Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 10, с. 688 – 692

Антиферромагнитный резонанс в спин-щелевом магнетике с сильной одноионной анизотропией

В. Н. Глазков[1)]

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 сентября 2020 г.
После переработки 21 октября 2020 г.
Принята к публикации 22 октября 2020 г.

Квазиодномерный магнетик $NiCl_2 \cdot 4SC(NH_2)_2$, сокращенно обозначаемый в литературе DTN, в нулевом магнитном поле остается неупорядоченным вплоть до $T = 0$: из-за сильной одноионной анизотропии типа "легкая плоскость", действующей на ионы Ni^{2+}, основное состояние с $S_z = 0$ оказывается отделено щелью от возбуждений с $S_z = \pm 1$. При приложении магнитного поля вдоль главной оси анизотропии в поле выше $B_{c1} = 2.18$ Тл щель закрывается и возникает индуцированный полем антиферромагнитный порядок. В этой индуцированной полем фазе имеется две ветви возбуждений, одна из которых должна быть голдстоуновской. Недавние исследования спектра возбуждений в индуцированной полем упорядоченной фазе магнетика DTN (T. Soldatov et al., Phys. Rev. B **101**, 104410 (2020)) обнаружили, что в спектре возбуждений индуцированной полем фазы голдстоуновская ветвь приобретает щель при небольшом отклонении приложенного магнитного поля от тетрагональной оси кристалла. В данной работе предложено простое описание обеих ветвей магнитного резонанса в упорядоченной фазе квазиодномерного квантового магнетика $S = 1$ с сильной одноионной анизотропией в рамках комбинации эффективной модели сильной связи для анизотропной спиновой цепочки и классической теории антиферромагнитного резонанса. Это описание полуколичественно воспроизводит экспериментальные результаты без дополнительных параметров.

DOI: 10.31857/S1234567820220103

Метал-органическое соединение DTN ($NiCl_2 \cdot 4SC(NH_2)_2$) является примером коллективного парамагнетика с щелевым спектром возбуждений (спин-щелевого магнетика). Магнитные ионы Ni^{2+} ($S = 1$) формируют в этом соединении одномерные цепочки, расположенные вдоль оси 4 порядка тетрагонального кристалла [1, 2]. В отличие от халдейновских магнетиков, в DTN присутствует очень сильная одноионная анизотропия, из-за которой основное состояние иона с $S_z = 0$ в нулевом поле существенно отделено от возбужденного дублета $S_z = \pm 1$. Слабое по сравнению с одноионной анизотропией гейзенберговское обменное взаимодействие между ионами оставляет основное состояние немагнитным и делает возбужденные состояния с $S_z = \pm 1$ делокализованными. При приложении магнитного поля одно из возбужденных состояний понижает свою энергию и в некотором поле из-за присутствия слабых межцепочечных взаимодействий возникает индуцированный полем антиферромагнитный порядок [3, 4].

Переход спин-щелевых магнетиков в индуцированное полем антиферромагнитное состояние широко обсуждался в контексте бозе-эйнштейновской конденсации магнонов [5, 6]. Одним из ожидаемых свойств индуцированной полем упорядоченной фазы является существование бесщелевой голдстоуновской моды возбуждений в упорядоченной фазе. Это предсказание основано на сохранении осевой симметрии в поле выше поля закрытия щели, что часто не наблюдается для реальных магнетиков из-за низкой симметрии кристалла. Тетрагональная симметрия кристаллов DTN делает их одним из наиболее подходящих объектов для проверки этого предсказания.

Динамика низкоэнергетичных возбуждений в DTN изучалась при помощи спектроскопии магнитного резонанса [7–9]. В недавней работе Солдатова и др. [9] было экспериментально обнаружено, что при небольшом (до 5°) отклонении поля от оси 4 порядка бесщелевая голдстоуновская мода приобретает конечную частоту. Частоты магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе DTN вычислялись с помощью различных подходов теоретически в работах [8, 10], однако

[1)]e-mail: glazkov@kapitza.ras.ru

эти описания не давали компактных аналитических выражений для частот магнитного резонанса и не определяли вида их зависимости от параметров обменного взаимодействия и одноионной анизотропии. В данной работе предлагается интерпретация частот магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе квантового магнетика со спином $S = 1$ DTN, использующая комбинацию получаемой в пределе сильной связи эффективной модели и классической теории антиферромагнитного резонанса, позволяющая проследить характерную зависимость частот магнитного резонанса от параметров микроскопической модели, а также объясняющая количественно наблюдаемые в подкошенной ориентации поля эффекты и их зависимость от магнитного поля.

Спиновый гамильтониан для одной цепочки спинов в DTN может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{\text{chain}} = \sum_i \left(DS_{z,i}^2 + J\mathbf{S}_i\mathbf{S}_{i+1} - g\mu_B\mathbf{B}\mathbf{S}_i \right) \quad (1)$$

для DTN $D = 8.9\,\text{K}$, $J = 2.2\,\text{K}$, самый сильный из межцепочечных обменных интегралов оказывается примерно в 10 раз меньше ($0.18\,\text{K}$), а значение g-фактора для поля, приложенного вдоль тетрагональной оси $g = 2.26$ [7].

Для $D \gg J$ дисперсия спиновых возбуждений может быть найдена в рамках теории возмущений для $\mathbf{B}\|Z$ в полях, меньших поля закрытия щели. В работе [11] спектр возбуждений в нулевом поле вычислен до третьего порядка по (J/D) для $S = 1$ (в работе [12] аналогичный результат получен для произвольного спина), учет магнитного поля трудностей не представляет так как S_z остается хорошим квантовым числом. Спектр одночастичных возбуждений в поле, большем поля насыщения, находится точно (для DTN вычисления с учетом межцепочечных взаимодействий приведены в [7]).

Критические поля могут быть найдены как значения поля, в котором в минимуме спектра на $(ka) = \pi$ энергия возбуждения обращается в нуль [7, 13]:

$$g\mu_B B_{c1} = D - 2J + \frac{J^2}{D} + \frac{J^3}{2D^2}, \quad (2)$$

$$g\mu_B B_{c2} = D + 4J. \quad (3)$$

В пределе $D \gg J$ поля B_{c1} и B_{c2} близки. Рассмотрение спиновой цепочки в интервале $B_{c1} < B < B_{c2}$ при этом может быть сделано в рамках проецирования на два близких одноионных уровня $S_z = 0$ и $S_z = 1$. Такую двухуровневую систему формально можно описать псевдоспином $T = 1/2$, сопоставив $T_z = -1/2$ с $S_z = 0$ и $T_z = 1/2$ с $S_z = 1$ [13]. Правила преобразования спиновых операторов:

$$S_z = T_z + 1/2, \quad (4)$$

$$S^{\pm} = \sqrt{2}T^{\pm}. \quad (5)$$

После такой замены для поля $\mathbf{B}\|Z$ гамильтониан (1) преобразуется с линейной по J/D точностью

$$\mathcal{H} = 2J\sum_i \left(T_{x,i}T_{x,i+1} + T_{y,i}T_{y,i+1} + \frac{1}{2}T_{z,i}T_{z,i+1} \right) + \\ + (J + D - g\mu_B B)\sum_i T_{z,i} + N\frac{2J + D - g\mu_B B}{2}. \quad (6)$$

Таким образом, задача свелась к однородной цепочке спинов $S = 1/2$ с сильной XY-анизотропией спин-спинового взаимодействия в эффективном магнитном поле $B_{\text{eff}} = B - (J + D)/(g\mu_B)$. Эффективное поле оказывается равным нулю в поле $B_0 = (J + D)/(g\mu_B)$, которое в первом порядке теории возмущений равно полусумме критических полей. Отметим здесь также, что в пределе $D \gg J$ наблюдаемые при $B < B_{c1}$ ЭПР-активные переходы при $k = 0$ будут иметь частоты $hf = (D + 2J + \frac{J^2}{D} - \frac{J^3}{2D} \pm g\mu_B B)$ и в парамагнитной фазе нижняя ветвь в приближении $D \gg J$ будет зануляться в поле $B_0^{(\text{PM})} = \left(D + 2J + \frac{J^2}{D} - \frac{J^3}{2D} \right)/(g\mu_B)$, близком, но не совпадающем с B_0. Аналогично, экстраполяция к нулю высокополевой моды ЭПР ($k = 0$) при $B > B_{c2}$, $hf = (g\mu_B B - D)$, занулится в поле $B_0^{(\text{HF})} = D/(g\mu_B)$ [7], отличном от B_0 и B_{c2}.

Межцепочечное обменное взаимодействие после аналогичного преобразования также примет вид взаимодействия с XY-анизотропией. Тогда в поле B_0 мы получим при $T = 0$ эквивалентный исходной задаче трехмерный упорядоченный антиферромагнетик с сильной анизотропией типа “легкая плоскость” в нулевом эффективном поле.

При отклонении значения приложенного поля от B_0 получим эквивалентную задачу об антиферромагнетике типа “легкая плоскость” в поле $B_{\text{eff}} = B - B_0$, приложенном вдоль оси Z. При этом поля B_{c1} и B_{c2}, симметрично расположенные относительно B_0, будут иметь смысл поля насыщения для эквивалентной модели. Собственные частоты (частоты антиферромагнитного резонанса) для антиферромагнетика типа “легкая плоскость” могут быть вычислены для сильной анизотропии в рамках модели подрешеток [14, 15]: одна собственная частота остается равной нулю, а вторая зависит от поля щелевым образом $f = \sqrt{(\gamma B_{\text{eff}})^2 + \Delta^2}$, где $\gamma = g\mu_B/h$ – гиромагнитное отношение. Первая частота соответствует ожидаемой голдстоуновской моде, вторая частота — наблюдаемой в работах [8, 9] ветви спектра с щелью 78 ГГц при $T = 0.45$ К.

В рамках модели подрешеток, пренебрегая слабыми межцепочечными взаимодействиями, величина щели Δ может быть связана с XY-анизотропией эффективной модели (6) и величиной параметра порядка [13–15]:

$$\Delta = \gamma\sqrt{2H_A H_E}, \tag{7}$$

где обменное поле $H_E = 4J\mu/(g^2\mu_B^2)$ и поле анизотропии $H_A = J\mu/(g^2\mu_B^2)$, μ — средняя намагниченность подрешетки. Отсюда $\Delta = 2\sqrt{2}(J/h)\langle t_\perp\rangle$, где $\langle t_\perp\rangle$ – средняя проекция псевдоспина на плоскость XY. С учетом подстановки (5) получаем связь с поперечной компонентой реального спина

$$\Delta = \frac{2J}{h}\langle S_\perp\rangle. \tag{8}$$

Таким образом, величина щели Δ для верхней ветви магнитного резонанса в упорядоченной фазе определяется в основном внутрицепочечным обменным интегралом J, в то время как положение минимума этой ветви в основном определяется константой одноионной анизотропии D.

Зависимость щели Δ от температуры была изучена в работе [8]. По этим данным можно восстановить зависимость параметра порядка от температуры в поле 8 Тл (рис. 1). Полученный результат качественно непротиворечив: получаются значения $\langle S_\perp\rangle < 1$.

Рассмотрим теперь случай, когда магнитное поле отклонено от оси Z на небольшой угол Θ к оси X. При небольших углах отклонения поля от оси Z индуцированное полем антиферромагнитно-упорядоченное состояние не исчезает, хотя критические поля немного изменяются [16]. С линейной по Θ точностью после перехода к псевдоспиновым операторам зеемановская часть гамильтониана (6) примет вид

$$\mathcal{H}_Z = -g\mu_B B_{\text{eff}}\sum_i T_{z,i} - \sqrt{2}g\mu_B B\Theta\sum_i T_{x,i}. \tag{9}$$

Таким образом, возникает добавка, определяемая *полным внешним полем*, направленным в "легкой плоскости". Мы будем считать эту добавку малой: $g\mu_B B\Theta \simeq D\Theta \ll J \ll D$.

Если внешнее поле равно B_0, то компоненты эффективного поля вдоль оси симметрии нет и получается эквивалентная задача об антиферромагнетике типа "легкая плоскость" в поле, приложенном в плоскости. Собственные частоты такого антиферромагнетика [14, 15] $f_1 = \gamma B$ и $f_2 = \Delta$. Таким образом,

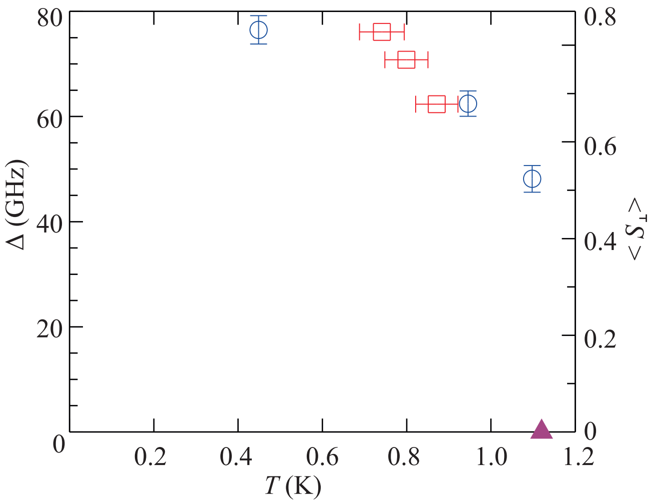

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость вычисленного по формуле (8) в поле 8 Тл среднего значения поперечной компоненты спина от температуры. По левой оси отложены значения щели Δ из работы [8] (открытые символы, квадраты соответствуют экспериментам со сканированием температуры на фиксированной частоте, кружки соответствуют экспериментам по изменению частотно-полевой зависимости магнитного резонанса при фиксированной температуре), по правой оси – среднее значение поперечной компоненты спина. Закрашенный треугольник на оси температур – значение температуры перехода в упорядоченное состояние по работе [2]

мы получаем количественный ответ для возникающей в поле $B_0 \approx (B_{c1}+B_{c2})/2$ частоты нижней ветви спектра магнитного резонанса:

$$f_1(\Theta) = \sqrt{2}\gamma B_0\Theta. \tag{10}$$

Подчеркнем, что в отличие от интерпретации щели в верхней ветви магнитного резонанса, этот результат не зависит от величины индуцированного полем параметра порядка.

При отклонении амплитуды внешнего поля от B_0 эффективное поле окажется наклонено в плоскости XZ: $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (\sqrt{2}B\Theta; 0; (B - B_0))$ и можно воспользоваться известным выражением [14]

$$\frac{(\gamma B_{\text{eff},x})^2}{f^2} + \frac{(\gamma B_{\text{eff},z})^2}{f^2 - \Delta^2} = 1, \tag{11}$$

откуда для частот магнитного резонанса

$$f_1^2 = \frac{1}{2}\Big[\Delta^2 + 2(\gamma B\Theta)^2 + \gamma^2(B - B_0)^2 \pm \tag{12}$$

$$\pm\sqrt{(\Delta^2 + 2(\gamma B\Theta)^2 + \gamma^2(B - B_0)^2)^2 - 8\Delta^2(\gamma B\Theta)^2}\Big].$$

Предложенная модель фактически использует для описания упорядочения классическое приближение среднего поля для двухподрешеточного антиферромагнетика. В этом приближении намагниченность антиферромагнетика должна меняться линейно по полю вплоть до поля насыщения. Из-за сильной одномерности DTN при приближении к критическим полям намагниченность меняется нелинейно [4, 6, 7], причем отклонения от линейной зависимости возникают несимметрично при увеличении и уменьшении поля. Такая асимметрия свойств реального магнетика по сравнению с предсказаниями модели связана с ограниченной точностью использованного линейного по J/D приближения. Таким образом, предложенная модель применима только в ближайшей окрестности поля B_0, которая может быть оценена как область полей, в которой зависимость намагниченности от поля [7] линейна: это интервал полей от 4 до 10 Тл. Расширение области применимости модели потребует одновременно и учета следующих порядков по J/D при переходе к псевдоспиновому представлению, и учета одномерности спиновой подсистемы DTN. Однако, можно предсказать, что частота нижней ветви будет обращаться в нуль в критических полях B_{c1} и B_{c2}, являющихся полями насыщения эквивалентной модели.

Сравнение модельных кривых с экспериментальными данными из работы [9] показано на рис. 2. Модельные кривые построены без дополнительных подгоночных параметров, использовались значения параметров $D = 8.9$ К, $J = 2.2$ К, $g = 2.26$ ($\gamma = 31.6$ ГГц/Тл) [7], для которых $B_0 = 7.3$ Тл (полусумма экспериментально измеренных значений B_{c1} и B_{c2} равна 7.4 Тл) и экспериментально измеренное значение $\Delta = 78$ ГГц [8, 9]. Вычисление модельных кривых проводилось для углов отклонения поля 0°, 1°, 3°, 6°, указанных для экспериментальных данных в работе [9], этот угол устанавливается в эксперименте с точностью $\simeq 1...2^\circ$. Видно, что наблюдается хорошее согласие между модельными и экспериментальными данными.

Таким образом, получена наглядная модель, описывающая собственные частоты антиферромагнитного резонанса в квазиодномерном магнетике с сильной анизотропией типа "легкая плоскость" $NiCl_2 \cdot 4SC(NH_2)_2$, в том числе и для случая слегка подкошенного относительно оси симметрии магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного Фонда # 17-12-01505 и Программы Президиума Российской академии наук "Актуальные проблемы физики низких температур".

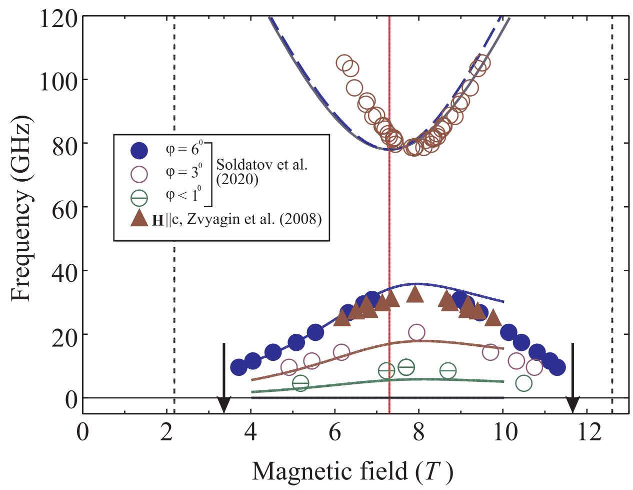

Рис. 2. (Цветной онлайн) Сравнение модельного расчета частот антиферромагнитного резонанса с экспериментальными результатами работ [9] (кружки) и [8] (треугольники). Вертикальная сплошная линия отмечает поле B_0, вертикальные пунктирные линии отмечают экспериментально измеренные значения критических полей B_{c1} и B_{c2}, стрелки показывают расчетные значения критических полей по уравнениям (2), (3). Кривые – модельный расчет для указанных в тексте параметров. Для нижней ветви магнитного резонанса кривые снизу вверх соответствуют углам отклонения поля 0°, 1°, 3° и 6°, соответственно. Для верхней ветви показан расчет для угла отклонения поля 0° (сплошная кривая) и 6° (пунктирная кривая)

Автор благодарит А. И. Смирнова и Т. А. Солдатова (ИФП РАН) за многочисленные плодотворные обсуждения.

1. A. Lopez-Castro and M. R. Truter, J. Chem. Soc. 1309 (1963).
2. V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen, M. Jaime, N. Harrison, C. D. Batista, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, A. Lacerda, and A. Paduan-Filho, Phys. Rev. Lett. **96**, 077204 (2006).
3. A. Paduan-Filho, R. D. Chirico, K. O. Joung, and R. L. Carlin, J. Chem. Phys. **74**, 4103 (1981).
4. A. Paduan-Filho, X. Gratens, and N. F. Oliveira, Jr., Phys. Rev. B **69**, 020405(R) (2004).
5. T. Giamarchi, C. Ruegg, and O. Tchernyshyov, Nat. Phys. **4**, 198 (2008).
6. V. Zapf, M. Jaime, and C. D. Batista, Rev. Mod. Phys. **86**, 563 (2014).
7. S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, C. D. Batista, M. Tsukamoto, N. Kawashima, J. Krzystek, V. S. Zapf, M. Jaime, N. F. Oliveira, Jr., and A. Paduan-Filho, Phys. Rev. Lett. **98**, 047205 (2007).
8. S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, A. K. Kolezhuk, V. S. Zapf, M. Jaime, A. Paduan-Filho, V. N. Glazkov, S. S. Sosin, and A. I. Smirnov, Phys. Rev. B **77**, 092413 (2008).

9. T. A. Soldatov, A. I. Smirnov, K. Yu. Povarov, A. Paduan-Filho, and A. Zheludev, Phys. Rev. B **101**, 104410 (2020).
10. A. S. Sherbakov and O. I. Utesov, J. Magn. Magn. Mater. **518**, 167390 (2021); arXiv:2004.02170 (2020).
11. N. Papanicolaou and P. Spathis, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 6575 (1990).
12. A. V. Sizanov and A. V. Syromyatnikov, Phys. Rev. B **84**, 054445 (2011).
13. K. M. Diederix, J. P. Groen, T. O. Klaassen, N. J. Poulis, and R. L. Carlin, Physica B+C **97**, 113 (1979).
14. T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, Adv. Phys. **4**, 1 (1955).
15. A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Osillations and Waves*, CRC Press, Boca Raton, N.Y., London, Tokyo (1996).
16. V. M. Kalita and V. M. Loktev, JETP Lett. **93**, 534 (2011) [Письма в ЖЭТФ **93**, 592 (2011)].