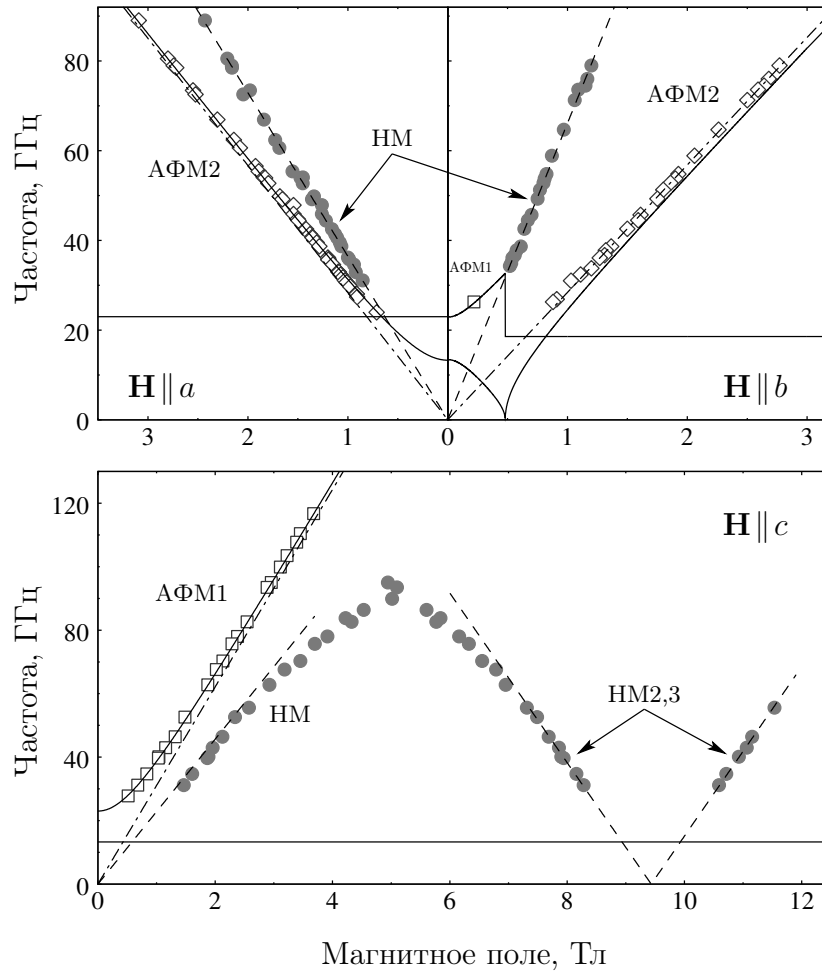


Рис. 2.14. Частотно-полевые зависимости резонансных мод в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (образец BNL), полученные для трех основных ориентаций магнитного поля при минимальной температуре. Открытыми символами показаны резонансные положения мод антиферромагнитного резонанса (АФМ1 и АФМ2), закрытые символами показаны резонансные положения мод нового типа (НМ). Сплошные линии – теоретические зависимости спектра АФМР, полученные подгонкой экспериментальных данных с подгоночными параметрами  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (величинами щелей в спектре). Штриховые линии – линейные подгонки полевых зависимостей резонансного положения мод нового типа. Штрих-пунктирные линии – аппроксимация ветвей АФМР, показывающая несмещенные резонансные положения мод АФМР в спин-жидкостной фазе.

является ожидаемым для системы с орторомбической симметрией. Описание низкоэнергетической части такого спектра возможно в рамках двухподрешеточной модели [67] или феноменологической теории обменной симметрии [68]. В случае двухосного коллинеарного антиферромагнетика в спектре АФМР присутствуют две щелевые моды колебаний, с различными значениями величины щелей, обусловленных слабой анизотропией в кристалле с орторомбиче-

ской структурой. Подгонка мод АФМ1 и АФМ2 дает значения щелей, равные  $\Delta_1 = 23.0$  ГГц и  $\Delta_2 = 13.3$  ГГц, соответственно. Величина поля спин-флопа определяется соотношением  $\mu_0 H_{SF} = h\Delta_2/(g_b\mu_B) \simeq 0.47$  Т, что хорошо согласуется с наблюдаемым значением. Исключением является спектр в полях выше поля спин-флопа при  $\mathbf{H} \parallel b$ , в котором ожидаемый сдвиг резонансного поля в сторону больших полей отсутствует: линия в пределах точности измерений остается несмещенной относительно парамагнитного положения.

Для того, чтобы убедиться, что наблюдаемая при этих условиях резонансная мода действительно является модой АФМР, были изучены угловые зависимости положения резонансных линий при вращении магнитного поля в плоскости  $bc$ . Преобразование записей линий ЭСР в зависимости от направления магнитного поля в плоскости  $bc$  на частоте 79.6 ГГц показано на рис. 2.15 (левая панель). При отклонении магнитного поля от оси  $b$  изучаемая резонансная мода непрерывно смещается, преобразуясь в моду АФМ1 при  $\mathbf{H} \parallel c$ . Таким образом, можно считать, что обе эти резонансные линии принадлежат спектру АФМР. Соответствующая теоретическая угловая зависимость может быть получена только в приближении изотропного парамагнитного  $g$ -фактора, в то время как реально наблюдаемая кривая  $H_{res}(\varphi)$  получается с учетом непрерывного изменения  $g$ -фактора от  $g_b$  к  $g_c$ . В связи с этим, на рис. 2.15 приведены две теоретические угловые зависимости со значениями  $g$ -фактора  $g_b$  и  $g_c$ , видно, что экспериментальные значения  $H_{res}(\varphi)$  лежат между этими зависимостями.

Нерезонансная особенность, соответствующая спин-флоп переходу, при повороте магнитного поля от  $\mathbf{H} \parallel b$  к  $\mathbf{H} \parallel c$  уширяется и сдвигается в сторону больших полей. Угловая зависимость положения этой особенности показана на рис. 2.15 (правая панель, символы «+»). Наивная интерпретация этой зависимости состоит в рассмотрении проекции магнитного поля на направление  $\mathbf{H} \parallel b$ , которая уменьшается при повороте поля от  $b$  к  $c$ , в результате чего критическое поле этого перехода будет увеличиваться как  $\propto 1/\sin \varphi$  ( $\varphi$  при этом меняется от  $\pi/2$  при  $\mathbf{H} \parallel b$  до 0 при  $\mathbf{H} \parallel c$ ), причем, такая зависимость хорошо



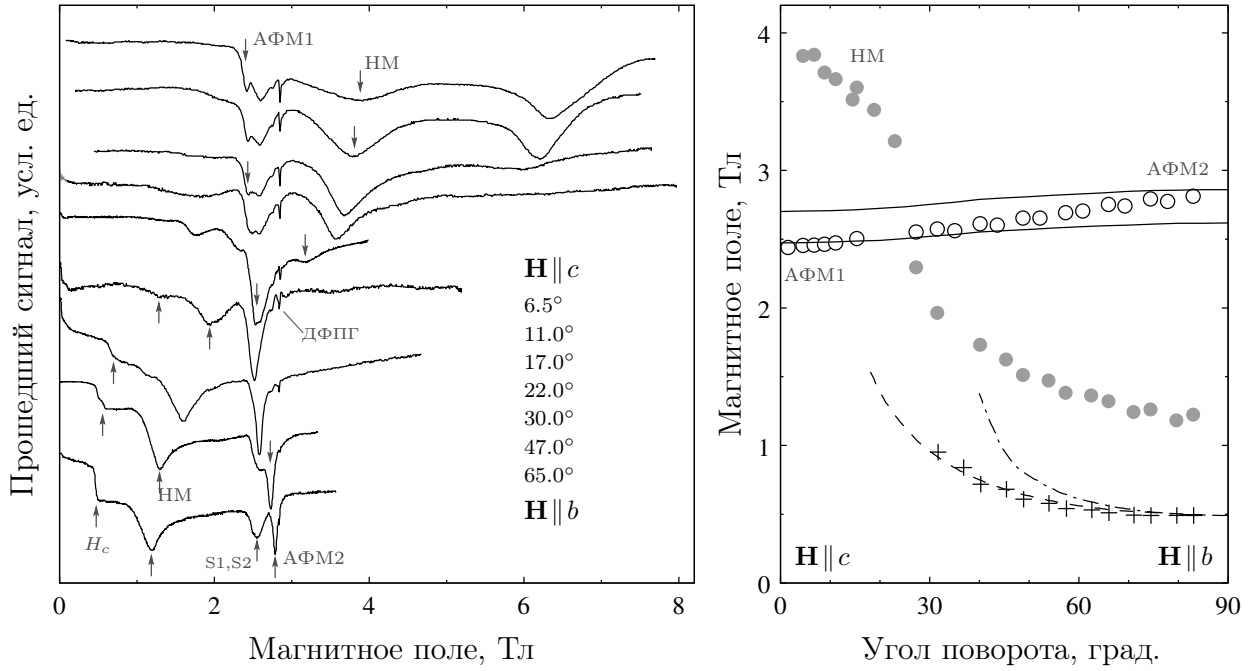


Рис. 2.15. Левая панель: эволюция линии ЭСР в упорядоченной фазе ( $T = 1.3\text{ K}$ ) при вращении образца в плоскости  $bc$ , записанная на частоте  $79.6\text{ ГГц}$ . Стрелочками отмечены положения резонансных мод и спин-флоп перехода. Правая панель: угловые зависимости положений резонансных мод (открытые символы – моды АФМР, закрытые символы – моды НМ) и спин-флоп перехода («+»). Сплошные линии – теоретические зависимости вычисленные для значений  $g$ -фактора  $g_b = 2.03$  (верхняя кривая) и  $g_c = 2.22$  (нижняя кривая); штриховая линия показывает увеличения критического поля в наивной модели, учитывающей только уменьшение проекции магнитного поля на исходное направление в зависимости от угла поворота,  $\propto 1/\sin \varphi$ ; штрих-пунктирная линия - расчетная теоретическая зависимость поля спин-флопа.

описывает экспериментальные данные (штриховая линия на рис. 2.15). Более точная теоретическая зависимость, полученная в рамках используемого в данной работе феноменологического подхода (штрих-пунктирная линия), также качественно согласуется с наблюдаемой зависимостью.

Как уже отмечалось, помимо мод антиферромагнитного резонанса, в низкотемпературной части спектра,  $T < T_N$ , для всех исследованных направлений внешнего магнитного поля присутствуют моды нового типа, обозначаемые в данной работе как НМ, существующие только в упорядоченной фазе (рис. 2.12 и 2.13). Ширина и резонансные положения этих линий нечувствительны к изменению температуры, а интегральная интенсивность существен-

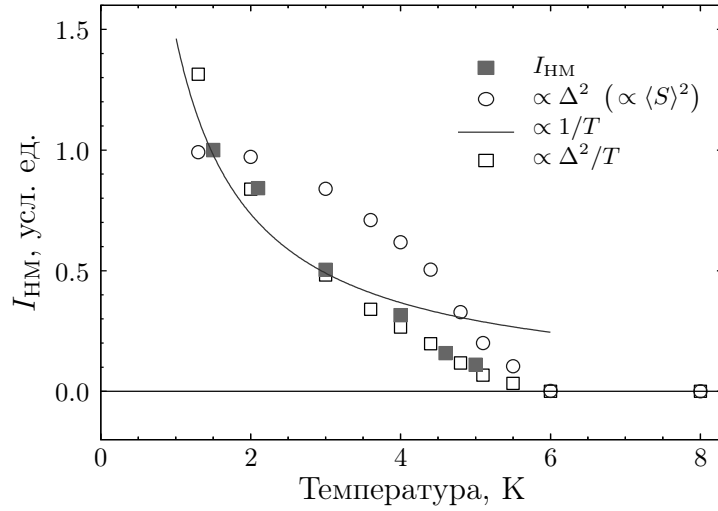


Рис. 2.16. Сравнение температурной зависимости интегральной интенсивности моды НМ,  $I_{\text{НМ}}$  (символы «■»), полученной на частоте  $\nu = 73.6$  ГГц при  $\mathbf{H} \parallel b$ , с температурной зависимостью величины  $\Delta^2 \propto \langle S \rangle^2$  (символы «○»), полученной из сдвига резонансного положения щелевой моды на частоте 27.0 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$  (см. рис. 2.11). 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.

но увеличивается при охлаждении ниже  $T_N$ . Количественно это увеличение проанализировано на рис. 2.16, на котором показана температурная зависимость интегральной интенсивности данной моды,  $I_{\text{НМ}}$ , наблюдаемая при  $\mathbf{H} \parallel b$  (символы «■»). Как видно из рисунка, наблюдаемая зависимость не описывается законами Кюри ( $\propto 1/T$ , сплошная линия) или Кюри-Вейса, то есть, сигнал не является парамагнитным. В то же время, данная мода появляется только в упорядоченной фазе и, как можно предположить, связана с параметром порядка системы  $\langle S \rangle$ . Соответствующая зависимость  $\Delta^2 \propto \langle S \rangle^2$ , получаемая из сдвига резонансного положения моды АФМР (см. рис. 2.11), также приведена на рисунке (символы «○»). При этом, наблюдаемые экспериментальные данные при понижении температуры демонстрируют плавный переход от линейного роста вблизи  $T_N$  к расходимости вида  $\propto 1/T$  при  $T \leq 3$  К, что хорошо описывается эмпирическим соотношением  $I_{\text{НМ}} \propto \Delta^2/T$ . Соответствующая зависимость, полученная перемножением приведенных выше величин  $\propto \Delta^2$  и  $\propto 1/T$  с последующей нормировкой для наглядности сравнения,

показана на рисунке символами «□».

Частотно-полевые зависимости мод НМ показаны на рис. 2.14 (закрытые символы, «●»). При  $\mathbf{H} \parallel a, b$  зависимости имеют линейный по полю вид  $h\nu = g^{eff} \mu_B H$ , с сильно анизотропным эффективным  $g$ -фактором,  $g_a^{eff} = 2.60(5)$ ,  $g_b^{eff} = 4.7(1)$ . причем, в случае  $\mathbf{H} \parallel b$  она существует только при  $H > H_{SF}$ , т.е., в спин-опрокинутой фазе. В направлении поля  $\mathbf{H} \parallel c$  вид спектра новых мод оказывается более сложным: его условно можно разделить на две ветви, одна из которых также возрастает по линейному закону с  $g_c^{eff} = 1.6(1)$ . Как видно из рис. 2.15, при вращении магнитного поля в плоскости  $bc$ , данная линейная по полю мода непрерывно преобразуется в соответствующую линейную моду при  $\mathbf{H} \parallel b$ . Вторая мода имеет немонотонную зависимость от магнитного поля. Штриховыми линиями вблизи поля 9 Тл при  $\mathbf{H} \parallel c$  на рис. 2.14 показана линейная аппроксимация функцией вида  $h\nu = \tilde{g}_c^{eff} \mu_B |H - H_c|$ , которая дает поле смягчения  $\mu_0 H_c \simeq 9.4$  Т, при этом,  $\tilde{g}_c^{eff} = 1.91(5)$ . Такое линейное смягчение моды возбуждений может быть связано с наличием индуцированного магнитным полем фазового перехода.

## 2.6. Сравнение спектров ЭСР двух образцов $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

Для проверки того, что обнаруженные в первом образце (BNL) новые моды магнитного резонанса являются собственными для исследуемой системы и не связаны с примесями, а также для исследования связи свойств этих мод с резонансными свойствами всей системы в целом, были проведены дополнительные измерения ЭСР в образце, выращенном в другой лаборатории, независимо от первого образца.

Характерная температурная зависимость линии ЭСР, записанная на частоте 28.0 ГГц для ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$  показана на рис. 2.17 (левая панель). Так же как и для образца BNL (см. рис. 2.5), записи линий поглощения, относящиеся к спин-жидкостной фазе,  $T > T_N$ , содержат интенсивную основную линию и две примесные моды, S1 и S2, имеющие ли-

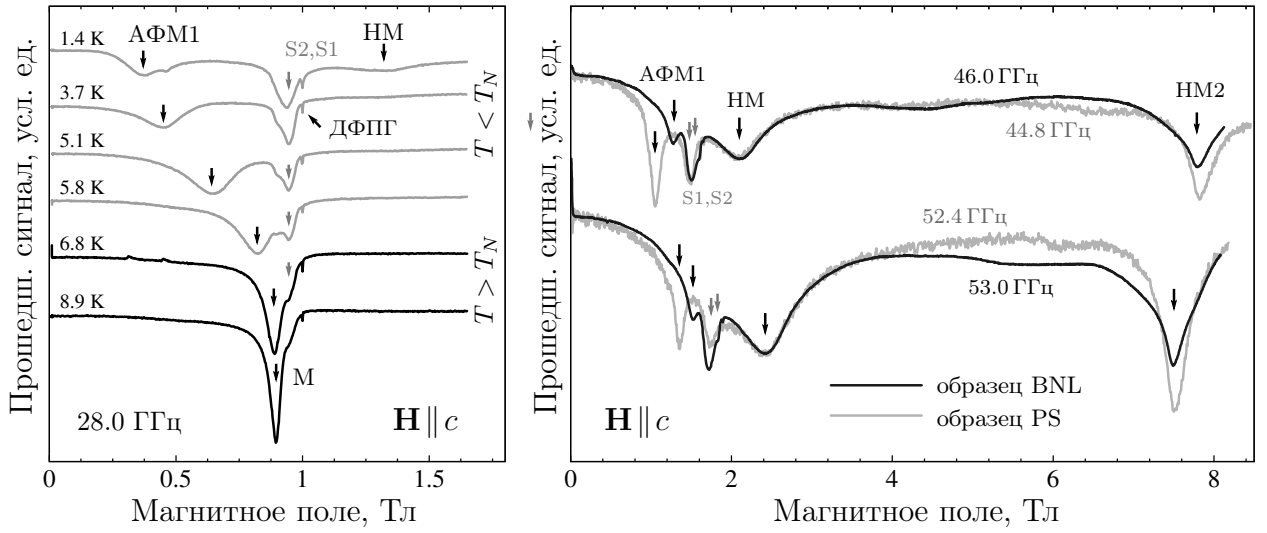


Рис. 2.17. Левая панель: температурная эволюция линии ЭСР в образце PS, записанная на частоте 28.0 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$ . Правая панель: сравнение записей ЭСР двух образцов, PS и BNL, полученных на близких частотах при температуре  $T = 1.3$  К и ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel c$ .

нейные частотно-полевые зависимости; компоненты  $g$ -фактора основной моды имеют в точности такие же значения, что и в образце BNL:  $g_a = 2.03(3)$ ,  $g_b = 2.03(3)$  и  $g_c = 2.22(3)$ . Интегральная интенсивность основной моды в образце PS также является температурно-независимой и соответствует не зависящей от температуры величине магнитной восприимчивости исследуемой системы. При этом, ширина линии основной резонансной моды в этом образце оказывается существенно меньше, а именно, подгонка записей поглощения при  $T = 10$  К (штрих-пунктир на рис. 2.18, левая панель) дает значения ширины линий 0.025 и 0.04 Тл для образцов PS и BNL соответственно.

Схожей является и структура линий парамагнитных дефектов S1,S2. В частности, для образца PS наблюдается линия поглощения с изотропным  $g$ -фактором  $g_{a,b,c} = 2.11(3)$ , аналогичная моде S2 образца BNL. Интегральная интенсивность данной моды также описывается законом Кюри-Вейса, а относительная концентрация дефектов, определенная из соответствующей подгонки, оказывается несколько меньше, чем для образца BNL.

При понижении температуры ниже  $T_N$  резонансное положение основной линии, аналогично линии, наблюдавшейся для образца BNL, начинает сме-

щаться в сторону меньших полей, что связано с появлением щели в спектре. Температура Нееля, определенная по сдвигу резонансного положения данной линии, оказывается равной  $T_N \simeq 6.1$  К, что несколько выше, чем для образца BNL  $T_N \simeq 5.5$  К.

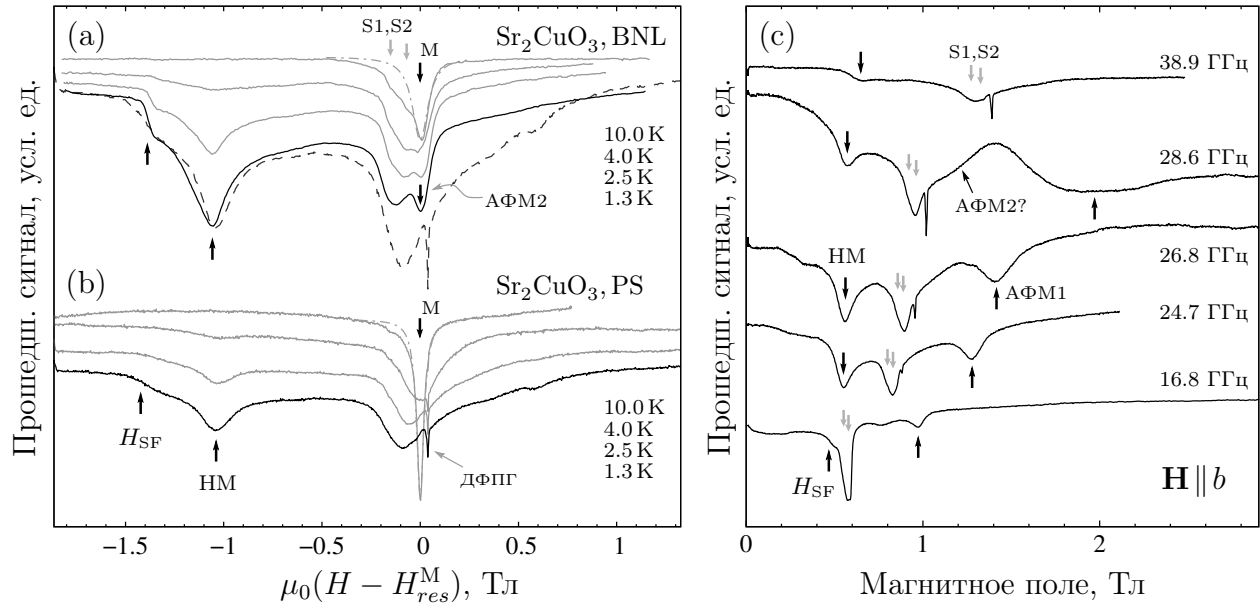


Рис. 2.18. (a), (b) Сравнение линий поглощения ЭСР образцов BNL и PS. Записи получены при  $\mathbf{H} \parallel b$  на частотах 52.8 ГГц и 53.6 ГГц для образцов BNL и PS соответственно. Для удобства сравнения значения магнитного поля сдвинуты на соответствующую частоте величину резонансного поля основной моды (M) в парамагнитной фазе,  $\mu_0 H_{res}^M$ . Штрих-пунктирные линии - подгонки основной резонансной моды лоренцевыми линиями. Штриховая линия на рис. (a) – приведенная для сравнения перенормированная линия поглощения образца PS, полученная при  $T = 1.3$  К. (c) Примеры записей ЭСР в образце PS для направления магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel b$ , записанные для разных частот. Положения резонансных мод показаны стрелочками. Пояснения даны в тексте.

Таким образом, в спектре АФМР образца PS в случае, когда поле направлено вдоль оси  $c$ , наблюдается щелевая мода. Величина щели, определяемая из подгонки квадратичной зависимостью (2.5), составляет 30.3 ГГц. Соответствующие экспериментальные точки и теоретические зависимости приведены на частотно-полевой диаграмме (рис. 2.19, нижняя панель). Видно, что реально наблюдаемые зависимости отклоняются от квадратичного закона при  $\mu_0 H \lesssim 1$  Т, так что реальная величина щели в нулевом поле составляет  $\simeq 20$  ГГц. В другой ориентации,  $\mathbf{H} \parallel a$ , также наблюдается щеле-

вая мода с величиной щели 12.1 ГГц, при этом подгонка оказывается точной во всем измеренном диапазоне магнитного поля. При приложении магнитного поля вдоль легкой оси  $b$ , так же как и для образца BNL, наблюдается нерезонансная особенность в поле  $\mu_0 H_{\text{SF}} \simeq 0.46(3)$  Т, соответствующая спин-флоп переходу, критическое поле которого согласуется с измеренными значениями  $\Delta_2$  и  $g_b$ :  $\mu_0 H_{\text{SF}} = h\Delta_2/(g_b \mu_B) \simeq 0.43$  Тл. В образце PS данная особенность оказывается уширенной по сравнению с наблюдавшимся для образца BNL (см. рис. 2.18 а), что может быть объяснено бóльшим размером образца PS (см. описание в разделе 2.3), в частности, можно предположить наличие нескольких кристаллитов с близкой взаимной ориентацией кристаллических осей.

Существенное отличие спектров АФМР двух образцов наблюдается в спин-опрокинутой фазе ( $\mathbf{H} \parallel b$ ,  $H > H_{\text{SF}}$ ). А именно, в образце BNL мода АФМ2 остается несмещенной при переходе в упорядоченную фазу, что не соответствует поведению традиционного антиферромагнетика (рис. 2.18 а), в то время как для образца PS, при уменьшении температуры ниже  $T_N$ , узкая линия основного сигнала плавно трансформируется в широкую особенность, расположенную правее парамагнитного положения основной моды (рис. 2.18 б). При этом, выполнить аккуратную подгонку соответствующих линий поглощения не удастся. На частотно-полевой диаграмме (рис. 2.19) соответствующие области поглощения обведены овалами, включающими в себя ширину около 0.2 Т.

Кроме этого, в спин-опрокинутой фазе образца PS наблюдается ветвь магнитного резонанса, показанная на частотно-полевой диаграмме (рис. 2.19) символами «x». Соответствующие примеры записей ЭСР, полученные при  $T = 1.3$  К, показаны на рис. 2.18 с. При  $T = 1.3$  К наблюдаемые резонансные положения данных линий соответствуют положению ветви АФМР при небольшой разориентации магнитного поля. Для примера, на рисунке показана соответствующая теоретическая зависимость (штрих-пунктирная линия) для направления магнитного поля, отклоненного от оси  $b$  одновременно на

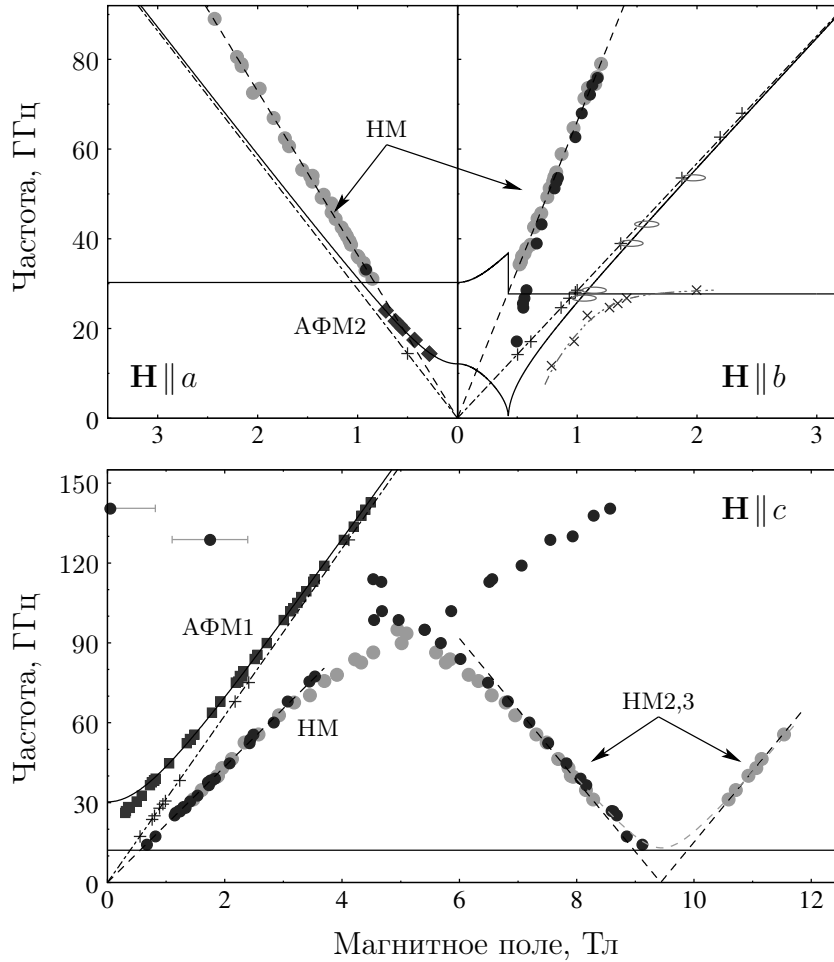


Рис. 2.19. Частотно-полевые зависимости резонансных мод во втором образце  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (образец PS), полученные для трех основных ориентаций магнитного поля при  $T = 1.3$  К. «■» и «◆» – резонансные положения мод АФМ1 и АФМ2 соответственно. «+» – резонансные положения основной моды в спин-жидкостной фазе. «●» – положения мод НМ, наблюдавшиеся для образца PS. Для сравнения показаны резонансные положения мод НМ образца BNL (символы «●»). Сплошные линии – теоретические зависимости спектра АФМР, полученные подгонкой экспериментальных данных с подгоночными параметрами  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (величинами щелей в спектре). Штриховые линии – линейные подгонки полевых зависимостей резонансного положения мод нового типа. Штрих-пунктирные линии – аппроксимация ветвей АФМР, показывающая несмещенные резонансные положения мод АФМР в спин-жидкостной фазе.

$10^\circ$  в сторону оси  $a$  и на  $15^\circ$  в сторону оси  $c$ . Для лучшего согласия с экспериментом необходима перенормировка параметров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  в 1.2-1.5 раза относительно исходных значений. Точность определения углов отклонения магнитного поля и значений перенормировочных коэффициентов при этом оказывается низкой. Наблюдаемые температурные зависимости резонансного

положения этих линий также качественно согласуются с ожидаемым зависимостями для мод антиферромагнитного резонанса при небольшой разориентации магнитного поля. Следует отметить, что наблюдаемая на записи ЭСР для частоты 16.8 ГГц, дополнительная слабая мода (левее моды АФМ2), по видимому, также указывает на наличие нескольких кристаллитов с близкой ориентацией.

Как видно из рис. 2.17 и 2.18, в спектрах поглощения в образце PS при  $T < T_N$  также имеются характерные моды, похожие на моды НМ, наблюдавшиеся в образце BNL. На правой панели рис. 2.17 показано сравнение записей линий поглощения для двух образцов при температуре  $T = 1.3$  К на близких частотах при  $\mathbf{H} \parallel c$ . Для удобства сравнения, линии поглощения нормированы по интенсивности мод НМ. Из этого сравнения видно, что резонансные положения и формы линий этих мод одинаковы для двух образцов. При этом, при такой нормировке интенсивности сигналов АФМР оказываются существенно различными между образцами. Корректное сравнение интенсивностей резонансных мод нового типа в разных образцах может быть выполнено путем нормирования величины поглощения на величину интенсивности основной моды, измеренную в спин-жидкостной фазе. (Как отмечалось выше, эта интенсивность, пропорциональная статической восприимчивости системы, практически не зависит от температуры в рассматриваемом диапазоне  $T_N < T \ll J$  и пропорциональна числу магнитных моментов в исследуемом образце.) Нормированные таким образом записи ЭСР при  $\mathbf{H} \parallel b$  для двух образцов показаны на рис. 2.18 а,б. Записи сделаны при различных температурах на частотах 52.8 ГГц и 53.6 ГГц для образцов BNL и PS соответственно. При такой нормировке видно, что интенсивности мод НМ в двух образцах существенно отличаются. Для наглядности, пунктиром показана линия поглощения в образце PS при  $T = 1.3$  К, масштабированная по вертикали с коэффициентом  $k \simeq 3$  и наложенная на соответствующую линию образца BNL. При этом видно, что положения и формы линий мод НМ практически идентичны, а их интенсивности отличаются в  $\simeq k$  раз.



Несмотря на существенное отличие интенсивностей мод НМ в двух образцах, их частотно-полевые зависимости в образце PS, полученные для трех основных ориентаций внешнего магнитного поля при  $T = 1.3$  К (символы «●» на рис. 2.19), демонстрируют хорошее согласие с данными для образца BNL (символы «●») во всем измеренном диапазоне полей и частот, за исключением узкого диапазона значений магнитного поля вблизи спин-флопа,  $\mu_0 H_{SF} \simeq 0.43$  Тл,  $\mathbf{H} \parallel b$ , где вместо линейного роста резонансной частоты при увеличении магнитного поля наблюдается более резкий рост с последующим выходом на линейную зависимость, аналогичную той, которая наблюдалась в образце BNL. При этом, в полях, меньших поля спин-переориентационного перехода, моды нового типа не наблюдаются в обоих образцах. Коэффициенты линейных подгонок возрастающих мод для образца PS оказываются такими же, как и в образце BNL:  $g_a^{eff} = 2.6(1)$ ,  $g_b^{eff} = 4.7(1)$ ,  $g_c^{eff} = 1.6(1)$ . Полевая зависимость немонотонной ветви демонстрирует критическое поведение  $\propto |H - H_c|$  вблизи поля  $\mu_0 H_c \simeq 9.45$  Тл с эффективным  $g$ -фактором  $\tilde{g}_c^{eff} \simeq 1.8(1)$ . Величина щели в нулевом поле, согласно экспериментальным данным (рис. 2.19) составляет  $\Delta_{HM} \simeq 140$  ГГц.

## 2.7. Обсуждение

В данном разделе обсуждаются основные результаты экспериментов по ЭСР в  $Sr_2CuO_3$ , подробное описание которых было приведено выше. Напомним, что эксперименты были выполнены на двух образцах  $Sr_2CuO_3$  (образцы BNL и PS), выращенных независимо в двух разных лабораториях.

Как было показано, спектр магнитного резонанса  $Sr_2CuO_3$  в спин-жидкостной фазе,  $T > T_N$ , содержит интенсивную основную моду (M), имеющую линейную частотно-полевую зависимость для всех направлений магнитного поля с  $g$ -фактором, анизотропия которого не превышает 10%:  $g_{a,b}^M = 2.03(2)$ ,  $g_c^M = 2.22(2)$ . Интегральная интенсивность данной моды, пропорциональная статической магнитной восприимчивости, демонстрирует температурно-неза-

висимое поведение в измеренном диапазоне температур,  $T_N < T \ll J$ , что является ожидаемым для сигнала от гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S=1/2$ . Оценка слабых анизотропных взаимодействий, произведенная путем анализа небольших изменений ширины и сдвига основной резонансной линии в зависимости от температуры, дает следующие соотношения для величин анизотропии внутрицепочечного,  $\delta J$ , и междцепочечного,  $\delta J_{\perp}$ , обменов:  $\delta J \simeq 40$  К,  $\delta J_{\perp} \simeq 0.5$  К. Таким образом, из эксперимента следует, что исследуемая система очень близка к идеальной модели гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S = 1/2$ .

Помимо основной моды, в спектре магнитного резонанса присутствуют также две дополнительные моды, S1 и S2, интерпретируемые как сигналы от дефектов: сигналы от этих мод наблюдаются во всей измеренной области температур и не претерпевают существенных изменений при переходе через  $T_N$ ; частотно-полевые зависимости данных мод линейны по полю, а интегральные интенсивности зависят от температуры по законам Кюри и Кюри-Вейса. Сравнение этих зависимостей с интегральной интенсивностью основной моды позволяет оценить относительную концентрацию дефектов как  $10^{-3}..10^{-5}$ , при этом, для дефектов типа S2 относительная концентрация в образце PS оказалась в 1.5-2 раза меньше по сравнению с образцом BNL. Такая низкая концентрация дефектов говорит о высоком качестве образцов, изучавшихся в настоящей работе.

При переходе в упорядоченную фазу спектр магнитного резонанса в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  претерпевает существенные изменения, что связано с установлением дальнего порядка: основная мода преобразуется в щелевые ветви АФМР, а также появляются моды нового типа (НМ), интенсивность которых увеличивается при понижении температуры. Величины температуры Нееля, определенные по сдвигу резонансного положения основной моды вблизи перехода, составляют  $T_N \simeq 5.5(1)$  К для образца BNL и  $T_N \simeq 6.1(1)$  К для образца PS. Такое различие измеренных значений  $T_N$  может быть обусловлено, например, большой чувствительностью низкоразмерных систем к наличию дефек-

тов [55, 78–80] и может косвенно указывать на более высокое качество образца PS.

Спектры АФМР обоих образцов удовлетворительно описываются теорией для двухосного коллинеарного антиферромагнетика. В каждом из образцов наблюдаются 2 щелевые моды с различными значениями щелей, что является ожидаемым для кристалла с орторомбической симметрией. Величины щелей, определяемые из подгонки, составляют  $\Delta_1^{(I)} = 23$  ГГц,  $\Delta_2^{(I)} = 13$  ГГц для образца BNL и  $\Delta_1^{(II)} = 30$  ГГц,  $\Delta_2^{(II)} = 12$  ГГц для образца PS. Небольшое отличие измеренных спектров АФМР от теории наблюдается в спин-опрокинутой фазе, где для образца BNL отсутствует ожидаемое смещение основной резонансной моды в сторону больших полей, а в образце PS при этом наблюдается широкое поглощение без выраженного максимума (см. рис. 2.14 и 2.19). 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.

Общее хорошее согласие измеренных частотно-полевых зависимостей мод АФМР с предсказаниями теории в случае столь сильно квазиодномерной системы является неожиданным, поскольку система близка к критическому состоянию и величина параметра порядка очень мала. С другой стороны, количественное описание величины щелей в спектре АФМР ( $\Delta_{1,2} \simeq 1$  К в температурных единицах), не может быть получено в рамках обычной теории спиновых волн, в том числе с учетом перенормировки величины параметра порядка. Действительно, соотношение для величины щели,

$$\Delta = 4\sqrt{J\delta J}\langle S \rangle,$$

при подстановке полученной ранее оценки  $\delta J \simeq 40$  К (см. раздел 2.4), а также значений  $J = 2800$  К и  $\langle S \rangle = 0.03$  (см. раздел 1.2), дает оценку величины щели  $\Delta \simeq 40$  К, что не соответствует масштабу энергии  $\Delta_{1,2} \simeq 1$  К, определяемому из эксперимента.

При этом, эмпирическое соотношение для величины щелей АФМР, получаемое с учетом сделанных ранее оценок  $\delta J_{\perp}$  и  $J_{\perp}$  ( $J_{\perp} \simeq 1.5$  К,  $\delta J_{\perp} \simeq 0.5$  К),

$$\delta J_{\perp} \lesssim \Delta \lesssim J_{\perp}$$

показывает, что значения щелей  $\Delta_{1,2}$  определяются, по-видимому, энергетической шкалой межцепочечного обмена, аналогично тому, как температура антиферромагнитного упорядочения системы очень слабо связанных спиновых цепочек определяется, главным образом,  $J_{\perp}$  (см. формулу 1.9).

Как уже отмечалось, в упорядоченной фазе помимо мод АФМР появляются моды нового типа, НМ, резонансные свойства которых оказываются одинаковыми для двух образцов. А именно, форма линий этих мод с хорошей точностью одинакова для двух образцов, их резонансные положения в обоих образцах не зависят от температуры, а частотно-полевые зависимости с хорошей точностью совпадают. Такое сходство дает основания считать, что наличие и свойства этих мод определяются свойствами исследуемого слабо упорядоченного антиферромагнетика. При этом, моды НМ не поддаются описанию в рамках известных на данный момент теоретических представлений.

В спектре мод НМ для трех основных направлений магнитного поля наблюдаются линейные по полю ветви с сильно анизотропным эффективным  $g$ -фактором,  $g_a^{eff} = 2.6(1)$ ,  $g_b^{eff} = 4.7(1)$ ,  $g_c^{eff} = 1.6(1)$ . В направлении поля  $\mathbf{H} \parallel c$  также присутствует щелевая немонотонная ветвь, демонстрирующая поведение, близкое к критическому, вблизи поля  $\mu_0 H_c \simeq 9.45$  Тл. Более точно частотно-полевая зависимость этой ветви вблизи  $H_c$  описывается эмпирической функцией  $h\nu = \sqrt{(h\delta)^2 + (\tilde{g}_c^{eff} \mu_B)^2} (H - H_c)^2$  где  $\tilde{g}_c^{eff} \simeq 1.8(1)$  и величина остаточной щели  $\delta \simeq 13$  ГГц. Наличие этой щели, может быть обусловлено как небольшой ( $1-2^\circ$ ) разориентацией образца, так и взаимодействием этой моды с не зависящей от магнитного поля ветвью АФМР. Величина щели этой ветви в нулевом поле составляет  $\Delta \simeq 140$  ГГц.

В работе [20] была предложена интерпретация мод нового типа, осно-

вытекающая из возможности связи продольной и поперечной мод колебаний параметра порядка в слабо упорядоченной системе. Такая связь может осуществляться за счет того, что слабые анизотропные взаимодействия могут оказывать влияние на величину малого параметра порядка, и, таким образом, приводить к связи акустических мод, являющихся поперечными колебаниями параметра порядка постоянной величины, с модой продольных колебаний. Существование продольной моды колебаний было теоретически предсказано Шульцем в работе [39], и затем экспериментально обнаружено в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в  $\text{KCuF}_3$  [64]. Согласно работе Шульца, величина щели продольной моды на волновом векторе  $(0, 0, \pi)$  оказывается пропорциональной величине межцепочечного обмена  $J_{\perp}$  (см. выражение 1.10), и для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  составляет  $\tilde{\Delta} = \sqrt{2/3} |J_{\perp}| \approx 160$  ГГц, что хорошо согласуется с наблюдаемой в эксперименте величиной щели немонотонной ветви НМ в нулевом поле. Зависимость величины  $\tilde{\Delta}$  от магнитного поля в настоящее время не изучена. Следует отметить, что хотя вопрос о возможности непосредственного наблюдения продольной моды колебаний в экспериментах по ЭСР является открытым, возможность возбуждения этой моды в условиях эксперимента по ЭСР может быть обусловлена тем, что установление дальнего порядка в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  происходит с удвоением периода решетки вдоль осей  $b$  и  $c$ , и, как следствие, отождествлением волнового вектора  $(0, 0, \pi)$  с центром зоны Бриллюэна.

Приведенные выше рассуждения оставляют невыясненной зависимость мод НМ от магнитного поля, а именно, наблюдаемую сильную анизотропию эффективного  $g$ -фактора линейных по полю мод НМ, а также полевую зависимость немонотонной ветви НМ. Наблюдаемое для этой ветви смягчение в поле  $\mu_0 H_c \simeq 9.45$  Тл,  $\mathbf{H} \parallel c$  позволяет предположить существование индуцированного магнитным полем фазового перехода. Для экспериментальной проверки этого предположения были выполнены исследование магнитной фазовой диаграммы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  при помощи высокочувствительного ультразвукового метода. Результаты этого исследования приводятся в следующей главе.

## Магнитная фазовая диаграмма $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

В ходе экспериментов по ЭСР, проведенных на нескольких образцах  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , были обнаружены магнитные возбуждения нового типа, существующие в упорядоченной фазе, в числе которых наблюдалась мода со щелью уменьшающейся во внешнем магнитном поле. Вблизи поля  $\mu_0 H_c \simeq 9$  Т при  $\mathbf{H} \parallel c$  эта мода демонстрировала критическое поведение  $\propto |H - H_c|$ . На основании этого наблюдения было сделано предположение о наличии индуцированного магнитным полем фазового перехода. Проверка этой гипотезы представляла собой сложную экспериментальную задачу, поскольку, из-за малости величин теплоемкости и магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  при температурах меньших  $T_N$ , стандартные методы изучения фазовых переходов оказываются мало пригодными из-за малости энтропии в условиях  $T_N \ll J$ . Предварительно было предпринято несколько попыток по измерению относительного изменения теплоемкости и поперечной компоненты намагниченности в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в зависимости от внешнего магнитного поля, которые не дали, однако, удовлетворительных воспроизводимых результатов. В связи с этим, для дальнейшей работы был выбран высокочувствительный ультразвуковой метод исследования, заключающийся в измерении относительного изменения скорости  $(\Delta v/v)$ , а также изменения величины затухания  $(\Delta\alpha)$  ультразвука, прошедшего через образец, в зависимости от внешних параметров. Применение этого метода для изучения магнитных фазовых переходов часто оказывается полезным, так как изменение спиновой структуры образца под влиянием какого-либо внешнего воздействия приводит, за счет магнитоупругого взаимодействия, к изменению условий распространения звука в образце, что можно наблюдать по соответствующим аномалиям величин  $\Delta v/v$  и  $\Delta\alpha$  [81]. Наблюдение аномалий этих величин в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в зависимости от магнитного поля и температуры позволяет говорить о наличии связанных с данными параметра-

ми фазовых переходов. Для понимания конкретного механизма магнитоупругого взаимодействия необходимо построение соответствующей теоретической модели с учетом кристаллической и магнитной структуры  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Построение такой модели выходит за рамки данной работы, целью которой является экспериментальное исследование магнитной фазовой диаграммы.

Ультразвуковые эксперименты, результаты которых приводятся в данной главе, были выполнены в лаборатории высоких магнитных полей в научном центре им. Гельмгольца, в Дрездене (Dresden High Magnetic Field Laboratory, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Germany).

### 3.1. Методика ультразвукового эксперимента

В этом разделе описывается принцип работы и устройство ультразвуковой установки. Рассматриваемый метод позволяет измерять небольшие относительные изменения скорости звука, а также изменение затухания звука в образце, возникающие под воздействием медленного изменения какого-либо внешнего параметра. В данной работе такими внешними параметрами выступали магнитное поле и температура.

В основе метода лежит фазочувствительное детектирование ультразвукового сигнала, прошедшего через образец, в сочетании с усреднением с временным разрешением (*boxcar* усреднение). Дополнительное улучшение чувствительности достигается путем так называемого «детектирования в нуле»: при помощи обратной связи, детектируемый сигнал подстраивается таким образом, чтобы значение одной из компонент этого сигнала занулялось, что делает возможным дополнительное использование усилителей, и, как следствие, улучшение отношения сигнал/шум; также это оказывается удобным и для организации обратной связи. Измеряемыми величинами являются амплитуда детектируемого сигнала, изменение которой определяется изменением затухания звуковой волны в образце, а также величина обратной связи, которая пропорциональна изменению скорости звука (при условии, что зависимо-

стью длины образца от внешних параметров можно пренебречь). Далее эти соотношения рассмотрены более подробно. Чувствительность такого метода составляет  $10^{-5} - 10^{-6}$ , что на несколько порядков превосходит чувствительность прямого измерения скорости звука ( $v = L/t$ , где  $L$  - длина образца,  $t$  - время распространения звука), не превышающую, как правило,  $10^{-3} - 10^{-4}$ .

Для звуковой волны, распространяющейся через образец на расстояние  $L$ , скорость звука,  $v$ , связана с набегом фазы,  $\varphi$ , и частотой звука,  $f$ , следующим соотношением:  $v/f = L \cdot 2\pi/\varphi$  ( $= \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны). При постоянной частоте звука и при условии, что длина образца не зависит от внешнего параметра, изменение скорости звука будет приводить к изменению набега фазы:  $\Delta v/v = \Delta\varphi/\varphi$ . Однако, в эксперименте оказывается более удобным вместо измерения величины  $\Delta\varphi/\varphi$  поддерживать набег фазы неизменным ( $\Delta\varphi = 0$ , или  $2\pi Lf/v = \varphi_0 = const$ ), при помощи соответствующей подстройки частоты звука. При этом, относительное изменение частоты оказывается равным относительному изменению скорости звука,  $\Delta v/v = \Delta f/f$ .

Таким образом, подстраивая частоту звукового сигнала в ответ на изменение внешнего параметра описанным выше способом, можно добиться выполнения условия  $\varphi(p) = \varphi_0$ , при котором *относительное изменение скорости звука*  $\Delta v/v = \Delta f/f$ . В процессе измерений, когда внешний параметр медленно меняется, непрерывное поддержание условия  $\varphi(p) = \varphi_0$  производится при помощи обратной связи. Более подробное описание технической реализации такой обратной связи приведено далее.

*Изменение затухания звука,  $\Delta\alpha$* , определяется амплитудой прошедшего звукового сигнала,  $u$ , следующим образом:

$\Delta\alpha = -20 \log_{10}((u(p) - u_0)/u_0)/L_s$ , где  $u_0 = u(p_0)$ ,  $p$  - внешний параметр,  $L_s$  - путь, пройденный звуком в образце в см.



## Описание экспериментальной установки

Принципиальная измерительная схема ультразвуковой установки (рис. 3.1) состоит из следующих частей: образца, размещенного на держателе, с приклеенными к нему ультразвуковыми преобразователями, которые соединяются с коаксиальными линиями; электронно-измерительного блока, осуществляющего генерацию, преобразование, усиление и измерение сигналов, а также передачу данных компьютеру; криогенной части, включающей в себя проточный криостат и сверхпроводящий соленоид, позволяющие проводить измерения при температурах до 1.5 К и в магнитных полях до 16 Т.

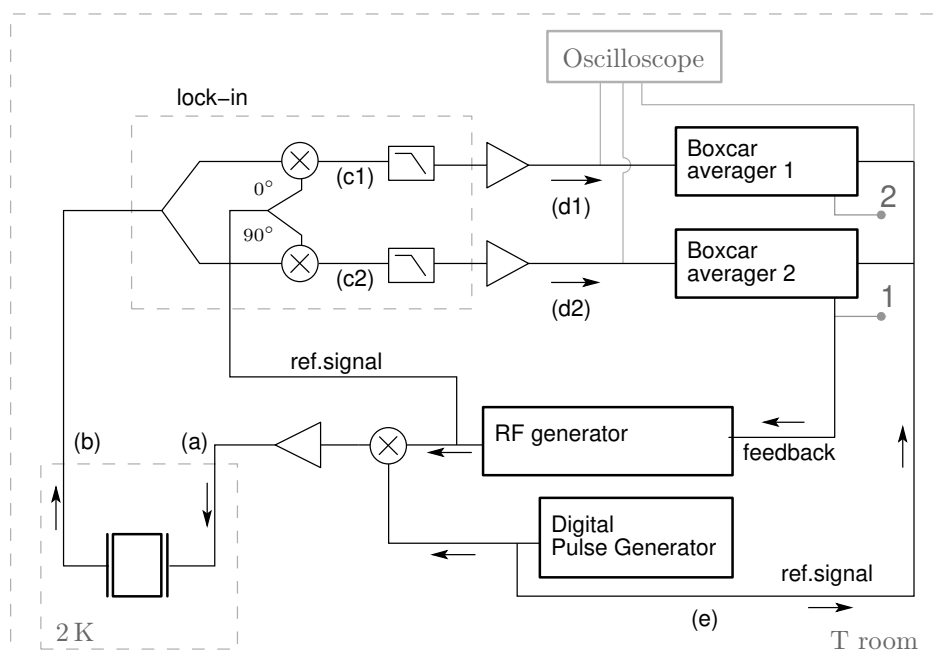


Рис. 3.1. Принципиальная схема электронно-измерительной части ультразвуковой установки. Схематичный вид сигналов в точках (а)-(е) показан на рис. 3.3.

Образец приклеивался на текстолитовую подставку, которая в свою очередь приклеивалась на медную пластину вставки в криостат между закрепленными на этой же пластине выходами коаксиальных линий (рис. 3.3 а). После этого на заранее подготовленные грани образца (угловой допуск 1-2°, шероховатость поверхности не более 3-5 мкм) устанавливались пьезоэлектрические преобразователи из  $\text{LiNbO}_3$ , которые затем соединялись легкими проволочками (диаметр  $\sim 50$  мкм) с коаксиальными линиями. Пример установ-

ленного таким образом образца с приклеенными преобразователями показан на рис. 3.2 б. Для приклеивания проволочек использовалась проводящая серебряная паста, для прикрепления преобразователей к образцу – жидкий клей тиокол-32, для остальных соединений - двухкомпонентный эпоксидный клей (UNU Plus Schnellfest). Температура измерялась угольным термометром, приклеенным на медную пластинку держателя образца с обратной стороны.



Рис. 3.2. а) Образец, установленный на держателе образца. б) Образец с приклеенными ультразвуковыми преобразователями

Генерация звукового сигнала в образце и измерение интенсивности прошедшей волны производились при помощи пьезоэлектрических преобразователей, приклеенных к образцу и соединенных с измерительными приборами коаксиальными линиями (рис. 3.2). Звуковой сигнал, проходя через образец, испытывает отражение на границах раздела сред, поэтому для того, чтобы избежать интерференционной картины на приемнике, звук возбуждался короткими импульсами, временное расстояние между которыми  $\Delta t$  было достаточным для полного затухания переотраженной волны (рис. 3.1 и 3.3, а и б). Сигнал, испытавший  $2n + 1$  отражений на гранях, называется  $n$ -м эхом. Длительность импульса  $\tau$  выбиралась исходя из частоты звука и длины образца таким образом, чтобы, с одной стороны, содержать много периодов колебаний звуковой волны:  $\tau \gg 1/f$ , где  $f$  - частота звуковой волны, с другой стороны, чтобы приходящие на детектор соседние сигналы эха были различимы и не перекрывались друг с другом:  $\tau < 2L/v$ , где  $L$  - длина образца. В проведенных экспериментах характерная длительность импульса составляла  $\simeq 500$  нс

для частоты  $\simeq 25$  МГц.

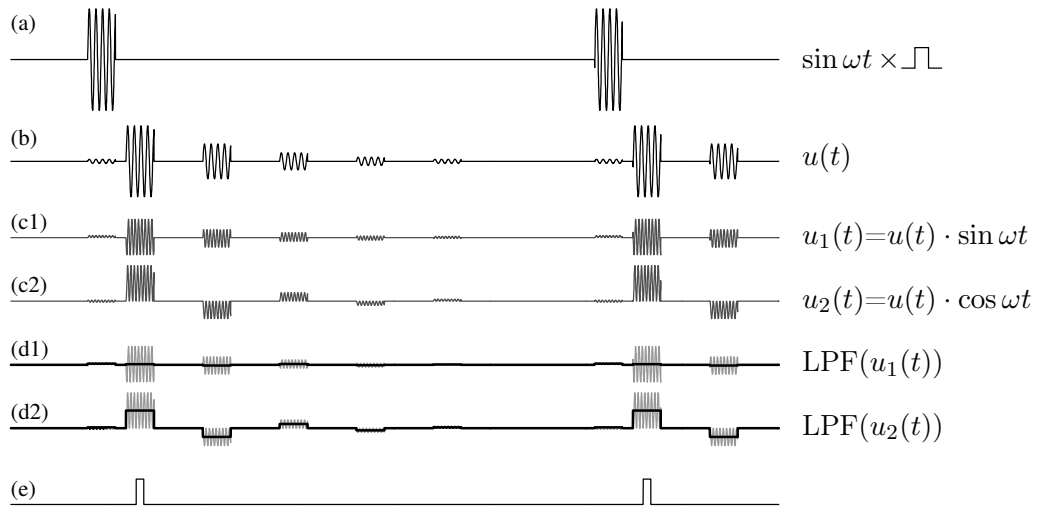


Рис. 3.3. Преобразование сигналов: (a) входной сигнал; (b) сигнал на приемнике; (c1) и (c2) сигналы после перемножения с опорным сигналом с относительным сдвигом фазы на  $\pi/2$ ; (d1) и (d2) сигналы c1 и c2, прошедшие через фильтр низких частот; (e) окно усреднения измеряемого сигнала, синхронизированное с входным сигналом (a).

Для дальнейшего преобразования сигнала, регистрируемого принимающим детектором (рис. 3.3, (b)), применялась схема фазочувствительного детектирования: перемножение измеряемого сигнала в двух каналах с опорными сигналами на той же частоте и сдвигом фаз на  $\pi/2$  между ними (рис. 3.1 и 3.3, сигналы c1 и c2) и последующим усреднением (рис. 3.1 и 3.3, сигналы d1 и d2). Для усреднения по времени использовались фильтры пропускания низких частот, с частотой среза  $f_c$ , выбранной таким образом, что  $v/L \ll f_c \ll 2f$ .

После этого выделенные компоненты комплексной амплитуды детектируемого сигнала усреднялись во временном окне, синхронизированном с частотой генерации звуковых импульсов,  $1/\Delta t$  (рис. 3.1 и 3.3, сигнал e).

Перед началом измерения, частота звука подстраивалась таким образом, чтобы одна из компонент комплексной амплитуды оказалась в нуле, и в ходе измерения, при развертке магнитного поля или температуры, происходило интегрирование малых отклонений в этом канале, а результирующее напряжение, пропорциональное дополнительному набегу фазы, вызванному изменением скорости звука, использовалось в качестве обратной связи, по-

даваемой на звуковой генератор для сдвига частоты и компенсации малого отклонения сигнала в «нулевом» канале. (Действительно, в соответствии со сказанным ранее,  $\Delta\varphi/\varphi = \Delta f/f = \Delta v/v$ .) Таким образом, сигнал обратной связи оказывался пропорциональным изменению скорости звука (т. 1 на рис. 3.1). Вторая компонента комплексной амплитуды, модуль которой в процессе измерения был пропорционален амплитуде сигнала, прошедшего через образец (в заданном окне, рис. 3.3, (e)), использовалась для определения изменения затухания звука, как было сказано выше (т. 2 на рис. 3.1).

## 3.2. Условия эксперимента

Все измерения были выполнены на монокристалле  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  высокого качества массой  $m \simeq 0.1\text{г}$ , выращенном в Брукхевенской Национальной Лаборатории одновременно с образцами, изучавшимися в экспериментах по ЭСР. До экспериментов по ультразвуку, на данном образце были проведены предварительные эксперименты по ЭСР, чтобы убедиться в соответствии спектров наблюдавшимся ранее для других образцов, в особенности, проверить существование АФМ мод и мод нового типа, а также чтобы установить направление кристаллических осей. Дополнительная проверка направления осей кристалла проводилась на рентгеновском дифрактометре.

Ультразвуковые волны генерировались и детектировались при помощи монокристаллических резонансных пьезоэлектрических преобразователей, изготовленных из ниобата лития,  $\text{LiNbO}_3$ , с основной резонансной частотой  $\simeq 27\text{ МГц}$  с нормальными модами как для продольной, так и для поперечных поляризаций. В части экспериментов использовались широкополосные пленочные преобразователи, также изготовленные из  $\text{LiNbO}_3$ . Образец с приклеенными пленочными преобразователями показан на рис. 3.2.

Все представленные в работе данные были получены в условиях распространения звука вдоль легкой оси кристалла,  $\mathbf{k} \parallel b$ , с поперечной поляризацией звука,  $\mathbf{u} \parallel c$ . В других конфигурациях воспроизводимых аномалий

измеряемых величин не наблюдалось.

### 3.3. Экспериментальные результаты для $\mathbf{H} \parallel c$

Температурные зависимости относительного изменения скорости звука  $\Delta v/v$  и изменения затухания звука  $\Delta\alpha$  для различных значений магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$  представлены на рис. 3.4 (a,b). (Для улучшения читаемости на всех приводимых рисунках зависимости  $\Delta v/v$  и  $\Delta\alpha$  сдвинуты по вертикали. При этом, следует отметить, что для измеряемых величин физический смысл имеют только их изменения относительно какого-либо начального значения при заранее выбранном значении внешнего параметра, величина которого определяет только положение приборного нуля при измерении и не оказывает существенного влияния на эксперимент.) С уменьшением температуры ниже 15 К в нулевом магнитном поле скорость звука уменьшается по степенному закону, что является типичным для диэлектриков. В окрестности температуры 5-6 К, в зависимости от величины приложенного магнитного поля, на зависимости скорости звука от температуры обнаруживается узкая особенность, сопровождаемая плавным уменьшением скорости звука с понижением температуры, после чего снова восстанавливается степенной рост скорости звука с дальнейшим понижением температуры. Антиферромагнитный переход также сопровождается возрастанием величины затухания звука  $\Delta\alpha$ . Низкотемпературная часть зависимости в поле 9.5 Т выглядит исключением, однако, это отклонение связано с близостью фазового перехода в магнитном поле 9Т, существующего ниже температуры Нееля и хорошо согласуется с приводимыми далее полевыми зависимостями измеряемых величин.

Зависимости  $\Delta v/v$  и  $\Delta\alpha$  от магнитного поля, приведенные на рис. 3.4 (c,d), были измерены при температурах от 1.7 К до 6 К. При температурах ниже 6.0 К скорость звука обнаруживает существенный рост в широкой окрестности  $\mu_0 H \simeq 9$  Т, на фоне которого выделяется узкая осо-

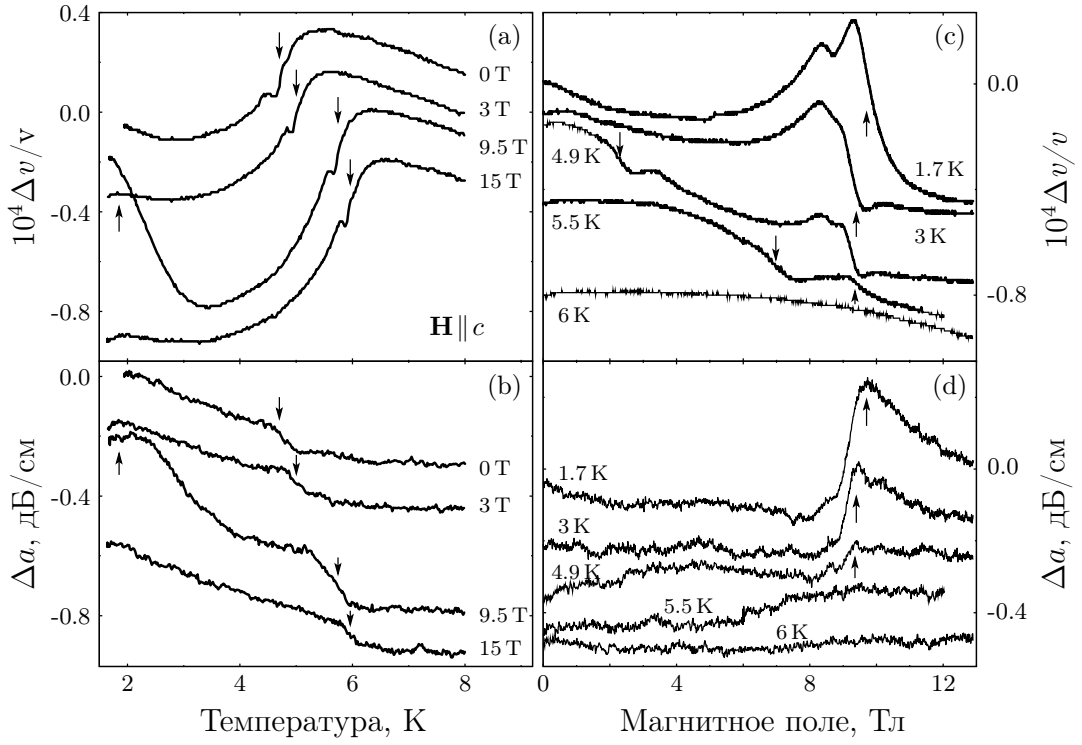


Рис. 3.4. Относительные изменения скорости звука и затухания в зависимости от температуры (a,b) и магнитного поля (c,d), приложенного вдоль оси  $c$  кристалла. Измерения сделаны при различных значениях магнитного поля и температуры соответственно. Стрелками показаны положения фазовых переходов по температуре ( $\downarrow$ ) и магнитному полю ( $\uparrow$ ).

бенность, сопровождаемая также резким изменением затухания звука. Амплитуда наблюдаемых особенностей, возникающих при  $T < T_N$ , растет при понижении температуры.

На зависимостях  $\Delta v/v$  от магнитного поля, измеренных в окрестности 5 К, наблюдаются небольшие особенности, показанные стрелками « $\downarrow$ » на рис. 3.4 с. Данные особенности связаны с переходом в упорядоченную фазу по магнитному полю. Соответствующие изменения в затухании звука не имеют выраженной особенности, что можно объяснить малостью производной  $dT_N/dH$  в соответствующих точках фазовой диаграммы.

Следует отметить, что измерения в условиях  $\mathbf{k} \parallel a$ ,  $\mathbf{H} \parallel c$  для направлений поляризации звука  $\mathbf{u} \parallel a, b, c$  не обнаружили воспроизводимых особенностей на измеряемых зависимостях ни для антиферромагнитного перехода, ни для перехода в поле  $\mu_0 H \simeq 9$  Т. Наоборот, наблюдавшиеся зависимости имели вид, характерный для диэлектрических кристаллов, то есть можно

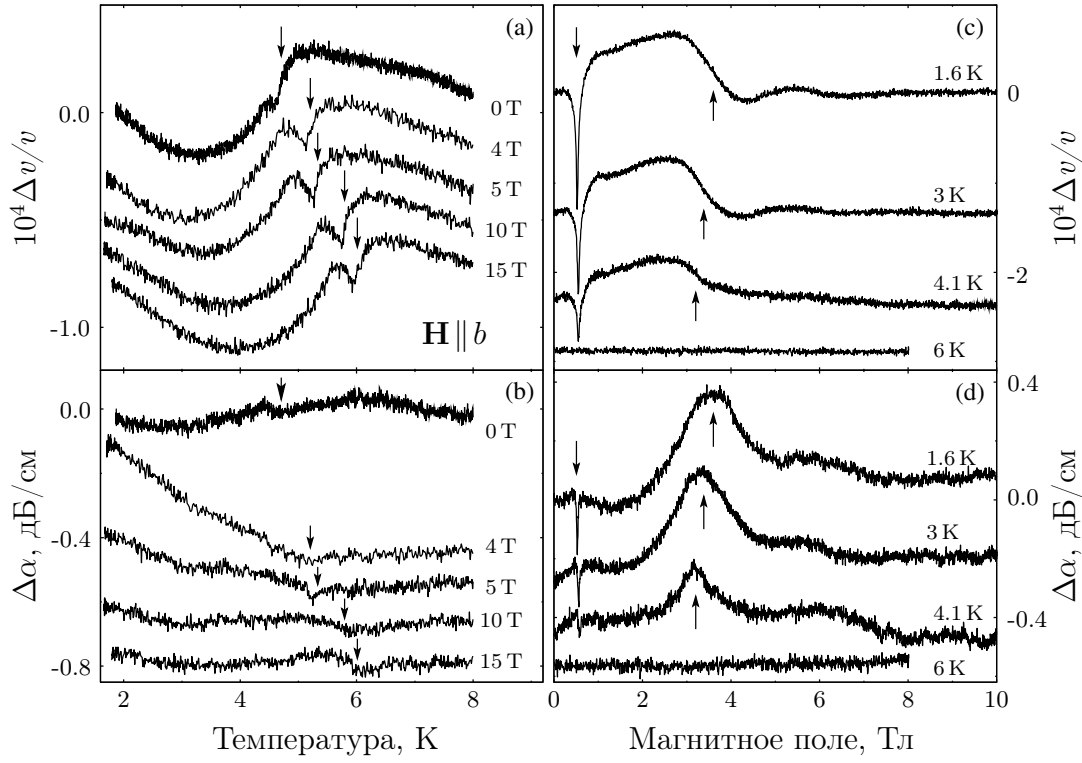


Рис. 3.5. Относительные изменения скорости звука и затухания в зависимости от температуры (a,b) и магнитного поля (c,d), приложенного вдоль оси  $b$  кристалла. Измерения выполнены при различных значениях магнитного поля и температуры соответственно. Стрелками показаны положения фазовых переходов по температуре ( $\downarrow$ ) и магнитному полю ( $\uparrow$ ).

утверждать, что аномалии для звука, распространяющегося вдоль оси  $a$ , отсутствуют в пределах точности  $10^{-6}$  для относительной скорости звука и  $10^{-2}$  для затухания звука.

### 3.4. Экспериментальные результаты для $\mathbf{H} \parallel b$ .

Аналогичные измерения были выполнены для поля, приложенного вдоль легкой оси кристалла  $\mathbf{H} \parallel b$ , с той же геометрией распространения звука,  $\mathbf{k} \parallel b$ ,  $\mathbf{u} \parallel c$ . Все аномалии по температуре (рис. 3.5 a,b) с хорошей точностью совпадают с соответствующими аномалиями, наблюдаемым для описанного выше случая  $\mathbf{H} \parallel c$ .

Полевые зависимости представлены на рис. 3.5 c,d. При температурах ниже  $T_N$  зависимости относительного изменения скорости и изменения затух-

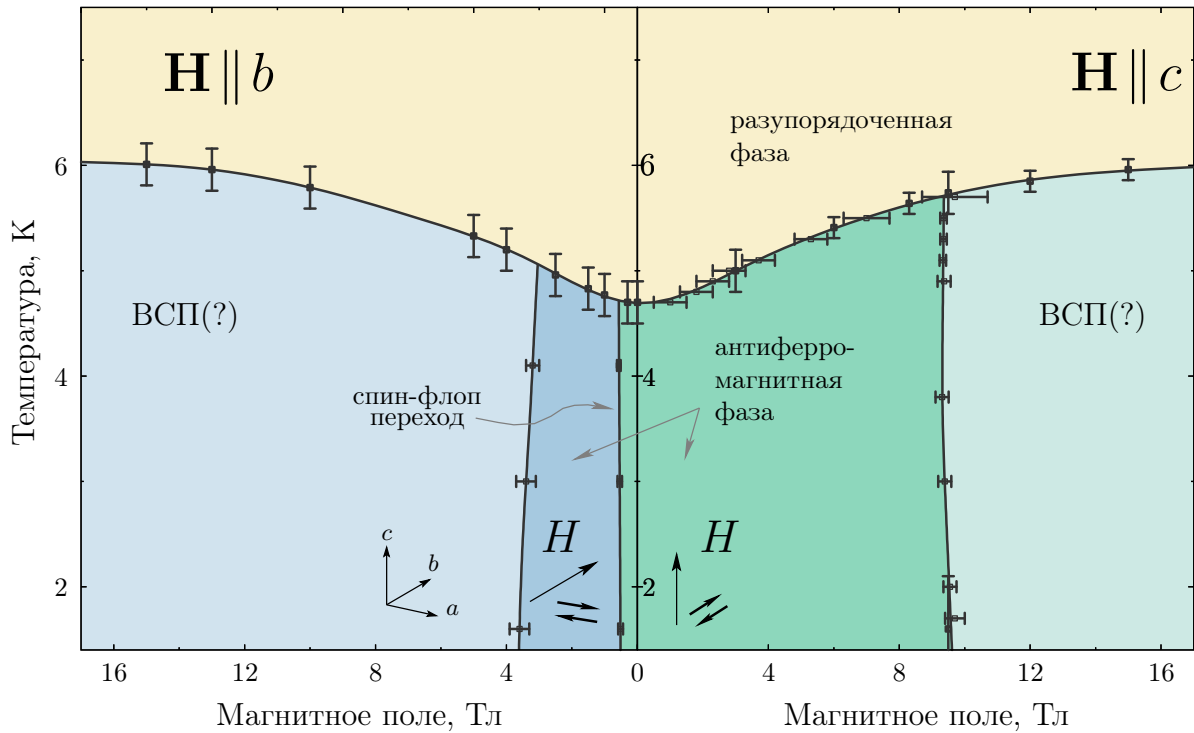


Рис. 3.6. Магнитная фазовая диаграмма для  $\mathbf{H} \parallel b, c$ . Линии раздела фаз проведены для удобства восприятия. Погрешности положения точек фазовых переходов, отложенные вдоль вертикальной и горизонтальной осей, соответствуют измерениям при развертке температуры и магнитного поля. Черными стрелочками показаны направления намагниченности подрешеток основной системы в АФМ фазе относительно осей кристалла и магнитного поля.

хания звука от магнитного поля имеют резкую особенность при  $\mu_0 H \simeq 0.5$  Т, являющемся полем спин-флоп перехода. Интенсивность этой особенности увеличивается с понижением температуры. Кроме этого, при  $T < T_N$  обнаруживается широкая аномалия при  $\mu_0 H \simeq 3$ Т, также увеличивающаяся по интенсивности с понижением температуры.

### 3.5. Обсуждение

Проведенные ультразвуковые измерения обнаружили существенные аномалии относительного изменения скорости и затухания звука от температуры и магнитного поля. построенная по результатам этих измерений фазовая диаграмма приведена на рис. 3.6.

Во всем измеренном диапазоне магнитных полей наблюдается переход



по температуре, связанный с установлением дальнего порядка при переходе через температуру Нееля,  $T_N$ . Как видно, определенная из эксперимента величина  $T_N$  имеет сильную зависимость от магнитного поля, а именно,  $T_N$  увеличивается на  $\simeq 30\%$  в поле  $\simeq 15$  Тл. Наблюдаемый рост температуры Нееля в магнитном поле может быть качественно понят исходя из того, что свойства исследуемой квазиодномерной системы существенно образом определяются квантовыми флуктуациями, приводящими, в частности, к сильной редукции параметра порядка и малости температуры Нееля,  $T_N \ll J$ . Присутствие магнитного поля приводит к подавлению флуктуаций, в результате чего система упорядочивается при более высокой температуре. Качественно похожий эффект наблюдался ранее для других квазиодномерных соединений [82–86]. В частности, схожее с измеренным в данной работе увеличение  $T_N$  в магнитном поле было обнаружено в органическом соединении  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ , также представляющем собой систему гейзенберговских АФМ цепочек спинов  $S = 1/2$  ( $J/k_B = 13.4$  К,  $J_\perp/J \sim 3 \times 10^{-4}$ ,  $T_N = 1.14$  К) [82]. Однако при этом, такое увеличение  $T_N$  соответствовало полю  $\approx 0.35H_{sat}$ , где  $H_{sat}$  - поле насыщения (см. выражение 1.6), в то время как для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  такое же увеличение происходит в поле  $\approx 2.5 \cdot 10^{-3}H_{sat}$ . В работе [84] при изучении магнитных свойств модельного соединения ТММС, близкого к идеальной системе цепочек спинов  $S = 5/2$  ( $J_\perp/J = 10^{-4}$ ), аналогичное увеличение  $T_N$  соответствовало полю  $\approx 0.02H_{sat}$ , также на порядок больше по сравнению с величиной (относительно поля насыщения), наблюдаемой для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

На основании приведенных рассуждений, можно сделать вывод о возможном существовании дополнительного масштаба энергии, определяющего свойства системы в магнитном поле, отличном от энергии основного обменного взаимодействия, то есть, не обусловленного свойствами идеальной гейзенберговской АФМ цепочки спинов  $S = 1/2$ . В частности, для понимания механизма, приводящего к более легкому (происходящему при более высокой температуре) установлению порядка в системе, может оказаться полезным рассмотрение свойств возможных дефектов такой системы.

В работах [17–19] было теоретически исследовано влияние точечных дефектов на магнитные свойства гейзенберговской антиферромагнитной цепочки спинов  $S = 1/2$ , в частности, было показано, что дефект типа разрыва цепочки приводит к возникновению областей знакопеременного намагничивания (*staggered magnetization*), локализованных вблизи образованных таким образом концов цепочки (см. рис. 3.7) и обладающих эффективным спином  $S = 1/2$ . В экспериментальной работе [73] было выполнено исследование магнитных свойств спин-жидкостной фазы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  методом ЯМР, в результате чего были обнаружены и надежно идентифицированы магнитные дефекты типа концов цепочек, обладающие спином  $S = 1/2$ , образующиеся естественным образом при выращивании кристалла. В этой работе было показано, что вблизи концов цепочек возникают области продольного поля знакопеременного намагничивания, при этом области локализации таких дефектов растут при понижении температуры и увеличении магнитного поля, в соответствии с предсказаниями теории [17, 19]. Можно предположить, что индуцированные такого рода дефектами области локального порядка, возникающие при приложении магнитного поля, будут стимулировать переход в упорядоченное состояние при более высокой температуре, при этом, соответствующий масштаб энергии будет определяться величиной температуры Нееля  $T_N$ , и не будет явным образом зависеть от величины основного обмена.

Из полученной фазовой диаграммы также видно, что наибольшее изменение  $T_N$  происходит в полях до 9 Тл, после чего наблюдается значительное уменьшение наклона кривой  $dT_N/dH$ . В поле  $\mu_0 H_c \simeq 9$  Тл, приложенном вдоль оси  $c$  (рис. 3.6, правая панель) во всей области температур упорядоченной фазы наблюдается индуцированный магнитным полем фазовый переход, критическое поле которого практически не зависит от температуры. Данный фазовый переход соответствует наблюдавшемуся в экспериментах по ЭСР при  $\mathbf{H} \parallel c$  смягчению щелевой моды нового типа (см. рис. 3.8). В экспериментах по ультразвуку аналогичный фазовый переход наблюдается также при  $\mathbf{H} \parallel b$  (рис. 3.6, левая панель) в поле  $\simeq 4$  Тл. Для этого перехода особенно-

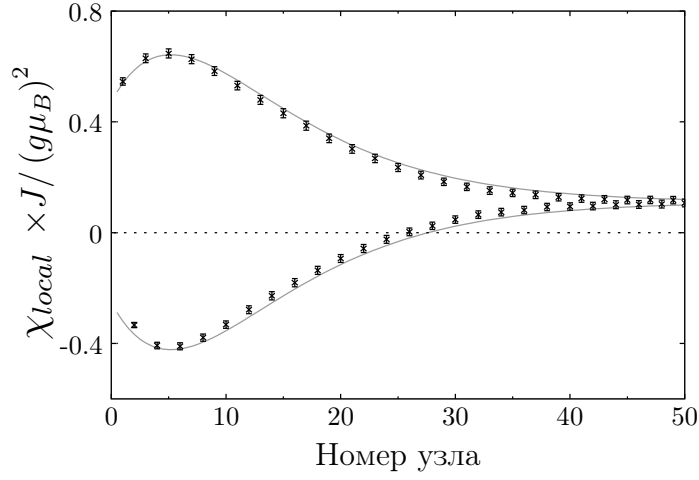


Рис. 3.7. Локальная магнитная восприимчивость вблизи открытого конца цепочки в зависимости от номера узла (считая от конца цепочки), полученная в работе [18] путем численного моделирования методом Монте-Карло для  $T = J/15$ , находящаяся в хорошем согласии с полученной в этой же работе аналитической зависимостью (сплошные линии, изображенные на 2 узла левее расчетных положений). Модифицированный рисунок из работы [18].

стей, связанных с модами магнитного резонанса не наблюдалось. Таким образом, из анализа фазовой диаграммы можно предположить, что наблюдаемый сильный рост  $T_N$  в полях до  $H_c \simeq 9$  Тл обусловлен какой-либо перестройкой спиновой структуры, индуцируемой магнитным полем и приводящей к возникновению условий для стабилизации дальнего порядка при более высокой температуре в зависимости от магнитного поля, оканчивающейся фазовым переходом в поле  $\simeq 9$  Тл при  $\mathbf{H} \parallel c$  и  $\simeq 4$  Тл при  $\mathbf{H} \parallel b$ .

Следуя высказанному в работе [20] предположению о связи мод нового типа с продольными колебаниями параметра порядка, можно сделать дальнейшее предположение о том, что индуцированный магнитным полем фазовый переход при  $\mu_0 H_c \simeq 9$  Тл,  $\mathbf{H} \parallel c$  является переходом в состояние с продольной поляю волной спиновой плотности (области, обозначенные как ВСП на рис. 3.6). Действительно, хотя для идеальной гейзенберговской АФМ цепочки спинов такой переход не предполагается теорией, тем не менее, в реальных соединениях такой порядок может реализоваться за счет дополнительных взаимодействий, нарушающих симметрию исходной задачи. Например,

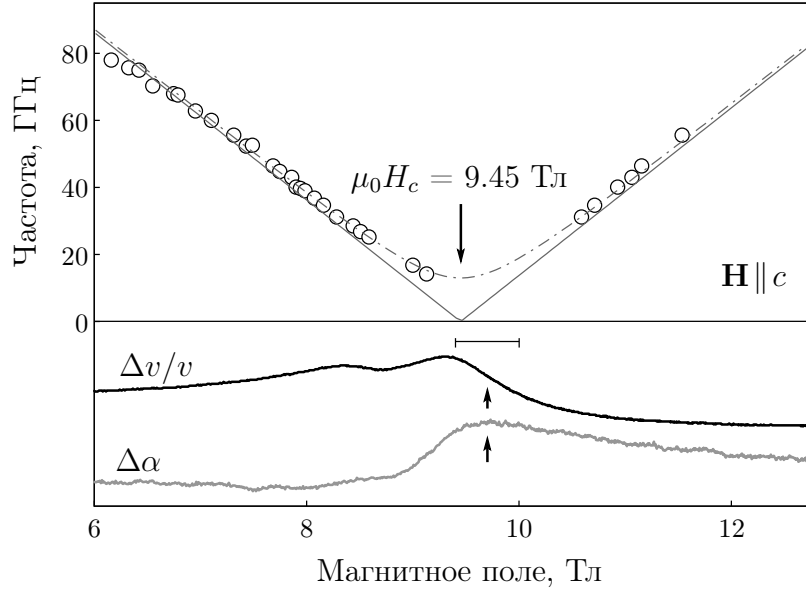


Рис. 3.8. Верхняя панель: частотно-полевая диаграмма ЭСР для значений магнитного поля вблизи 9Т, приложенного вдоль оси  $c$ , измеренная при  $T = 1.3\text{К}$ ; нижняя панель: относительные изменения скорости звука и затухания звука в зависимости от магнитного поля, записанные при  $T = 1.6\text{К}$ .

продольная полю волна спиновой плотности была экспериментально обнаружена в системе слабо связанных XXZ-цепочек спинов  $S = 1/2$  [87]. В  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  роль такого упорядочивающего внешнего воздействия может играть индуцируемая магнитным полем знакопеременная намагниченность концов цепочек, исследованная в работах [17, 19, 73], упоминавшаяся выше.

Таким образом, в результате проведенных ультразвуковых экспериментов была исследована магнитная фазовая диаграмма  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  для двух направлений магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel b, c$ . Измеренная зависимость температуры Нееля от магнитного поля обнаруживает anomalously сильный рост  $T_N$  на 30% в слабом магнитном поле  $\simeq 2.5 \cdot 10^{-3} H_{sat}$ , не зависящий от направления магнитного поля для  $\mathbf{H} \parallel b$  и  $\mathbf{H} \parallel c$  (случай  $\mathbf{H} \parallel a$  в настоящей работе не рассматривался). Обнаружен индуцированный магнитным полем фазовый переход в поле  $\mu_0 H_c \simeq 9.4\text{Тл}$ ,  $\mathbf{H} \parallel c$ , соответствующий наблюдавшемуся в экспериментах по магнитному резонансу смягчению целевой моды нового типа.

## Электронный спиновый резонанс в $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$

В главе 2 были изложены результаты исследования ЭСР в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , выполненные на монокристаллических образцах высокого качества, в том числе, было показано, что в спектре магнитного резонанса в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в упорядоченной фазе помимо мод АФМР и сигналов от дефектов присутствуют резонансные моды нового типа (НМ), предположительно связанные с основной системой. Спектры магнитного резонанса мод НМ оказались с хорошей точностью одинаковыми для двух исследованных образцов, выращенных независимо в разных лабораториях, однако сравнение относительных интенсивностей этих мод между образцами выявило, что интенсивности отличаются примерно в 3 раза, причем меньшая интенсивность наблюдалась в образце с меньшим содержанием примесей и имеющем бóльшую температуру Нееля. На основании этого наблюдения было предположено, что условия возбуждения мод нового типа могут быть обусловлены наличием дефектов, приводящих к изменению однородности кристаллического окружения магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме этого, поскольку из проведенных экспериментов следовало, что моды нового типа связаны с параметром порядка, величина которого в исследуемой системе мала, было сделано дальнейшее предположение, что дополнительный резонансный отклик может обеспечиваться какими-либо связанными состояниями, индуцированными присутствием небольшого количества дефектов. Для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  наиболее естественными являются дефекты, связанные с нестехиометрией по кислороду, а именно, кислородные дислокации или вакансии. Для исследования возможного влияния такого рода дефектов на условия возбуждения мод НМ были изучены спектры магнитного резонанса 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,  $\delta < 0.1$  [88]. В отличие от сильно-

го 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 [88] 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 [88] можно предположить, что стехиометрия по кислороду в этих образцах успела восстановиться. При этом, в результате выращивания в избытке кислорода, они должны содержать существенно меньшее количество кислородных вакансий и представлять собой систему с минимальным количеством дефектов; более точные кристаллохимические исследования образцов не проводились.

При проведении экспериментов по ЭСР в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  использовались те же экспериментальные установки, что и описанные в разделе 2.3. Образцы были выращены в Национальной лаборатории Брукхевена методом плавающей зоны при давлении кислорода 11 кБар. Для измерений использовался монокристалл массой  $\simeq 150$  мг. В дальнейшем изложении этот образец обозначается как  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , чтобы отличать его от исследовавшимся ранее образцов  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , BNL и PS. При этом, согласно изложенным выше соображениям, предполагается, что содержание кислорода в этом образце максимально приближено к стехиометрическому. Результаты, относящиеся одновременно к двум образцам BNL и PS далее обозначаются как «результаты, полученные для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ » для улучшения читаемости текста.

## 4.1. Результаты эксперимента

Изменение спектров магнитного резонанса с температурой для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , записанные для трех основных направлений внешнего поля, показаны на рис. 4.1 a,b и c. Как и для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , высокотемпературная часть спектра, наблюдаемая при  $T > T_N$ , состоит из парамагнитной линии с не зависящими от температуры интегральной интенсивностью и резонансным полем, а также двух относительно слабых сателлитов. Резонансные положения основной линии соответствуют слабо-анизотропному  $g$ -фактору, компоненты которого  $g_{a,b} = 2.03(2)$ ,  $g_c = 2.22(2)$ . Сателлит S1 также проявляет свойства анизотропного парамагнетика с  $g_a^{S1} = g_c^{S1} = 2.03(2)$ ,  $g_b^{S1} = 2.22(2)$ , в то время как второй сателлит S2 является изотропным:  $g^{S2} = 2.11(2)$ . Эти результаты находятся в отличном согласии с результатами, полученными для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  при  $T > T_N$ . Сравнение линий поглощения образцов  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  и BNL, записанных при близких температурах в спин-жидкостной фазе показано на рис. 4.2. Линии нормированы таким образом, чтобы интегральная интенсивность основной моды была одинаковой. Подгонка линий поглощения лоренцевой (для основной моды) и двумя гауссовыми линиями (для сателлитов) и анализ соответствующих интегральных интенсивностей позволяют сказать, что наблюдаемая для данного образца концентрация дефектов типа S1 и S2 оказывается того же порядка, что и для образца BNL. Ширина линии поглощения основной моды в образце  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  в 2.5-3 раза меньше, чем в образце BNL.

При понижении температуры, вблизи значения  $\simeq 5$  К резонансное положение основной моды постепенно сдвигается относительно своего высокотемпературного положения, что связано с превращением парамагнитного спектра в щелевой спектр антиферромагнетика. На рис. 4.1 d показаны нормированные температурные зависимости квадрата щели, пропорционального квадрату параметра порядка системы, определенные по температурному сдвигу резонансного положения моды АФМР для трех основных направлений маг-

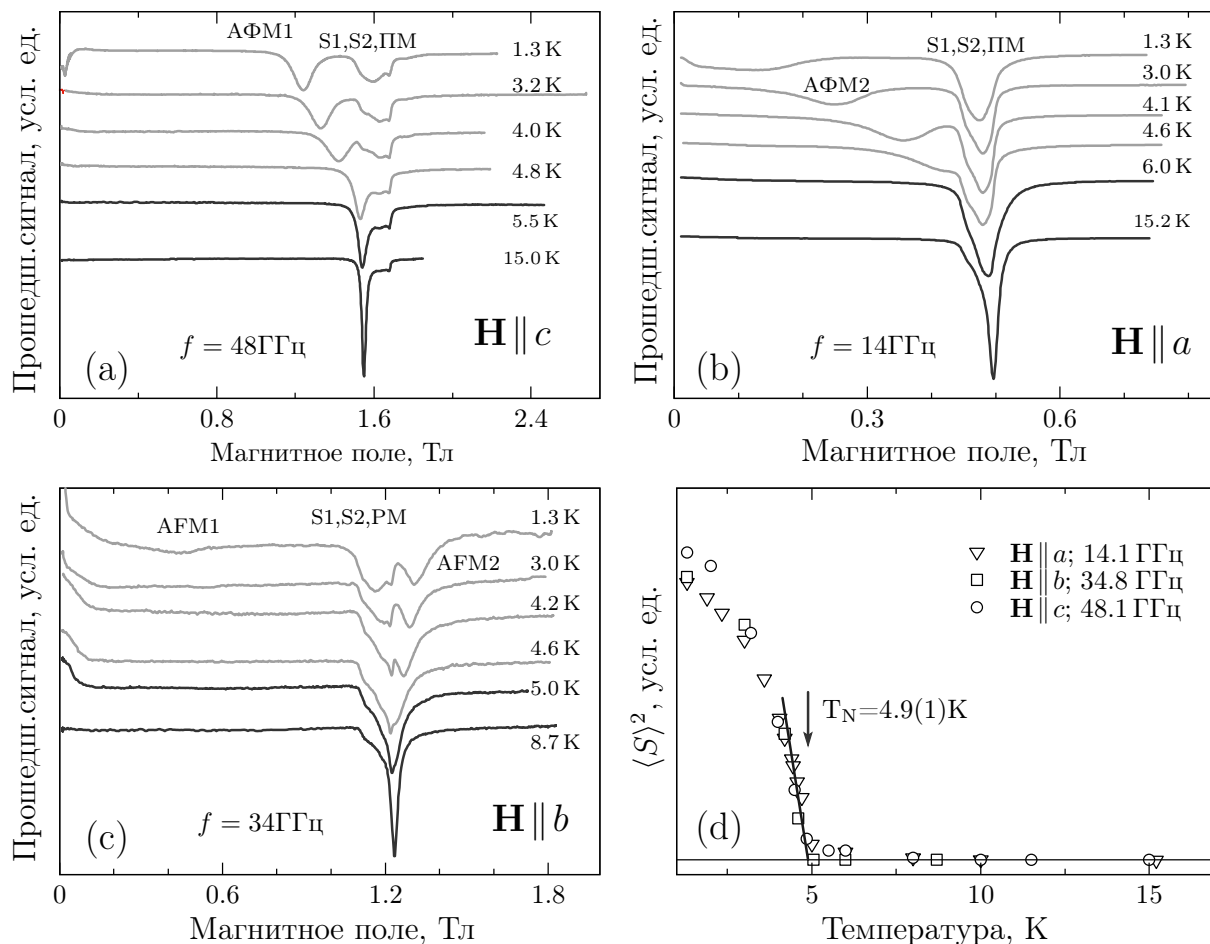


Рис. 4.1. а-с) Температурные зависимости резонансной линии, записанные для трех основных направлений магнитного поля,  $\mathbf{H} \parallel c, a, b$ , на частотах 48.1 ГГц, 14.1 ГГц и 34.8 ГГц соответственно. d) Температурные зависимости квадрата щели ( $\propto \langle S \rangle^2$ ), полученные для трех основных направлений магнитного поля; сплошной линией показана линейная подгонка вблизи  $T_N$ .

нитного поля. Линейная аппроксимация этой зависимости вблизи перехода (сплошная линия на рис. 4.1 d) позволяет определить температуру перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние,  $T_N = 4.9(1) \text{ K}$ .

Зависимости резонансных положений различных мод от магнитного поля для трех основных направлений магнитного поля показаны на частотно-полевой диаграмме (рис. 4.3). Данные частотно-полевые зависимости хорошо соответствуют спектру двухосного коллинеарного антиферромагнетика, получаемого с использованием всего двух подгоночных параметров, являющихся значениями щелей магنونного спектра:  $\Delta_1 = 28.0 \text{ ГГц}$  и  $\Delta_2 = 14.4 \text{ ГГц}$



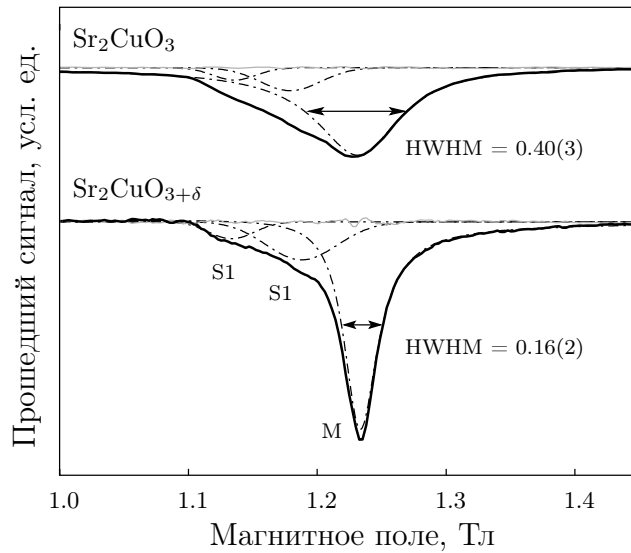


Рис. 4.2. Записи линий поглощения на близких частотах при  $\mathbf{H} \parallel b$ , полученные для образцов  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (BNL) и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  при  $\nu = 37.8$  ГГц,  $T = 10.0$  К и  $\nu = 38.4$  ГГц,  $T = 8.7$  К соответственно. Штрих-пунктирными линиями показаны подгонки записи поглощения двумя гауссовыми (S1, S2) и лоренцевой линиями. Сплошной серой линией показана ошибка подгонки. Для сравнения, линии нормированы по интегральной интенсивности основной моды.

(сплошные линии на рис. 4.3). Значения  $g$ -факторов, используемые при описании, были определены из линейных подгонок частотно-полевых зависимостей, измеренных в спин-жидкостной фазе при температурах 10-15 К (символы « $\times$ » на рис. 4.3). Соответствующие подгонки показаны на рисунке штрих-пунктирными линиями.

Небольшое отклонение экспериментальных данных от теоретического описания наблюдается только при  $\mathbf{H} \parallel c$ , где в малых полях  $\lesssim 1$  Тл частотно-полевая зависимость АФМР моды отклоняется от квадратичного закона. В отличие от  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  частотно-полевая зависимость при  $\mathbf{H} \parallel b$  хорошо воспроизводится теорией во всем измеренном диапазоне полей, включая спин-опрокинутую фазу. Кроме этого, линии поглощения  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  не обнаруживают нерезонансной особенности, наблюдавшейся в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в поле спин-флоп перехода при  $\mathbf{H} \parallel b$ .

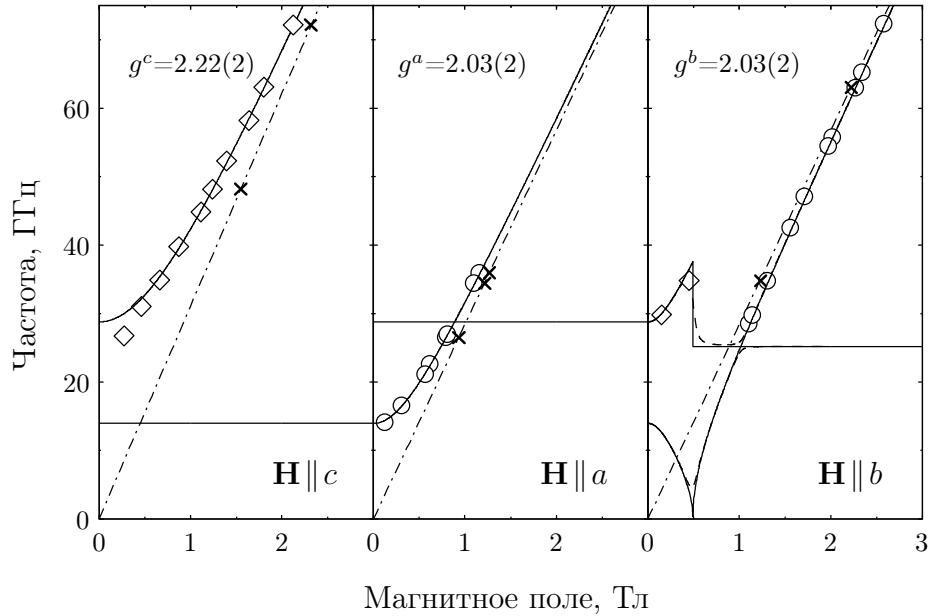


Рис. 4.3. Частотно-полевые зависимости спектров ЭСР для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , полученные для основных направлений магнитного поля при температуре  $T = 1.3$  К. Символами «x» показаны резонансные положения основной моды в спин-жидкостной фазе. Сплошные линии – теоретический спектр двухосного коллинеарного АФМ со значениями щелей  $\Delta_1 = 28.0$  ГГц и  $\Delta_2 = 14.0$  ГГц.

## 4.2. Обсуждение

Наиболее существенное отличие измеренного спектра ЭСР в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  от резонансных свойств  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  состоит в полном отсутствии дополнительных мод, существующих в упорядоченной фазе  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . На рис. 4.4 показано сравнение записей ЭСР в образце BNL с образцом  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , нормированных на температурно-независимую интенсивность основной моды. Штриховыми линиями показаны записи в образце BNL с вычтенным вкладом от мод нового типа. Как видно из рисунка, суммарные интенсивности мод АФМР и сигналов от дефектов S1 и S2 в обоих образцах практически идентичны (с поправкой на несколько отличающиеся величины щелей АФМР и небольшое отличие частот, на которых были сделаны приводимые для сравнения записи), в то время как поглощение, связанное с модами нового типа в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  полностью отсутствует.

Этот результат оказался неожиданным в силу приведенных выше

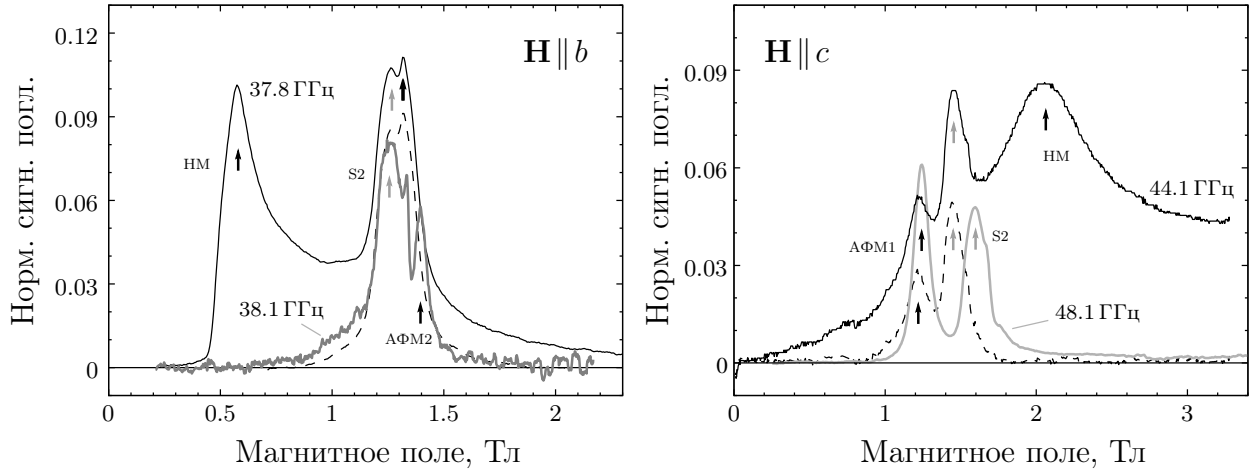


Рис. 4.4. Сравнение записей линий поглощения в двух образцах. Черными и серыми линиями показаны записи в образцах BNL и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  соответственно. Записи получены на близких частотах при  $T=1.3$  К, при направлениях магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel b$  (левая панель) и  $\mathbf{H} \parallel c$  (правая панель). Штриховые линии – сигнал в образце BNL с вычтенным вкладом от мод нового типа. Положения различных мод магнитного резонанса показаны на рисунке стрелочками.

рассуждений о предположительно более высокой однородности образца  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  по кислороду, а также высказанных ранее предположениях о том, что моды нового типа являются собственными для системы слабо связанных гейзенберговских антиферромагнитных цепочек спинов  $S = 1/2$ . В частности, отсюда следовало, что полученная на основе проведенных ранее экспериментов физическая картина свойств мод НМ была не полной, а предложенная в работе [20] качественная интерпретация этих мод, скорее всего, не корректно отражала причины возникновения данных мод. Для устранения выявленных противоречий, в данной работе был проведен сравнительный анализ свойств трех исследованных образцов, на основании которого предложена новая качественная интерпретация мод НМ.

В таблице 4.1 приводится сравнение параметров спектров ЭСР всех изученных образцов. Как видно из таблицы, (1) значения  $g$ -фактора основной моды имеют одинаковые значения для всех образцов; (2) значения полуширины линии основной резонансной моды,  $\Delta H$ , измеренные при температуре  $T = 10$  К, имеют выраженные отличия между образцами, а именно, ширина

	$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$	PS	BNL
$g_{a,b,c}$	для всех образцов: 2.03(3), 2.03(3), 2.22(3)		
$\Delta H$ , Тл *	0.016	0.025	0.04
$T_N$ , К	5.0	6.1	5.4**
$\Delta_{1,2}$ , ГГц	28; 14	30; 12	23; 13
Отн. инт. мод НМ***	0	0.2..0.3	1

\* полуширина линии на полу-высоте максимума поглощения основной моды, измеренная при  $T = 10$  К

\*\* 4.8 К в образце, использовавшемся в эксперименте по ультразвуку

\*\*\* интегральная интенсивность мод НМ по отношению к температурно-независимой интенсивности основной моды

Таблица 4.1. Сравнение свойств магнитного резонанса трех образцов.

линии минимальна в предположительно более однородном по кислороду образце  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , и максимальна в образце BNL; (3) измеренные величины  $T_N$  отличаются незначительно, причем, по-видимому, сравнение  $T_N$  является корректным только для образцов BNL и PS, поскольку условия выращивания образца  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  существенно отличались, при этом, более высокая температура Нееля наблюдается для образца PS, имеющем меньшее содержание дефектов; (4) величины щелей АФМР,  $\Delta_{1,2}$ , определяемые слабой анизотропией, имеют близкие значения для всех образцов; наконец, (5) относительная интенсивность мод НМ, наблюдающихся только в образцах BNL и PS, имеет сильное отличие между этими образцами, причем, более высокая интенсивность наблюдается для образца BNL, имеющем большее содержание дефектов, наибольшую ширину линии основной моды, а также меньшую по сравнению с образцом PS температуру Нееля. На рис. 4.5 показано сравнение записей ЭСР трех образцов, демонстрирующее соотношение относительной интенсивности мод НМ при температуре  $T = 1.3$  К, линии нормированы на температурно-независимую интенсивность основной моды в спин-жидкостной фазе.

Из приведенного сравнения следует, что хотя условия возбуждения мод

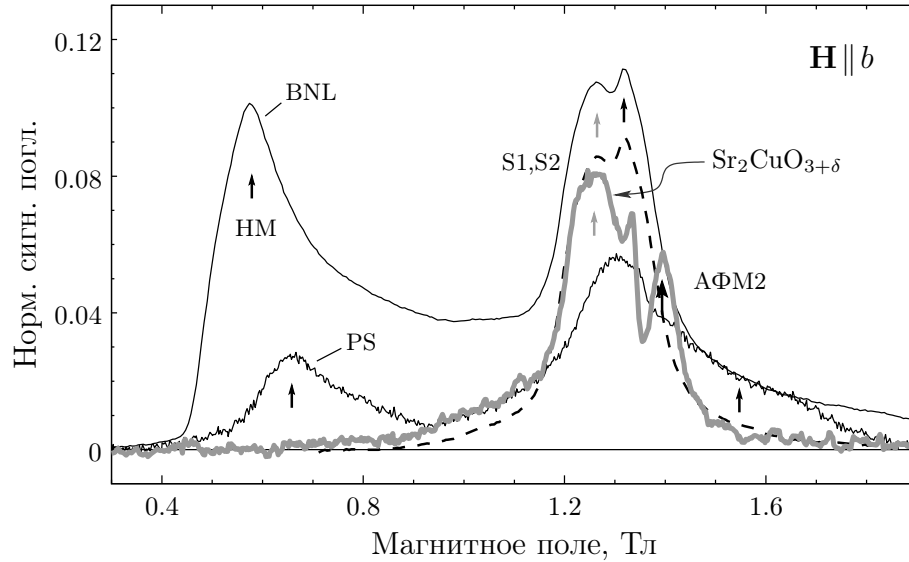


Рис. 4.5. Линии поглощения ЭСР трех образцов, записанные при  $T = 1.3\text{ К}$  для направления магнитного поля вдоль оси  $b$  на близких частотах 37.8 ГГц (BNL), 38.9 ГГц (PS) и 38.1 ГГц ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ). Черные линии соответствуют образцам BNL и PS, серая линия – образцу  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ , штриховая линии – сигнал в образце BNL с вычтенным вкладом от мод нового типа. Положения различных мод магнитного резонанса показаны стрелочками.

HM и связаны с антиферромагнитным параметром порядка, по всей видимости, данные моды не являются собственным свойством исследуемой системы слабо связанных идеальных цепочек спинов  $S = 1/2$ , а обусловлены присутствием каких-либо возмущений (дефектов).

В главе 2.7 приводилось описание одного из наиболее естественных для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  типов дефектов, а именно, связанных с образующимися при выращивании кристалла разрывами цепочек, а именно, локализованных на концах цепочек магнитных дефектах, обладающих эффективным спином  $S = 1/2$  [17–19, 73]. Как обсуждалось, при приложении магнитного поля на конце цепочки образуются области наведенной продольной полю знакопеременной намагниченности, величина которой уменьшается при удалении от края цепочки, при этом при понижении температуры происходит разрастание областей локального порядка вглубь цепочки. На рис. 3.7 показано распределение локальной магнитной восприимчивости вблизи свободного конца цепочки при температуре  $T = J/15$ , полученное в работе [18].

При температурах ниже  $T_N$  в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  появляется собственная знакопе-

ременная намагниченность, связанная с малым антиферромагнитным параметром порядка, которая во всех случаях, за исключением  $H < H_{SF}$ ,  $\mathbf{H} \parallel b$ , перпендикулярна приложенному магнитному полю. При этом вблизи концов цепочек будут возникать области краевой спиновой текстуры, связанные с разворотом знакопеременной намагниченности от коллинеарного (вблизи края цепочки) к перпендикулярному полю состоянию.

Из-за малости параметра порядка, данный эффект может оказаться важным для исследуемой системы. Действительно, в таких переходных областях могут возникать связанные магنونные состояния, которые будут приводить к возникновению новых мод возбуждений. Далее, учитывая линейность намагничивания рассматриваемых дефектов, можно ожидать, что зависимость энергии этих возбуждений от магнитного поля также должна быть линейной, а из-за наличия анизотропии основной системы, эффективный  $g$ -фактор таких линейных по полю мод должен также быть анизотропным с наибольшим значением в случае, когда поле приложено вдоль легкой оси намагничивания и наименьшим - когда поле приложено вдоль трудной оси. Такие предположения качественно согласуются с наблюдаемой анизотропией эффективного  $g$ -фактора линейно зависящих от поля мод НМ ( $g_a^{eff} = 2.60(5)$ ,  $g_b^{eff} = 4.7(1)$ ,  $g_c^{eff} = 1.6(1)$ ). Помимо этого, полученное из эксперимента эмпирическое выражение для температурной зависимости интегральной интенсивности мод НМ,  $\propto \langle S \rangle^2 / T$ , хорошо соответствует интерпретации мод НМ в виде связанных колебаний параметра порядка и парамагнитных дефектов.

Также, аналогично высказанному в разделе 2.7 предположению о том, что наличие дополнительного продольного поля локального порядка в исследуемой слабо упорядоченной системе может оказаться достаточным условием для стабилизации фазы типа продольной поля ВСП в магнитном поле, в случае щелевой моды НМ, если ее наличие обусловлено продольными колебаниями параметра порядка, взаимодействие этих колебаний с растущей в магнитном поле локальной продольной поля знакопеременной намагниченностью, предположительно, должно приводить к смягчению этой моды в магнитном

поле, что соответствует экспериментальным наблюдениям.

Таким образом, рассматриваемая интерпретация мод нового типа дает согласованное качественное понимание большинства из наблюдаемых в экспериментах свойств системы, включая резонансных свойства этих мод, а также наблюдавшиеся особенности магнитной фазовой диаграммы. Помимо этого, такой подход разрешает противоречия, связанные с выявленными различиями относительной интенсивности мод НМ, зависящей от условий выращивания образцов.

# Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование квазиодномерного  $S=1/2$  антиферромагнетика  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Основные результаты этого исследования состоят в следующем:

1. Изучен спектр магнитного резонанса в спин-жидкостной фазе. Получено, что спектры хорошо описываются в модели почти изотропной гейзенберговской спиновой цепочки. Из температурных зависимостей ширины линии оценены величины внутривещечных,  $\delta J$ , и межцепочечных,  $\delta J_\perp$ , анизотропных спин-спиновых взаимодействий. Выделены и характеризованы спектральные вклады от парамагнитных дефектов двух типов, в том числе, оценены относительные концентрации этих дефектов, не превышающие  $10^{-3}$ .

2. Получены спектры АФМР антиферромагнетика с аномально малым параметром порядка, измеренные в широком диапазоне полей и частот. Показано, что частотно-полевые зависимости мод АФМР при различных ориентациях поля имеют вид, характерный для двухосного коллинеарного антиферромагнетика. Из сравнения температурных зависимостей величины щелей  $\Delta_{1,2}(H=0)$  и интенсивности магнитного брэгговского пика следует, что щели пропорциональны параметру порядка. 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  $J$ ,  $\delta J$  и  $\langle S \rangle$ . Экспериментально определенные значения щелей приблизительно соответствуют энергетической шкале межцепочечного обмена,  $\delta J_\perp \lesssim \Delta \lesssim J_\perp$ , и не поддаются количественному описанию в рамках существующих на данный момент теорий.

3. Обнаружены и исследованы моды магнитного резонанса нового типа, возникающие в упорядоченной фазе. Одна из этих мод наблюдается для всех направлений магнитного поля и имеет линейные полевые зависимости,  $h\nu = g^{eff}\mu_B H$ , с существенно анизотропными величинами  $g^{eff}$ , сильно отличающимися от  $g = 2$ . 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. Вторая мода, наблюдавшаяся только при  $\mathbf{H} \parallel c$ , обладает щелью, величина которой в нулевом поле хорошо соответствует теоретическому значению щели (на волновом векторе  $(0, 0, \pi)$ ) для «распадной» продольной моды, предсказанной для квазиодномерного антиферромагнетика в пределе слабого упорядочения. 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 полю 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 индуцируемой полем продольной знакопеременной намагниченности, локализованными вблизи концов цепочек. Предполагается, что такое взаимодействие может стимулировать фазовый переход в состояние продольной полю волны спиновой плотности.

4. При помощи высокочувствительного ультразвукового метода измерения параметров распространения ультразвука через образец измерена фазовая  $H-T$  диаграмма  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  для двух направлений внешнего поля. Обнаружены новые линии раздела фаз, одна из которых соответствует смягчению «продольной» моды магнитного резонанса и, предположительно, является переходом в фазу типа «волна спиновой плотности», стимулированную локальным продольным полюм знакопеременным порядком, возникающим при наличии дефектов типа концов цепочек. 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 резонан-

са. 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , 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.

5. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств нескольких образцов  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , обнаруживающий существенную зависимость относительной интенсивности мод нового типа от способа выращивания образцов и качественно подтверждающий предположение о связи мод нового типа с дефектами типа концов цепочек, являющихся естественными для исследуемой системы. Показано, что рассмотрение свойств таких дефектов дает согласованное качественное описание для большинства исследованных в данной работе свойств  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , 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.

Таким образом, в данной работе была экспериментально исследована квазиодномерная система с рекордно малым параметром порядка. Как и ожидалось, обнаруженные свойства такой системы существенным образом зависят от наличия дефектов кристаллической структуры. С другой стороны, из-за близости к критическому состоянию и сильного влияния квантовых флуктуаций, физические свойства дефектов, в свою очередь, оказываются существенно связанными со свойствами основной системы.

Результаты, полученные в данной работе, расширяют экспериментальные представления о свойствах низкоразмерных систем. На основании полученных данных высказаны предположения, некоторые из которых нуждаются в проверке и могут быть предметом дальнейших 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  при помощи ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ , чувствительного к наличию дефектов такого рода (аналогично описанному в работе [73]), проводимом совместно с проверкой свойств этих образцов методом ЭСР. Кроме этого, следуя этой же работе, отжиг  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  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 [18, 19, 73].

Помимо этого, для понимания природы щелевой ветви мод НМ, в частности, проверки предположения о связи этой ветви с продольными колебаниями параметра порядка, будет интересным исследование спектра магнитных возбуждений  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  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 кон-

цов цепочек, однако, даже при отсутствии такого рода условий, соответствующая мода продольных возбуждений 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  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

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,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , структурно близкого к исследованному в данной работе, а также менее изученных другими методами  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  [89],  $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$  [90] и других. Кажется весьма вероятным, что в этих системах также могут реализовываться состояния, аналогичные наблюдаемым для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . 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.

\* \* \*

Большая часть исследований, по результатам которых написана данная диссертация, была выполнена в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН.

Автор искренне благодарен своему научному руководителю, С.С. Сосину, за чуткое руководство работой, участие в проведении экспериментов, а также за пример высокого профессионализма и увлеченности своим делом.

Так же автор благодарен А.И. Смирнову, который фактически руководил частью данной работы, а именно, исследованием одного из образцов, за постоянный интерес к работе, внимание к деталям, поддержку и высокую требовательность к качеству выполняемых исследований.

Кроме этого, автор благодарен всем сотрудникам группы спиновой динамики ИФП за интерес к данной работе, поддержку в проведении экспериментов и доброжелательность. Автор благодарен Л.А. Прозоровой, при участии которой начинались исследования, выполненные в данной работе, за доброе отношение и полезные советы. Автор признателен Тимофею Солдатову, выполнившему рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов. Автор благодарит И.А. Зализняка, В.И. Марченко и М. Житомирского за интерес к работе и полезные обсуждения. Автор признателен Г. Гу, А. Ревколевчи и Д. Бунуа, вырастившим образцы, исследовавшиеся в данной работе.

Автор благодарит сотрудников Лаборатории высоких магнитных полей Гельмгольц-Центра г. Дрездена, Д. Горбунова и С. Жерлицина, за предоставленную возможность проведения ультразвуковых измерений, гостеприимство, а также за непосредственное участие в проводимых экспериментах.

Автор очень благодарен сотрудникам механической и гелиевой мастерских ИФП РАН, без работы которых выполнение данной диссертации было бы невозможным.

Также автор выражает благодарность всем сотрудникам института за открытую и рабочую атмосферу, без которой было бы сложно представить выполнение настоящей диссертационной работы.

# Литература

1. Ising E. *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus* // Zeitschrift für Physik. — 1925. — Feb. — Vol. 31, no. 1. — P. 253–258.
2. 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.
3. Mermin N. D. and 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.
4. Fadddeev L. D. and Takhtajan L. A. *What is the spin of a spin wave?* // Phys. Lett. A. — 1981. — Vol. 85, no. 6. — P. 375–377.
5. Schönhammer K. *Luttinger liquids: the basic concepts.* — 2007. — 09. — Vol. 25. — P. 93–136. — ISBN: 978-1-4020-1798-8.
6. 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.
7. Koohpayeh S., Fort D., and 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.
8. 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., and Wolf S. A. — Boston, MA : Springer US, 1998. — P. 1–14.
9. Hiroi Z., Takano M., Azuma M., and Takeda Y. *A new family of copper oxide superconductors  $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$  stabilized at high pressure* // Nature. — 1993. — Jul. — Vol. 364, no. 6435. — P. 315–317.
10. 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. *Enhancement of the superconducting critical tem-*

- perature of  $Sr_2CuO_{3+\delta}$  up to 95 K by ordering dopant atoms // Phys. Rev. B. — 2006. — Sep. — Vol. 74. — P. 100506.
11. Geballe T. and Marezio M. *Enhanced Superconductivity in  $Sr_2CuO_{4-v}$*  // Physica C: Superconductivity. — 2009. — 07. — Vol. 469. — P. 680–684.
  12. Motoyama N., Eisaki H., and 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.
  13. 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).
  14. Fradkin E., Kivelson S. A., and Tranquada J. M. *Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors* // Rev. Mod. Phys. — 2015. — May. — Vol. 87. — P. 457–482.
  15. González-Cuadra D., Bermudez A., Grzybowski P. R., Lewenstein M., and Dauphin A. *Intertwined topological phases induced by emergent symmetry protection* // Nat. Comm. — 2019. — Jun. — Vol. 10, no. 1. — P. 2694.
  16. Foyevtsova K., Krogel J. T., Kim J., Kent P. R. C., Dagotto E., and Reberondo F. A. *Ab initio Quantum Monte Carlo Calculations of Spin Superexchange in Cuprates: The Benchmarking Case of  $Ca_2CuO_3$*  // Phys. Rev. X. — 2014. — Jul. — Vol. 4, no. 3. — P. 031003.
  17. Eggert S. and Affleck I. *Magnetic impurities in half-integer-spin Heisenberg antiferromagnetic chains* // Phys. Rev. B. — 1992. — Nov. — Vol. 46. — P. 10866–10883.
  18. Eggert S. *Impurity Effects in Antiferromagnetic Quantum Spin-1/2 Chains* : Ph.D. thesis. — University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1994.
  19. Eggert S. and 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.
  20. Sergeicheva E. G., Sosin S. S., Prozorova L. A., Gu G. D., and Zal-

- iznyak I. A. *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* // Phys. Rev. B. — 2017. — Jan. — Vol. 95. — P. 020411.
21. Sergeicheva E. G., Sosin S. S., Gorbunov D. I., Zherlitsyn S., Gu G. D., and Zaliznyak I. A. *Unexpected magnetic phase in the weakly ordered spin- $\frac{1}{2}$  chain cuprate  $Sr_2CuO_3$*  // Phys. Rev. B. — 2020. — May. — Vol. 101. — P. 201107.
  22. Ландау Л. и Лившиц Е. М. *Теоретическая физика*. — Москва, Наука, 1989. — Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.
  23. Маттис Д. *Теория магнетизма*. — Москва: Мир, 1965.
  24. Hulthen L. *Über das Austauschproblem eines Kristalles*. : Ph.D. thesis. — Uppsala. Arkiv för matematik, astronomi och fysik, 26 A, 11, 1938.
  25. Bonner J. C. and Fisher M. E. *Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling* // Phys. Rev. — 1964. — Aug. — Vol. 135. — P. A640–A658.
  26. Estes W. E., Gavel D. P., Hatfield W. E., and Hodgson D. J. *Magnetic and structural characterization of dibromo- and dichlorobis(thiazole)copper(II)* // Inorg. Chem. — 1978. — Vol. 17, no. 6. — P. 1415–1421.
  27. Lukyanov S. *Low energy effective Hamiltonian for the XXZ spin chain* // Nuclear Physics B. — 1998. — Vol. 522, no. 3. — P. 533–549.
  28. Müller G., Thomas H., Beck H., and Bonner J. C. *Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field* // Phys. Rev. B. — 1981. — Aug. — Vol. 24. — P. 1429–1467.
  29. Klümper A. and Johnston D. C. *Thermodynamics of the Spin-1/2 Antiferromagnetic Uniform Heisenberg Chain* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — May. — Vol. 84. — P. 4701–4704.
  30. Johnston D. C., Kremer R. K., Troyer M., Wang X., Klümper A., Bud'ko S. L., Panchula A. F., and Canfield P. C. *Thermodynamics of spin  $S = 1/2$  antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg*



- chains* // Phys. Rev. B. — 2000. — Apr. — Vol. 61. — P. 9558–9606.
31. Cloizeaux J. and Pearson J. J. *Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain* // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 128, no. 5. — P. 2131–2135.
  32. Anderson P. W. *An Approximate Quantum Theory of the Antiferromagnetic Ground State* // Phys. Rev. — 1952. — Jun. — Vol. 86. — P. 694–701.
  33. Mourigal M., Enderle M., Klopperpieper A., Caux J.-S., Stunault A., and Ronnow H. *Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain* // Nature Physics. — 2013. — Jun. — Vol. 9. — P. 435–441.
  34. Maillet J.-M. *Heisenberg Spin Chains: From Quantum Groups to Neutron Scattering Experiments* // Quantum Spaces: Poincaré Seminar 2007 / ed. by Duplantier B. — Basel : Birkhäuser Basel, 2007. — P. 161–201.
  35. Tennant D. A., Cowley R. A., Nagler S. E., and Tsvelik A. M. *Measurement of the spin-excitation continuum in one-dimensional  $KCuF_3$  using neutron scattering* // Phys. Rev. B. — 1995. — Nov. — Vol. 52. — P. 13368–13380.
  36. Цвелик А. М. *Квантовая теория поля в физике конденсированного состояния.* — Москва, Физматлит, 2002.
  37. Dender D. C., Hammar P. R., Reich D. H., Broholm C., and Aeppli G. *Direct Observation of Field-Induced Incommensurate Fluctuations in a One-Dimensional  $S = 1/2$  Antiferromagnet* // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Sep. — Vol. 79. — P. 1750–1753.
  38. Povarov K. Y., Smirnov A. I., Starykh O. A., Petrov S. V., and Shapiro A. Y. *Modes of Magnetic Resonance in the Spin-Liquid Phase of  $Cs_2CuCl_4$*  // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Jul. — Vol. 107. — P. 037204.
  39. Schulz H. *Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains* // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Sep. — Vol. 77, no. 13. — P. 2790–2793.
  40. Hennessy M. J., McElwee C. D., and Richards P. M. *Effect of Interchain Coupling on Electron-Spin Resonance in Nearly One-Dimensional Systems* // Phys. Rev. B. — 1973. — Feb. — Vol. 7. — P. 930–947.

41. Teske C. L. and Müller-Buschbaum H. *Über Erdalkalimetall - Oxocuprate. II. Zur Kenntnis von  $Sr_2CuO_3$*  // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1969. — Dec. — Vol. 371, no. 5-6. — P. 325–332.
42. Ami T., Crawford M. K., Harlow R. L., Wang Z. R., Johnston D. C., Huang Q., and Erwin R. W. *Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate  $Sr_2CuO_3$*  // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 51, no. 9. — P. 5994–6001.
43. Keren A., Le L. P., Luke G. M., Sternlieb B. J., Wu W. D., Uemura Y. J., Tajima S., and Uchida S. *Muon-spin-rotation measurements in infinite-layer and infinite-chain cuprate antiferromagnets:  $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$  and  $Sr_2CuO_3$*  // Phys. Rev. B. — 1993. — Nov. — Vol. 48, no. 17. — P. 12926–12935.
44. 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. *Reduction of Ordered Moment and Néel Temperature of Quasi-One-Dimensional Antiferromagnets  $Sr_2CuO_3$  and  $Ca_2CuO_3$*  // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Mar. — Vol. 78, no. 9. — P. 1787–1790.
45. Tohyama T. *Cuprates* // *Physics of Transition Metal Oxides*. — Berlin, Heidelberg : Springer, 2004. — P. 37–100.
46. Eggert S. *Accurate determination of the exchange constant in  $Sr_2CuO_3$  from recent theoretical results* // Phys. Rev. B. — 1996. — Mar. — Vol. 53, no. 9. — P. 5116–5118.
47. Suzuura H., Yasuhara H., Furusaki A., Nagaosa N., and Tokura Y. *Singularities in Optical Spectra of Quantum Spin Chains* // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Apr. — Vol. 76, no. 14. — P. 2579–2582.
48. Lorenzana J. and Eder R. *Dynamics of the one-dimensional Heisenberg model and optical absorption of spinons in cuprate antiferromagnetic chains* // Phys. Rev. B. — 1997. — Feb. — Vol. 55, no. 6. — P. R3358–R3361.

49. Fujisawa H., Yokoya T., Takahashi T., Miyasaka S., Kibune M., and Takagi H. *Spin-charge separation in single-chain compound  $Sr_2CuO_3$  studied by angle-resolved photoemission* // Solid State Comm. — 1998. — Vol. 106, no. 8. — P. 543–547.
50. Walters A. C., Perring T. G., Caux J.-S., Savici A. T., Gu G. D., Lee C.-C., Ku W., and Zaliznyak I. A. *Effect of covalent bonding on magnetism and the missing neutron intensity in copper oxide compounds* // Nature Physics. — 2009. — Dec. — Vol. 5, no. 12. — P. 867–872.
51. Schlappa J., Wohlfeld K., Zhou K. J., Mourigal M., Haverkort M. W., Strocov V. N., Hozoi L., Monney C., Nishimoto S., Singh S., Revcolevschi A., Caux J.-S., Patthey L., Rønnow H. M., van den Brink J., and Schmitt T. *Spin-orbital separation in the quasi-one-dimensional Mott insulator  $Sr_2CuO_3$*  // Nature. — 2012. — May. — Vol. 485, no. 7396. — P. 82–85.
52. Takigawa M., Starykh O. A., Sandvik A. W., and Singh R. R. P. *Nuclear relaxation in the spin-1/2 antiferromagnetic chain compound  $Sr_2CuO_3$ : Comparison between theories and experiments* // Phys. Rev. B. — 1997. — Dec. — Vol. 56, no. 21. — P. 13681–13684.
53. Graaf C. and Illas F. *Electronic structure and magnetic interactions of the spin-chain compounds  $Ca_2CuO_3$  and  $Sr_2CuO_3$*  // Phys. Rev. B. — 2000. — Dec. — Vol. 63, no. 1. — P. 014404.
54. Yamada K., Wada J., Hosoya S., Endoh Y., Noguchi S., Kawamata S., and Okuda K. *Antiferromagnetic long range order of the  $S=1/2$  linear chain cuprate  $Ca_2CuO_3$*  // Physica C. — 1995. — Vol. 253, no. 1. — P. 135–138.
55. 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. *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* // Phys. Rev. B. — 2004. — Sep. — Vol. 70, no. 9. — P. 094402.

56. 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.
57. Miyashita S. and Yamamoto S. *Effects of edges in  $S=1$  Heisenberg antiferromagnetic chains* // Phys. Rev. B. — 1993. — Jul. — Vol. 48. — P. 913–919.
58. Kenzelmann M., Xu G., Zaliznyak I. A., Broholm C., DiTusa J. F., Aeppli G., Ito T., Oka K., and Takagi H. *Structure of End States for a Haldane Spin Chain* // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Feb. — Vol. 90, no. 8. — P. 087202.
59. Гуденко С. В. *Введение в физику магнитного резонанса.* — МФТИ, 2013.
60. Сликтер Ч. *Основы теории магнитного резонанса.* — Москва: Мир, 1981.
61. Абрагам А. и Блини Б. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.* — Москва: Мир, 1972.
62. Поваров К. Ю. *Электронный спиновый резонанс в квазидвумерных антиферромагнетиках на треугольной и квадратной решетках* : дис. ... канд. наук. — ИФП РАН, Москва, 2013.
63. Petit S. *Inelastic neutron scattering* // EPJ Web of Conferences. — 2017. — 01. — Vol. 155. — P. 00007.
64. Lake B., Tennant D. A., and Nagler S. E. *Novel longitudinal mode in the coupled quantum chain compound  $KCuF_3$*  // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Jul. — Vol. 85. — P. 832–835.
65. Ament L. J. P., van Veenendaal M., Devereaux T. P., Hill J. P., and van den Brink J. *Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations* // Rev. Mod. Phys. — 2011. — Jun. — Vol. 83. — P. 705–767.
66. Schlappa J., Kumar U., Zhou K. J., Singh S., Mourigal M., Strocov V. N., Revcolevschi A., Patthey L., Rønnow H. M., Johnston S., and Schmitt T. *Probing multi-spinon excitations outside of the two-spinon continuum in the antiferromagnetic spin chain cuprate  $Sr_2CuO_3$*  // Nat. Comm. — 2018. — Dec. — Vol. 9, no. 1. — P. 5394.
67. Nagamiya T., Yosida K., and Kubo R. *Antiferromagnetism* // Advances in Physics. — 1955. — Jan. — Vol. 4, no. 13. — P. 1–112.

68. Andreev A. F. and Marchenko V. I. *Symmetry and the macroscopic dynamics of magnetic materials* // Soviet Physics Uspekhi. — 1980. — jan. — Vol. 23, no. 1. — P. 21–34.
69. Богомолов Г. Д. *Прикладная электродинамика: учебное пособие.* — Москва, 2014.
70. Revcolevschi A., Ammerahl U., and Dhalenne G. *Crystal growth of pure and substituted low-dimensionality cuprates  $CuGeO_3$ ,  $La_2CuO_4$ ,  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$  and  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  by the floating zone and travelling solvent zone methods* // J. of Cryst. G. — 1999. — Vol. 198-199. — P. 593–599.
71. Dabkowska H. and Dabkowski A. *Crystal Growth of Oxides by Optical Floating Zone Technique.* — 2010. — 01. — P. 367–391.
72. Starykh O. A., Singh R. R. P., and Sandvik A. W. *Quantum Critical Scaling and Temperature-Dependent Logarithmic Corrections in the Spin-Half Heisenberg Chain* // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Jan. — Vol. 78. — P. 539–542.
73. Takigawa M., Motoyama N., Eisaki H., and Uchida S. *Field-induced staggered magnetization near impurities in the  $S=\frac{1}{2}$  one-dimensional Heisenberg antiferromagnet  $Sr_2CuO_3$*  // Phys. Rev. B. — 1997. — Jun. — Vol. 55. — P. 14129–14132.
74. Zhang F. C. and Rice T. M. *Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides* // Phys. Rev. B. — 1988. — Mar. — Vol. 37. — P. 3759–3761.
75. Oshikawa M. and Affleck I. *Electron spin resonance in  $S=1/2$  antiferromagnetic chains* // Phys. Rev. B. — 2002. — Mar. — Vol. 65, no. 13. — P. 134410.
76. Furuya S. C. and Sato M. *Electron Spin Resonance in Quasi-One-Dimensional Quantum Antiferromagnets: Relevance of Weak Interchain Interactions* // J. Phys. Soc. Japan. — 2015. — Feb. — Vol. 84, no. 3. — P. 033704.
77. Prozorova L. and Borovik-Romanov A. *Antiferromagnetic Resonance of Manganese Carbonate in Strong Magnetic Fields* // JETP. — 1969. —

- May. — Vol. 28, no. 5. — P. 910–914.
78. Karmakar K., Bag R., Skoulatos M., Rüegg C., and Singh S. *Impurities in the weakly coupled quantum spin chains  $Sr_2CuO_3$  and  $SrCuO_2$*  // Phys. Rev. B. — 2017. — Jun. — Vol. 95. — P. 235154.
79. Maryasin V. and Zhitomirsky M. *Triangular Antiferromagnet with Non-magnetic Impurities* // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 111. — P. 247201.
80. Smirnov A., Soldatov T., Petrenko O., Takata A., Kida T., Hagiwara M., Shapiro A., and M.E. Z. *Order by Quenched Disorder in the Model Triangular Antiferromagnet  $RbFe(MoO_4)_2$*  // Phys. Rev. Lett. — 2017. — Vol. 119. — P. 047204.
81. Туров Е. А. и Шавров В. Г. *Нарушенная симметрия и магнитоакустические эффекты в ферро- и антиферромагнетиках* // УФН. — 1983. — Т. 140, № 7. — С. 429–462.
82. Endoh Y., Shirane G., Birgeneau R. J., Richards P. M., and Holt S. L. *Dynamics of an  $S = \frac{1}{2}$ , One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet* // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Jan. — Vol. 32. — P. 170–173.
83. De Jonge W. J. M., Hijmans J. P. A. M., Boersma F., Schouten J. C., and Kopinga K. *Field dependence of the Néel temperature in pseudo-one-dimensional Heisenberg systems* // Phys. Rev. B. — 1978. — Apr. — Vol. 17. — P. 2922–2925.
84. Heilmann I. U., Kjems J. K., Endoh Y., Reiter G. F., Shirane G., and Birgeneau R. J. *One- and two-magnon excitations in a one-dimensional antiferromagnet in a magnetic field* // Phys. Rev. B. — 1981. — Oct. — Vol. 24. — P. 3939–3953.
85. *Effect of the magnetic field on quantum fluctuations in quasi-one-dimensional hexagonal antiferromagnets* // Solid State Communications. — 1992. — Vol. 84, no. 5. — P. 573–576.
86. Zhitomirsky M. E. and Zaliznyak I. A. *Static properties of a quasi-one-dimensional antiferromagnet in a magnetic field* // Phys. Rev. B. — 1996. — Feb. — Vol. 53. — P. 3428–3435.

87. Grenier B., Simonet V., Canals B., Lejay P., Klanjšek M., Horvatić M., and Berthier C. *Neutron diffraction investigation of the  $H - T$  phase diagram above the longitudinal incommensurate phase of  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$*  // Phys. Rev. B. — 2015. — Oct. — Vol. 92. — P. 134416.
88. Archibald W. B., Zhou J. S., and Goodenough J. B. *Transport properties of Cu-O chains in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$*  // Phys. Rev. B. — 1995. — Dec. — Vol. 52. — P. 16101–16105.
89. Armstrong A. R., Janes R., Singh K. K., and Edwards P. P. *Electron spin resonance studies of some cuprate(II) systems* // Bull. of Mat. Science. — 1991. — Jun. — Vol. 14, no. 3. — P. 641–649.
90. Kurzydłowski D. and 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.