

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ

ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ»

**Факультет физики**

БАЗОВАЯ КАФЕДРА ФИЗИКИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН

Клоков Илья Геннадьевич

Магнитный резонанс в квазиодномерном фрустрированном магнетике линарите



МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

по направлению подготовки 03.03.02 ФИЗИКА

образовательная программа «Физика»

Научный руководитель д.ф.-м.н. Л.Е.Свистов

Москва 2020

## Оглавление

1. Постановка задачи.....	3
2. Схема ЭСР спектрометра.....	8
3. Образцы.....	15
4. Экспериментальные результаты .....	17
5. Обсуждение и выводы .....	19

### Приложения:

1. Коэффициент между амплитудой стандартных периодических сигналов и выходным напряжением синхронного усилителя.....	26
2. Расчет собственных частот «прямоугольного» резонатора.....	26
3. Схема гелиевой системы спектрометра.....	31
4. Детектор СВЧ мощности на диоде Шотки.....	33
6. Благодарности .....	40
7. Литература.....	41

## Постановка задачи.

Линарит ( $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ ) является примером квазиодномерного магнетика с магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , спины которых равны  $S=1/2$ , с температурой упорядочения  $T_c=2.8$  К [1]. Межцепочечные обменные взаимодействия в линарите более чем на порядок меньше обменных взаимодействий внутри цепочек [2,3]. Это обстоятельство позволяет рассматривать его квазиодномерным. Сильные обменные взаимодействия внутри цепочек фрустрированы. Спины ближайших ионов одной цепочки взаимодействуют ферромагнитно, а следующие за ближайшими, - антиферромагнитно [12]. Согласно результатам экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, обменные интегралы антиферромагнитного и ферромагнитного взаимодействий соотносятся как  $J_2/J_1 \approx -1/4$  [2,3]. Согласно теории [4], такое соотношение обменных интегралов позволяет ожидать в линарите необычные магнитные структуры, такие как структуры «волны спиновой плотности», и нематические структуры. К настоящему моменту, магнитные свойства линарита исследовались экспериментально различными методами: методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов [2,3,5,6], магнитометрическими и калориметрическими методами, методами ЯМР, ЭСР спектроскопии [3,5,6,7,8,9,10]. Исследования диэлектрических свойств линарита также дали новую информацию о магнитных состояниях линарита [8,11,12]. В результате этих исследований получена магнитная фазовая диаграмма, содержащая целый ряд необычных магнитных фаз. В нулевом магнитном поле при температуре ниже 2.8 К в линарите устанавливается планарная спиральная структура, схематически изображенная на Рис. 1. Такая структура может быть описана следующим образом:

$$m = \{\vec{e}_y * \mu_y (\cos(0.189 * (2\pi/b) * y)) + \vec{e}_x * \mu_x (\sin(0.189 * (2\pi/b) * y)), \quad (1)$$

где  $\vec{e}_x$  и  $\vec{e}_y$ - единичные вектора, определяющие ориентацию спиновой плоскости относительно осей кристалла. Ось  $y$  совпадает с направлением цепочки  $b$ . Структура эллиптическая. При низких температурах ( $T \ll T_c$ ):  $\mu_y = 0.83 \mu_B$ ;  $\mu_x = 0.64 \mu_B$  [6].

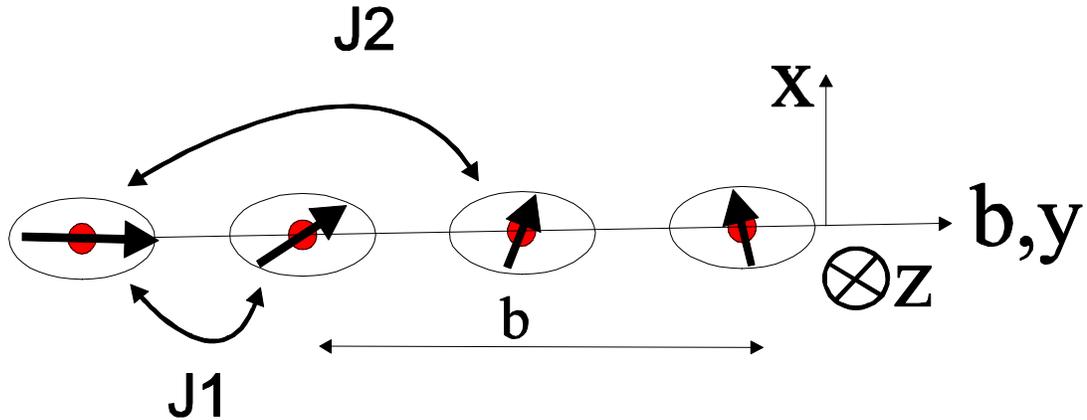


Рис.1. Схема спинов в цепочке ионов меди линарита вдоль оси  $b$  в упорядоченной фазе. Спиновая плоскость совпадает с плоскостью  $xu$  и определяется вектором  $\mathbf{n}$ , перпендикулярным спиновой плоскости. Спины обозначены стрелочками, ионы меди-красными кружками. Параметр кристаллической ячейки обозначен как  $b$ . Волновое число, изображенной структуры соответствует значению, найденному экспериментально:  $k_{ic} = 0.189 * 2\pi/b$ .

Ориентация спиновой плоскости в упорядоченной фазе линарита в отсутствии магнитного поля приведена на Рис. 2. На схеме приведены только ионы меди (красными кружками). Спиновая плоскость обозначена затемненными эллипсами.  $a, b, c$  – оси кристаллической решетки, а  $x, y, z$  – оси, определяющие спиновую плоскость в нулевом магнитном поле. Ось  $b$  совпадает с осью  $y$  и перпендикулярна осям  $x, z$  и  $a, c$ . Ось  $z$  составляет с осью  $c$  угол, равный  $39.65^\circ$ .

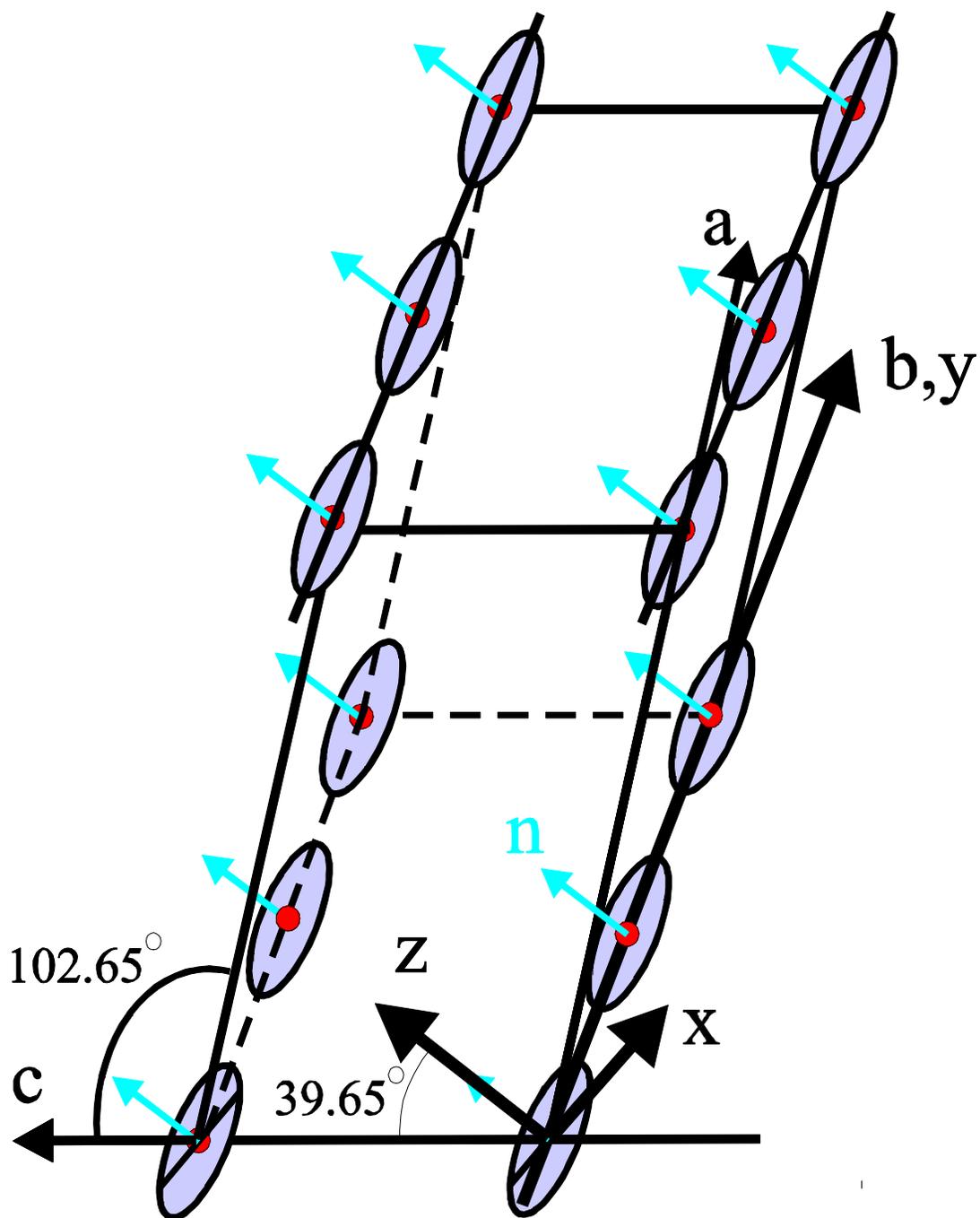


Рис.2. Схема кристаллической ячейки линарита. Красными кружками обозначены позиции ионов меди. Затемненными эллипсами обозначены спиновые плоскости в магнитоупорядоченной фазе в нулевом магнитном поле. Голубыми стрелками обозначено направление вектора  $\mathbf{n}=[\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y]$ , нормального к спиновой плоскости.  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  и  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ - базисные вектора, связанные с кристаллической структурой и со спиновой плоскостью в нулевом магнитном поле, соответственно.

В ненулевом магнитном поле спиновая плоскость меняет свою ориентацию в пространстве. В линарите наблюдаются спин-переориентационные переходы и переходы, связанные с изменением обменной структуры.

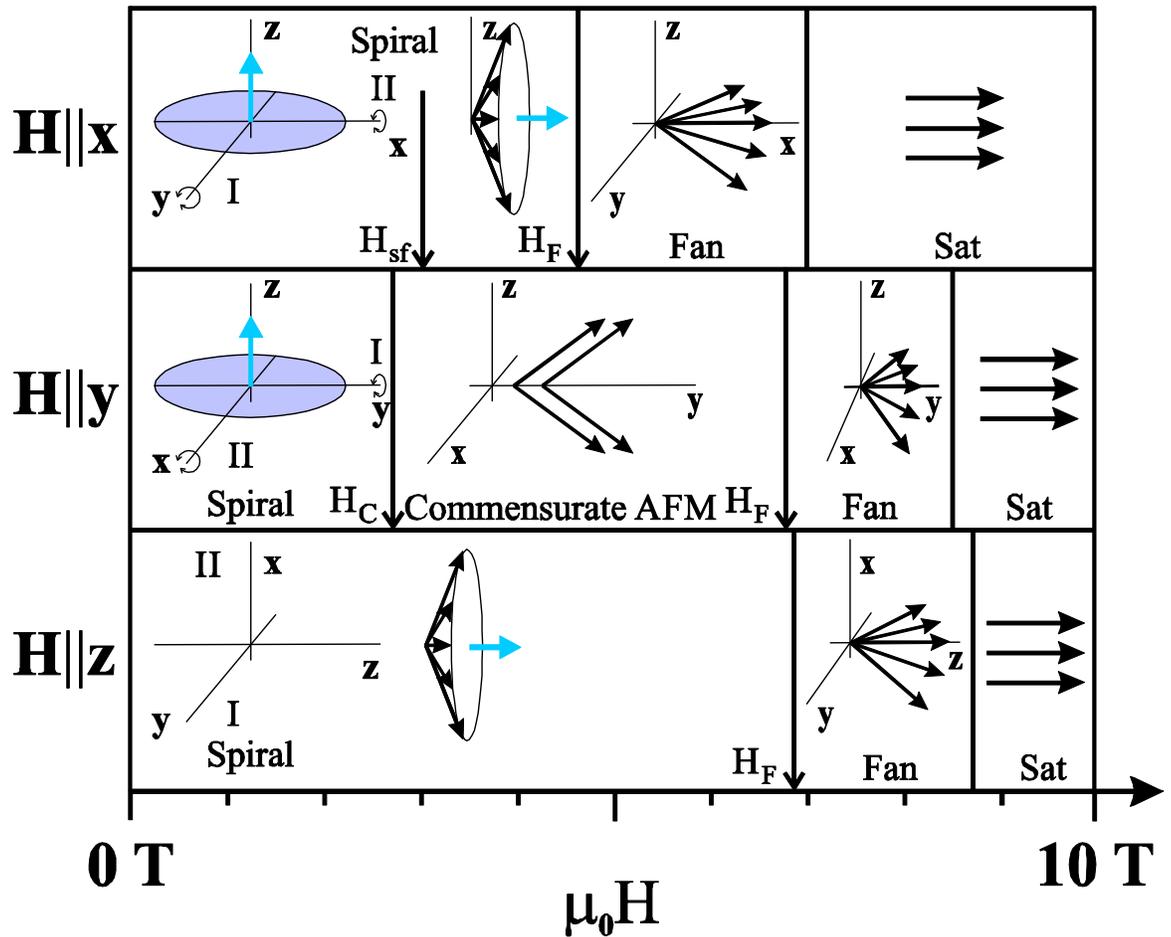


Рис. 3. Схема магнитных структур линарита в магнитоупорядоченной фазе при приложении магнитного поля вдоль осей  $x, y, z$ . Рисунок заимствован из работы [7].

На Рис. 3 приведен рисунок, демонстрирующий эволюцию спиновой структуры линарита при приложении поля вдоль осей  $x, y$  и  $z$ . Этот рисунок, обобщающий результаты ряда экспериментальных работ [2,8,11], заимствован из работы [7]. Статическое магнитное поле на этом рисунке для всех панелей направлено слева направо.

В нулевом магнитном поле реализуется спиральная планарная структура с волновым вектором  $k_{ic}=(0, 0.189, \frac{1}{2})$ , записанным в единицах кристаллической решетки  $a, b, c$ . Ориентация спиновой плоскости определяется взаимодействием с кристаллическим окружением. Нормаль к спиновой плоскости  $n$  лежит в плоскости  $ac$  и составляет угол  $39.65^\circ$  к оси  $c$  кристалла. При приложении магнитного поля в спиновой плоскости  $H \parallel x$  в поле 30 кЭ наблюдается спин-переориентационный переход. В этом поле спиновая структура опрокидывается в спиральную структуру с вектором  $n$ , параллельным полю  $H$ . Такой переход связан с тем, что магнитная восприимчивость спиральной структуры при  $H \parallel n$  больше, чем при направлении поля  $H$  в спиновой плоскости. Поле перехода  $H_{SF}$  определяется конкуренцией энергии анизотропии магнитной структуры и энергией Зеемана. При приложении поля  $H$  вдоль оси  $y$ , ожидаемый по аналогии со сценарием при  $H \parallel x$ , спин-переориентационный переход не наблюдается. В этом случае, в поле  $H_c=27$  кЭ наблюдается переход в двухподрешеточную антиферромагнитную фазу. При приложении поля вдоль оси  $z$  спиральная планарная структура монотонно подкашивается в рамках так называемой «зонтичной» структуры. «Зонтичной» структурой называется спиральная структура с вектором  $n \parallel H$ , с наведенным магнитным моментом на каждом магнитном ионе.

В больших полях ( $H > H_F$ ) для всех ориентаций поля при всех ориентациях поля реализуется «верная» структура – планарная несоизмеримая структура. В этой структуре магнитные моменты ионов меди осциллируют относительно направления магнитного поля.

В достаточно больших полях  $H > H_{SAT}$  для всех направлений  $H$  реализуется насыщенная фаза, в которой все спины направлены по полю. Поле насыщения зависит от ориентации поля и лежит в диапазоне 70-90 кЭ. Проведенные ранее экспериментальные исследования позволили определить основные параметры обменных и анизотропных релятивистских

взаимодействий в линарите, которые обеспечивают такие необычные и разнообразные магнитные фазы [2,7,10].

Все экспериментальные работы были выполнены с природными кристаллическими образцами, причем большинство работ выполнено на образцах из месторождения Grand Reef Mine, Arizona, USA. Сообщения о синтезе искусственных кристаллов линарита нам не известны. Поэтому остается вопрос, сколь сильно зависят магнитные свойства линарита от качества монокристалла – будут ли магнитные свойства кристаллов из других месторождений такими же, как и в исследованных.

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных свойств линарита методом электронного спинового резонанса (ЭСР) на монокристаллических образцах из молибден - вольфрамового месторождения Батыстау в Карагандинском районе Казахстана.

### **Принципиальная схема ЭСР спектрометра.**

На Рис. 4 представлена схема ЭСР спектрометра. Основной частью установки является прямоугольный резонатор проходного типа, размерами  $5,5 \times 11 \times 38 \text{ мм}^3$  (1), в котором размещен исследуемый образец. Образец в резонаторе находится в пучности СВЧ магнитного поля моды  $H_{012}$  резонатора. Вертикальное постоянное магнитное поле в образце создается сверхпроводящим соленоидом (2). Максимальное магнитное поле соленоида, при котором его сверхпроводимость не разрушается, составляет 98 кЭ при температуре 1.3 К. Коэффициент  $k$  соленоида ( $k=H/I$ ) равен 1.355 кЭ/А. Резонатор с образцом находится в теплообменном газе гелия, запертом в вакуумной рубашке (рубашка на схеме не обозначена). СВЧ прибор и сверхпроводящий соленоид находятся в сосуде Дьюара с жидким гелием (3). Внешний сосуд Дьюара с жидким азотом на рисунке не обозначен. В области температур от 1.3 до 4.2 К температура определялась по давлению насыщенных паров жидкого гелия.

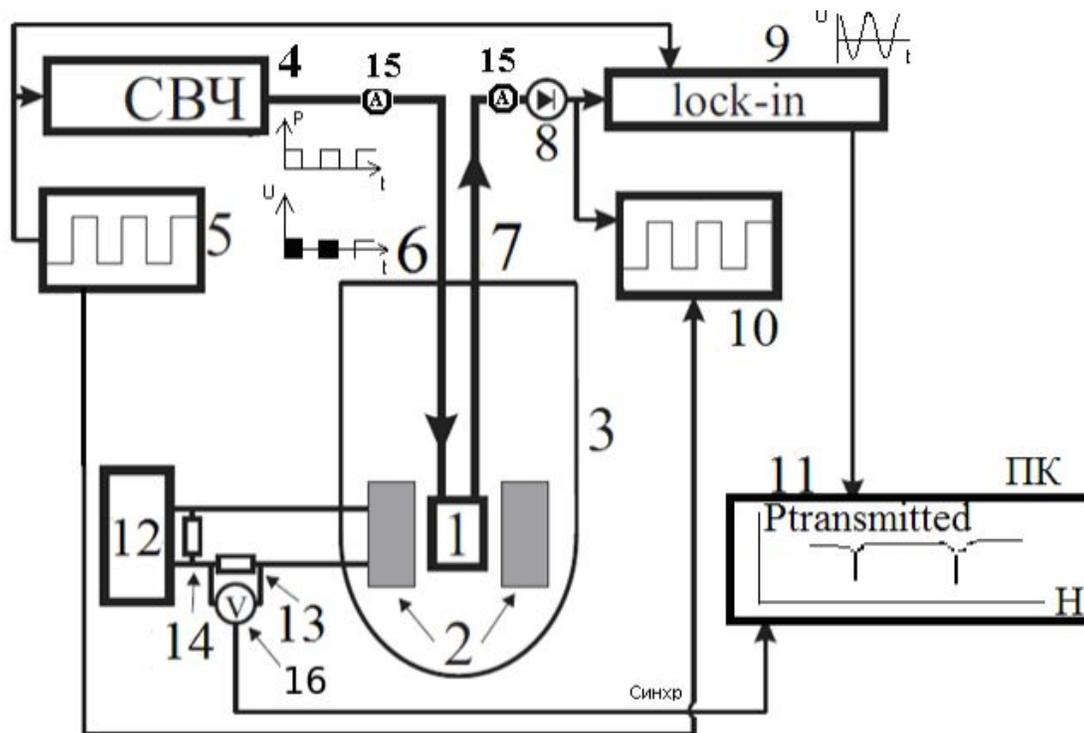


Рис. 4. Схема ЭСР спектрометра. (1)– СВЧ резонатор, (2) – сверхпроводящий соленоид, (3) – сосуд Дьюара, (4) – СВЧ генератор, (5) – генератор амплитудной модуляции, (6) – входной волновод, (7) – выходной волновод, (8) – полупроводниковый детектор, (9) – синхронный фазочувствительный усилитель, (10) – осциллограф, (11) – ПК, (12) – источник постоянного тока, (13) – калиброванное сопротивление, (14) – шунт, (15) – аттенюатор, (16) — вольтметр.

В работе использовался СВЧ-генератор Г4-156 на диодах Гана, паспортная мощность которого составляла 5 мВт, диапазон частот 78-118 ГГц. Генератор работал в импульсном режиме меандра, частота модуляции которого задавалась генератором прямоугольных импульсов с частотой около 1кГц (5). СВЧ сигнал по волноводу (6) через аттенюатор (15) попадает на верхнюю стенку резонатора с малым отверстием связи (Рис. 2). При совпадении собственной частоты генератора с собственной частотой резонатора в нем

возбуждаются СВЧ колебания, и, соответственно, СВЧ магнитное поле в образце. Через второе малое отверстие связи в боковой стенке резонатора возбуждается СВЧ электромагнитная волна в выходном волноводе (7). Величина проходящей через резонатор СВЧ мощности, регистрируемая детектором (8), определяется величиной падающей СВЧ мощности, величинами входной и выходной связей и добротностью резонансной моды. Для настройки частоты СВЧ генератора на частоту резонатора напряжение с детектора подается на осциллограф (10).

Добротность резонатора определяется рассеиванием СВЧ мощности в резонаторе. Добротность резонансной моды  $H_{102}$  пустого резонатора на частоте 36.6 ГГц составляет  $\sim 5000$ . Собственные частоты колебаний спиновой системы в образце зависят от величины магнитного поля. При совпадении частоты СВЧ колебаний в резонаторе и частоты колебания спиновой системы образца наблюдается резонансное уменьшение добротности СВЧ резонатора. Это уменьшение проявляется в резонансном уменьшении проходящей через резонатор СВЧ мощности. Сигнал с полупроводникового детектора, пропорциональный СВЧ мощности, измерялся с помощью методики фазового детектирования. Напряжение с детектора (8) подается на синхронный фазочувствительный усилитель (9) с опорным сигналом, подаваемым с генератора амплитудной модуляции СВЧ мощности (5). Синхронный фазочувствительный усилитель генерирует эталонный сигнал единичной амплитуды:  $\sin(2\pi f_{ref} s + \phi)$ , с частотой  $f_{ref}$ , задаваемой сигналом с генератора (5). Синхронный фазочувствительный детектор смешивает генерируемый сигнал с измеряемым сигналом  $U_0(t)$ :

$$U_{out} = \frac{1}{T} \int \sin(2\pi f_{ref} t + \phi) * U_0(t) dt, \text{ где } T - \text{ время интегрирования, } \tau - \text{ время}$$

окончания измерения. Величину фазы эталонного генератора  $\phi$  можно задавать вручную. На выходе прибора генерируется два сигнала:

$$X = \frac{2}{T} \int \cos(2\pi f_{ref} t + \phi) * U_0(t) dt = R \cos(\Theta) \text{ и } Y = \frac{2}{T} \int \sin(2\pi f_{ref} t + \phi) * U_0(t) dt = R \sin(\Theta), \text{ где}$$

$\Theta$ - сдвиг по фазе между гармоникой с частотой  $f_{ref}$  исследуемого сигнала с детектора относительно эталонного сигнала.  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ,  $\Theta = \arctg(\frac{Y}{X})$ . В описываемых экспериментах фаза сигнала с детектора неинформативна, поэтому с синхронного фазочувствительного усилителя запоминается только величина  $R$ , пропорциональная амплитуде  $f_{ref}$ -гармоники сигнала с детектора, пропорциональная СВЧ мощности, прошедшей через резонатор. Коэффициент пропорциональности между амплитудой подаваемого на синхронный усилитель периодического сигнала стандартной формы (синусоида, меандр, «пила») и измеряемой величиной  $R$  приведен в Приложении I.

Сигнал  $R$  с фазочувствительного усилителя, пропорциональный СВЧ мощности, прошедшей через резонатор, в цифровом виде подается на компьютер (11).

Персональный компьютер используется для сбора показаний приборов измеряющих сигнал с СВЧ-детектора, величину тока через соленоид и показания термометров. Компьютер также задает скорость развертки тока, проходящего через соленоид. На экран компьютера в процессе измерения выводится график зависимости сигнала, пропорционального СВЧ мощности сигнала, прошедшего через резонатор, от величины магнитного поля, вычисленного исходя из измеренной величины тока, проходящего через соленоид. Характерное время развертки тока через соленоид от нулевого значения до 90 кЭ составляло приблизительно 20 минут. Выбор времени интегрирования фазочувствительного усилителя определяется скоростью развертки магнитного поля и шириной исследуемой резонансной линии.

На Рис. 5 показана измерительная ячейка ЭСР спектрометра. СВЧ резонатор (1) представляет из себя закороченный с двух сторон отрезок стандартного медного волновода с прямоугольным сечением, большая сторона которого  $a=11$  мм, меньшая  $b= 5,5$  мм. Длина полости резонатора составляет:  $c=38$  мм. Доньшки резонатора припаяны оловянным припоем.

Резонатор связан с входным (2) и выходным (3) волноводами через два отверстия в верхней и боковой стенках резонатора (4). Диаметры отверстий подбирались экспериментально так, чтобы коэффициент связи с каждым волноводом для основной моды резонатора составлял 5-10%. Такой коэффициент связи получался при диаметре отверстий:  $D \approx 1.5$  мм. Резонатор плотно прижат механически к обоим волноводам, так чтобы СВЧ сигнал, проходящий из волновода в волновод мимо резонатора, отсутствовал. Конструкция сборки на рисунке не приведена. СВЧ волноводы (2,3) были составными, из нержавеющей стали и меди. Участки волноводов из нержавеющей стали служили тепловой развязкой при входе через верхний фланец прибора в его низкотемпературную часть, а также при входе волновода в объем тепловой рубашки. Наличие тепловой рубашки позволяет перегревать часть, изображенную на схеме относительно окружающей гелиевой ванны с помощью нагревателя (5) из константановой проволоки, намотанной на медные волноводы внутри тепловой рубашки. Температура измерительной ячейки определялась полупроводниковым термометром сопротивления (6), приклеенным к медной конструкции ячейки.

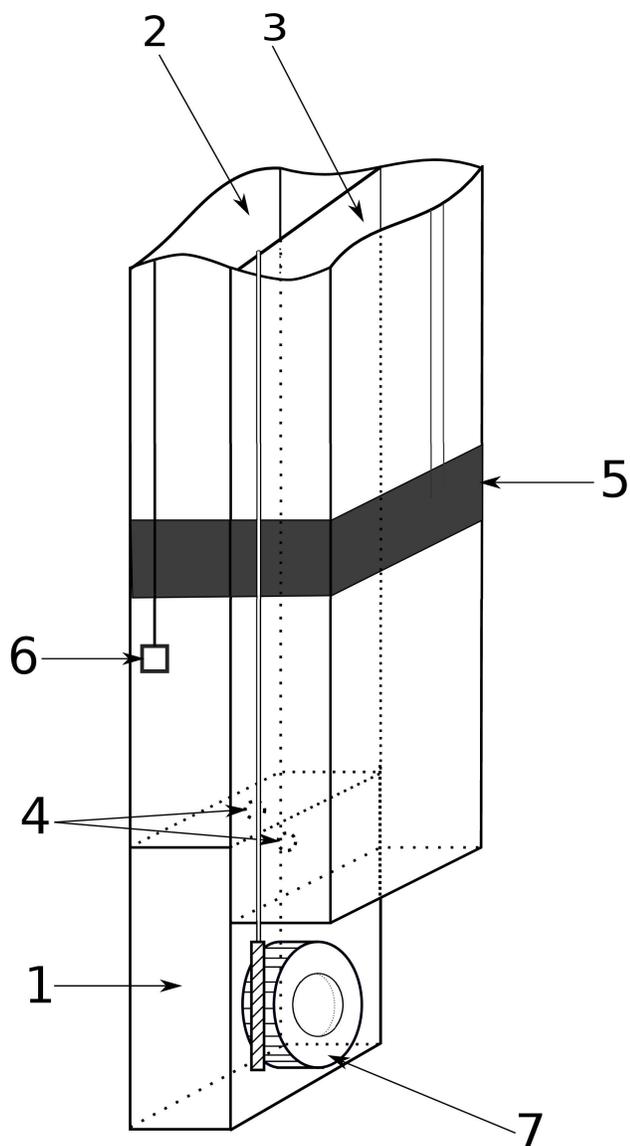


Рис. 5. Рис.4. Схема экспериментальной ячейки. 1 — входной и выходной волноводы; 2 — нагреватель; 3 — термометр; 4 — отверстия связи; 5 - шток с червячной передачей; 6 — образец; 7 - вращающаяся подставка с образцом; 8 - резонатор проходного типа.

В эксперименте, описанном в дипломной работе, температура гелиевой ванны и измерительной ячейки изменялась с помощью откачки паров жидкого гелия в основном объеме прибора и измерялась по давлению в гелиевой ванне, измеренному ртутным манометром. Для того чтобы температура ячейки равнялась температуре гелиевой ванны, рубашка

заполнялась теплообменным газом гелия. Температура, при которой были проведены основные измерения, равнялась 1.3 К.

Часть широкой стенки резонатора заменена шайбой с шестеренкой (7), которая с помощью червячной передачи может поворачиваться в процессе низкотемпературного эксперимента. На эту шайбу наклеивается исследуемый образец, который можно вращать вместе с шайбой в вертикальной плоскости с помощью трубки из нержавеющей стали, выходящей через верхний фланец прибора. Такая конструкция позволяет исследовать электронный спиновый резонанс при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла. Если ориентация статического магнитного поля в образце определена хорошо, то направление СВЧ магнитного поля в образце достаточно просто можно определить только для сравнительно малых частот. В приложении II описано, как определять резонансные частоты резонатора а также распределение полей в нем. Для области частот, которые интересуют нас в этой работе  $\nu > 70$  GHz, идентифицировать каждую моду практически невозможно, поскольку собственные частоты описанного резонатора становятся очень близки друг к другу и небольшое искажение резонатора, например, вносимое образцом, перепутывает их. Таким образом, с помощью ЭСР спектрометра описанного выше, измерялись зависимости прошедшей через резонатор СВЧ мощности от величины магнитного поля в области частот 78—144 ГГц с целью получить частотно-полевою диаграмму резонансных особенностей квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика линарита.

## Образцы

Минерал линарит назван по месту его открытия в 1822 году: Linares, Linares-La Carolina District, Jaén, Andalusia, Spain. Химическая формула линарита  $PbCu(SO_4)(OH)_2$ . Линарит – полупрозрачный минерал глубокого голубого цвета, сравнительно мягкий (твердость 2.5).

Кристаллическая решетка линарита принадлежит моноклинной пространственной группе  $P2_1/m$  с параметрами решетки:  $a=9.70 \text{ \AA}$ ,  $b=5.65 \text{ \AA}$ ,  $c=4.69 \text{ \AA}$ ,  $\beta=102.7^\circ$  [13].

Образец линарита, исследованный нами в этой работе, был найден на молибден-вольфрамовом месторождении Батыстау в Карагандинском районе Казахстана, и был любезно предоставлен нам для исследований Музеем Землеведения Московского Государственного Университета [ссылка с благодарностью директору музея Проф. Смурову А.В.]. На Рис.6 представлена фотография линарита в породе. Минерал линарит присутствует в виде тонких прожилок ярко-синего цвета в основной породе кварц-полевошпатового состава. Форма выделения линарита от тонко- до толсто-таблитчатых по  $\{101\}$  и  $\{001\}$ , удлиненные вдоль  $[010]$ . Часто наблюдается двойникование кристаллов линарита по плоскости  $\{100\}$ . [14] Отметим, что ось  $b$  лежит в плоскости пластины и совпадает для обоих возможных двойников.

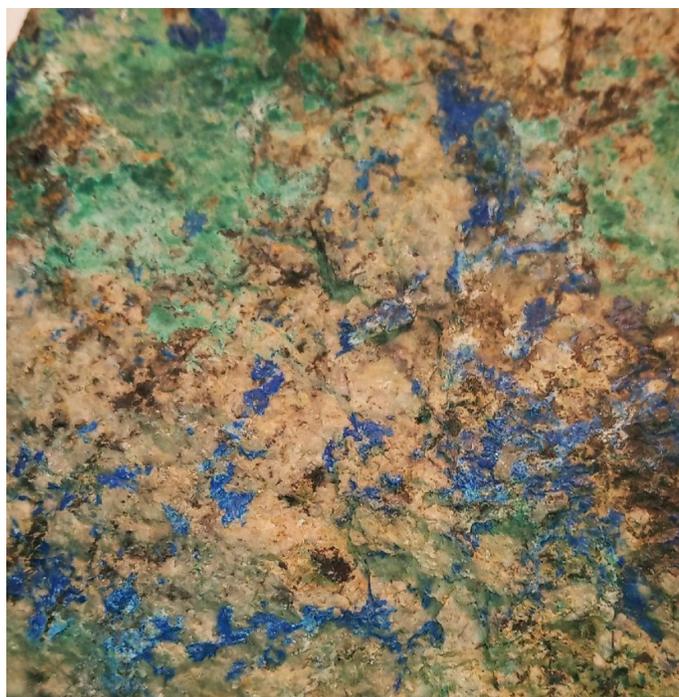


Рис. 6. Линарит в полевошпатовой породе из месторождения Батыстау. Поле рисунка ~2см.

На Рис. 7 представлен один из образцов линарита, выколотый с поверхности породы. Ориентацию оси  $b$  с удовлетворительной точностью ( $\pm 1.5^\circ$ ) удается определить визуально.

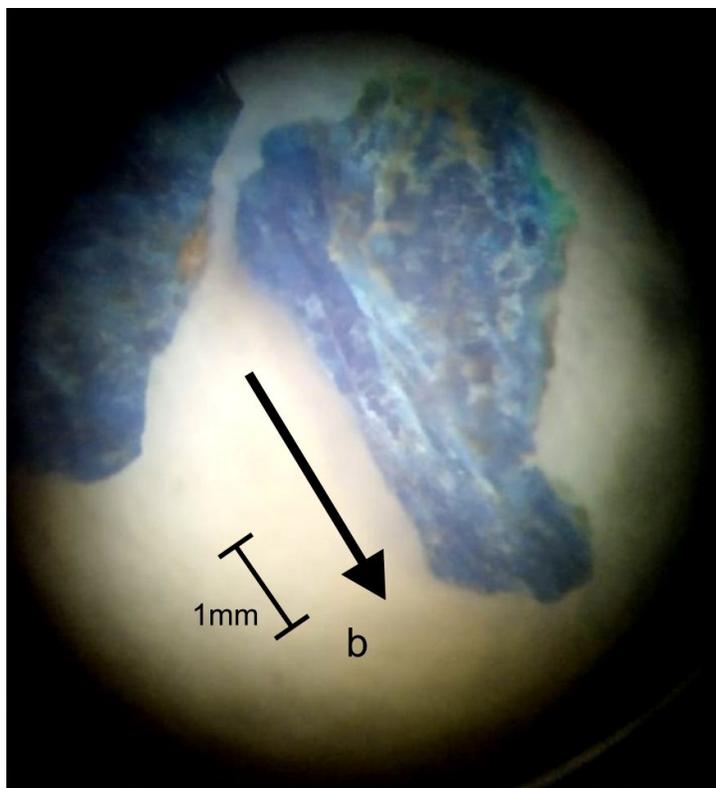


Рис. 7. Фотография исследованного кристалла линарита из Казахстана. Стрелкой обозначено направление оси  $b$ .

Образец приклеивался на грань кубика из пенопласта так, чтобы одно из ребер кубика было параллельно кристаллографической оси  $b$  образца. Пенопластовый кубик с образцом приклеивался на поворотную шайбу (7), изображенную на Рис. 5. В процессе эксперимента образец можно было повернуть в плоскости  $\{010\}$ , что позволяло выставить ориентацию поля вдоль оси  $x$  или  $z$ .

## Экспериментальные результаты.

На Рис. 8 приведена запись проходящей через резонатор СВЧ мощности при развертке статического поля  $H$ , направленного вблизи оси  $x$ . Запись сделана при температуре 1.3 К и частоте 80.01 ГГц. На записи видны две характерные аномалии: одна в поле 30 кЭ, а вторая – в поле 46 кЭ. Значения полей аномалий соответствуют полю спин переориентационного перехода  $H_{SF}$  и полю перехода в верную фазу  $H_F$ , наблюдаемых на образцах из Аризоны. Значения полей переходов обозначены на рисунке пунктирными линиями.

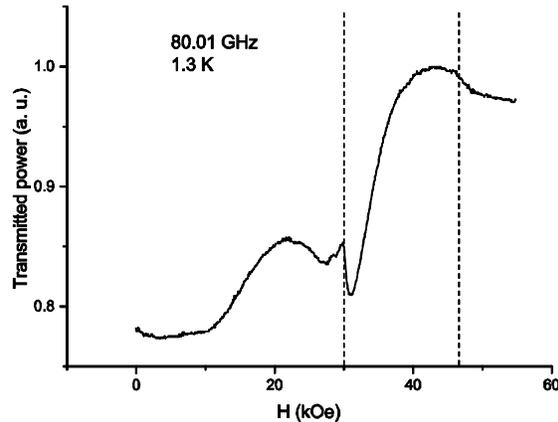


Рис. 8. Запись проходящей через резонатор СВЧ мощности при развертке статического поля  $H$ , направленного вблизи оси  $x$  кристалла из Казахстана .  $T= 1.3$  К и  $\nu= 80.01$  ГГц. Пунктирные линии отмечают поля фазовых переходов  $H_{SF}$  и  $H_F$ , измеренные на образцах из Аризоны[7].

Правильность установки ориентации  $\mathbf{H}||x$  проверялась изучением угловой зависимости поля  $H_{SF}$  от угла поворота образца вокруг оси  $y$ . На Рис. 9а приведены записи, снятые вблизи поля  $H_{SF}$  при разных значениях угла поворота. Данные на Рис. 9б те же, что и на Рис.9а только в растянутом по оси  $x$  масштабе. Положение кристалла, при котором наблюдается наиболее интенсивная аномалия, соответствующая переходу в минимальном

магнитном поле, мы ассоциируем с ориентацией  $\mathbf{H}||\mathbf{x}$ . На Рис.9 запись при этом угле обозначена, как  $0^\circ$ . Мы оцениваем точность установки  $\mathbf{H}||\mathbf{x}$  не хуже  $\pm 4^\circ$ .

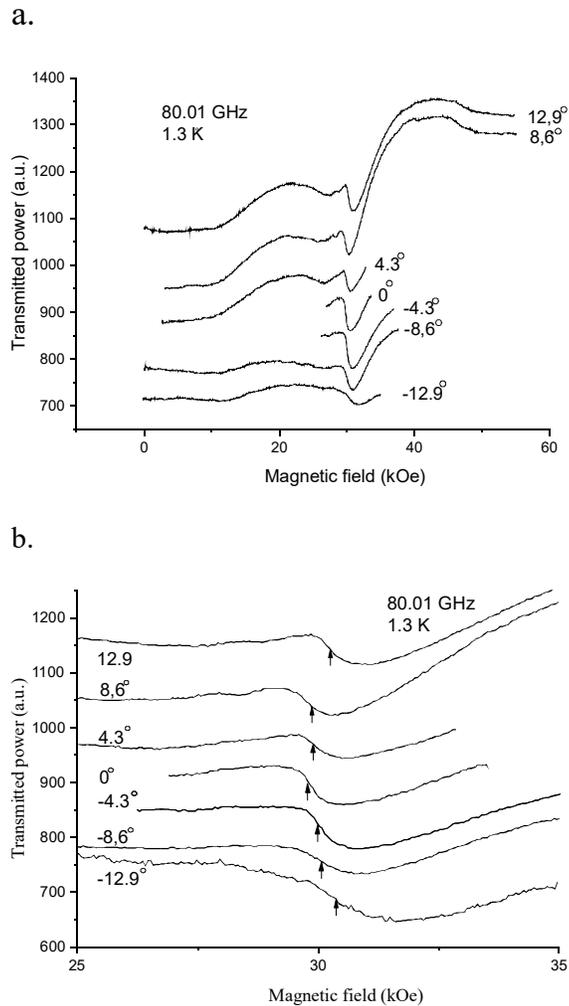


Рис. 9а: Записи приходящей через резонатор СВЧ мощности от поля при разных углах поворота в  $ac$  плоскости. 9б: Те же кривые, расширенные вблизи поля переориентационного перехода.  $T= 1.3 \text{ K}$  ;  $\nu= 80.01 \text{ ГГц}$  .

Измерения резонансных кривых на разных частотах (Рис. 10) приведены при этой ориентации кристалла. Помимо аномалий, соответствующих фазовым переходам, на записях наблюдаются широкие резонансные особенности. Положения резонансных особенностей отмечены красными и черными стрелками.

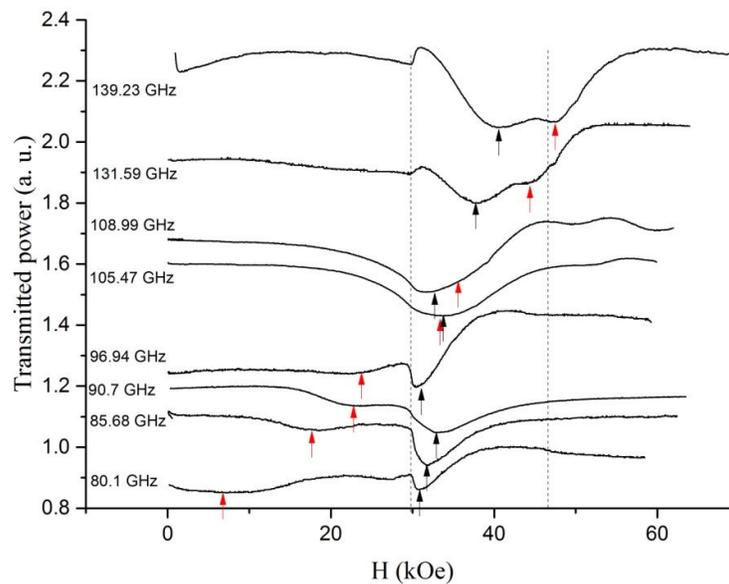


Рис. 10. Зависимости проходящей через резонатор СВЧ мощности от поля, измеренные на разных частотах, при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ ,  $T = 1.3$  К.

### Обсуждение результатов.

Резонансные особенности на записях проходящей через резонатор СВЧ мощности, измеренные на разных частотах, отмеченные на Рис. 10 стрелками черного цвета, хорошо согласуются с резонансными особенностями, наблюдаемыми в аналогичных экспериментах на образцах из Аризоны. На нижней панели Рис. 11 приведены кривые, измеренные на Аризонских образцах [7]. На верхней панели приведена частотно-полевая диаграмма резонансных особенностей из работы [7]. Затемненной областью обозначена область полей и частот, в которой были проведены измерения на образцах линарита из Казахстана. Желтыми точками показаны результаты измерений на этих образцах. Видно, что точки, соответствующие измерениям на новом образце хорошо ложатся на растущую ветвь III, наблюдаемую на образцах из Аризоны в полях  $H_{SF} < H < H_F$ . Отметим, что ширины резонансных линий образцов из разных месторождений заметно не различались. Растущая ветвь

II в полях  $H < H_{SF}$  в обсуждаемых экспериментах не наблюдалась. Отметим, что интенсивность резонансов, соответствующих этой ветви на образцах из Аризоны была достаточно слабая, а форма резонансной линии достаточно широкая (см. нижнюю панель Рис. 11 ).

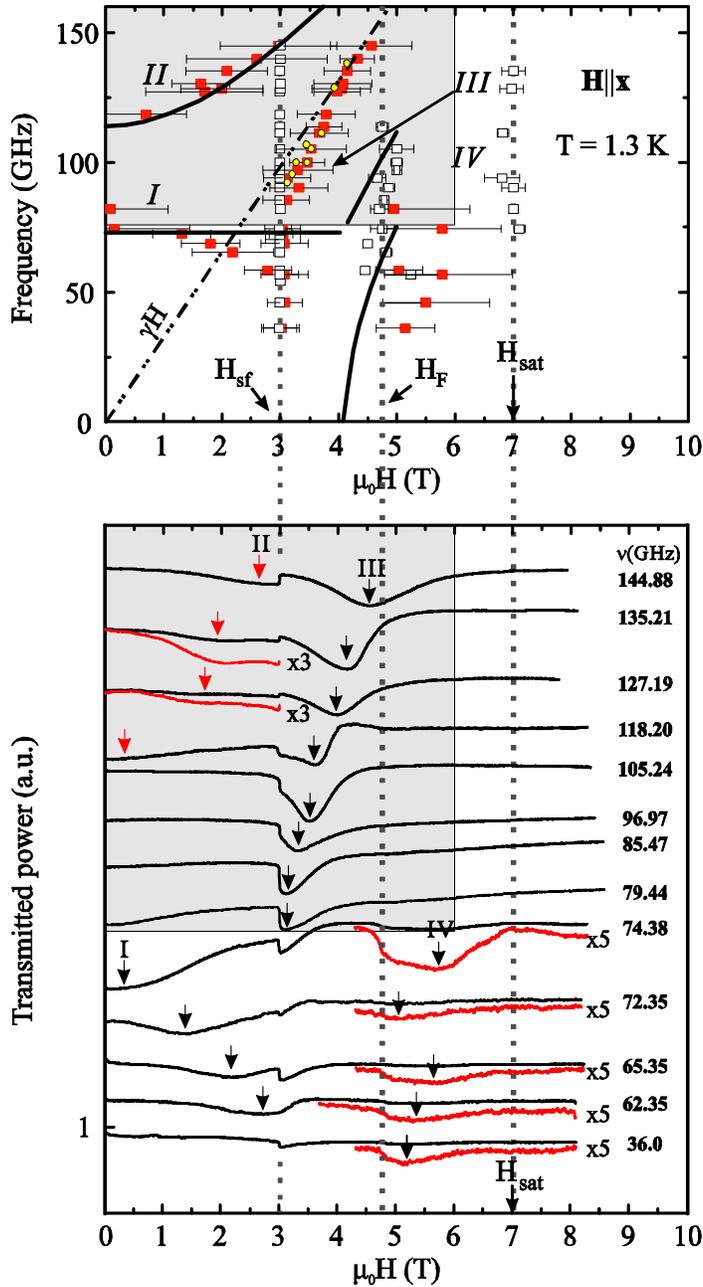


Рис. 11. Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса и примеры записей прошедшей через резонатор мощности от магнитного поля при  $T=1.3$  К,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ , полученные на образце из Аризоны в работе [7]. Затемненные области демонстрируют область полей и частот, исследовавшихся в данной работе. Желтые точки на диаграмме соответствуют резонансным особенностям, помеченным черными стрелками на Рис. 10 – эти данные получены на образцах из Казахстана.

Помимо резонансных особенностей, обсужденных выше, в исследованном образце из Казахстана наблюдались дополнительные интенсивные резонансные особенности, отмеченные на Рис. 10 красными стрелками. Наблюдение этой ветви указывает на двойникование образца линарита из Казахстана. Обычное двойникование кристаллов линарита происходит по плоскости  $\{100\}$  [14]. На Рис. 12 приведена схема двух элементарных ячеек, принадлежащих двойникам линарита. Пунктиром обозначена плоскость двойникования.

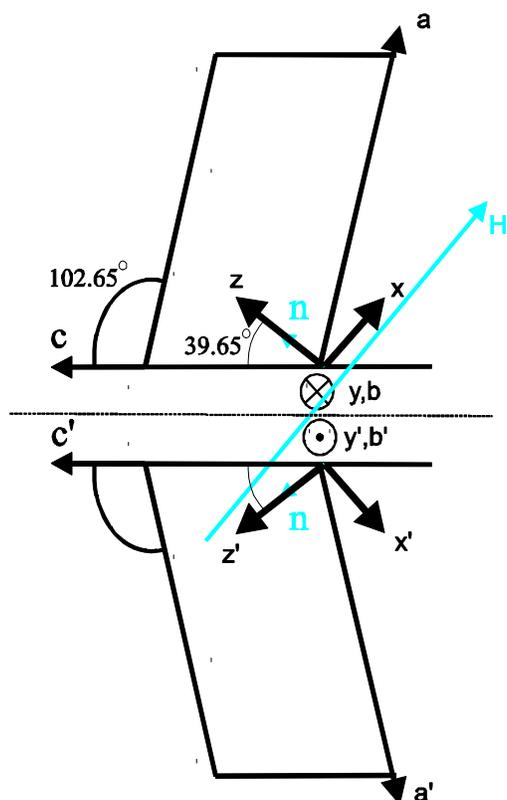


Рис. 12. Схема двух элементарных ячеек, принадлежащих двойникам линарита. Пунктиром обозначена плоскость двойникования.

Во время эксперимента образец был сориентирован так, что магнитное поле было направлено вдоль оси  $x$  одного из двойников. Это означает, что для второго двойника поле направлено под углом  $\sim 10^\circ$  к оси  $z$ , т.е. от второго двойника можно ожидать резонансные особенности в полях, близких к наблюдаемым при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ . На Рис. 13, также как и на Рис. 11, приведены резонансные кривые и частотно-полевая диаграмма, измеренная для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  на образцах из Аризоны [7]. На ту же диаграмму добавлены желтыми кружками резонансные поля, помеченные красными стрелками на Рис. 10, полученные на образце из Казахстана. С точностью до ширины резонансной линии, наблюдаемая на образце из Казахстана дополнительная ветвь совпадает с ветвью I измеренной в работе [7] при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ .

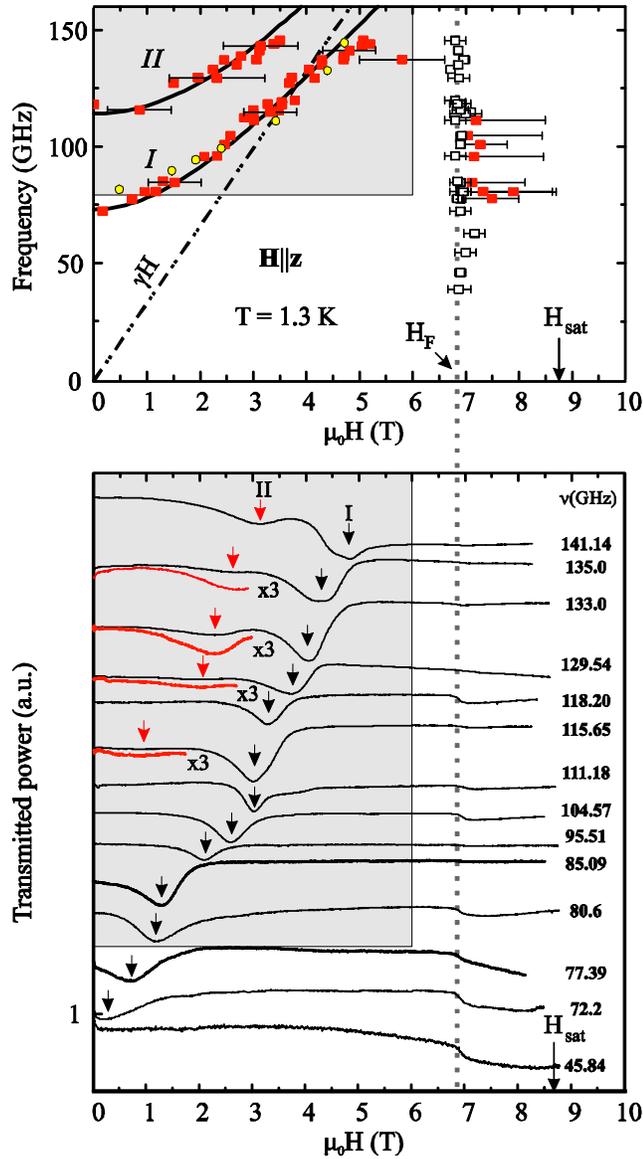


Рис. 13. Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса и примеры записей прошедшей через резонатор мощности от магнитного поля при  $T=1.3$  К,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ , полученные на образце из Аризоны в работе [7]. Затемненные области демонстрируют область полей и частот, исследовавшихся в данной работе. Желтые точки на диаграмме соответствуют резонансным особенностям, отмеченным красными стрелками на Рис. 10 – эти данные получены на образцах из Казахстана.

## Выводы.

Проведены исследования магнитной структуры кристаллического образца линарита из молибден-вольфрамового месторождения Батыстау в Карагандинском районе Казахстана методом электронного спинового резонанса. Обнаружено, что магнитные свойства такого образца, и образца из месторождения Гранд Риф, штат Аризона, США (Grand Reef Mine, Arizona, USA), близки. Так, спин-переориентационный переход спиновой структуры при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$  ( $H_{SF}$ ), и переход из спиральной в веерную структуру ( $H_F$ ) не зависит от происхождения образца. Ветви магнитного резонанса, наблюдаемые в казахском образце, совпали с ветвями, наблюдаемыми на образцах из Аризоны. Поскольку поля спин-переориентационных переходов и вид спектров магнитных резонансов определяется обменными константами и параметрами анизотропии [7], можно утверждать, что эти параметры близки для образцов разного происхождения. Такой результат может означать, либо что качество образцов разного происхождения близкое, либо что магнитные свойства линарита слабо зависят от качества кристаллов. Оба предположения выглядят маловероятными. Поэтому дальнейшие исследования цепочечных фрустрированных магнетиков с разной дефектностью представляются перспективными.

## Приложение 1. Коэффициент пропорциональности между амплитудой стандартных периодических сигналов и выходным напряжением синхронного усилителя.

Форма сигнала	Синусоидальный	Меандр	Пилообразный
Напряжение на Lock-in	$\frac{U_0}{(2\sqrt{2})}$	$\frac{U_0}{(\pi \cdot \sqrt{2})}$	$\frac{4 \cdot U_0}{(\pi^2 \cdot \sqrt{2})}$

$U_0$  - амплитуда периодического сигнала.

Форма пилообразного сигнала представлена на рисунке 14.

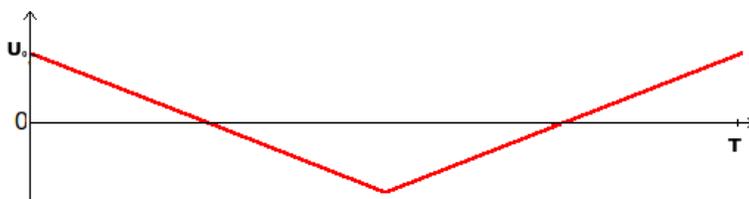


Рис. 14. График зависимости амплитуды периодического сигнала от времени.

## Приложение 2. Определение собственных частот прямоугольного резонатора.

В ЭСР спектрометре используется прямоугольный резонатор проходного типа, размерами 5,5 x 11 x 38 мм. Найдем его частоты.

По однородному волноводу может распространяться бесконечное число независимых друг от друга волн  $E_{mn}$  и  $H_{mn}$ . Каждому типу волн будет соответствовать своя критическая длина волны ( $\lambda_{кр}$ ). Критическая длина волны ( $\lambda_{кр}$ ) характеризуется тем, что волны большей длины длиннее не могут распространяться в данном волноводе. Условие распространения

волны в волноводе  $\lambda < \lambda_{кр}$ . Величина  $m$  представляет собой полное число полупериодов изменения той или иной составляющей поля вдоль пути, идущей параллельно широкой стенке волновода, а  $n$  — полное число полупериодов изменения составляющей поля вдоль пути, идущего параллельно узкой стенке волновода. Основной модой в прямоугольном резонаторе будет мода  $TE_{01}$  с критической длиной волны  $\lambda_{кр} = 2 \cdot a$ .

Распределение полей для такой моды будет выглядеть следующим образом:

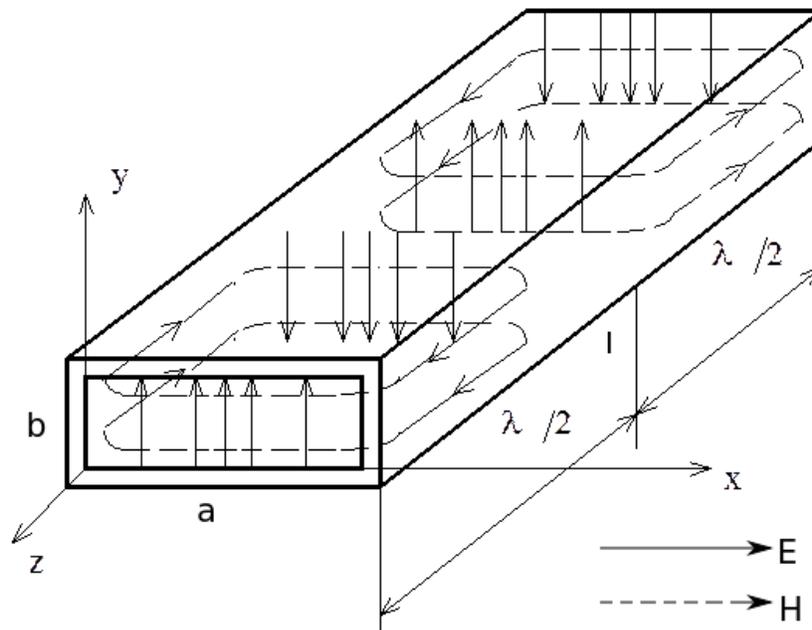


Рис.15. Структура полей волны  $H_{10}$

Структура поля волны  $TE_{10}$  изображена на рисунке 2 в режиме бегущей волны; сплошными линиями показаны силовые линии электрического поля, пунктирными линиями - линии магнитного поля. Максимальная густота линий вектора  $E$  ( $E_y$ ) в центре широких стенок волновода. Силовые линии  $E$  представляют собой прямые, параллельные узкой стенке волновода  $b$ .

Магнитные силовые линии вектора  $H$  имеют две составляющих -  $H_x, H_z$  и представляют собой замкнутые кривые параллельные  $XZ$ .  $E_y, H_x$  имеют максимумы в центре широкой стенки -  $x = a/2$ . В зависимости от координаты  $x$  поперечные составляющие поля  $E_y, H_x$  изменяются по синусоидальному закону, а продольная составляющая  $H_z$  - по косинусоидальному.

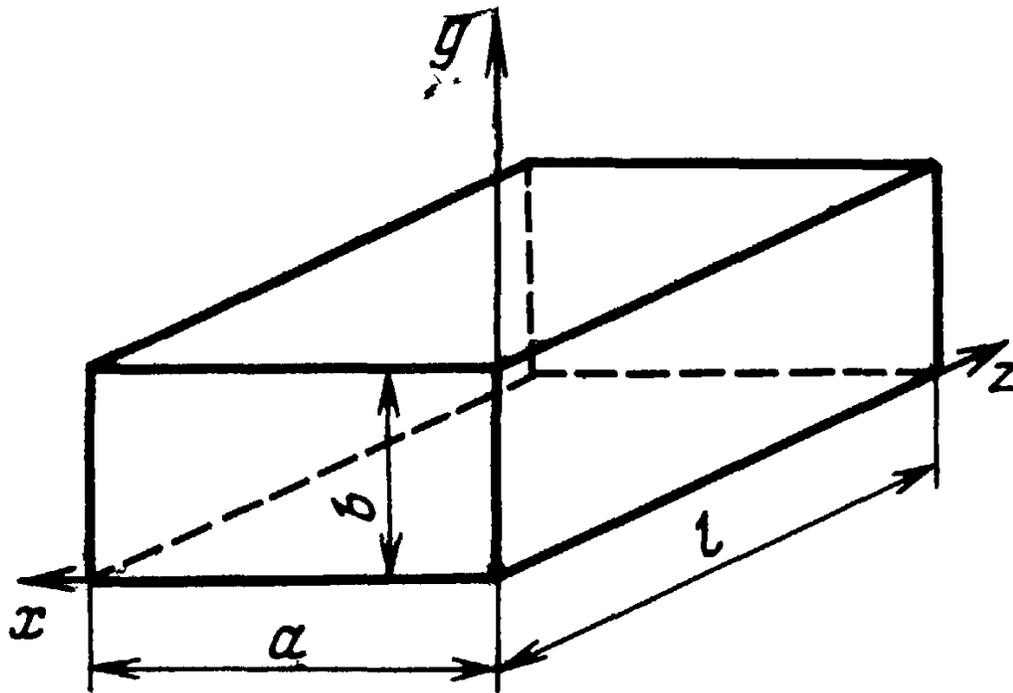


Рис.16. Схема прямоугольного резонатора

$\frac{1}{(\lambda)^2} = \frac{1}{(\lambda_t)^2} + \frac{1}{(\lambda_{кр})^2}$  - дисперсионное соотношение между  $\lambda_t$  - длиной волны в волноводе - и  $\lambda$  - длиной волны в свободном пространстве,  $\lambda_{кр}$  - критическая длина волны. Используя дисперсионное соотношение, получим выражение для длины волны в передающей линии:

$$\lambda_i = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{кр}}\right)^2}}$$

$$\lambda_{кр} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} - \text{критическая длина волны.}$$

Резонатор представляет собой волновод ограниченный стенками с двух сторон, поэтому введем параметр  $p$  — полное число длин полуволн, укладываемых на длине  $l$ .

Посчитать собственные частоты прямоугольного резонатора можно по формуле:

$$f_{рез} = \frac{1}{(2 \cdot \sqrt{\varepsilon_a} \sqrt{\mu_a})} \cdot \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{l}\right)^2}, \text{ где } a, b, l - \text{геометрические размеры}$$

резонатора;  $m, n, p$  — индексы соответствующие типу колебания

( $H_{mnp}$  или  $E_{mnp}$ );  $\varepsilon_a, \mu_a$  - абсолютные диэлектрическая и магнитная

проницаемость вещества, заполняющего резонатор. Найдем моды на частотах 0-50 ГГц:

Критическая частота ( $f_{кр}$ ) — минимальная частота, которая войдет внутрь резонатора.

$$f_{кр} = \frac{c}{\lambda_{кр}}, \text{ где } c - \text{скорость света;}$$

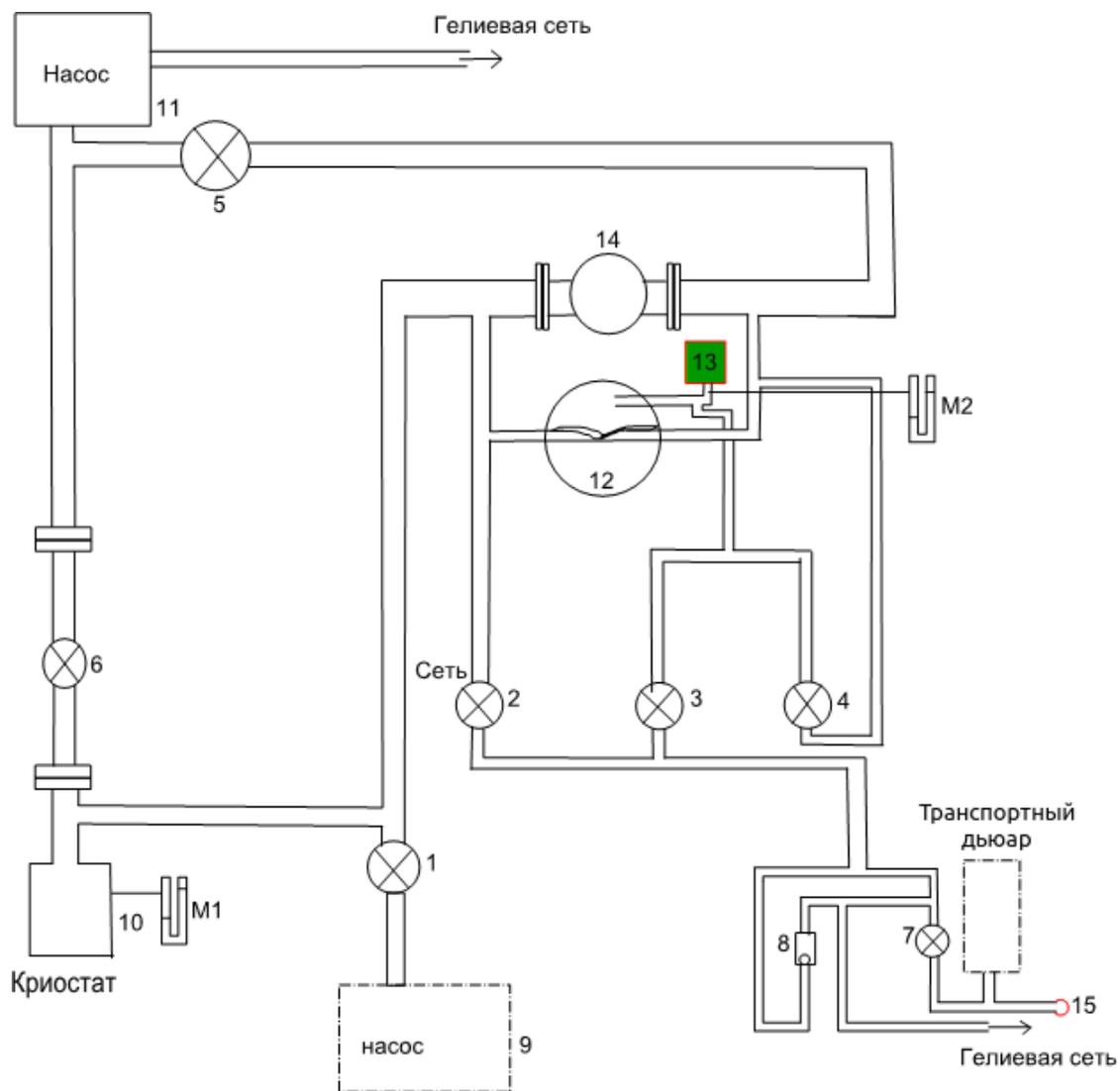
$$f_{кр} = (2 \cdot a), \text{ а — длина широкой стенки резонатора;}$$

$$f_{кр} = 13 \text{ ГГц.}$$

	n	l	Частота, Гц
0	1	1	14.1707875011
0	1	2	15.7286094732
0	2	1	27.5075796108
0	2	2	28.3415750021
0	3	1	41.0255180603
0	3	2	41.5893143689
0	3	3	42.5123625032
0	3	4	43.7719410114
1	0	1	30.2044125416
1	0	2	30.9658598224
1	0	3	32.1949432438
1	0	4	33.8407479938
1	0	5	35.8459207924
1	0	6	38.1538439545
1	0	7	40.71306348
1	0	8	43.4792275198
1	0	9	46.4153516833
1	0	10	49.4911959486
1	1	1	33.1299226712
1	1	2	33.8255778037
1	1	3	34.9542502378
1	1	4	36.4757654339
1	1	5	38.3433863485
1	1	6	40.5092711329
1	1	7	42.9282980927
1	1	8	45.5601631355
1	1	9	48.3701365627
1	2	1	40.6626055958
1	2	2	41.231364656
1	2	3	42.1622500269
1	2	4	43.4319833951
1	2	5	45.0118983638
1	2	6	46.8706386276
1	2	7	48.9764687864

Таблица 1. Частоты для разных мод

### Приложение 3. Схема гелиевой сети спектрометра.



- 1 – вентиль для откачки воздуха из криостата перед началом гелиевого эксперимента
- 2 – вентиль напуска газа из гелиевой сети в прибор
- 3 – вентиль напуска газа из гелиевой сети в контрольный резервуар
- 4 – вентиль откачки давления в контрольном резервуаре
- 5, 6, 14 – вентили откачки паров гелия
- 7 – зажим для отключения транспортного дьюара от гелиевой сети
- 8 – обратный клапан

9 – форвакуумный насос для откачки воздуха из криостата

10 – криостат

11 – насос

12 – регулирующий клапан

13 – контрольный резервуар

15 – груша с газом гелия

M1, M2 - манометры

## Приложение 4. Детектор СВЧ мощности на диоде Шоттки.

СВЧ детектор преобразует ток, проходящий через детектор, в постоянное напряжение, пропорциональное квадрату тока. Поэтому такой детектор называется квадратичным. СВЧ ток в детекторе возбуждается на диоде проходящей через волновод СВЧ мощностью. Диод в детекторе последовательно соединен с антенной. Учитывая, что ток пропорционален напряженности поля, величина постоянного сигнала на детекторе будет пропорциональна СВЧ мощности в волноводе. Для того, чтобы чувствительность детектора была оптимальной, необходимо подать на него ток смещения. Для создания постоянного тока смещения в диоде была собрана схема, представленная на рис.17.

Полупроводниковый детектор выглядит, как показано рис. 18

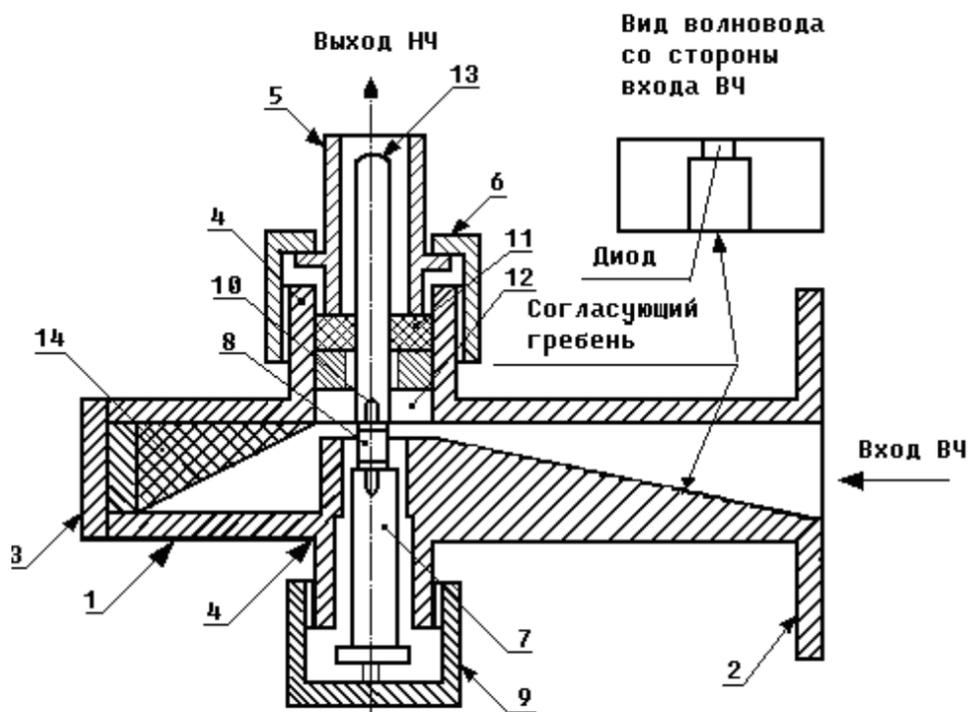


Рис. 18. Изображение продольного сечения волноводного амплитудного детектора

[рисунок заимствован из учебно-методического пособия Новайкина Ю.М. “Детекторный СВЧ диод”]

Волноводный амплитудный полупроводниковый детектор представляет собой отрезок волновода 1 с фланцем 2, дающий возможность присоединить детектор к волноводному тракту, торцевой стенки 3, двух втулок 4, припаянных к широким стенкам волновода и устройством для крепления диода. Втулка 4 имеет резьбу, что даёт возможность фиксировать положение пробки 5 при завинчивании гайки 6. Пробка 7 удерживает резьбой диод 8, прижата гайкой 9 и обеспечивает электрический контакт между диодом и массой волновода. Второй фланец диода входит в цапгу 10, которая изолирована от волновода шайбой 11 и 12. Гнездо 13 служит для соединения детекторной секции с прибором (индикатором). Поглотитель просачивающейся за диод мощности - 14 .

Диод устанавливается параллельно узкой стенке волновода, в максимуме электрического поля.

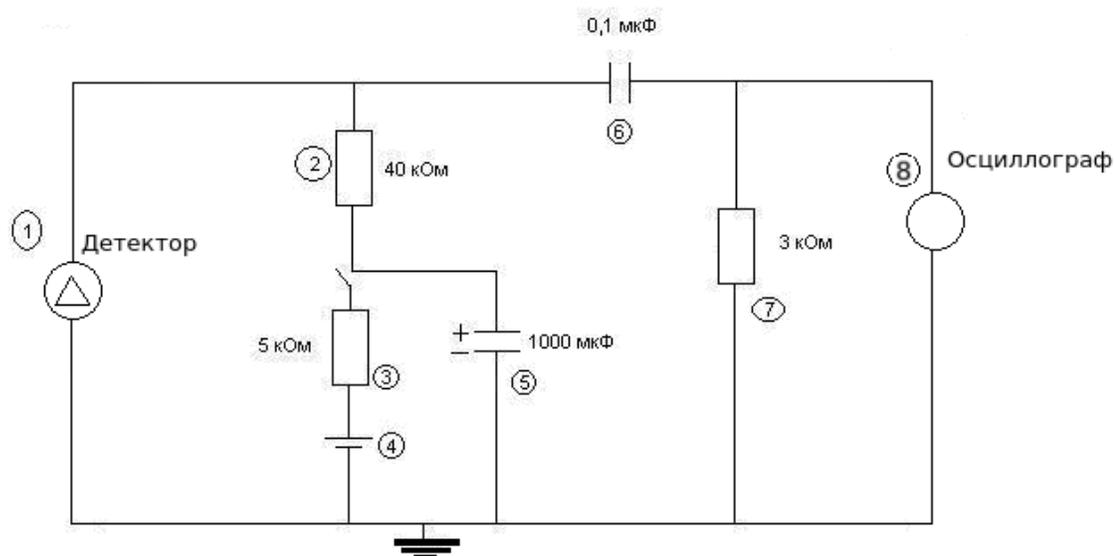


Рис.17. Схема обеспечивающая ток смещения на диоде.

(1 – детектор, 2- резистор 40 кОм, 3 – резистор 5 кОм, 4 – источник питания 4.5 В, 5 – конденсатор электролитический 1000 мкФ, 6 – конденсатор 0.1 мкФ, 7 резистор 3 кОм, 8 - осциллограф)

Мною была собрана усиливающая часть для детекторной головки ГД-11 с диапазоном частот 37,5-53,57 ГГц. Данная детекторная головка использует детекторные диоды с барьером Шоттки. В диодах Шоттки в качестве барьера используется переход металл-полупроводник, который получается вакуумным напылением металла на полупроводник. Детектирование слабых СВЧ сигналов осуществляется благодаря нелинейности вольт-амперной характеристики диода.

Для детектирования слабого СВЧ сигнала была собрана пробная схема обеспечивающая ток смещения через диод и предварительное усиление:

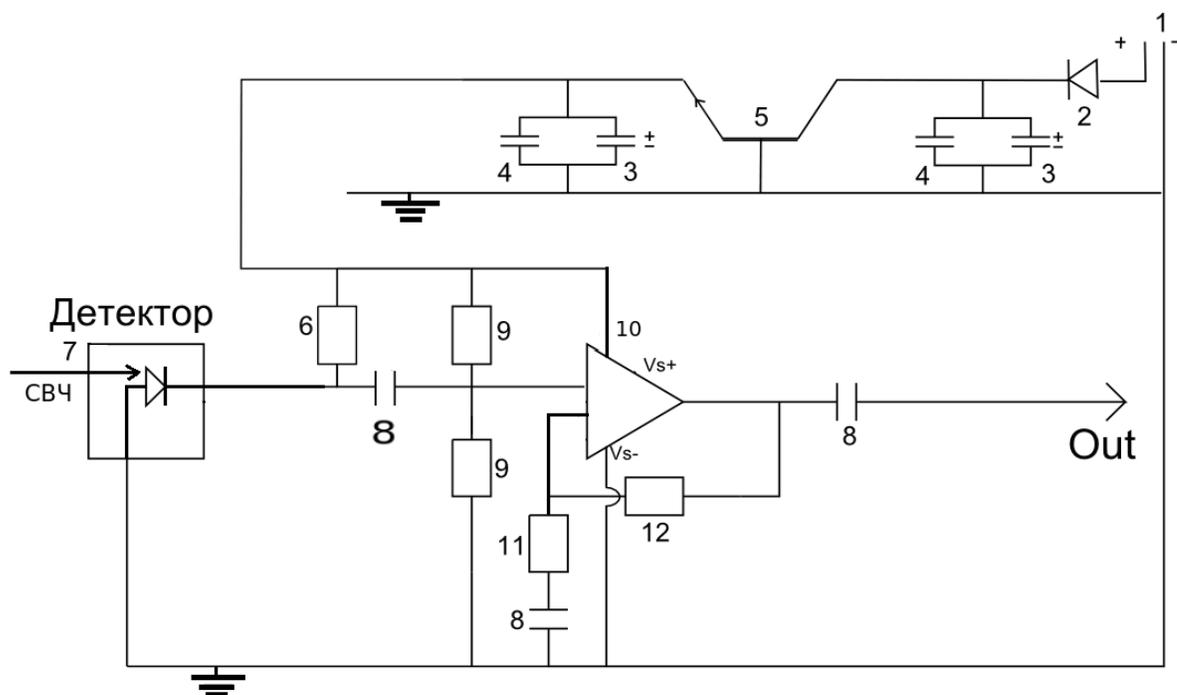


Рис.19. Схема обеспечивающая ток смещения через диод и предварительное 10ти кратное усиление.

(1 – источник питания, 2 – низкочастотный диод 1N4001 , 3 - конденсатор электролитический 10 мкФ, 4 – конденсатор 0.1 мкФ, 5 – стабилизатор напряжения L7809CV на 9В, 6 – резистор 68 кОм, 7 – детекторная головка ГД-11 с высокочастотным диодом 3A737K (37,5 - 53.5 ГГц), 8 - конденсатор 0.2 мкФ, 9 – резистор 10 кОм, 10 – операционный усилитель OP275, 11 – резистор 20 кОм, 12 – резистор 200 кОм)

Напряжение с источника питания (1) прикладывается на диод (2) и стабилизируется до 9 вольт на стабилизаторе (5). В зависимости от выбора рабочей точки на вольт-амперной характеристики диода подбирается величина сопротивления резистора (6). Этот ток смещения подается на СВЧ детектор(7). Конденсаторы (4) и (3) выполняют роль фильтров высоких и низких частот. Конденсатор (8) используется для обрыва цепи между резисторами (6) и (9). Резисторы (9) являются делителями напряжения для установки тока. Напряжение с детектора усиливается с помощью операционного усилителя (10). Коэффициент усиления операционного усилителя можно регулировать с помощью отрицательной обратной связи. Подаем на неинвертирующий вход ОУ сам входной сигнал, а на инвертирующий — часть выходного сигнала с резистивного делителя.



Рис. 20. Детекторная головка ГД-11 с усиливающей частью.

С использованием калиброванного Харьковского детектора были измерены зависимости напряжения на диоде от мощности СВЧ излучения для разных частот: 40 ГГц, 45 ГГц, 50 ГГц. На частоте 45 ГГц чувствительность детектора без усиливающей части была равной 320 В/Вт. Чувствительность детекторной головки с усиливающей частью стала 4600 В/Вт. Таким образом, удалось добиться усиления сигнала в 14 раз.

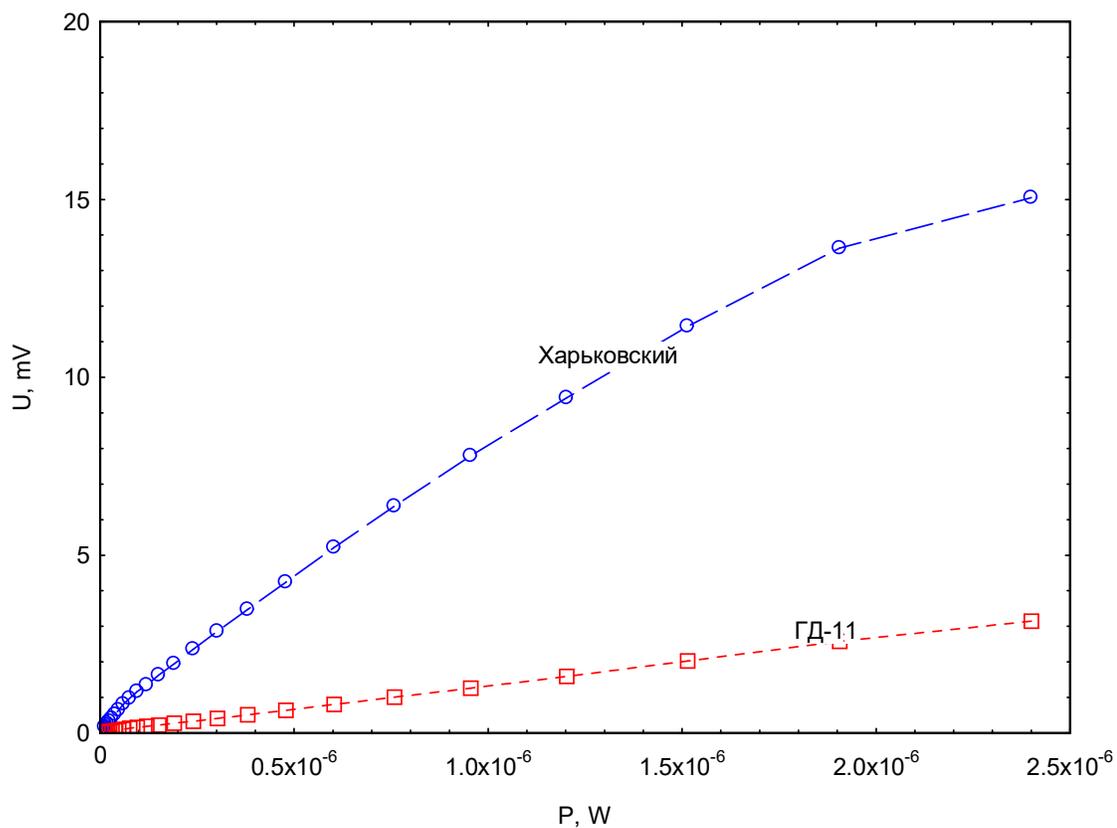


Рис. 21. График зависимости напряжения на диоде от мощности СВЧ излучения на частоте 40 ГГц.

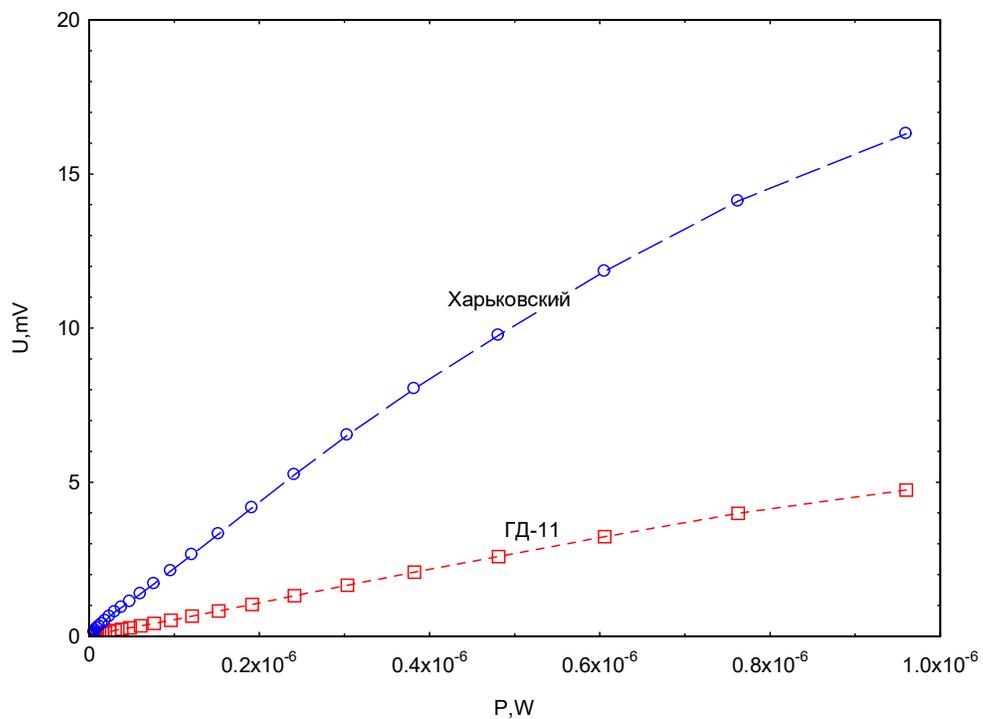


Рис. 22. График зависимости напряжения на диоде от мощности СВЧ излучения на частоте 45 ГГц

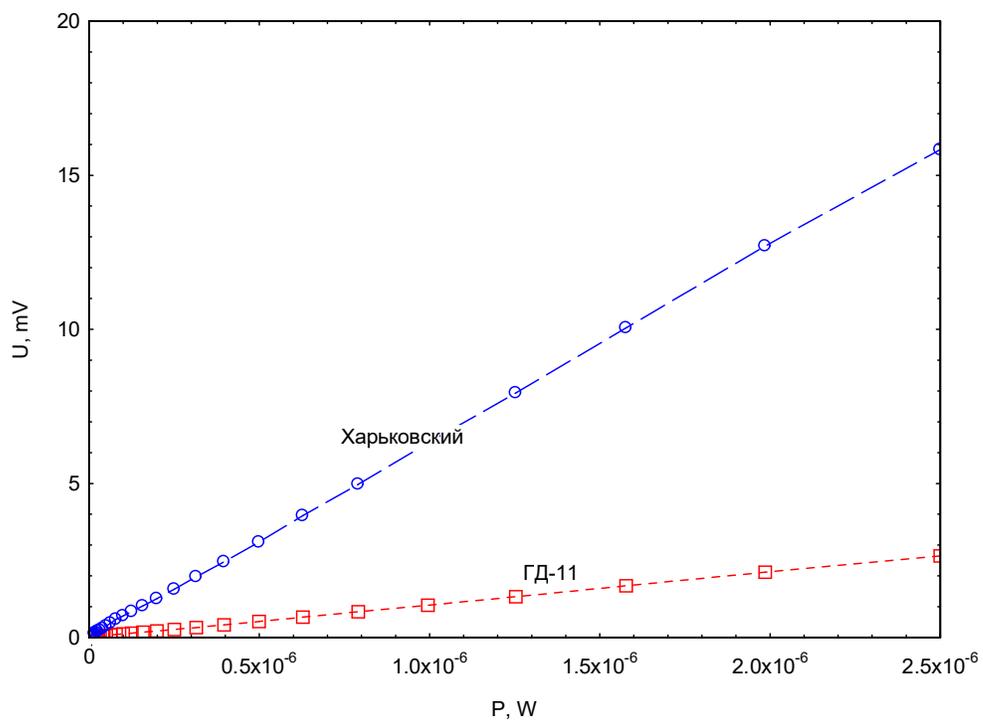


Рис.23. График зависимости напряжения на диоде от мощности СВЧ излучения на частоте 50 ГГц

## Благодарности

Я выражаю благодарность всему коллективу группы спиновой динамики за помощь в работе. Хочу выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Свистову Леониду Евгеньевичу за проявленное терпение и помощь в процессе выполнения и написания дипломной работы. Глазкова Василия Николаевича за ежедневные советы и существенный вклад в приобретенные мной знания. Смирнова Александра Ивановича за полезные замечания и полученные знания. Готовко Софью Климентовну за подробные ответы на поставленные вопросы и поддержку.

Хочу выразить благодарность Национальному Исследовательскому Университету «Высшая Школа Экономики» за внимание к данной работе. Данная работа поддержана проектом (№19-04-033) в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ) в 2019– 2020 гг. и в рамках государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации "5-100".

## Литература

- [1] Quasi-one-dimensional  $S=1/2$  magnet  $Pb[Cu(SO_4)(OH)_2]$  frustration due to competing in-chain exchange, M. Baran, A. Jedrzejczak, H. Szymczak, V. Maltsev, G. Kamieniarz, G. Szukowski, C., Loison, A. Ormeci, S. L. Drechsler, and H. Rosner, *Phys. Stat. Sol.(c)* **3**, 220 (2006).
- [2] Field-induced States and Excitations in the Quasicritical Spin-1/2 Chain Linarite, E. Cemal, M. Enderle, R. K. Kremer, B. Fåk, E. Ressouche, J.P. Goff, M. V. Gvozdikova, M.E. Zhitomirsky, and T. Ziman, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 067203 (2018).
- [3] Dynamics of linarite: Observations of magnetic excitations, K. C. Rule, B. Willenberg, M. Schäpers, A. U. B. Wolter, B. Büchner, S. L. Drechsler, G. Ehlers, D. A. Tennant, R. A. Mole, J. S. Gardner, S. Scallow, and S. Nishimoto, *Phys. Rev. B* **95**, 024430 (2017).
- [4] Vector chiral and multipolar orders in the spin-1/2 frustrated ferromagnetic chain in magnetic field, T. Hikihara, L. Kecke, T. Momoi, and A. Furusaki, *Phys. Rev. B* **78**, 144404 (2008).
- [5] Complex Field-Induced States in Linarite  $PbCuSO_4(OH)_2$  with a Variety of High-Order Exotic Spin-Density Wave States, B. Willenberg, M. Schäpers, A. U. B. Wolter, S. L. Drechsler, M. Reehuis, J. U. Hoffmann, B. Büchner, A. J. Studer, K. C. Rule, B. Ouladdiaf, S. Süllow, and S. Nishimoto, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 047202 (2016).
- [6] Magnetic Frustration in a Quantum Spin Chain: The Case of Linarite  $PbCuSO_4(OH)_2$ , B. Willenberg, M. Schäpers, K. C. Rule, S. Süllow, M. Reehuis, H. Ryll, B. Klemke, K. Kiefer, W. Schottenhamel, B. Büchner, B. Ouladdiaf, M. Uhlarz, R. Beyer, J. Wosnitza, and A. U. B. Wolter, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117202 (2012)
- [7] Electron spin resonance in spiral antiferromagnet linarite: Theory and experiment, S.K.Gotovko, L.E.Svistov, A.M.Kuzmenko, A.Pimenov, M.E.Zhitomirsky *Phys. Rev. B* **100**(17), 174412 (2019)
- [8] Multiferroic phases of the frustrated quantum spin-chain compound linarite, K. Yu. Povarov, Y. Feng, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **94**, 214409 (2016)
- [9] Thermodynamic properties of the anisotropic frustrated spin-chain compound linarite  $PbCuSO_4(OH)_2$ , M. Schäpers, A. U. B. Wolter, S. L. Drechsler, S. Nishimoto, K. H. Müller, M. Abdel-Hafiez, W. Schottenhamel, B. Büchner, J. Richter, B. Ouladdiaf, M. Uhlarz, R. Beyer, Y. Skourski, J. Wosnitza, K. C. Rule, H. Ryll, B. Klemke, K. Kiefer, M. Reehuis, B. Willenberg, and S. Süllow, *Phys. Rev. B* **88**, 184410 (2013)
- [10] Magnetic properties and exchange integrals of the frustrated chain cuprate linarite  $PbCuSO_4(OH)_2$ , A. U. B. Wolter, F. Lipps, M. Schäpers, S. L. Drechsler, S. Nishimoto, R. Vogel, V. Kataev, B. Büchner, H. Rosner, M. Schmitt, M. Uhlarz, Y. Skourski, J. Wosnitza, S. Süllow, and K. C. Rule, *Phys.Rev.B* **85**, 014407 (2012).
- [11] Magnetic phase diagram of the strongly frustrated quantum spin chain system  $PbCuSO_4(OH)_2$  in tilted magnetic fields, Y. Feng, K. Yu. Povarov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **98**, 054419 (2018)
- [12] Relationship between ferroelectricity and magnetic structure of  $PbCuSO_4(OH)_2$  with  $CuO_2$  ribbon chains, Y. Yasui, Y. Yanagisawa, M. Sato, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033707 (2011).
- [13] Crystal structure and chemical formula of schmiederite,  $Pb_2Cu_2(OH)_4(SeO_3)(SeO_4)$ ,

with a comparison to linarite,  $PbCu(OH)_2(SO_4)$ , H. Effenberger, *Mineralogy and Petrology* **36**, 3 (1987)

[14] Die Kristallstruktur von Linarit  $PbCuSO_4(OH)_2$ , H. G. Bachmann und J. Zemmann, *Acta Cryst.* **14**, 747 (1961)

[15] Автор благодарен директору музея Проф. А.В. Смурову.