

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КОЛЛЕКТИВНЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ С ЩЕЛЕВЫМ СПЕКТРОМ ВОЗБУЖДЕНИЙ

*В. Н. Глазков**

*Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 февраля 2020 г.,
после переработки 13 марта 2020 г.
Принята к публикации 16 марта 2020 г.

В некоторых магнетиках, несмотря на наличие сильного обменного взаимодействия между магнитными ионами, не возникает традиционного магнитного упорядочения, а формируется коллективное парамагнитное состояние. Если из-за особенностей архитектуры обменных связей основное состояние окажется синглетным и будет отделено от триплетных возбуждений щелью в энергетическом спектре, то такое состояние сохранится вплоть до $T = 0$. Спиновая динамика коллективных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений (спин-щелевых магнетиков) при низких температурах может быть описана как поведение разреженного газа триплетных возбуждений. Приложение достаточно сильного магнитного поля может закрыть щель в спектре, что приводит к возникновению бесщелевого состояния спиновой жидкости или даже к необычному явлению формирования индуцированного полем антиферромагнетизма. Введение примесей в спин-щелевой магнетик приводит к формированию вблизи дефекта парамагнитного центра либо к возникновению случайно распределенных в решетке обменных связей. В этом обзоре представлены результаты исследования нескольких характерных представителей класса квантовых парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений методом ЭПР-спектроскопии: квазидвумерного антиферромагнетика $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ и квазиодномерных магнетиков типа «спиновая трубка» $Cu_2Cl_4 \cdot H_8C_4SO_2$ и типа «спиновая лестница» $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$. Показано, что спектры электронного спинового резонанса позволяют найти общие черты в поведении этих систем: обнаружить и охарактеризовать тонкую структуру энергетических уровней триплетных возбуждений, обнаружить многочастичные процессы релаксации в газе триплетных возбуждений, наблюдать возбуждение спиновых волн в индуцированном полем антиферромагнитно-упорядоченном состоянии. При этом также наблюдаются и индивидуальные особенности различных систем.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 100-летию А. С. Боровика-Романова

DOI: 10.31857/S0044451020070068

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время стали активно изучаться системы, в которых имеется сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными ионами, но при этом, в силу особенной архитектуры обменных связей, дальний магнитный порядок нееевского типа не формируется вплоть до $T \ll \Theta$ (здесь Θ — температура Кюри–Вейса). В таких системах при низких температурах возника-

ет коллективное парамагнитное состояние. Простейшим модельным примером такой системы являются слабо связанные антиферромагнитные димеры (пары спинов $S = 1/2$, связанные антиферромагнитным взаимодействием). Основное состояние одиночного димера является синглетом ($S = 0$), а триплетное ($S = 1$) состояние лежит выше по энергии на величину обменного интеграла. При учете слабого взаимодействия между димерами основное состояние остается немагнитным синглетом, а триплетные возбуждения становятся делокализованными квазичастицами (триплонами). Существуют примеры других механизмов открытия щели в спектре

* E-mail: glazkov@kapitza.ras.ru

возбуждений, например, в магнетиках типа «спиновая лестница» или в одномерных цепочках целых спинов (халдейновских магнетиках). Общей чертой всех этих магнетиков является то, что возникающее коллективное парамагнитное состояние оказывается стабильным относительно формирования традиционного (неелевского) магнитного порядка, если в спектре возбуждений есть щель Δ между основным синглетным состоянием и триплетными возбуждениями [1–4].

С изменением температуры происходит кроссовер от режима разреженного газа триплов ($T \ll \Delta$) к режиму коллективных колебаний сильно связанных спинов ($T \sim \Theta$) и, наконец, к высокотемпературному парамагнитному пределу ($T \gg \Theta$). Описание спиновой динамики на всем температурном интервале (в том числе описание времени релаксации спиновой прецессии), в принципе, должно выражаться через достаточно компактный набор микроскопических параметров. Однако общей теории, покрывающей весь температурный интервал, нет, известны несколько подходов к описанию модельных систем, ограничивающихся каким-то из перечисленных пределов [5, 6].

Другой задачей является изучение влияния магнитного поля и введения немагнитных примесей на свойства спин-щелевого магнетика. В некотором магнитном поле $H_{c1} \simeq \Delta/(g\mu_B)$ энергия нижнего триплетного подуровня сравнивается с энергией синглетного состояния, при этом возникает переход в бесщелевое состояние, а в некоторых случаях и в антиферромагнитно-упорядоченное состояние [2]. Насыщение намагниченности спин-щелевого магнетика достигается в большем поле $H_{c2} \simeq \Theta/(g\mu_B)$. Немагнитные примеси могут занимать либо место магнитного иона, либо место одного из немагнитных ионов, участвующего в формировании косвенной обменной связи. Результатом введения примеси является возникновение нового парамагнитного центра, содержащего несколько скоррелированных спинов из матрицы спин-щелевого магнетика (см., например, [3]), либо возникновение случайно расположенных в решетке обменных связей [7–11].

Одним из первых применений методики ЭПР-спектроскопии к изучению спин-щелевых магнетиков было изучение квазиодномерных халдейновских магнетиков NENP и NINO в работе [12]. В настоящем обзоре мы представим результаты недавних исследований некоторых характерных представителей класса спин-щелевых магнетиков: квазидвумерного димерного магнетика РНСС $((C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6)$, в котором в полях $H < H_{c1}$

низкотемпературные спектры ЭПР могут быть полностью описаны как ЭПР свободных триплов в анизотропном кристалле; его частично разбавленный бромом аналог $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_6Cl_{6(1-y)}$, в котором формируются необычные дефекты со спином $S = 1$; квазиодномерный магнетик с геометрией обменных связей типа «спиновая трубка» $sul-Cu_2Cl_4$ ($Cu_2Cl_4 \cdot H_8C_4SO_2$), в котором выше поля H_{c1} формируется несоизмеримое с периодом кристалла антиферромагнитное состояние; магнетик типа «спиновая лестница» DIMPY $((C_7H_{10}N)_2CuBr_4)$, являющийся редким примером спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих и с однородным вдоль направляющих взаимодействием Дзялошинского–Мория; и «прореженная» спиновая лестница $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$, в которой введение примеси неожиданным образом сужает наблюдаемую линию магнитного резонанса.

2. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СПИН-ЩЕЛЕВЫХ СИСТЕМАХ В РАЗНЫХ ПОЛЯХ

Схема расщепления спектра элементарных возбуждений спин-щелевого магнетика показана на рис. 1. При низких температурах $T \ll \Delta$ магнитная восприимчивость такого магнетика пропорцио-

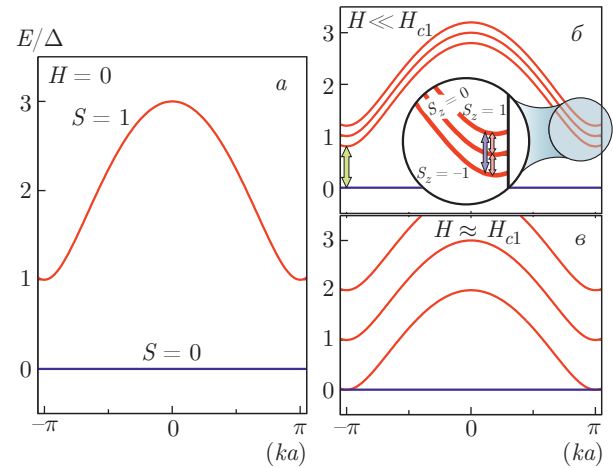


Рис. 1. Схема спектра элементарных возбуждений в спин-щелевом магнетике без учета анизотропных взаимодействий (а) в нулевом поле, (б) в поле $H \ll H_{c1}$ (в области применения теории возмущений). Показаны возможные переходы между подуровнями триплетных возбуждений с $\Delta q = 0$, $\Delta S_z = 1$ и $\Delta S_z = 2$, а также возможный в некоторых случаях синглет-триплетный переход при $ka = \pi$. в) Схема спектра возбуждений вблизи поля H_{c1}

нальна числу термоактивированных возбуждений на дне спектра, а интегральная интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна статической намагниченности

$$I \propto \chi(T) \propto \int \exp\left(-\frac{\Delta + \alpha q^2}{T}\right) d^D q \propto T^{D/2} e^{-\Delta/T}, \quad (1)$$

где D — пространственная размерность спин-щелевой системы.

В обменном приближении в нулевом поле уровни триплетных возбуждений вырождены по проекции спина. В реальном кристалле присутствуют анизотропные спин-спиновые взаимодействия (симметричное анизотропное взаимодействие $\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{2\beta}$ ($G_{\alpha\beta} = G_{\beta\alpha}$, $\text{Tr} G = 0$) и антисимметричное взаимодействие Дзялошинского–Мория $\mathbf{D} [\hat{S}_1 \times \hat{S}_2]$), снимающие это вырождение. В малых полях эффект анизотропных спин-спиновых взаимодействий может быть учтен в рамках теории возмущений, приводя к возникновению эффективной анизотропии. Эффективный гамильтониан триплетного возбуждения может быть записан в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff} = \Delta(\mathbf{k}) + \mathbf{H} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D_{\mathbf{k}} \hat{S}_Z^2 + E_{\mathbf{k}} (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2), \quad (2)$$

где величины параметров $D_{\mathbf{k}}$, $E_{\mathbf{k}}$, ориентация осей xyz и ориентация осей g -тензора зависят от конкретного устройства анизотропных спин-спиновых взаимодействий и от симметрии кристалла. Задача о зависимости спиновых подуровней от магнитного поля оказывается тогда полностью эквивалентна традиционной задаче о поведении уровней спина $S = 1$ в кристаллическом поле [13, 14]. Расщепление уровней энергии приводит к расщеплению линии магнитного резонанса на две компоненты. Также становится слабо разрешенным переход с $\Delta S_z = 2$, для которого резонансное поле примерно в два раза меньше поля обычного магнитного резонанса. В результате в ЭПР-спектре возникает тонкая структура из нескольких линий.

Помимо расщепления спиновых подуровней, анизотропные взаимодействия могут разрешить ЭПР-переходы между состояниями с $S = 0$ и $S = 1$ (рис. 1). Разная пространственная четность этих состояний требует обязательного присутствия антисимметричного по перестановке спинов взаимодействия (т.е. взаимодействия Дзялошинского–Мория) для смешивания этих состояний. Наблюдение таких синглет-триплетных переходов

позволяет проследивать зависимость энергии триплетного подуровня от магнитного поля вплоть до поля закрытия спиновой щели H_{c1} .

Бесщелевое состояние сохраняется вплоть до поля насыщения H_{c2} . При $H_{c1} < H < H_{c2}$ при достаточно низкой температуре может возникать индуцированный полем антиферромагнитный порядок. Такой переход в упорядоченное состояние широко обсуждался в связи с формальной аналогией с бозеконденсацией частиц [2, 15]. Этот фазовый переход наблюдался в разных спин-щелевых системах, он проявляется в типичной λ -аномалии в теплоемкости и в возникновении антиферромагнитного брэгговского пика (например, для TlCuCl_3 [16, 17]). В эксперименте по ЭПР-спектроскопии при наступлении индуцированного антиферромагнитного упорядочения при $H_{c1} < H < H_{c2}$ может наблюдаться специфическая мода антиферромагнитного резонанса [18, 19]. В сравнении с обычным антиферромагнитным резонансом [20] можно заметить, что в достаточно высоких полях $H > H_{c1} \gg \sqrt{H_A H_E}$, здесь H_A и H_E — поле анизотропии и обменное поле, частота одной из мод антиферромагнитного резонанса окажется близка к ларморовской $\omega \simeq \gamma H \gg \gamma \sqrt{H_A H_E}$, а вторая, низкочастотная, мода резонанса $\omega \sim \gamma \sqrt{H_A H_E}$ соответствует моде колебаний, не зависящей от поля в обычном коллинеарном антиферромагнетике. Частота этой моды для коллинеарного антиферромагнетика пропорциональна величине параметра порядка и растет из нуля выше критического поля закрытия спиновой щели H_{c1} . Поскольку параметр порядка вблизи H_{c1} далек от насыщения, возможны и продольные, и поперечные колебания антиферромагнитного параметра порядка [21].

Ширина линии магнитного резонанса содержит информацию о времени релаксации спиновых возбуждений. При высоких температурах $T \gg \Theta$ ширина линии ЭПР может быть описана в рамках традиционного формализма моментов ван Флека (см., например, [13]). Анализ угловых зависимостей ширины линии позволяет определить параметры анизотропных взаимодействий, отвечающих за спиновую релаксацию. При понижении температуры на скорости релаксации начинают сказываться формирующиеся ближние корреляции. Связанные с этим поправки к ширине линии могут быть вычислены в рамках высокотемпературного разложения [22, 23]. Применительно к низкоразмерным системам была разработана теория Ошикавы и Аффлека [5], применимая для спиновых цепочек при температурах $T \lesssim \Theta$, а в работе [6] была рассмотрена задача о

температурной зависимости ширины линии в магнетике типа «спиновая лестница» в присутствии симметричного анизотропного спин-спинового взаимодействия и вдоль направляющих спиновых лестниц, и на межцепочечных связях спиновой лестницы. При температурах $T < \Delta$ возникает специфичный для спин-щелевых систем режим спиновой релаксации: происходит переход к пределу идеального газа триплетов с увеличением времени жизни квазичастиц и уменьшением ширины линии ЭПР. Если ширина линии определяется взаимодействием триплетов друг с другом, то вероятность такого взаимодействия должна быть пропорциональна $\rho^{(n-1)}$, где $\rho \propto e^{-\Delta/T}$ — концентрация триплетных возбуждений, а n — число квазичастиц, которое должно одновременно провзаимодействовать для эффективной релаксации. Если при понижении температуры начинает разрешаться тонкая структура спектра ЭПР, то может возникать дополнительный максимум на температурной зависимости ширины линии, связанный с переходом от режима обменно-суженной линии с неразрешенной тонкой структурой к линии с разрешенной тонкой структурой [24]. При приближении к этому максимуму со стороны высоких температур ширина обменно-суженной линии $\Delta H \simeq \delta^2 / (J_{eff} / (g\mu_B))$, где δ — расщепление тонкой структуры спектра ЭПР, J_{eff} — величина эффективного обменного интеграла, в грубом приближении пропорциональная концентрации триплетных возбуждений.

Отдельно отметим возможность существования ЭПР-активных высокочастотных возбуждений [25] в некоторых спин-щелевых магнетиках, но в нашем обзоре мы такие возбуждения рассматривать не будем.

3. ПРИМЕРЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ПАРАМАГНЕТИКОВ С ЩЕЛЕВЫМ СПЕКТРОМ ВОЗБУЖДЕНИЙ

3.1. Квазидвумерный магнетик (C₄H₁₂N₂)Cu₂Cl₆: тонкая структура триплетных подуровней и индуцированный полем антиферромагнитный порядок

Магнетик (C₄H₁₂N₂)Cu₂Cl₆ (сокращенно РНСС) является примером квазидвумерного спин-щелевого магнетика. Основой его магнитной структуры являются димеры Cu₂Cl₆, которые формируют слабо связанные слои в плоскости (*ac*) триклинного кристалла (рис. 2) [26]. Магнитные, термодинами-

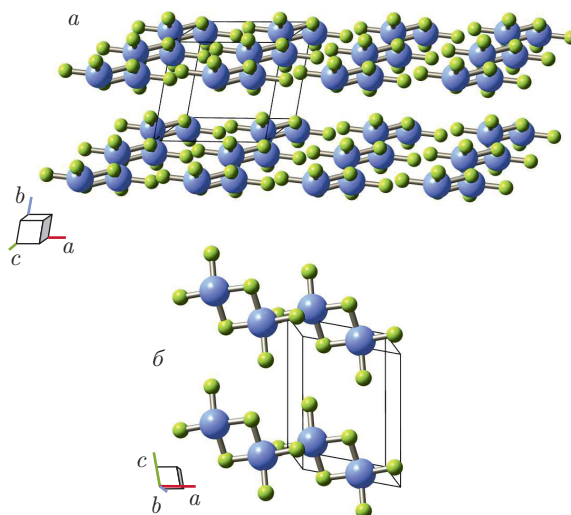


Рис. 2. а) Фрагмент кристаллической структуры (C₄H₁₂N₂)Cu₂Cl₆. Показаны только ионы меди (большие шары) и хлора (маленькие шары), для наглядности выделены связи в димере Cu₂Cl₆. б) Фрагмент двумерного слоя в плоскости (*ac*)

ческие измерения и опыты по неупругому рассеянию нейтронов подтверждают присутствие щели $\Delta = 1.0$ мэВ в спектре возбуждений, критические поля равны $H_{c1} \approx 70$ кЭ, $H_{c2} \approx 380$ кЭ [27, 28]. Димеры оказываются достаточно сильно связанными, измеренные дисперсионные кривые триплетных возбуждений указывают на наличие минимум 6 существенных обменных связей, самой сильной является внутримерная связь с обменным интегралом $J_{dim} = 1.3$ мэВ и междимерные связи вдоль осей *a* и *c* с обменными интегралами $J_a = 0.92$ мэВ, $J_c = 0.3$ мэВ [27].

Выше первого критического поля H_{c1} в РНСС наблюдается возникновение индуцированного магнитного порядка, непосредственно подтверждаемое наблюдением антиферромагнитных брэгговских пиков [27]. Температура Нееля в поле 10 Тл составляет 2.85 К. Также наблюдалось возникновение дальнего антиферромагнитного порядка при приложении гидростатического давления $p > p_c \approx 4.3$ кбар [29–31].

Кристаллы чистого (C₄H₁₂N₂)Cu₂Cl₆ высокого качества могут быть выращены из раствора [32]. Выращенные образцы имели объем от нескольких кубических миллиметров до ~ 0.1 см³. Образцы имели естественную огранку с развитой гранью, перпендикулярной оси a^* , и длинной стороной вдоль кристаллографической оси *c*, что облегчало монтаж образцов во время эксперимента. При этом остаточ-

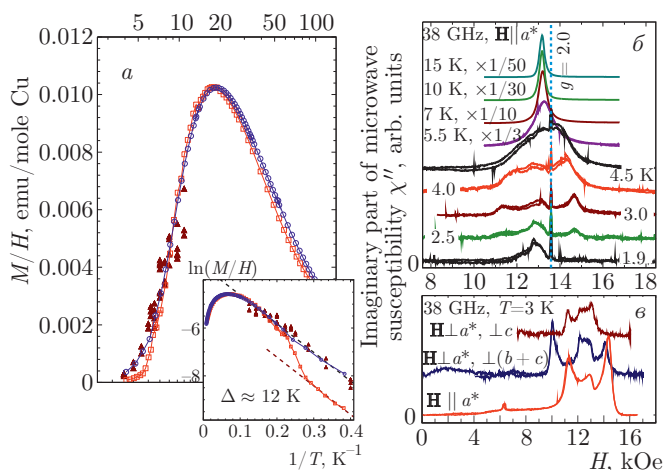


Рис. 3. *а*) Зависимости статической магнитной восприимчивости (кружки) и масштабированной интегральной интенсивности ЭПР от температуры для $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ (квадраты — данные, полученные на частоте 9.4 ГГц; треугольники — данные на частоте 38 ГГц). На вставке зависимость $\ln(M/H)$ от $1/T$, штриховые прямые соответствуют энергии активации $\Delta = 12 K$. *б*) Пример температурной зависимости мнимой части высокочастотной восприимчивости в $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ на частоте 38 ГГц, $H \parallel a^*$. Для данных при $T \geq 5.5 K$ масштаб изменен для наглядности. Вертикальная пунктирная линия показывает резонансное поле, соответствующее $g = 2.0$, совпадающая с ней узкая линия поглощения — сигнал поглощения в ДФПГ. *в*) Сравнение формы спектра поглощения (мнимой части высокочастотной восприимчивости) при разных ориентациях образца

ное содержание парамагнитных дефектов, оцениваемое по величине магнитной восприимчивости при $T \ll \Delta$, составляет около 0.05 %.

Исследование ЭПР в чистом (без примесей) РНСС подробно описано в работе [33], также мы приводим здесь неопубликованные ранее данные по магнитному резонансу в индуцированной полем антиферромагнитной фазе при $H > H_{c1}$. Пример спектра резонансного поглощения в чистом $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ показан на рис. 3б. При понижении температуры меньше 15 К интенсивность сигнала ЭПР быстро убывает, что соответствует вымерзанию термоактивированных триплетных возбуждений. Ширина линии систематически увеличивается при охлаждении и при температуре около 5 К наблюдается расщепление линии магнитного резонанса на несколько компонент. Несмещенная компонента увеличивает свою интенсивность при охлаждении и соответствует парамагнитным дефектам кри-

сталла, расщепленные компоненты продолжают терять интенсивность при охлаждении и соответствуют разрешенной тонкой структуре спектра ЭПР для спина $S = 1$ в кристаллическом поле. Максимальное расщепление компонент составляет около 4 кЭ. Наблюдаемое расщепление спектра ЭПР анизотропно (рис. 3в), также наблюдается слабое поглощение вблизи половины поля резонанса до расщепления.

Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭПР масштабируется на температурную зависимость магнитной восприимчивости (рис. 3а). Низкотемпературная часть этой зависимости подчиняется термоактивационному закону с энергией активации 12 К, что соответствует известной величине щели в спектре $\Delta = 1.0$ мэВ.

Наблюдаемое расщепление линии магнитного резонанса триплетных возбуждений и наблюдение резонанса в половинном поле являются типичными для спина $S = 1$ в кристаллическом поле [13] и отражают присутствие эффективной анизотропии (2). Низкая (триклинная) симметрия кристалла РНСС не накладывает ограничений на ориентацию осей анизотропии. Для определения параметров анизотропии были измерены угловые зависимости расщепления спектра ЭПР при температуре 3 К, а для определения анизотропии g -фактора были измерены угловые зависимости резонансного поля при температуре 25 К. По результатам совместной подгонки этих зависимостей были определены главные значения g -тензора (аксиального с точностью эксперимента) $g_{\parallel} = (2.280 \pm 0.015)$, $g_{\perp} = (2.048 \pm 0.007)$ и значения констант анизотропии $D = (-7900 \pm 280)$ МГц и $E = (-1340 \pm 190)$ МГц, а также ориентация осей g -тензора и главных осей анизотропии относительно кристалла [33]. В $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ не удалось обнаружить ЭПР-сигнала, соответствующего синглет-триплетному переходу.

При низких температурах был обнаружен сигнал магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$, примеры спектров поглощения и частотно-полевые диаграммы приведены на рис. 4. Эти частотно-полевые диаграммы аналогичны наблюдавшимся ранее для $TiCuCl_3$ [16, 17]: частота низкочастотной моды антиферромагнитного резонанса для коллинеарного антиферромагнетика $f \propto \sqrt{H_A H_E}$ и пропорциональна величине параметра порядка [20]. В силу низкой симметрии РНСС использованное в эксперименте поле $H \parallel a^*$ не совпадает с осями анизотропии, что делает возможным связь такой моды колебаний с поляризованным перпендикулярно к внешнему высокочастотным магнитным полем. Для про-

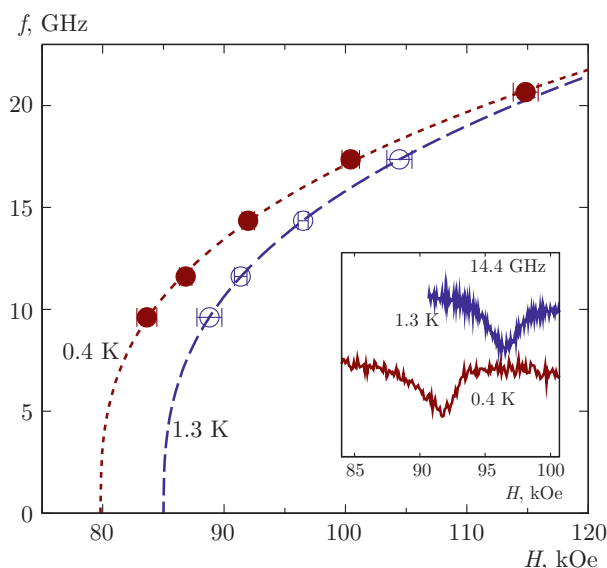


Рис. 4. Частотно-полевая диаграмма для сигнала магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$. Светлые символы — $T = 1.3$ К, темные символы — $T = 0.4$ К. Штриховые кривые — подгонка зависимостью $f \propto (H - H_c)^\beta$, значения полученных критических полей и экспонент приведены в тексте. $\mathbf{H} \parallel a^*$. На вставке: примеры спектров резонансного поглощения на частоте 14.4 ГГц

верки связи измеренной частоты магнитного резонанса с величиной параметра порядка [27] мы подогнали эти данные зависимостью

$$f \propto (H - H_c)^\beta, \quad (3)$$

найденные значения критических полей: (85 ± 1) кЭ при $T = 1.3$ К и (80 ± 1) кЭ при $T = 0.4$ К, согласуются в пределах погрешности с известными данными по намагниченности [27], а значение критической экспоненты $\beta = 0.36 \pm 0.03$ совпадает с измеренным значением критической экспоненты зависимости параметра порядка от магнитного поля [27].

Измеренные параметры эффективной анизотропии в низкополевой парамагнитной фазе позволяют предсказать ожидаемое направление параметра порядка в упорядоченной фазе и сравнить это предсказание с известным из опытов по нейтронному рассеянию результатом [27]: оказывается, что предсказанная и измеренная ориентации параметра порядка отличаются примерно на 10° [33].

Зависимость полуширины линии ΔH ЭПР в $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ от температуры показана на рис. 5а. Имеется широкий минимум ΔH при температуре около 50 К, рост ширины линии при более

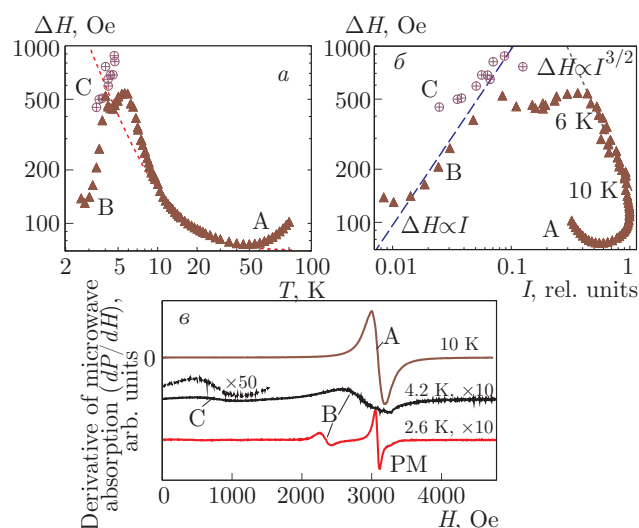


Рис. 5. а) Зависимость полуширины линии ЭПР в РНСС от температуры, буквами А, В, С обозначены данные для разных спектральных компонент. Пунктирная кривая соответствует феноменологическому закону $\Delta H = \Delta H_0(1 + (\Theta/T)^2)$ с температурой $\Theta = 11$ К. б) Зависимость ширины линии компонент спектра ЭПР в РНСС от интенсивности компонент, буквами А, В, С обозначены данные для разных спектральных компонент. Штриховая и пунктирная прямые соответствуют степенным законам, описывающим некоторые участки этой зависимости. в) Пример записи производной сигнала ЭПР при различных температурах. Амплитуда сигнала для 4.2 К и 2.6 К увеличена в 10 раз для наглядности, низкополевая часть кривой для $T = 4.2$ К увеличена в 50 раз от исходной для демонстрации низкополевой компоненты спектра поглощения. Буквами А, В, С обозначены разные спектральные компоненты: А — нерасщепленная линия, В — основная компонента расщепленной линии, С — низкополевая компонента. $f = 9.4$ ГГц, ориентация образца близка к $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$

высокой температуре вероятно связан с активацией спин-фононных механизмов релаксации. При более низких температурах ширина линии определяется спин-спиновыми механизмами релаксации. Величина полуширины линии при 50 К составляет около 70 Э. Максимум ширины линии при температуре около 5 К соответствует моменту разрешения тонкой структуры триплетного спектра.

Большое количество существенных обменных связей в РНСС делает задачу о микроскопическом описании ширины линии в высокотемпературном пределе практически бессмысленной. Присутствие центра инверсии запрещает взаимодействие Дзялошинского – Мориа внутри димера и на некоторых из междимерных связей. Предполагая, что ширина линии связана с анизотропным симметричным взаимо-

действием, можно сделать грубую оценку ширины обменно-суженной линии ЭПР:

$$\Delta H \simeq \frac{G^2}{g\mu_B J}, \quad (4)$$

где G — типичная величина параметров анизотропного взаимодействия, J — типичный обменный интеграл. Отсюда $G \approx 0.4$ К и $G/J \approx 0.03$, что достаточно близко к традиционной оценке $G/J \sim (\Delta g/g)^2$.

В интервале температур от 10 К до 50 К наблюдаемая в РНСС температурная зависимость ширины линии (рис. 5а) хорошо описывается квадратичным феноменологическим законом:

$$\Delta H = \Delta H_0 \left[1 + \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \right] \quad (5)$$

с характерной температурой $\Theta = (11 \pm 1)$ К. Значение характерной температуры оказывается близко к величине обменного интеграла в $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$. Аналогичный закон уширения $\Delta H \propto T^{-2}$ предсказывался для одномерных спиновых систем при $T \sim J$ в присутствии знакопеременного поля [5, 6].

При дальнейшем охлаждении при 10 К ($T \sim \Delta$) ширина линии начинает быстрее расти. Ширина линии достигает максимума при 6 К, когда происходит расщепление спектра ЭПР и развивается тонкая структура спектра. При $T < 6$ К компоненты ЭПР сужаются, что соответствует переходу к пределу разреженного газа частиц. Для проверки возможной связи между спиновой релаксацией при $T < \Delta$ и концентрацией возбуждений мы построили зависимость ширины линии ЭПР от интенсивности компонент спектра (рис. 5б). Видно, что низкотемпературная ширина линии (после разрешения тонкой структуры) оказывается пропорциональна интенсивности сигнала ЭПР, что говорит о том, что в этом режиме спиновая релаксация в $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ определяется процессами, в которых взаимодействуют два триплтона.

В режиме концентрированного газа триплтонов (от 6 до 10 К), когда тонкая структура спектра ЭПР остается обменно-суженной, наблюдается степенная связь ширины линии и интенсивности сигнала поглощения $\Delta H \propto I^{-3/2}$. Напомним, что в последнем случае температурная зависимость ширины линии определяется обратной обменной частотой, т. е. обратной частотой взаимодействия возбуждений друг с другом. При большой концентрации возбуждений намагниченность образца (интенсивность сигнала ЭПР) растет медленнее, чем концентрация возбуждений, поэтому показатель степе-

ни больше 1 в найденной зависимости довольно естественен. Однако простого объяснения наблюдаемого значения показателя степени нет.

3.2. Формирование парамагнитных центров со спином $S = 1$ в спин-щелевом магнетике $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$ со случайной модуляцией обменных связей

Оказалось возможным вырастить образцы изоструктурного соединения $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$, в котором до 12% ионов хлора (здесь y — номинальная концентрация в ростовом растворе) может быть заменено ионами брома. Неупругое рассеяние нейтронов, измерения намагниченности и теплоемкости показали, что при таком замещении не разрушается синглетное основное состояние, а щель в спектре возбуждений даже немного увеличивается [34–36]. Структурный анализ [34, 35] показал, что реальная концентрация ионов хлора в кристаллах несколько меньше номинальной концентрации в ростовом растворе. Немагнитные ионы хлора в структуре $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ отвечают за формирование обменных связей между магнитными ионами меди (рис. 2). Таким образом, замена ионов хлора ионами брома приводит к случайным образом распределенным в кристалле измененным обменным связям. ЭПР в этих образцах изучался в работах [37–39].

Примеры спектров ЭПР-поглощения в допированном РНСС приведены на рис. 6. При уменьшении температуры ниже примерно 10 К наблюдается вымерзание сигнала магнитного резонанса, связанное с присутствием щели в спектре. При этом по сравнению с чистым РНСС ширина линии ЭПР оказывается больше, с точностью эксперимента измеренная при 10 К полуширина линии магнитного резонанса растет линейно по концентрации примеси. То есть каждый примесный ион создает дополнительный центр релаксации для триплетных возбуждений. Это наблюдение соответствует наблюдавшемуся в опытах по неупругому рассеянию нейтронов уширению триплетных уровней при введении примеси [35].

Однако при уменьшении температуры ниже 1 К в образцах $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$ наблюдается появление характерного сигнала магнитного резонанса объектов со спином $S = 1$. Качественное проявление этого — возникновение исчезающего при охлаждении сигнала «двухквантового» перехода в поле, близком к половине поля нормального парамагнитного резонанса, а также наблюдение смещен-

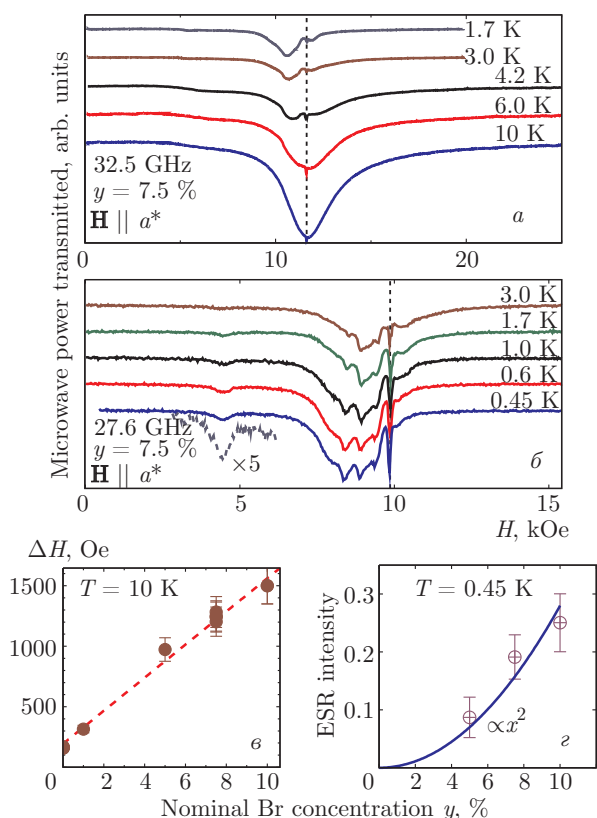


Рис. 6. *а, б)* Примеры записи спектров ЭПР-поглощения в $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_yCl_{6(1-y)}$ с номинальной концентрацией примеси $y = 7.5\%$ при разных температурах. Вертикальные пунктирные линии — метка ДФПГ ($g = 2.00$). Штриховая кривая на рис. *б* — увеличенный в 5 раз по амплитуде фрагмент спектра поглощения при 0.45 К. *в)* Зависимость полуширины линии магнитного резонанса от номинальной концентрации примеси при $T = 10$ К. *г)* Зависимость интенсивности низкотемпературного сигнала поглощения при $T = 0.45$ К от номинальной концентрации примеси. Данные на всех рисунках соответствуют $H \parallel a^*$

ного относительно положения при $T \approx 10$ К сигнала ЭПР вплоть до самой низкой температуры. Интенсивность этих сигналов не демонстрирует признаков вымерзания при понижении температуры. Таким образом, в РНСС частичная замена формирующей обменную связь ионов хлора на ионы брома приводит к формированию парамагнитных центров со спином $S = 1$. Похожий эффект возникновения объектов со спином $S = 1$ в состоящем из спинов $S = 1/2$ молекулярном магнетике типа «спиновая лестница» $[Ph(NH_3)]([18]crown-6)[Ni(dmit)_2]$ наблюдался в работе [40].

Сравнение температурной зависимости интегральной интенсивности ЭПР, которая измерялась вплоть до 0.45 К, с данными по статической на-

магниченности выше 2 К позволило привести измеренную интенсивность низкотемпературного сигнала ЭПР в образцах с разным содержанием брома к одинаковым абсолютным единицам. Интенсивность связанного с центрами с $S = 1$ сигнала ЭПР при 0.45 К растет квадратично по концентрации примеси (рис. 6). При номинальной концентрации брома $y = 10\%$ определенная в ЭПР-эксперименте концентрация центров со спином $S = 1$ составила $(0.4 \pm 0.1)\%$ на молекулу $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ (или $(0.20 \pm 0.05)\%$ на атом меди). Мы предполагаем, что такой центр возникает при одновременном замещении двух внутримерных ионов хлора ионами брома (позиция Cl_1 по обозначениям [35]). Реальная заселенность этой позиции хлора ионами брома при $y = 10\%$ равна 7.5% [35], так что вероятность двойного замещения в димере равна $(0.075)^2 = 0.56\%$, что очень близко к измеренному значению. В пользу такой модели говорят также особенности структуры РНСС: угол внутримерной связи $Cu-Cl-Cu$ равен 95.8° , т.е. близок к 90° , так что химическое давление от замены галогена может заметно изменить этот угол и существенно изменить соответствующий обменный интеграл.

Влияние замещения хлора бромом на свойства РНСС можно представить в следующей модели. При малой концентрации примеси вызванные примесями искажения обменных связей вносят случайный рассеивающий потенциал в задачу о движении триплов в матрице чистого РНСС. Возникающее «неупругое» (с релаксацией спина) рассеяние на неоднородностях оказывается существенным, поэтому ширина линии ЭПР возрастает с ростом концентрации примеси. Возможной причиной усиления рассеяния на такой неоднородности является то, что при замене одного иона хлора ионом брома исчезает центр инверсии и на этой связи должно возникнуть взаимодействие Дзялошинского – Мория, которое сильно влияет на релаксацию спиновой прецессии. В среднем, этот случайный потенциал увеличивает энергию свободно распространяющихся триплов, что соответствует наблюдаемому росту щели в спектре в образцах $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_yCl_{6(1-y)}$ [35]. Возможность локализации триплов в таком неоднородном потенциале требует отдельного анализа, но так как в РНСС обменные связи имеются во всех трех измерениях, то может оказаться, что локализованных состояний в случайном потенциале, созданном одиночным замещением галогена, не будет. В случаях же, когда происходит одновременная замена двух ионов галогена в димере, возникает глубокая потенциальная яма, в которой локали-

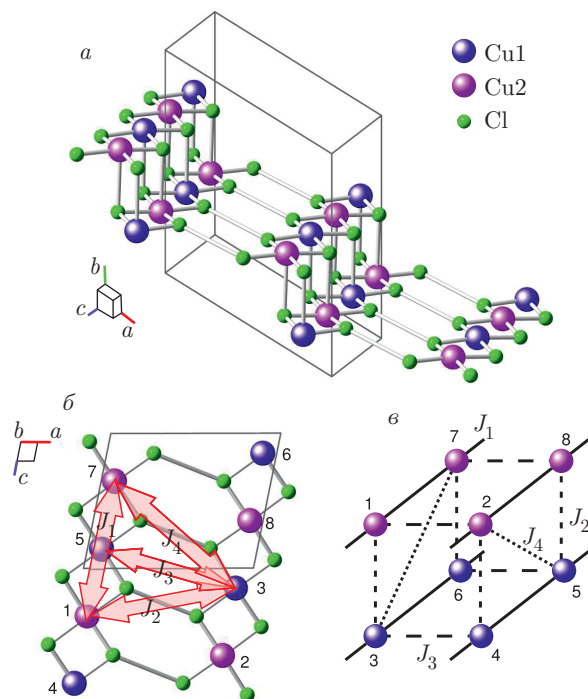


Рис. 7. (В цвете онлайн) Фрагмент кристаллической структуры магнетика $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$. Показаны только положения ионов меди и хлора. Неэквивалентные позиции меди показаны разными цветами. а) Общий вид структуры. б) Одномерный фрагмент структуры с основными обменными путями $J_{1,2,3,4}$. в) Эквивалентная схема «спиновой трубки», нумерация ионов меди и обозначения обменных путей такие же, как на рис. б

зается один из триплетов, который и соответствует наблюдаемому центру со спином $S = 1$. В экстремальном пределе это соответствует возникновению сильной ферромагнитной связи в димере Cu_2Cl_6 с двойным замещением.

3.3. Квазиодномерный магнетик типа «спиновая трубка» $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$

Соединение $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ (также обозначаемое в литературе $\text{suI-Cu}_2\text{Cl}_4$) является уникальным примером обменной структуры типа «спиновая трубка». Структура этого соединения [41] показана на рис. 7, в ней присутствуют две неэквивалентные позиции ионов меди, формирующие структурные элементы лестничного типа. Однако углы связей Cu-Cl-Cu между ближайшими ионами меди оказываются близки к 90° , что ослабляет обменные взаимодействия между ними. В результате основными оказываются обменные связи через два промежу-

точных галогена (рис. 7б) и с точки зрения обменных связей возникает геометрия «спиновой трубки»: четыре параллельных цепочки связаны межцепочечными взаимодействиями (рис. 7в) [42,43]. Низкая симметрия ($P\bar{1}$) накладывает мало ограничений на возможные анизотропные взаимодействия. Отметим, что связь J_1 вдоль «спиновой трубки» совпадает с трансляцией, поэтому вдоль каждой из образующих трубки может присутствовать однородное взаимодействие Дзялошинского–Мория. На поперечной связи J_3 взаимодействие Дзялошинского–Мория запрещено инверсией. На остальных связях симметричных ограничений нет. Направления векторов Дзялошинского–Мория из-за присутствия центра инверсии строго противоположны в направляющих «спиновой трубки», содержащих (по рис. 7) ионы (1;7) и (2;8) (аналогично для пары (3;6) и (4;5)). Ввиду малости различия в расположении неэквивалентных ионов меди и окружающих их четверок галогенов, можно полагать, что векторы Дзялошинского–Мория будут почти параллельны на направляющих, содержащих ионы (1;7) и (4;5) (аналогично для пары (2;8) и (3;6)). Взаимодействие Дзялошинского–Мория обсуждалось как причина разрешения синглет-триплетного ЭПР-перехода в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ [44]. В то же время, в работе [6] обсуждалось, что в спиновую релаксацию в этом соединении основной вклад вносят симметричные взаимодействия.

Температурная зависимость намагниченности (рис. 8б) имеет характерный для низкоразмерных систем широкий максимум при температуре около 65 К, что говорит о присутствии обменного взаимодействия с характерным параметром $J \approx 100$ К [41]. При температуре около 10 К восприимчивость начинает резко уменьшаться, указывая на присутствие щели в спектре возбуждений. Величина щели, согласно результатам опытов по неупругому рассеянию нейтронов [42], равна $\Delta = 0.5$ мэВ. Интервал температур для сравнения температурной зависимости намагниченности с активационным законом оказывается очень узким, так как присутствует заметный вклад от парамагнитных дефектов, однако в интервале температур $T < 5$ К температурная зависимость намагниченности описывается суммой закона Кюри и активационного вклада для одномерного спин-щелевого магнетика $M/H = a/T + (b/\sqrt{T})e^{-\Delta/T}$ с энергией активации $\Delta = 4.9$ К. Спиновая щель подавляется полем ≈ 4 Тл, к полю 55 Тл намагниченность достигает примерно 30% от величины намагниченности насыщения [41].

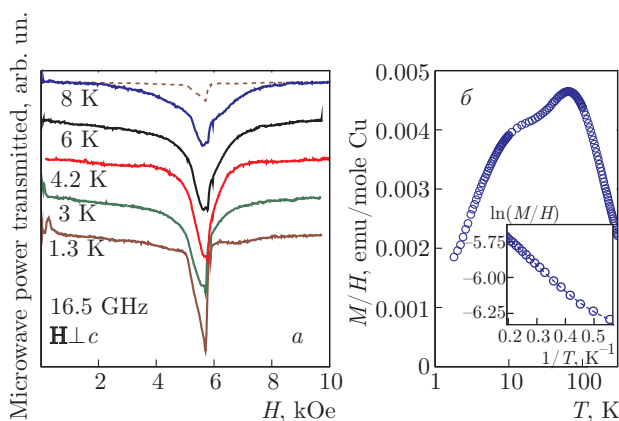


Рис. 8. *a)* Пример спектров ЭПР-поглощения в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ при температурах от 1.3 К до 8 К. $f = 16.5$ ГГц, $\mathbf{H} \perp c$. Штриховой линией для сравнения показан спектр ЭПР-поглощения при 1.3 К, масштабированный в соответствии с законом Кюри в (1.3/8) раз. *б)* Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ от температуры. На вставке — фрагмент зависимости $\ln(M/H)$ от $1/T$, штриховая кривая показывает подгонку для одномерного спин-щелевого магнетика с учетом вклада закона Кюри от парамагнитных дефектов на поверхности $M/H = a/T + (b/\sqrt{T})e^{-\Delta/T}$ с энергией активации $\Delta = 4.9$ К

Переход в индуцированное полем антиферромагнитное состояние наблюдался в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ и по лямбда-аномалии на кривых теплоемкости в поле [45, 46], и по возникновению брэгговских пиков [47]. Температура упорядочения в поле 10 Тл равна примерно 1.5 К [46]. Оказалось, что брэгговские пики расположены на волновом векторе $\mathbf{k} = (-0.22, 0, 0.48)$, несоизмеримом с периодом кристалла $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ [47], а в упорядоченной фазе присутствует типичная для магнетиков со спиральным порядком бесщелевая голдстоуновская мода, соответствующая произвольной трансляции вдоль спирали [42]. Выше поля закрытия спиновой щели было обнаружено проявление свойств мультиферроика [48]. Кроме того, минимум спектра возбуждений в низкополевой парамагнитной фазе также смещен: $q_{min}c = \pi - 0.044$ [43].

Магнитный резонанс в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ был впервые исследован в работах Фуджисавы [44, 45]. Были обнаружены синглет-триплетные переходы, измерена ширина линии высокочастотного ЭПР (на частотах 100 ГГц и выше) в интервале температур от 2 до 300 К. Температурная зависимость ширины линии анализировалась в работе [6] в модели, разработанной для лестничной структуры. В этой работе

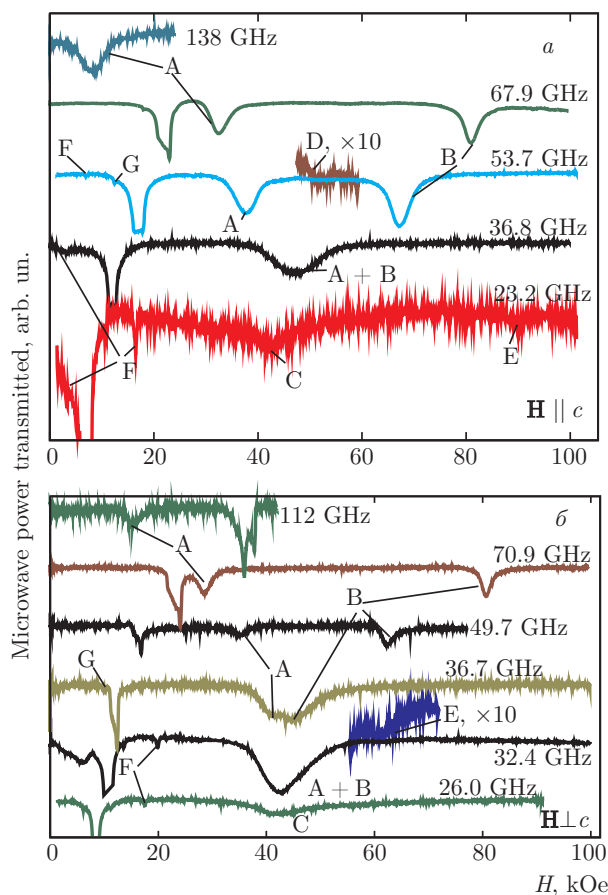


Рис. 9. Пример спектров ЭПР в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ при температуре 0.45 К на разных частотах. *a* — $\mathbf{H} \parallel c$ (вдоль цепочек), *б* — \mathbf{H} перпендикулярно плоскости образца

мы представим новые данные, включающие результаты наблюдения резонансных мод в упорядоченной фазе при температуре до 0.45 К.

Образцы $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ были выращены, как описано в работе [32], в экспериментах использовались образцы с массой до 100 мг. Образцы были нестабильны при атмосферных условиях, поэтому при измерениях образцы заливались парафином, но их поверхность всегда оказывалась загрязнена парамагнитной фазой. Образцы имели развитую грань и вытянутую вдоль направления «спиновых трубок» (ось c) сторону. Измерения проводились в двух удобных для монтажа ориентациях образца: при поле, приложенном вдоль «спиновых трубок» (вдоль оси c) и перпендикулярно к развитой плоскости образца, содержащей в себе «спиновые трубки», эти направления для краткости обозначены $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ на рисунках.

Примеры записи линии поглощения и температурная зависимость намагниченности показаны на

рис. 8. Наблюдается широкая линия ЭПР с полушириной около 1 кЭ при $T = 8$ К, что близко к результатам высокочастотного ЭПР [44], и нерегулярная парамагнитная линия от образовавшейся на поверхности паразитной фазы. При понижении температуры основной сигнал теряет интенсивность, а паразитная линия увеличивает интенсивность в соответствии с законом Кюри. Это позволяет связать наблюдаемую широкую линию ЭПР с сигналом от триплетных возбуждений, но большая ширина этой линии и сильный близко расположенный паразитный сигнал делают неудобными ее дальнейшее изучение. Однако наблюдаются и другие моды магнитного резонанса, хорошо отстоящие от паразитного сигнала (рис. 9). Во-первых, уже при охлаждении до 1.7 К возникает интенсивная мода, обозначенная А: ее частота в нулевом поле около 150 ГГц, на более низких частотах резонансное поле растет с понижением частоты, на более высоких частотах резонансное поле этой моды растет с повышением частоты. При охлаждении до минимальной температуры 0.45 К в поле выше критического возникает мода В, являющаяся примером моды антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе. Моды А и В сливаются на частоте около 30 ГГц, на более низких частотах наблюдается один сигнал поглощения. Мы обозначили его С, его интенсивность кажется относительно слабой по сравнению с интенсивностью сигналов мод А и В на чуть более высоких частотах, но это различие трудно формализуемо на количественном уровне, так как чувствительности многомодового ЭПР-спектрометра на разных частотах трудно сопоставить, особенно для непарамагнитных мод резонанса с возможно необычными условиями возбуждения. Кроме того, наблюдалось несколько слабых мод как выше поля закрытия щели (моды D и E), так и вблизи парамагнитного сигнала (F и G).

Частотно-полевые диаграммы для всех мод для двух ориентаций поля показаны на рис. 10.

Видно, что мода А однозначно соответствует синглет-триплетному переходу, удастся наблюдать переходы и на падающую, и на растущую ветви триплетных возбуждений. Наклон частотно-полевой зависимости для моды А соответствует величине g -фактора, равной 2.07 ± 0.05 для $\mathbf{H} \parallel c$ и 2.14 ± 0.02 для $\mathbf{H} \perp c$. Наблюдаемая частота резонанса в нулевом поле $f_0 = 163 \pm 3$ ГГц; различий частоты f_0 для $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ не наблюдается. Известное из опытов по рассеянию нейтронов значение щели в спектре возбуждений $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ $\Delta = 0.5$ мэВ соответствует частоте 121 ГГц, что заметно меньше найден-

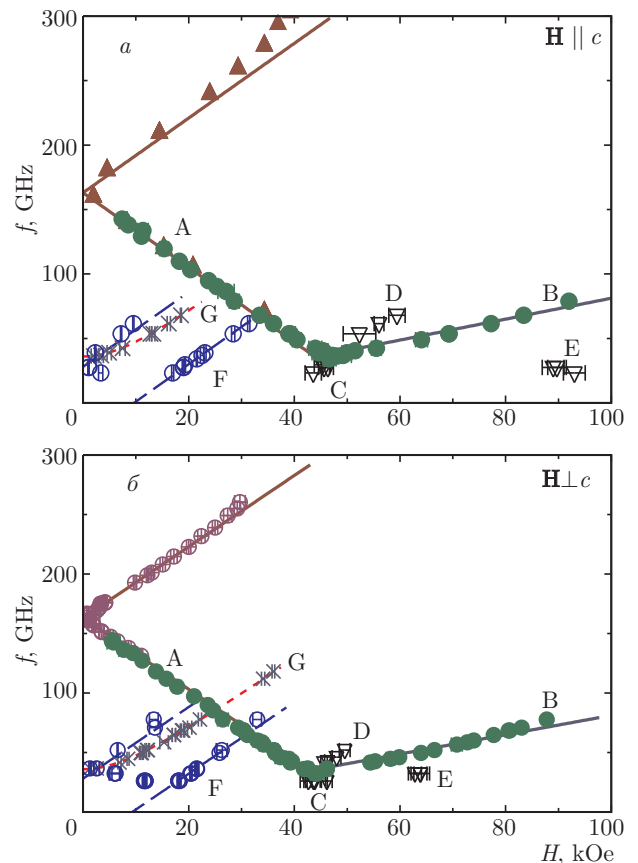


Рис. 10. Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса для $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ (a — $\mathbf{H} \parallel c$ (вдоль цепочки), b — \mathbf{H} перпендикулярно плоскости образца). Обозначение мод магнитного резонанса соответствует рис. 9. Данные при $f < 140$ ГГц получены при $T = 0.45$ К, данные при $f > 140$ ГГц на рис. b получены при $T = 1.3$ К, высокочастотные данные на рис. a взяты из работы [44]. Сплошные прямые — описанные в тексте модельные зависимости $f(H)$ для основных мод магнитного резонанса, штриховые кривые — описанные в тексте модельные зависимости для слабых резонансных мод F и G

ного значения f_0 . Это означает, что ЭПР-активным оказывается синглет-триплетный переход не в минимум спектра возбуждений. Такое поведение соответствует известному из опыта несоизмеримому расположению минимума в спектре возбуждений $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ [43]: вероятно, в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ присутствуют взаимодействия, разрешающие ЭПР-активный синглет-триплетный переход на антиферромагнитном волновом векторе.

Смена наклона при переходе с моды А на моду В соответствует переходу через критическое поле H_{c1} , равное 47 ± 2 кЭ для поля, приложенного вдоль цепочек, и 44 ± 2 кЭ для поля, приложенного перпендикулярно цепочкам. Минимальная частота магнит-

ного резонанса в критическом поле равна 30 ± 2 ГГц. Мода В соответствует одной из мод антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе.

Для неколлинеарного спирального антиферромагнитного порядка существует три моды магнитного резонанса [49, 50], одна из которых имеет ларморовскую асимптотику, вторая — нулевую частоту, а третья мода при условии $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ (здесь χ_{\perp} и χ_{\parallel} — магнитные восприимчивости спиральной структуры при поле, перпендикулярном и параллельном плоскости спирали соответственно) имеет зависящую от поля асимптотику $\omega = \gamma H \sqrt{\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} - 1}$ [50]. Экспериментальные данные (рис. 10) при $H > H_{c1}$ действительно следуют такой зависимости, наклон моды антиферромагнитного резонанса В практически одинаков для двух изученных ориентаций поля и соответствует $\sqrt{\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} - 1} = 0.29 \pm 0.02$ ($\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} \approx 1.08$).

Происхождение высокополевых мод с низкой интенсивностью С, D, E остается непонятным. Наблюдаемая в низких полях мода F имеет очень узкий сигнал резонансного поглощения, не похожий на сигнал дефектов поверхности, обычно демонстрирующий характерное для случайно ориентированного порошка уширение спектра. Частотно-полевая зависимость моды F похожа на частотно-полевую зависимость для спина $S = 1$ в кристаллическом поле [13]. Положение этих резонансов на большей части измеренной частотно-полевой зависимости (рис. 10) описывается линейным законом $f = g\mu_B B / (2\pi\hbar) \pm \Delta_F$ с $\Delta_F = 28 \pm 2$ ГГц. Интересным совпадением, возможно, указывающим на связь этой моды с каким-то типом собственных колебаний в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$, является близкое совпадение частоты этой моды в нулевом поле с минимальной частотой мод А и В. Моде G, демонстрирующая нелинейную частотно-полевую зависимость с щелью около 36 ГГц при минимальной температуре, была идентифицирована как мода антиферромагнитного резонанса в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вероятно, образующимся на поверхности образца при его деградации в атмосферных условиях.

3.4. Квазиодномерный магнетик типа «спиновая лестница» DIMPY ((C₇H₁₀N)₂CuBr₄)

Квазиодномерный магнетик (C₇H₁₀N)₂CuBr₄ (сокращенно обозначаемый DIMPY) является примером магнетика типа «спиновая лестница». Кристаллическая структура этого соединения показана на рис. 11. Пары цепочек ионов меди формируют

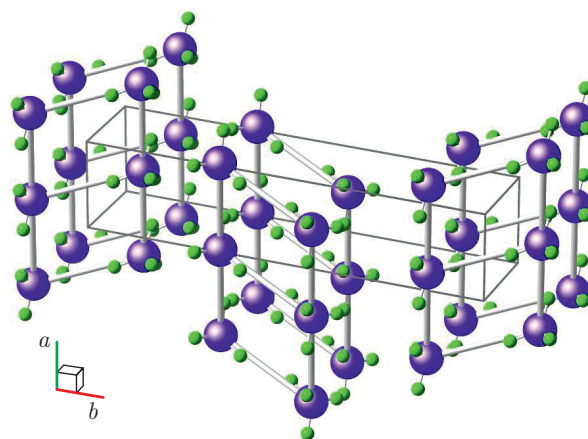


Рис. 11. Фрагмент кристаллической структуры квазиодномерного магнетика типа «спиновая лестница» (C₇H₁₀N)₂CuBr₄. Показаны только положения атомов меди (большие шары) и брома (маленькие шары), а также обменные связи, формирующие лестничную структуру

структуры лестничного типа, распространяющиеся вдоль оси *a* моноклинного кристалла. В DIMPY имеется два класса «спиновых лестниц», которые совмещаются поворотом вокруг сдвиговой оси второго порядка. Внутри каждой из лестничных структур имеется центр инверсии в центре «перекладины». Наличие центра инверсии обеспечивает тождественность *g*-тензоров всех ионов в данной «спиновой лестнице» и запрещает взаимодействие Дзялошинского–Мория на перекладине лестничной структуры. Вдоль направляющих «спиновой лестницы» взаимодействие Дзялошинского–Мория однородно, векторы Дзялошинского–Мория на двух направляющих лестничной структуры строго противоположны.

Соответствие (C₇H₁₀N)₂CuBr₄ модели «спиновой лестницы» было подтверждено в многочисленных экспериментах по измерению намагниченности [51–53], в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [54–56]. В спектре возбуждений имеется щель $\Delta = 0.33$ мэВ, поле закрытия спиновой щели равно примерно 30 кЭ, поле насыщения $H_{c2} \approx 300$ кЭ. Сравнение измеренных спектров нейтронного рассеяния с результатами моделирования методом DMRG [56] показало, что возбуждения в DIMPY хорошо описываются в модели «спиновой лестницы» с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих, что является редкостью для магнетиков этого типа [4]. Величина обменного интеграла вдоль направляющих лестнич-

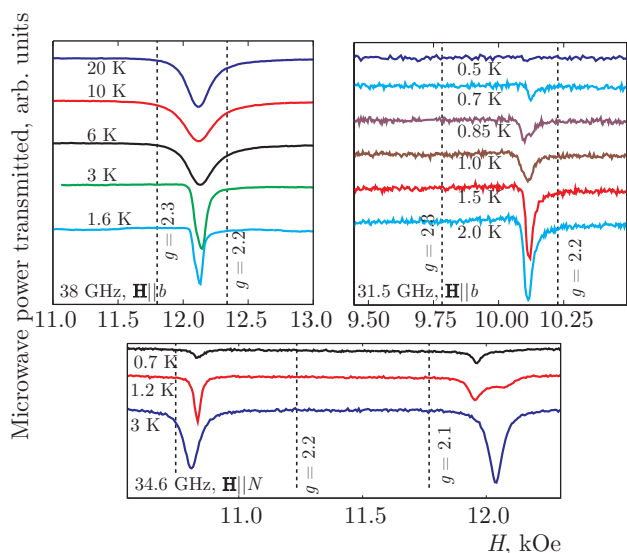


Рис. 12. Примеры записи спектров резонансного поглощения в $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ при разных температурах и ориентациях магнитного поля. Вертикальные пунктирные прямые отмечают значения резонансного поля, соответствующие указанным значениям g -фактора

ной структуры равна 1.42 мэВ, а вдоль перекладин — 0.82 мэВ [56]. В $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ наблюдалось индуцированное магнитным полем антиферромагнитное упорядочение, максимальная температура упорядочения составляла около 0.3 К в поле 15 Тл [52].

ЭПР в DIMPY был подробно изучен нами в работе [57]. Образцы были выращены из раствора методом медленной диффузии в температурном градиенте. Образцы имели развитую плоскость, перпендикулярную оси b и были вытянуты вдоль направления лестниц a . При приложении магнитного поля лестницы из разных классов (по-разному ориентированные относительно поля) могут давать сигналы резонансного поглощения в разных полях. В частности, при $H \parallel b$ резонансные поля совпадали, а при поле, направленном по биссектрисе между осями a и b , наблюдалось максимальное различие g -факторов лестниц разных классов. Это направление будет обозначено $H \parallel N$ на рисунках.

Пример записи спектров магнитного резонанса в $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ при разных температурах показан на рис. 12. При понижении температуры ниже примерно 5 К наблюдаемые линии магнитного резонанса теряют интенсивность, что соответствует присутствию щели в спектре. При температуре около 1 К в спектрах магнитного резонанса разрешается тонкая структура. Синглет-триплетные переходы в DIMPY

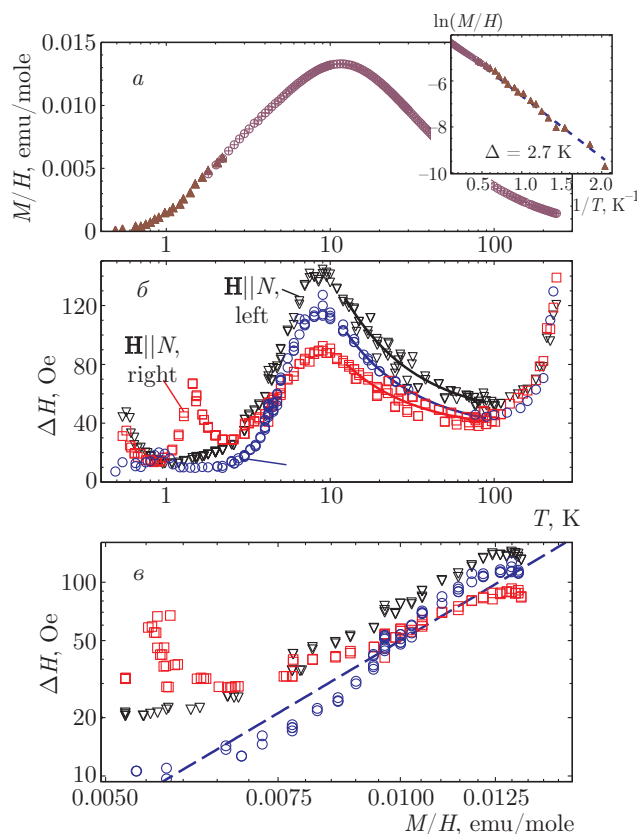


Рис. 13. *a*) Магнитная восприимчивость $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ при разных температурах. Выше 2 К — данные, измеренные на сквид-магнетометре MPMS, ниже 2 К — масштабированная интегральная интенсивность сигнала ЭПР. На вставке: фрагмент зависимости $\ln(M/H)$ от $1/T$, штриховая прямая соответствует энергии активации $\Delta = 2.7$ К. *б*) Зависимости ширины линии ЭПР от температуры для разных ориентаций образца. *в*) Зависимости ширины линии ЭПР при $T < 10$ К от магнитной восприимчивости образца в логарифмических координатах

не наблюдались, индуцированная полем антиферромагнитная фаза лежит в недоступном в нашем эксперименте диапазоне температур.

Зависимости магнитной восприимчивости и интенсивности сигнала ЭПР от температуры показаны на рис. 13*a*. Имеется максимум восприимчивости при температуре около 10 К, близкой к величине обменных интегралов в DIMPY. Энергия активации при низких температурах равна 2.7 К, это значение чуть меньше величины щели $\Delta = 0.33$ мэВ, так как представленные результаты измерены в магнитном поле, уменьшающем энергию нижнего триплетного подуровня.

Зависимость ширины линии ЭПР от температуры во всем изученном температурном интервале от 0.45 К до 300 К показана на рис. 13б. Выше 100 К ширина линии начинает возрастать с ростом температуры из-за активации спин-решеточных механизмов релаксации. Ниже 100 К линия уширяется при охлаждении по закону $\Delta H = \Delta H_0 (1 + \Theta/T)$ с характерной температурой $\Theta = 15 \dots 20$ К [57], близкой к величине обменных интегралов. При температуре ниже 10 К магнитная восприимчивость начинает вымерзать, при этом ширина линии также уменьшается с охлаждением. Это указывает на то, что спиновая релаксация при этих температурах связана с взаимодействием возбуждений друг с другом. Наблюдаемый в одной из ориентаций пик ширины линии при $T \approx 1$ К является артефактом неполного разрешения тонкой структуры спектра. Наблюдаемое ниже 1 К уширение линии ЭПР, возможно, указывает на близость к критической точке.

Для определения типа взаимодействий между триплонами, ответственного за релаксацию, построим зависимость ширины линии от интенсивности в интервале температур от 1 до 10 К (рис. 13в). Наблюдается степенная зависимость $\Delta H \propto I^3$, указывающая на важность процессов с участием четырех триплонных в спиновой релаксации в DIMPY в низкотемпературном режиме.

Анализ угловых зависимостей высокотемпературной ширины линии ЭПР позволил установить, что основной канал спиновой релаксации в $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ связан с однородным взаимодействием Дзялошинского–Мория, длина вектора Дзялошинского–Мория $|\mathbf{D}| \approx 0.3$ К [57]. На важную роль взаимодействия Дзялошинского–Мория для спиновой динамики в DIMPY указывает также наблюдение высокочастотной моды магнитного резонанса [25].

Таким образом, для $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ оказывается возможным сформулировать компактную задачу о нахождении температурной зависимости спиновой релаксации во всем интервале температур ниже 100 К, где релаксация определяется спин-спиновыми процессами. Минимальная модель включает две обменные константы и длину вектора Дзялошинского–Мория в качестве параметров. Одномерные модели, рассмотренные в [5, 6] непосредственно неприменимы к случаю DIMPY и описание спиновой релаксации в «спиновой лестнице» с однородным взаимодействием Дзялошинского–Мория остается открытым вопросом.

3.5. Влияние немагнитных примесей замещения на спиновую динамику «спиновой лестницы» DIMPY

Оказалось возможным вырастить образцы магнетика типа «спиновая лестница» $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ с диамагнитным разбавлением: с заменой части магнитных ионов меди немагнитными ионами цинка [58]. Роль такого диамагнитного разбавления наглядно прослеживается в модели слабо связанных димеров (доминирующего взаимодействия на перекладинах лестничной структуры). При удалении одного из магнитных ионов вместо димера с синглетным основным состоянием возникает свободный спин $S = 1/2$, при учете междимерного взаимодействия этот освобожденный спин оказывается делокализован вблизи дефекта на расстоянии порядка магнитной корреляционной длины в «спиновой лестнице». Этот сценарий близок к известному случаю формирования протяженного парамагнитного дефекта вблизи конца димеризованной или халдейновской цепочки [3, 59, 60]. Однако геометрия связей «спиновой лестницы» имеет одно важное преимущество перед задачей об оборванных цепочках: присутствие двух направляющих лестничной структуры обеспечивает сохранение связанности антиферромагнитных корреляций вблизи дефекта по обе стороны от примесного иона.

Измерение кривых намагничивания и спектров неупругого рассеяния нейтронов в образцах $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ показало, что щель в спектре возбуждений сохраняется [58]. При этом низкотемпературная намагниченность не вымерзает полностью, что соответствует появлению индуцированных дефектами парамагнитных центров. Получившиеся парамагнитные центры взаимодействуют друг с другом, наводя антиферромагнитные корреляции через разделяющую их матрицу невозмущенной «спиновой лестницы». Это взаимодействие приводит к появлению дополнительной низкоэнергетической динамики, наблюдаемой на энергиях, меньших щели, в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [58]. С учетом этого взаимодействия удается без дополнительных модельных параметров описать кривые намагниченности для концентрации цинка до 6% [58], что показывает, что номинальные и фактические концентрации цинка в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ практически совпадают.

Влияние немагнитного разбавления на спиновую динамику в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ было изучено методом ЭПР-спектроскопии в работах [61, 62]. При-

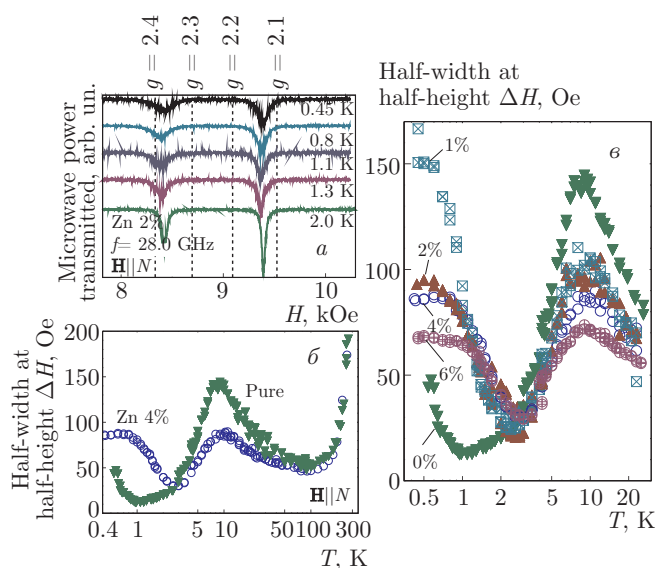


Рис. 14. *a)* Пример спектров ЭПР в образце $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ с концентрацией примеси $x = 2\%$. $H \parallel N$. *б)* Сравнение температурных зависимостей ширины линии в образце чистого $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ и в образце $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$, содержащем 4% примеси во всем исследованном интервале температур 0.45–300 К. *в)* Сравнение температурных зависимостей ширины линии ЭПР для образцов $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ с различным содержанием примеси при $T < 25$ К. На рис. *б, в* приведены данные для правой компоненты линии ЭПР, относящейся к одной из эквивалентных лестниц, $H \parallel N$

мер записи спектров ЭПР в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ при различных температурах в ориентации магнитного поля $H \parallel N$, в которой сигналы от неэквивалентных лестничных структур максимально разрешаются, показан на рис. 14*a*. В отличие от случая чистого DIMPY (рис. 12), в образцах с $x \neq 0\%$ наблюдается интенсивный сигнал магнитного резонанса при минимальной температуре 0.45 К. Это говорит о формировании парамагнитных центров при внесении немагнитных дефектов. Интенсивность наблюдаемого сигнала ЭПР может быть масштабирована на известные кривые температурной зависимости намагниченности [58], что позволяет определить число образующихся парамагнитных центров: оно согласуется с номинальной концентрацией цинка при учете эффективного взаимодействия парамагнитных центров друг с другом [61].

Сравнение ширины линии ЭПР в чистом и диамагнитно разбавленном образцах показано на рис. 14*б*. На этом рисунке можно выделить два температурных интервала с существенно разным пове-

дением ширины линии: при низких температурах ($T < 4$ К), когда намагниченность и интенсивность сигнала ЭПР в разбавленных образцах определяются созданными при введении примеси парамагнитными центрами, ширина линии в разбавленном образце больше; а при $T > 4$ К, когда концентрация термоактивированных возбуждений невозмущенной матрицы становится велика и магнитные свойства связаны с ионами меди, далекими от примеси, наоборот, ширина линии в разбавленном образце оказывается меньше, чем в чистом DIMPY.

Эта зависимость ширины линии ЭПР может быть прослежена для разных концентраций примеси (рис.14*в*). Видно, что с ростом концентрации примеси эффект проявляется регулярным образом. В низкотемпературном режиме, когда сигнал ЭПР в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ определяется возникшими вокруг примесных ионов парамагнитными центрами при минимальной концентрации примеси (максимально удаленных друг от друга парамагнитных центрах) наблюдается достаточно широкая линия резонанса — релаксация в этом режиме определяется какими-то взаимодействиями вблизи дефекта, которые могут не иметь непосредственной связи с процессами релаксации в чистом DIMPY. С ростом концентрации усиливается эффективное взаимодействие парамагнитных центров друг с другом, что приводит к возникновению эффекта обменного сужения резонансной линии. В высокотемпературном режиме наблюдается монотонное уменьшение ширины линии с ростом концентрации примеси. Этот эффект отличается от поведения ширины линии в РНСС при введении примеси (рис. 6): в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ введение немагнитной примеси уменьшает ширину линии, т.е. увеличивает время спиновой релаксации.

Измерение угловых зависимостей ширины линии ЭПР в $(C_7H_{10}N)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ показало, что эти зависимости масштабируются друг на друга и на аналогичные угловые зависимости для чистого DIMPY для разных концентраций примеси в интервале температур от 8 до 100 К [61]. Это означает [5], что микроскопический механизм спиновой релаксации в высокотемпературном режиме в чистом и диамагнитно разбавленном DIMPY один и тот же, и, как было показано для чистого соединения [57], основную роль здесь играет однородное вдоль направляющих «спиновой лестницы» взаимодействие Дзялошинского – Мориа. Таким образом, в высокотемпературном режиме влияние немагнитного разбавления на динамику «спиновой лестницы» может быть интерпретировано как подавление свя-

занного с взаимодействием Дзялошинского – Мория канала спиновой релаксации в окрестности примесного иона [61].

4. ВЫВОДЫ

Мы рассмотрели несколько примеров применения методики ЭПР-спектроскопии к изучению коллективных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений (спин-щелевых магнетиков). В квазидвумерном спин-щелевом магнетике $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ удалось полностью расшифровать детали тонкой структуры энергетических подуровней триплетных возбуждений, обнаружить сигнал резонансного поглощения в индуцированной полем антиферромагнитной фазе и проследить связь измеренной в малых полях эффективной анизотропии триплетных возбуждений с анизотропией параметра порядка в индуцированной полем антиферромагнитной фазе. При частичном замещении участвующих в формировании обменных путей ионов галогенов в $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$ обнаружено появление необычных парамагнитных центров со спином $S = 1$. В квазиодномерном магнетике с геометрией обменных связей типа «спиновая трубка» $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ обнаружены синглет-триплетные переходы в неэкстремальной точке спектра триплетных возбуждений, что связано с несоизмеримым с периодом кристалла расположением этого минимума. Обнаруженный в $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ сигнал антиферромагнитного резонанса в индуцированном полем антиферромагнитно-упорядоченном состоянии соответствует ожидаемому для спирального магнетика поведению. В квазиодномерном магнетике типа «спиновая лестница» $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ изучена спиновая релаксация в температурном интервале от 0.45 К до 300 К, показано что основной вклад в спиновую релаксацию дает однородное вдоль цепочек взаимодействие Дзялошинского – Мория. При частичной замене магнитных ионов на немагнитные в $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского – Мория канала релаксации.

Обнаруженные эффекты описываются в рамках общих подходов к рассмотрению спин-щелевых систем. При этом остаются открытые вопросы, ожидающие детального рассмотрения. В частности, это вопросы, связанные с релаксацией спиновых возбуждений в следующих системах: описание триплет-триплетных взаимодействий в низкотемпературном пределе для разных микроскопических

моделей, задача о спиновой релаксации в «спиновой лестнице» с однородным взаимодействием Дзялошинского – Мория во всем интервале температур.

Благодарности. Автор благодарен А. Жёлудеву (ETH-Zürich) за участие в вошедших в обзор исследованиях, приведенные здесь результаты не удалось бы получить без выращенных в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма (ETH-Zürich) образцов, а комбинация методик, доступных в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма (ETH-Zürich), с исследованиями методом ЭПР-спектроскопии в Институте физических проблем РАН позволила изучить возникающие явления во всей их полноте.

Автор признателен своим соавторам Т. Янковой (МГУ), Ю. Красниковой (ИФП РАН), Г. Скоблину (ИФП РАН), Д. Хювонену (ETH-Zürich), Э. Вульффу (ETH-Zürich), С. Мюлбауэру (ETH-Zürich), Д. Шмидгеру (ETH-Zürich), К. Поварову (ETH-Zürich), Й. Зихельшмидту (MPI-CPFS, Dresden) за их участие в этих исследованиях.

Автор благодарен А. И. Смирнову (ИФП РАН), Л. Е. Свистову (ИФП РАН), А. Б. Дровосекову (ИФП РАН) и Т. А. Солдатову (ИФП РАН) за помощь в постановке эксперимента и многочисленные обсуждения.

Рисунки кристаллических структур были подготовлены с помощью программы “Balls and Sticks” [63].

Финансирование. Приведенные в обзоре исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №№ 15-02-05918, 19-02-00194), Российским научным фондом (грант № 17-12-01505), Swiss National Science Foundation, Division 2. Представленные в обзоре новые экспериментальные результаты по ЭПР при $T < 1$ К в $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ и $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ получены при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-12-01505). Обзор подготовлен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00194) и Программы Президиума Российской академии наук «Актуальные проблемы физики низких температур».

ЛИТЕРАТУРА

1. H.-J. Mikeska and A. K. Kolezhuk, Lect. Notes Phys. **645**, 1 (2004).

2. V. Zapf and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 563 (2014).
3. А. И. Смирнов, В. Н. Глазков, *ЖЭТФ* **132**, 984 (2007).
4. D. J. Schmidiger, Doctoral Thesis, ETH (2014) [<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010379214>].
5. M. Oshikawa and I. Affleck, *Phys. Rev. B* **65**, 134410 (2002).
6. S. C. Furuya and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 033704 (2015).
7. O. Nohadani, S. Wessel, and S. Haas, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 227201 (2005).
8. T. Hong, A. Zheludev, H. Manaka, and L.-P. Regnault, *Phys. Rev. B* **81**, 060410 (2010).
9. D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **50**, 3799 (1994).
10. O. Motrunich, K. Damle, and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **63**, 134424 (2001).
11. T. Shiroka, F. Casola, V. Glazkov, A. Zheludev, K. Prša, H.-R. Ott, and J. Mesot, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 137202 (2011).
12. M. Date and K. Kindo, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1659 (1990).
13. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
14. А. Абрагам, Б. Блيني, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972) [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of the Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970)].
15. T. Giamarchi, C. Rugg, and O. Tchernyshyov, *Nature Phys.* **4**, 198 (2008).
16. H. Tanaka, A. Oosawa, T. Kato, H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Kakurai, and A. Hoser, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 939 (2001).
17. A. Oosawa, H. Aruga Katori, and H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **63**, 134416 (2001).
18. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, H. Tanaka, and A. Oosawa, *Phys. Rev. B* **69**, 184410 (2004).
19. A. K. Kolezhuk, V. N. Glazkov, H. Tanaka, and A. Oosawa, *Phys. Rev. B* **70**, 020403 (2004).
20. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Наука, Москва (1994) [A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, CRC Press (1996)].
21. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, A. Kolezhuk, H. Tanaka, and A. Oosawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e454 (2007).
22. Z. G. Soos, K. T. McGregor, T. T. P. Cheung, and A. J. Silverstein, *Phys. Rev. B* **16**, 3036 (1977).
23. M. A. Fayzullin, R. M. Eremina, M. V. Eremin, A. Dittl, N. van Well, F. Ritter, W. Assmus, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **88**, 174421 (2013).
24. D. B. Chesnut and W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **35**, 1002 (1961).
25. M. Ozerov, M. Maksymenko, J. Wosnitza, A. Honecker, C. P. Landee, M. M. Turnbull, S. C. Furuya, T. Giamarchi, and S. A. Zvyagin, *Phys. Rev. B* **92**, 241113(R) (2015).
26. L. P. Battaglia, A. B. Corradi, U. Geiser, R. Willett, A. Motori, F. Sandrolini, L. Antolini, T. Manfredini, L. Menaube, and G. Pellacani, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2**, 265 (1988).
27. M. B. Stone, C. Broholm, D. H. Reich, P. Schiffer, O. Tchernyshyov, P. Vorderwisch, and N. Harrison, *New J. Phys.* **9**, 31 (2007).
28. M. B. Stone, I. Zaliznyak, D. H. Reich, and C. Broholm, *Phys. Rev. B* **64**, 144405 (2001).
29. M. Thede, A. Mannig, M. Mansson, D. Hübner, R. Khasanov, E. Morenzoni, and A. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 087204 (2014).
30. G. Perren, J. S. Moller, D. Hübner, A. A. Podlesnyak, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **92**, 054413 (2015).
31. T. Hong, C. Stock, I. Cabrera, C. Broholm, Y. Qiu, J. B. Leao, S. J. Poulton, and J. R. D. Copley, *Phys. Rev. B* **82**, 184424 (2010).
32. T. Yankova, D. Hübner, S. Mühlbauer, D. Schmidiger, E. Wulf, S. Zhao, A. Zheludev, T. Hong, V. O. Garlea, R. Custelcean, and G. Ehlers, *Phil. Mag.* **92**, 2629 (2012).
33. V. N. Glazkov, T. S. Yankova, J. Sichelschmidt, D. Hübner, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **85**, 054415 (2012).
34. D. Hübner, G. Ballon, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **88**, 094402 (2013).
35. D. Hübner, S. Zhao, M. Mansson, T. Yankova, E. Ressouche, C. Niedermayer, M. Laver, S. N. Gvasaliya, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **85**, 100410(R) (2012).

36. D. Huvonen, S. Zhao, G. Ehlers, M. Månsson, S. N. Gvasaliya, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **86**, 214408 (2012).
37. V. N. Glazkov, Yu. V. Krasnikova, D. Huvonen, and A. Zheludev, *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 012104 (2018).
38. V. N. Glazkov, Yu. V. Krasnikova, D. Huvonen, and A. Zheludev, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 206003 (2016).
39. V. N. Glazkov, G. Skoblin, D. Huvonen, T. S. Yankova, and A. Zheludev, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 486002 (2014).
40. M. Fujisawa, A. Asakura, S. Okubo, H. Ohta, S. Nishihara, T. Akutagawa, T. Nakamura, and Yu. Hosokoshi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042034 (2009).
41. M. Fujisawa, J.-I. Yamaura, H. Tanaka, H. Kageyama, Y. Narumi, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 694 (2003).
42. A. Zheludev, V. O. Garlea, A. Tselik, L.-P. Regnault, K. Habicht, K. Kiefer, and B. Roessli, *Phys. Rev. B* **80**, 214413 (2009).
43. V. O. Garlea, A. Zheludev, L.-P. Regnault, J.-H. Chung, Y. Qiu, M. Boehm, K. Habicht, and M. Meissner, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 037206 (2008).
44. M. Fujisawa, K. Shiraki, S. Okubo, H. Ohta, M. Yoshida, H. Tanaka, and T. Sakai, *Phys. Rev. B* **80**, 012408 (2009).
45. M. Fujisawa, Doctoral Thesis, Tokyo Institute of Technology (2006).
46. M. Fujisawa, H. Tanaka, and T. Sakakibara, *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 212 (2005).
47. V. O. Garlea, A. Zheludev, K. Habicht, M. Meissner, B. Grenier, L.-P. Regnault, and E. Ressouche, *Phys. Rev. B* **79**, 060404(R) (2009).
48. F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Wulf, T. Yankova, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 121105(R) (2013).
49. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, *УФН* **130**, 39 (1980).
50. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин, А. А. Гишпиус, К. С. Охотников, А. А. Буш, К. Е. Каментцев, Э. А. Тищенко, *ЖЭТФ* **135**, 1151 (2009) [L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. M. Farutin, A. A. Gippius, K. S. Okhotnikov, A. A. Bush, K. E. Kamentsev, and E. A. Tishchenko, *JETP* **108**, 1000 (2009)].
51. A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, and W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 952 (2007).
52. D. Schmidiger, P. Bouillot, S. Mühlbauer, S. Gvasaliya, C. Kollath, T. Giamarchi, and A. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 167201 (2012).
53. J. L. White, C. Lee, Ö. Günaydin-Çen, L. C. Tung, H. M. Christen, Y. J. Wang, M. M. Turnbull, C. P. Landee, R. D. McDonald, S. A. Crooker, J. Singleton, M.-H. Whangbo, and J. L. Musfeldt, *Phys. Rev. B* **81**, 052407 (2010).
54. D. Schmidiger, P. Bouillot, T. Guidi, R. Bewley, C. Kollath, T. Giamarchi, and A. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 107202 (2013).
55. T. Hong, Y. H. Kim, C. Hotta, Y. Takano, G. Tremelling, M. M. Turnbull, C. P. Landee, H.-J. Kang, N. B. Christensen, K. Lefmann, K. P. Schmidt, G. S. Uhrig, and C. Broholm, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137207 (2010).
56. D. Schmidiger, S. Mühlbauer, S. N. Gvasaliya, T. Yankova, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **84**, 144421 (2011).
57. V. N. Glazkov, M. Fayzullin, Yu. Krasnikova, G. Skoblin, D. Schmidiger, S. Mühlbauer, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **92**, 184403 (2015).
58. D. Schmidiger, K. Yu. Povarov, S. Galeski, N. Reynolds, R. Bewley, T. Guidi, J. Ollivier, and A. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 257203 (2016).
59. S. Miyashita and S. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **48**, 913 (1993).
60. H. Fukuyama, T. Tanimoto, and M. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1182 (1996).
61. Yu. V. Krasnikova, V. N. Glazkov, A. Ponomaryov, S. A. Zvyagin, K. Yu. Povarov, S. Galeski, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **100**, 144446 (2019).
62. Yu. V. Krasnikova, V. N. Glazkov, M. A. Fayzullin, D. Schmidiger, K. Yu. Povarov, S. Galeski, and A. Zheludev, *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 012113 (2018).
63. T. C. Ozawa and S. J. Kang, *J. Appl. Crystallography* **37**, 679 (2004) [<http://toycrate.web.fc2.com/bs/index.html>].