# Российская Академия наук Институт физических проблем им. П. Л. Капицы

На правах рукописи

### Свистов Леонид Евгеньевич

Новые динамические эффекты в антиферромагнитных диэлектриках.

Специальность 01.04.09 — физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Москва, 2007

# Оглавление

## I Динамические эффекты в 3-D антиферромагнетиках.

6

<b>1</b>	Вли	ияние неравновесных ядерных магнонов на намагничен-		
	ность кристаллов MnCO <sub>3</sub> .			
	1.1	Введение	12	
	1.2	Методика эксперимента	16	
	1.3	Результаты эксперимента	17	
	1.4	Обсуждение	24	
<b>2</b>	Изменение магнитного момента кристалла MnCO <sub>3</sub> , вызван-			
	ное возбуждением электронных магнонов.			
	2.1	Введение	32	
	2.2	Методика эксперимента.	35	
	2.3	Результаты эксперимента	36	
	2.4	Обсуждение результатов	38	
3	Спи	ин-волновые резонансы в антиферромагнетиках.	43	
	3.1	Введение	43	
	3.2	Спин-волновые резонансы в пластинах MnCO <sub>3</sub>	45	
	3.3	Спин-волновые резонансы в пластинах FeBO <sub>3</sub>	48	

		3.3.1	Спин-волновые резонансы в неоднородно деформиро-	
			ванных образцах FeBO <sub>3</sub>	49
		3.3.2	Обсуждение	53
		3.3.3	Спин-волновые резонансы в недеформированных образ-	
			$\operatorname{\muax} \operatorname{FeBO}_3.  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  $	61
		3.3.4	Обсуждение	65
		3.3.5	Приложение	69
4	тт		u u	
4	<b>/</b> IH/	цуциро	эвание магнитного момента звуковои накачкои в ан-	
	тиф	рерром	агнитном FeBO <sub>3</sub> .	71
	4.1	Введе	ние	71
	4.2	Метод	цика эксперимента	74
	4.3	Резул	ьтаты эксперимента	77
	4.4	Обсуж	кдение результатов	83

## II Исследование фрустрированных антиферромагнетиков. 87

<b>5</b>	5 Исследование магнитных свойств квазидвумерного антиферромагнетика с треугольной решеткой ${\rm RbFe}({\rm MoO}_4)_2$			
	5.1	Введение.		
	5.2	2 Образцы и методика эксперимента		
	5.3	5.3 Результаты экспериментов		104
		5.3.1	Восприимчивость и кривые намагничивания	104
		5.3.2	Результаты измерения теплоемкости	105
		5.3.3	Спектры магнитного резонанса	110
	5.4 Обсуждение результатов		113	
		5.4.1	Фазовые переходы в магнитном поле	116

		5.4.2	Антиферромагнитный резонанс	117
		5.4.3	2D-3D кроссовер температурной зависимости теплоем-	
			КОСТИ	121
		5.4.4	Основные результаты первой части главы	122
	5.5	Иссле, ЯМР(	дование магнитной структуры RbFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> методом <sup>87</sup> Rb)	123
		5.5.1	Спектры ядерного магнитного резонанса образцов RbFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> в парамагнитной фазе	124
		5.5.2	Спектры ядерного магнитного резонанса образцов RbFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> в магнитоупорядоченной фазе	127
	5.6	Обсуж перат	кдение фазовой диаграммы RbFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> в области тем-	134
		5.6.1	Температурная зависимость параметра порядка в кол- линеарной фазе.	137
		5.6.2	Исходные положения	140
		5.6.3	Критические свойства перехода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу при <b>H</b> $\perp$ C <sub>3</sub>	144
		5.6.4	Фазовая диаграмма $\operatorname{RbFe}(\operatorname{MoO}_4)_2$ для $H \parallel \operatorname{C}_3$	147
		5.6.5	Приложение А. Моды АФМР в приближении обменно-	
			жесткой 120°- спиновой структуры	147
		5.6.6	Приложение В. АФМР в 2D модели	149
6	Ква	зидву	мерный антиферромагнетик с искаженной тре-	
	уго.	льной	<b>решеткой</b> KFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	151
	6.1	Введе	ние	151
	6.2	Образ	ецы и методика эксперимента	152
	6.3	Воспр	иимчивость и кривые намагничивания	153
	6.4	Элект	ронный спиновый резонанс	161

<b>7</b>	Исс	ледование магнитных свойств квазиодномерного фруст-		
	рированного антиферромагнетика LiCuVO <sub>4</sub>			
	7.1	Введение	166	
	7.2	Кристаллическая и магнитная структура LiCuVO <sub>4</sub>	169	
	7.3	Методика эксперимента и образцы	171	
	7.4	Магнитная восприимчивость монокристаллов LiCuVO <sub>4</sub>	173	
	7.5	Антиферромагнитный резонанс в кристаллах LiCuVO <sub>4</sub>	175	
	7.6	Обсуждение спектров антиферромагнитного резонанса	181	
	7.7	Ядерный магнитный резонанс на ядрах немагнитных ионов		
		$Li^{1+}$ и $V^{5+}$ в кристаллах $LiCuVO_4$	185	
	7.8	Обсуждение результатов, полученных методом ядерного маг-		
		нитного резонанса на образцах LiCuVO <sub>4</sub>	192	
	7.9	Выводы главы	199	
		7.9.1 Приложение. Таблица магнитных свойств квазидвумер-		
		ных антиферромагнетиков с треугольной решеткой	200	

#### Введение

В центре внимания работы находятся магнитные диэлектрики, в которых обменное взаимодействие является главным. В ионных кристаллах основную роль играет косвенное обменное взаимодействие спинов катионов через расположенные между ними анионы. Короткодействие обменного взаимодействия между спинами магнитной системы открывает экспериментальную возможность исследовать магнитные системы разных размерностей в трехмерных объектах. Так, например, если магнитные ионы занимают кристаллографические позиции вдоль цепочек, которые разделены немагнитными ионами, то обменное взаимодействие между ионами цепочки будет существенно превосходить взаимодействия ионов разных цепочек. Можно ожидать, что свойства таких объектов будут близки к свойствам одномерных магнетиков. Такие объекты называют квазиодномерными. По аналогии, квазидвумерными магнетиками называются слоистые структуры, в которых обменные взаимодействия между магнитными ионами внутри одного слоя существенно превосходят магнитные взаимодействия ионов соседних слоев.

Большинство экспериментальных результатов, обсуждаемых в работе, получено при достаточно низкой температуре, при которой магнитная система находится в магнитоупорядоченной фазе. Магноны (или спиновые волны) – магнитные возбуждения магнитоупорядоченного магнетика. В области низких температур они определяют его термодинамические свойства. Элементарное возбуждение – спиновая волна характеризуется частотой  $\omega_k$  и волновым вектором k. На языке квазичастиц – магноны имеют энергию  $\hbar\omega_k$ и квазиимпульс ћк. Магноны – Бозе частицы. Квадрат амплитуды спиновой волны  $A_{\omega}$  на волновом языке соответствует числу магнонов  $n_{\omega}$  на языке квазичастиц. Спиновые волны и связанные с ними магноны, во многом аналогичны звуковым волнам и связанным с ними квазичастицами – фононами. Понятие спиновой волны в физике твердого тела ввел Ф. Блох в 1930 г. [1]. В полностью упорядоченном ферромагнетике элементарное возбуждение (возбуждение магнона) связано с уменьшением суммарного спина образца на единицу. Спектр спиновых волн состоит из одной квадратичной ветви  $(\omega_k \sim k^2)$  [1,2], а температурные зависимости величины редукции магнитного момента и вклада в теплоемкость, связанные с этими возбуждениями, имеют вид:  $-\Delta M$ ,  $C_m \sim T^{3/2}$  [1]. Квантово-механическую задачу о нахождении спектра спиновых волн в изотропном гейзенберговском ферромагнетике решили Хольштейн и Примаков в 1940 г [3].

Спектр магнонов в антиферромагнетиках сотоит из нескольких ветвей, число которых определяется числом магнитных подрешеток. Каждая ветвь квазилинейна в области волновых векторов далеких от границы зоны Бриллюэна:  $\omega_{i,k} \sim \sqrt{A_i + k^2}$ . В случае, если щель в спектре одной из ветвей магнонов в антиферромагнетике мала, то в области низких температур  $-\Delta M \sim T^2$ , а  $C_m \sim T^3$  [4].

В отличии от фононов, которые представляют из себя слабо взаимодействующие квазичастицы, магноны существенно нелинейны. Взаимодействие между ними приводит к конечному времени жизни магнонов и, кроме того, к перенормировке спектра. Спектр магнонов можно считать независящим от температуры только при  $T \ll T_N$ .

В трехмерных магнетиках, в которых в рамках квазиклассического рассмотрения существует одна магнитная структура соответствующая минимуму энергии, учет взаимодействия магнонов обычно приводит к температурной зависимости коэффициентов, определяющих их спектр. Качественный вид спектра при этом не изменяется и определяется магнитной структурой [5].

Иная ситуация реализуется в случае, если основное состояние магнитной структуры вырождено, т.е. существует несколько структур с близкими значениями энергии. В этом случае тепловые и квантовые флуктуации могут оказаться решающими в выборе реализующейся при данной температуре магнитной структуры.

Работа состоит из двух частей.

Первая часть работы посвящена исследованиям нелинейных свойств антиферромагнетиков с анизотропией типа "легкая" плоскость на примере MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>. В этой части работы экспериментально исследовалось изменение магнитного момента образца при возбуждении интенсивного пакета квазичастиц. Электронные магноны, ядерные магноны, квазифононы возбуждались линейным и параметрическим радиочастотными методами. Эти эксперименты были проведены с целью изучения процесса релаксации магнитной системы к термодинамически равновесному состоянию. В этой же части работы (глава 3) обсуждаются результаты исследования спин-волновых резонансов в тонких пластинах антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость. В этих исследованиях были изучены температурные зависимости собственной частоты и ширины линий спин-волновых резонансов с большими волновыми числами с целью определения температурной перенормировки спектра и оценки частоты релаксации.

Во второй части исследуются свойства квазидвумерных и квазиодномерных фрустрированных неколлинеарных антиферромагнетиков на примере RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (глава 5), KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (глава 6), LiCuVO<sub>4</sub> (глава 7). Интерес к таким объектам возник после теоретических работ [6–8], в которых рассматривались магнитные фазовые диаграммы двумерных антиферромагнитных систем, магнитные ионы которых расположены на треугольной решетке. Эти работы предсказывали в таких структурах необычные фазовые H–T диаграммы, многие из реализующихся магнитных структур которых определялись квантовыми и тепловыми флуктуациями. Теоретическое рассмотрение [9] показало, что такие необычные фазы сохраняются и в случае трехмерного магнитного порядка при условии слабого межплоскостного взаимодействия. В работе обсуждаются исследования, проведенные с помощью различных экспериментальных методик, фазовых диаграмм и магнитных структур, а также спектра магнитных возбуждений таких магнетиков.

Основные результаты работы, представляемые к защите.

1. Создана методика измерения изменения магнитного момента образца с помощью сверхпроводящего квантового магнитометра, при различных динамических воздействиях (возбуждении магнонов, ядерного магнитного резонанса, звука).

2. Изучено изменение магнитного момента ΔM антиферромагнетика MnCO<sub>3</sub> при возбуждении радиочастотной накачкой неравновесных коллективных колебаний ядерной и электронной спиновых систем (ядерных магно-

нов). Показано, что наблюдаемое  $\Delta M$  определяется неравновесными ядерными магнонами с малыми волновыми векторами. Проведена оценка времени термализации неравновесных ядерных магнонов внутри ядерной спиновой подсистемы. Величина времени термализации внутри ядерной подсистемы оказалась много меньше времени спин решеточной релаксации  $T_1$ , что оправдывает введение квазиравновесной температуры ядерной спиновой подсистемы  $T_n$ .

3. Изучено изменение магнитного момента легкоплоскостного антиферромагнетика MnCO<sub>3</sub> при параметрическом возбуждении магнонов. Полученное значение уменьшения магнитного момента, по меньшей мере в 6 раз превосходит величину  $\Delta M$ , обусловленную магнонами, находящимися в параметрическом резонансе с CBЧ-накачкой. Это свидетельствует о том, что основной процесс релаксации связан с процессами образования вторичных квазичастиц, обладающих значительным магнитным моментом. Используя результаты теоретического рассмотрения собственных процессов релаксации магнонов в MnCO<sub>3</sub> можно заключить, что самый вероятный процесс релаксации – упругое рассеяние магнонов на дефектах образца.

4. В образцах MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub> в виде тонких пластин удалось наблюдать спин-волновые резонансы с рекордно большими порядками (n ~ 100 ÷ 1000). Определена температурная зависимость константы неоднородного обменного взаимодействия FeBO<sub>3</sub>.

Обнаружено, что эффективность возбуждения спин-волновых резонансов существенно зависит от искусственно создаваемых в образце упругих деформаций. Создание в образцах в форме пластин изгибных деформаций позволяет разрешить спин-волновые резонансы с малыми волновыми числами.

5. Проведены экспериментальные исследования изменения магнитного момента ΔM антиферромагнетика типа "легкая плоскость" FeBO<sub>3</sub> при возбуждении в нем неравновесных фононов с помощью CBЧ-накачки и пьезоизлучателя. Обнаружено явление стимулированного намагничивания образца фононной накачкой, теоретически предсказанное в работе [10].

6. Экспериментально показано, что  $RbFe(MoO_4)_2$  является квазидвумерным антиферромагнетиком на треугольной решетке с магнитной анизотропией типа "легкая плоскость". Получены параметры взаимодействий, определяющие магнитную структуру: обменные интегралы внутрислоевых и межслоевых взаимодействий, константа анизотропии и др.

7. Проведено исследование магнитных структур, реализующихся в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в области низких температур в магнитном поле методом ЯМР на ядрах <sup>87</sup>Rb. Результаты исследования находятся в качественном соответствии с магнитными структурами, предложенными в теоретических работах [7–9]. ЯМР исследования обнаруживают переход из соизмеримой в несо-измеримую структуру.

8. Получены фазовые диаграммы RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на плоскости магнитное поле – температура для  $H \perp C_3$  и  $H \parallel C_3$ . Магнитные фазы при T $\ll$ T<sub>N</sub> для  $H \perp C_3$  могут быть сопоставлены с магнитными фазами, предложенными в теоретической работе [9]. Фазовая диаграмма и критическое поведение RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> демонстрируют хорошее количественное соответствие с результатами вычислений в рамках двумерной квазиклассической XY-модели [11].

9. Экспериментально показано, что  $KFe(MoO_4)_2$  является квазидвумерным антиферромагнетиком на треугольной искаженной решетке с магнитной анизотропией типа "легкая плоскость". Получены параметры взаимодействий, определяющие магнитную структуру. Предложена модель магнитной структуры с двумя типами магнитных плоскостей, упорядоченных коллинерным и спиральным образом, адекватно описывающая всю совокупность имеющихся к настоящему моменту экспериментальных данных.

10. Проведено исследование магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного антиферрромагнетика LiCuVO<sub>4</sub> методами электронного спинового резонанса и ядерного магнитного резонанса на немагнитных ионах Li<sup>1+</sup> и V<sup>5+</sup>. В магнитоупорядоченной фазе в магнитном поле обнаружен ряд фазовых переходов. Показано, что все фазовые переходы происходят между несоизмеримыми спиральными магнитными структурами. Предложены магнитные фазы, описывающие весь комплекс имеющихся к настоящему моменту экспериментальных данных.

# Часть І

# Динамические эффекты в 3-D антиферромагнетиках.

Первая часть работы посвящена исследованию нелинейных свойств антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость на примере MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>, кристаллическая структура которых описывается пространственной группой  $D_{3d}^6$ . Нейтронографические исследования [12, 13] показали, что ниже температуры  $T_N$  ( $T_N=32$  K для MnCO<sub>3</sub> и  $T_N=348$  K для FeBO<sub>3</sub>) они становятся слабыми ферромагнетиками, у которых магнитные моменты двух подрешеток лежат в базисной плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка. Скос магнитных подрешеток, с которым связан слабый ферромагнитный момент обусловлен взаимодействием Дзялошинского [14]. Анизотропия в плоскости обычно мала. Вырождение основного состояния магнитной системы относительно поворота вокруг оси высокого порядка приводит к тому, что одна из ветвей спектра магнонов в отсутствии магнитного поля обладает малой величиной щели, которая определяется слабыми по сравнению с обменным взаимодействиями.

В случае  $MnCO_3$  в области температур жидкого гелия величина щели определяется в основном сверхтонким взаимодействием электронной спиновой системы с моментами ядер <sup>55</sup>Mn. Это взаимодействие приводит к появлению длинноволновых возбуждений, так называемых ядерных магнонов, частоты которых находятся вблизи частоты ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>55</sup>Mn в сверхтонком поле, создаваемом на них электронным окружением.

В случае FeBO<sub>3</sub> величина щели низкочастотной ветви спектра магнонов определяется магнитоупругим взаимодействием. При этом спектр фононов в области малых волновых векторов искажается и становится нелинейным.

Несмотря на то, что эффективные поля обусловленные магнитоупругим и сверхтонким взаимодействиями невелики (~ 1 Oe), величина щели в спектре магнонов, искажения фононного спектра, а также зона ядерных возбуждений оказываются значительными, поскольку в случае антиферромагнетиков типа "легкая" плоскость параметры определяющие спектр квазичастиц зависят от произведения слабого эффективного поля и сильного обменного поля [15, 16]. Такое "обменное усиление" слабых взаимодействий является характерной особенностью легкоплоскостных антиферромагнетиков, и проявляется не только в линейной, но и в нелинейной динамике – во взаимодействии элементарных возбуждений.

Деление ветвей спектров квазичастиц на электронные магнонные, упругие и ядерные магнонные условно, поскольку нормальные моды представляют собой связанные колебания упругих и магнитных компонент. Чтобы подчеркнуть сложный характер колебаний к названию соответствующих ветвей спектра часто добавляют предлог квази- (квазимагнонная, квазифононная ветви спектра). С компонентами электронной спиновой подсистемы связаны значительные эффективные магнитные моменты квазифононов и ядерных магнонов в области малых волновых векторов.

Магнитометрия [17, 18], калориметрия [19], неупругое рассеяние нейтронов [20], рамановское [21, 22] и мандельштам-бриллюэновское [23, 24] рассеяние света, радиоспектроскопия (антиферромагнитный резонанс [25–29], ядерный магнитный резонанс [27, 30]), фононная спектроскопия [31–33],– далеко не полный перечень экспериментальных методик, с помощью которых исследовались спектры возбуждений антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость, и в частности MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>. (Ссылки приведены только на работы, в которых исследовались MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>.) Результаты экспериментальных и теоретических исследований спектров возбуждений таких антиферромагнетиков собраны в монографиях и обзорах (см. напр. [16, 34–36]).

Наиболее эффективным методом исследования релаксации низкочастотных ветвей квазичастиц (квазимагнонной, ядерной магнонной, и квазифононной) является метод параметрического возбуждения этих квазичастиц СВЧ магнитным полем параллельным постоянному магнитному полю. Метод параллельной накачки был предложен в 1961 г. [37] и реализован в ферромагнитном железоитриевом гранате [38]. При параметрическом процессе возбуждаются квазичастицы с частотой, равной половине частоты СВЧ накачки. На языке квазичастиц процесс параметрического возбуждения квазичастиц – это процесс распада СВЧ фотона с энергией  $\hbar\omega_p$ , волновой вектор которого мал ( $k_p \simeq 0$ ), на две квазичастицы с энергией  $\hbar\omega_p/2$ , волновые вектора которых равны и противоположны. Таким методом удается возбуждать квазичастицы с волновыми векторами от 0 до 10<sup>6</sup> сm<sup>-1</sup>. Порог параметрического процесса определяется частотой релаксации возбуждаемых квазичастиц. Анализ температурных и полевых зависимостей порогового поля параметрического процесса и сравнение с существующими теоретическими моделями позволяет определить наиболее эффективные процессы релаксации. Результаты экспериментальных исследований частот релаксации электронных магнонов, ядерных магнонов и квазифононов в антиферромагнетиках с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость и сравнение с существующими теоретическими представлениями можно найти в обзорах [34,36,39,40].

В главах 1,2,4 этой части работы обсуждаются эксперименты, в которых определялось изменение магнитного момента монокристаллических образцов антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость при возбуждении в них неравновесного пакета квазичастиц: ядерных магнонов, магнонов, фононов. Квазичастицы возбуждались параметрическим и резонансным методами. Изменение магнитного момента образца  $\Delta M$  обусловлено квазичастицами, находящимися в резонансе с СВЧ-накачкой, и со вторичными магнонами. Число квазичастиц, находящихся в резонансе с СВЧ накачкой, а также обусловленное ими изменение магнитного момента, может быть определено исходя из величины поглощаемой образцом СВЧ мощности, и частоты релаксации квазичастиц, определенной, например, по порогу их параметрического возбуждения. Таким образом, такие эксперименты позволяют получить величину изменения магнитного момента, связанного со вторичными квазичастицами, и в конечном итоге о сценарии термализации магнитной системы.

Поскольку измеряемая характеристика  $\Delta M$ – интегральная, то такие эксперименты имело смысл проводить на объектах, спектральные и нелинейные свойства которых были изучены экспериментально и теоретически. Обширная информация о магнитных свойствах MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>, а также наличие теоретических исследований нелинейных магнитных свойств антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость, было одним из определяющих факторов при выборе объектов исследований.

Первые экспериментальные исследования изменения магнитного момен-

та парамагнетика и ферромагнетика при возбуждении в них парамагнитного и ферромагнитного резонансов, соответственно, были выполнены Н. Бломбергеном и С.Вангом в 1953 г. [41]. В антиферромагнетике типа "легкая" плоскость изменение магнитного момента при возбуждении однородного колебания методом антиферромагнитного резонанса и магнонов с большими волновыми векторами, возбужденных методом параллельной накачки, исследовались в работах [42,43] на монокристаллах CoCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub> соответственно. В первой работе изменение магнитного момента определялось оптическими методами. Во второй работе изменение магнитного момента измерялось с помощью SQUID-магнитометра. Результаты работы [43] стимулировали описываемые в этой части работы исследования.

Для измерения изменения магнитного момента образца под действием CBЧ накачки был сконструирован спектрометр, комбинированный с SQUID магнетометром. Первый вариант такого прибора позволял проводить измерения в области полей 0-150 Ое, при температуре ниже  $\lambda$  точки жидкого гелия. Второй позволял проводить измерения в области полей 0-500 Ое и температур 1.4-130 К. В этом случае низкотемпературная часть CBЧ-спектрометра была теплоизолирована от гелиевого объема с измерительной ячейкой SQUID магнитометра. Первый прибор был изготовлен в Институте Кристаллографии РАН, второй в университете г. Дармштадт.

Глава 3 посвящена исследованию спин-волновых резонансов с большими волновыми числами (100-1000) в тонких монокристаллических пластинах антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub>. Целью этой работы было исследование изменения спектра магнонов при увеличении температуры, а также получение температурной зависимости ширины линии спин-волновых резонансов, для получения независимой оценки частоты релаксации магнонов с большими волновыми векторами. Эксперименты, описанные в этой главе выполнены на стандартных ЭПР спектрометрах фирм BRUKER и VARIAN в университетах гг. Дармштадт, Буэнос Айрес, Аугсбург.

Монокристаллические образцы MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub> были выращены гидротермальным методом в Институте Кристаллографии РАН И.Ю. Икорниковой и В.Р. Гакелем и в Институте Физики СО РАН Л.Н. Безматерных и В.Н. Селезневым. Магнитометрические измерения образцов FeBO<sub>3</sub> выполнены в Университете г. Аугсбург D. Wiegen и А. Пименовой. Анализ качества образцов FeBO<sub>3</sub> методом рентгеновской топографии был проведен И.Л. Смольским в Институте Кристаллографии РАН. Обсуждаемые результаты опубликованы в [44–49]. Я признателен всем своим соавторам.

# Глава 1

# Влияние неравновесных ядерных магнонов на намагниченность кристаллов MnCO<sub>3</sub>.

В этой главе обсуждаются экспериментальные исследования изменения магнитного момента  $\Delta M$  антиферромагнетика MnCO<sub>3</sub> при возбуждении радиочастотной накачкой неравновесных ядерных магнонов. Показано, что наблюдаемое  $\Delta M$  в основном определяется неравновесными ядерными магнонами с волновыми векторами, близкими к нулю. Проведена оценка времени термализации неравновесных ядерных магнонов внутри ядерной спиновой подсистемы (T<sub>3</sub>). Величина времени термализации оказалась много меньше времени спин решеточной релаксации T<sub>1</sub>, что оправдывает введение квазиравновесной температуры ядерной спиновой подсистемы T<sub>n</sub>. Результаты этой главы опубликованы в [45]

### 1.1 Введение.

Сверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами в магнитоупорядоченных диэлектриках приводит к двум эффектам: во первых, магнитный момент электронных оболочек наводит локальное поле H<sub>loc</sub> на ядре, которое определяет частоту свободной спиновой прецессии ядра  $\omega_{n0}$ . Во-вторых, возникает связь между ядерными и электронными спиновыми колебаниями. Соответствующие коллективные колебания обоих систем могут рассматриваться как два типа квазичастиц: электронные магноны, энергия которых перенормирована благодаря взаимодействию с ядерной подсистемой, и ядерные магноны, соответствующие низкочастотным коллективным колебаниям, которые можно рассматривать, как колебания ядерных спинов, возмущенные колебаниями электронной спиновой системы [50]. Отличительной чертой ядерных магнонов, является то, что они существуют в парамагнитной системе ядерных спинов при наличии сильных тепловых флуктуаций и при малой величине ядерной поляризации (~1%). Взаимодействие ядерной и электронной подсистем можно рассматривать в терминах косвенного взаимодействия между ядерными спинами (Сул-Накамуровское взаимодействие) [51,52], приводящего к их коррелированному на больших расстояниях движению.

Наиболее удобными объектами для изучения ядерных магнонов являются слабоанизотропные антиферромагнетики, поскольку они обладают низкочастотной ветвью в спектре магнонов [50]. Близость частот колебаний электронных и ядерных спинов приводит к тому, что сверхтонкое взаимодействие в таких магнетиках проявляется наиболее ярко.

Объектом исследования настоящей работы был выбран антиферромагнетик типа "легкая" плоскость MnCO<sub>3</sub>, нижние ветви спектра электронных и ядерных магнонов которого имеют вид [25, 50, 53, 54]:

$$\omega_{e,k}^2 = \gamma_e^2 [H(H + H_D) + H_\Delta^2(T) + H_{\Delta me}^2 + \alpha^2 k^2]$$
(1.1)

$$\omega_{n,k}^2 = \omega_{n0}^2 [1 - \gamma_e^2 H_\Delta^2(T) / \omega_{e,k}^2], \qquad (1.2)$$

где  $\gamma_e = g\mu_B/\hbar = 17.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ kOe}^{-1}$  –гиромагнитное отношение,  $H_D = 4.4$  kOe – поле Дзялошинского,  $\alpha$  – константа обменной жесткости, которая пропорциональна обменному полю  $H_E = 320$  kOe (величина константы неоднородного обмена для магнонов, распространяющихся вдоль оси  $C_3$  составляет  $\alpha_{\parallel} = 0.8 \cdot 10^{-5}$  kOe cm).  $H^2_{\Delta me} = 0.3 \text{ kOe}^2$  – член обусловленный магнитоупру-



Рис. 1.1: Спектр электронных и ядерных низкочастотых возбуждений в MnCO<sub>3</sub> в отсутствии динамической сверхтонкой связи (пунктирные линии) и в его присутствии ( $\omega_{ek}$ ,  $\omega_{nk}$ , сплошные линии). H=200 Oe. T=1.4 K. Соответствующий сдвиг ядерной ветви (частотный "*pulling*") зависит от ядерной поляризации. Штрих-пунктирной линией приведен спектр низкочастотных магнитных возбуждений, при перегреве ядерной спиновой системы от температуры  $T_n = 1.4$  K до температуры  $T_n = 5$  K PU-накачкой с частотой  $\omega_p$ .

Глава 1. Влияние неравновесных ядерных магнонов на намагниченность кристаллов MnCO<sub>3</sub>.

гим взаимодействием.  $\omega_{n0} \equiv \gamma_n H_{loc} = 2\pi \cdot 640$  MHz - частота ЯМР на <sup>55</sup>Mn в отсутствии динамического сверхтонкого взаимодействия. Здесь локальное поле на ядре в основном определяется сверхтонким полем  $H_{loc} = AM_{sl}(T)$ , которое пропорционально величине магнитного момента электронной магнитной подрешетки  $M_{sl}(T)$ . В пределе малого внешнего магнитного поля  $H \ll H_{loc}(\simeq 600 \text{ kOe})$  и низкой температуры,  $T \ll T_N = 32$  K,  $\omega_{n0}$ - величина постоянная.  $\gamma H_{\Delta} \simeq \gamma(\sqrt{5.8K/T} \ kOe)$  щель в спектре электронных спиновых волн (см. рис.1.1), обусловленная сверхтонким взаимодействием. Такая температурная зависимость следует из зависимости Кюри для ядерной поляризации:  $H_{\Delta}^2 \sim m_{sl}(T) \sim 1/T$ . Влиянием высокочастотной ветви электронного спектра на спектральные и релаксационные свойства ядерных магнонов будем пренебрегать. В области малых волновых векторов k ядерные и электронные ветви спектра (1.1,1.2) сильно зависят от величины ядерной спиновой поляризации.

При приложении сильного радио-частотного (РЧ) поля h ядерная спиновая система может быть существенно перегрета [27, 50] по отношению к решеточной температуре T в соответствии с явлением насыщения ЯМР. Соответствующие сдвиги электронной и ядерной ветвей спектра проиллюстрированы на рис.1.1. Сильная РЧ-накачка приводит к появлению интенсивного пакета неравновесных ядерных магнонов с  $\omega_{n,k=0} \simeq \omega_p \; (\omega_p$  - частота РЧнакачки). При выключении накачки поляризация ядерной спиновой системы релаксирует к термодинамически равновесному состоянию со временем спинрешеточной релаксации Т<sub>1</sub>. Спин-решеточная релаксация в MnCO<sub>3</sub> исследовалась методами ЯМР и двойного резонанса в работах [27, 50, 55]. В случае, если релаксационные процессы внутри ядерной спиновой системы преобладают над спин-решеточными, то можно ожидать, что внутри ядерной спиновой системы установится квазиравновесное состояние, определяемое ядерной температурой  $T_n > T$ , величина которой будет приближаться к решеточной с характерным временем Т<sub>1</sub>. В противном случае энергия неравновесного пакета будет непосредственно релаксировать в электронную спиновую и в упругую подсистемы. Какой из этих двух возможных сценариев реализуется зависит от соотношения времени спин-решеточной релаксации T<sub>1</sub> и характерного времени, необходимого для установления термического равновесия

в ядерной подсистеме, это время мы будем называть  $T_3$ .

Процессы релаксации ядерных магнонов в MnCO<sub>3</sub> исследовались спектроскопическими методами - по порогу их параметрического возбуждения и методом спинового эха в работах [39, 55–57]. Согласно этим работам наиболее вероятным процессом релаксации ядерных магнонов в MnCO<sub>3</sub> в области температур, меньших 2 K, является процесс упругого рассеяния ядерных магнонов на флуктуациях ядерной поляризации. Этот процесс не приводит к термализации внутри ядерной подсистемы. В области бо́льших температур наиболее эффективным является процесс слияния ядерного магнона с фононом, в результате которого образуется фонон. Этот процесс, по всей видимости, определяет спин-решеточную релаксацию. Теоретический анализ других возможных процессов релаксации, которые в принципе могут приводить к термализации, рассмотрены в работе [58], однако, определить величины T<sub>1</sub> и T<sub>3</sub>, используя результаты работы [58], практически невозможно.

Т.к. возбуждение одной квазичастицы энергии  $\varepsilon_{i,k} = \hbar \omega_{i,k}$  приводит к определенному изменению магнитного момента  $\mu_{i,k} = -\partial \varepsilon_{i,k}/\partial H$  [35], то можно получить информацию о неравновесном состоянии магнитной системы, измеряя изменение полного магнитного момента образца при возбуждении в нем неравновесных квазичастиц РЧ-полем. Сравнительно низкие частоты позволяют провести исследования во всей области частот, где существуют ядерные магноны. Благодаря слабой связи ядерной спиновой системы с электронными спинами и фонононами, перегрев ядерной спиновой системы происходит уже при сравнительно малой мощности РЧ-накачки, что позволяет провести исследования в широкой области температур ядерной подсистемы  $T_n$ .

### 1.2 Методика эксперимента.

Для измерения изменения магнитного момента образца под действием CBЧнакачки был сконструирован широкополосный CBЧ-спектрометр, скомбинированный со стандартным SQUID магнитометром. Прибор был сконструирован для работы в области частот 0.1 –8000 MHz и области полей до 450 Oe.

Глава 1. Влияние неравновесных ядерных магнонов на намагниченность кристаллов MnCO<sub>3</sub>.

Ячейка SQUID Циммермановского типа [59] была сконструирована и изготовлена в Институте Геофизики РАН в Новосибирске. Трансформатор потока и ячейка SQUID располагались в отдельном объеме с жидким гелием при температуре T=4.2 К. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, работающим в короткозамкнутом режиме. Коаксиальная РЧ-линия с образцом располагалась внутри металлического сосуда Дьюара, который являлся тепловым и высокочастотным экраном. Для уменьшения внешних шумов использовались дополнительные сверхпроводящие экраны. РЧ-магнитное поле в образце, необходимое для возбуждения ядерной спиновой подсистемы, создавалось с помощью 1-3 витков, на которые была нагружена коаксиальная РЧ-линия. Ориентации статического поля **H**, высокочастотного поля **h**, относительно оси **C**<sub>3</sub> кристалла изображены на рис.1.2. Изменение полного магнитного момента измерялось с точностью  $5 \cdot 10^{-7}$  G·cm<sup>3</sup>. Абсолютная величина полного магнитного момента *M* измерялись с точностью 10% с помощью перемещения образца из измерительной ячейки.

Монокристаллические образцы MnCO<sub>3</sub> были выращены в Институте Кристаллографии РАН И.Ю. Икорниковой и В.Р. Гакелем гидротермальным методом. Кристаллы представляли собой пластинки, развитые грани которых совпадали с базисной плоскостью кристаллов. Толщина образцов составляла 0.5 mm, а поперечные размеры составляли 1÷3 mm. Измерения были выполнены на двух монокристаллах с различным содержанием Co<sup>2+</sup> (0.17 и 0.29 at.%). Эти значения были получены с помощью EDAX-спектрометрии. С помощью измерения кривых намагничивания M(H) мы проверяли, что в полях больших 60 Oe, оба образца были однодоменными.

# 1.3 Результаты эксперимента.

На рис.1.3 приведены полученные зависимости относительного изменения магнитного момента образца  $\Delta M/M$  от частоты РЧ-накачки  $\omega_p$ , измеренные при разных уровнях мощности РЧ-генератора. Эти данные были получены на первом кристалле. Пики на полученных зависимостях, наблюдаемые при малых уровнях РЧ-мощности, связаны с резонансами в передающей ли-



Рис. 1.2: а. Схема низкотемпературной части измерительной установки (см. текст). b. Ориентации РЧ-поля h, кристаллографической оси  $C_3$ , и измеря-емого изменения магнитного момента  $\Delta M$ .

Глава 1. Влияние неравновесных ядерных магнонов на намагниченность кристаллов MnCO<sub>3</sub>.

нии, которые приводят к зависимости амплитуды радиочастотного поля h в образце от частоты  $\omega_p$ . Начиная с некоторого уровня РЧ-мощности, осцилляции исчезают, и зависимость  $\Delta M/M$  перестает меняться при увеличении РЧ-мощности(см. кривую 0 dB на рис. 1.3, снятую при  $\omega_p < 640$  MHz). Зависимость  $\Delta M/M$  от величины  $\omega_p$  может быть разделена на две области. Первая область частот простирается от частоты ЯМР, измеренного в режиме малой РЧ-мощности  $\omega_{n,k=0}(T = 1.4K) = 350$  МНz до несмещенной частоты ЯМР  $\omega_{n0} = 640$  MHz. В этой области частот изменение магнитного момента образца связано с перегревом ядерной спиновой системы. Вторая область частот соответствует области частот, бо́льших 640 MHz. В этой области частот изменение магнитного момента образца связано с параметрическим возбуждением ядерных магнонов. В настоящей работе эффекты, связанные с параметрическим возбуждением ядерных магнонов, обсуждаться не будут. В дальнейшем будем обозначать  $\omega_{n,k=0}(T_n = T)$  как  $\omega_n$ . На рис. 1.4 приведены зависимости  $\Delta M/M$  от РЧ-мощности в случае, когда частота накачки  $\omega_p = 350 \text{ MHz}$  равнялась частоте ЯМР ( $\omega_p = \omega_n$ ), и в случае нерезонансной накачки  $\omega_p = 400 \text{ MHz} (\omega_n < \omega_p < \omega_{n0})$ . Для резонансной накачки  $\Delta M$  монотонно росло с увеличением СВЧ-мощности, в то время как при нерезонансной накачке существенное изменение магнитного момента образца наблюдалось только при достижении некоторого уровня РЧ-мощности. Такое поведение обусловлено тем, что процесс перегрева ядерной системы имеет пороговый характер и происходит эффективно только при достижении некоторого порогового значения РЧ-магнитного поля [50].

Механизм насыщения [27,50] связан с процессом перегрева ядерной спиновой системы, который приводит к сдвигу частоты ЯМР:  $\omega_n(Tn > T) \simeq \omega_p$ . В случае, если величина  $\omega_p$  достаточно близка к  $\omega_n$ , то возбуждаются ядерные спины всего образца и происходит однородный перегрев всего образца, приводящий к однородному уменьшению ядерной поляризации, которая зависит от величины РЧ-мощности накачки. В случае, если частота накачки существенно отличается от  $\omega_n$ , однородное возбуждение ядерной системы требует чрезвычайно большого уровня мощности для нерезонансного перегрева ядерной спиновой системы. Локальный перегрев в областях вблизи дефектов, где значение частоты ЯМР близко к  $\omega_p$ , становится более эффек-



Рис. 1.3: Относительное изменение магнитного момента образца в зависимости от частоты накачки  $\omega_p$ , снятое при различных уровнях РЧ-мощности (сплошная линия-0 dB, штрих-пунктирная - -3 dB, пунктирная - -10 dB). Частота РЧ-генератора растет.



Рис. 1.4: Зависимость  $\Delta M/M$  от мощности РЧ-накачки при частотах накачки: • –  $\omega_p = \omega_n$ ; •, нерезонансная накачка,  $\omega_n < \omega_p < \omega_{no}$  (H=400 Oe, T=1.4 K).

тивным. В этом случае наблюдается неоднородное распределение величины ядерной поляризации в кристалле: в части образца будет ядерная температура близка к Т, а в перегретой части – температура, соответствующая условию  $\omega_n(T_n > T) \simeq \omega_p$ . Такое неоднородное состояние исследовалось экспериментально в работах [27, 50]. По мере увеличения РЧ-мощности объем образца, для которого выполняется условие резонанса  $\omega_p \simeq \omega_n$ , увеличивается, что приводит к увеличению эффективности перегрева ядерной системы и к резкому изменению  $\Delta M$ .

Чтобы избежать сложностей, связанных с описанием процесса перегрева ядерной подсистемы, мы будем обсуждать результаты измерения, полученные при достаточно большой РЧ-мощности, т.е. в режиме насыщения, при котором ядерная спиновая система перегрета во всем объеме образца, и во всем образце выполняется условие  $\omega_n(Tn > T) \simeq \omega_p$ . Выполнение этого условия проверялось методом двойного резонанса. Помимо РЧ-накачки для наблюдения антиферромагнитного резонанса в образце создавалось переменное СВЧ-магнитное поле из частотного диапазона 3–8 GHz. Антиферромагнитный резонанс регистрировался по изменению магнитного момента образца  $\Delta M$ . При приложении РЧ-мощности, достаточной для перегрева ядерной системы, наблюдалась единственная линия АФМР, положение которой определялось в соответствии с 1.1,1.2 частотой РЧ-накачки  $\omega_p$ .

Частотные зависимости относительного изменения магнитного момента образца при температурах T=1.4 и 4.2 К при приложении постоянной мощности РЧ-накачки приведены на рис. 1.5. Помимо экспериментов по двойному резонансу, о том, находится ли ядерная магнитная система образца в насыщенном состоянии, можно судить по отсутствию на зависимостях  $\Delta M(\omega_p)$ периодических особенностей, связанных с наличием резонансов в передающей линии. В малых магнитных полях (H < 300 Oe) перевести образец в насыщенное состояние удавалось только в ограниченной области частот РЧнакачки в окрестности  $\omega_p$  (рис. 1.5). В бо́льших магнитных полях (H = 400Oe, рис. 1.5) насыщение достигалось во всей области  $\omega_n < \omega_p < \omega_{n0}$ .

Аналогичные эксперименты были проведены на образцах с различным содержанием примесных ионов  $Co^{2+}$ . Пороговые значения РЧ-мощности, при-



Рис. 1.5: Относительное изменение магнитного момента  $\Delta M/M$  в зависимости от частоты РЧ-накачки  $\omega_p$  для двух различных температур (сплошные линии: T = 1.4 K; пунктирные: T = 4.2 K) при постоянном уровне мощности РЧ-генератора (0 dB). (a) H=200 Oe; насыщение достигалось при  $\omega_p/2\pi \ge$ 500 MHz. (b) H=400 Oe; насыщение достигалось во всем частотном диапазоне. На вставке приведена та же зависимость в масштабе, увеличенном в 10 раз по оси ординат (T = 4.2 K; H = 200 Oe).

водящие к перегреву ядерной системы зависели от качества образца, однако, кривые  $\Delta M(\omega_p)/M$ , полученные в режиме насыщения с точностью 10% совпадали. Этот факт позволяет предположить, что наблюдаемая величина  $\Delta M$ , полученная в режиме насыщения, связана с собственными свойствами MnCO<sub>3</sub>, а не с кристаллическими несовершенствами.

### 1.4 Обсуждение.

В области полей и температур, в которой проводились обсуждаемые эксперименты ( $T \ll T_N$  и  $H \ll H_D$ ,  $H_{loc}$ ), полный магнитный момент образца в основном определяется скосом двух антиферромагнитных подрешеток (для MnCO<sub>3</sub> угол скоса  $\varphi \simeq H_D/H_E \simeq 0.8^\circ$ ) и равен:

$$M = N_0 g \mu_B S H_D / H_E, \tag{1.3}$$

где  $N_0$  - полное число магнитных ионов  $Mn^{2+}$  в образце, и S = 5/2. Обсудим возможные причины уменьшения магнитного момента образца под действием РЧ-накачки ядерной спиновой системы.

Во-первых, оценим изменение магнитного момента, связанное с изменением температуры от T до  $T_n$ , считая ядерную спиновую систему парамагнитной в локальном поле  $H_{loc}$ :

$$\Delta M = 2[m_{sl}(T) - m_{sl}(T_n)] \frac{H_D}{H_E} = N_0 \frac{I(I+1)(\gamma_n \hbar)^2 H_{loc}}{3k_B} \frac{H_D}{H_E} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n}), \quad (1.4)$$

где I = 5/2 - ядерный спин <sup>55</sup>Mn и  $\gamma_n = 6.6635 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{kOe}^{-1}$  его гиромагнитное отношение.  $m_{sl}$  - ядерный магнитный момент одной из магнитных подрешеток, фактор  $H_D/H_E$  - связан со скосом подрешеток. Этот вклад на несколько порядков величины меньше, чем обнаруженный в эксперименте.

Вклад в  $\Delta M$  от электронных и ядерных магнонов будем рассматривать в рамках следующей модели. Будем предполагать, что РЧ-накачка создает неравновесный пакет ядерных магнонов с волновым вектором, близким к нулю, а все остальные возбуждения находятся в термодинамическом равновесии. Перегрев ядерной спиновой подсистемы приводит к сдвигам электронной и ядерной ветвей спектра и, следовательно, к изменению их чисел заполнения. Возбуждение квазичастицы с энергией  $\varepsilon_{i,k} = \hbar \omega_{i,k}$  приводит к изменению магнитного момента на величину  $\mu_{i,k} = -\partial \varepsilon_{i,k}/\partial H$  [35], где индексы i = e, n соответствуют электронной и ядерной ветвям спектра. Умножая вклад отдельной квазичастицы с волновым вектором **k** на соответствующие числа заполнения  $n(T_i, \omega_{i,k})$ , и предполагая, что температура электронной спиновой системы равна температуре решетки T, изменение магнитного момента при перегреве ядерной спиновой подсистемы может быть получено суммированием по всему спектру:

$$\Delta M = \sum_{k} \{ \mu_{e,k}(T_n) n(T, \omega_{e,k}(T_n)) - \mu_{e,k}(T) n(T, \omega_{e,k}(T)) \} + \sum_{k} \{ \mu_{n,k}(T_n) n(T_n, \omega_{n,k}(T_n)) - \mu_{n,k}(T) n(T, \omega_{n,k}(T)) \} + N \mu_{n,k \ge 0}(\omega_p).$$
(1.5)

N - число термически неравновесных магнонов, частота которых близка к ω<sub>p</sub>. Эти магноны возбуждены либо непосредственно РЧ-накачкой, либо посредством упругого рассеяния. Изменение магнитного момента, вызванное возбуждением одного электронного магнона, в соответствии, с 1.1 равно:

$$\mu_{e,k}(T_n) = -\frac{1}{2}\hbar \gamma H_D \{ H(H+H_D) + H_\Delta^2(T_n) + \alpha^2 k^2 \}^{-1/2},$$
(1.6)

а с возбуждением одного ядерного магнона (1.2):

$$\mu_{n,k}(T_n) = -\frac{\hbar \omega_{n0} H_D H_\Delta^2(T_n)}{2\{H(H+H_D) + H_\Delta^2(T_n) + \alpha^2 k^2\}^{3/2} \{H(H+H_D) + \alpha^2 k^2\}^{1/2}}, (1.7)$$

Изменение магнитного момента образца, обусловленное возбуждением одного электронного (ядерного) магнона с волновым вектором **k**, приведено на верхней (нижней) панели рис. 1.6.



Рис. 1.6: Изменение магнитного момента, обусловленное возбуждением одного электронного магнона (верхняя панель), и ядерного магнона (нижняя панель) в кристалле MnCO<sub>3</sub> в зависимости от волнового вектора. Н  $\perp C_3$  H=400 Oe, T  $\ll$  T<sub>N</sub>.

Вычисленные вклады в  $\Delta M$ , соответствующие термически равновесным электронным магнонам и ядерным магнонам (первые два слагаемые в 1.5) приведены на рис.1.7a,b.



Рис. 1.7: Вычисленное относительное изменение магнитного момента  $\Delta M/M$ в зависимости от частоты РЧ-накачки  $\omega_p$ , связанное с изменением чисел заселенностей: (a)– термически равновесных электронных магнонов (первый член в 1.5); (b) – термически квазиравновесных ядерных магнонов (второй член в 1.5). H=450 Oe. T = 1.4 K – сплошные линии. T = 4.2 K – пунктирные линии.

Оба вклада монотонно возрастают с увеличением температуры ядерной спиновой подсистемы, в отличие от наблюдаемой в эксперименте зависимости. Более того, абсолютная величина эффекта опять слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемую в эксперименте величину  $\Delta M$ . Отметим, что оба вычисленных вклада демонстрируют скачок намагниченности при  $\omega_p = \omega_{n0}$ . Скачок намагниченности наблюдается и на экспериментальной зависимости  $\Delta M(\omega_p)$ , измеренной при температуре T = 4.2 K (см вставку на рис. 1.5). Небольшая ступенька, наблюдаемая при  $\omega_p = 640$  MHz, имеет тот же порядок величины, как и ожидаемый (1.7).

Таким образом, можно заключить, что наблюдаемое в эксперименте изменение магнитного момента обусловлено термически неравновесными ядерными магнонами (последнее слагаемое в 1.5).

Т.е. из величины  $\Delta M$  можно оценить число неравновесных ядерных магнонов с волновыми векторами  $k \simeq 0$ . Поток энергии из ядерной системы в решетку определяется температурой ядерной системы и временем релаксации  $T_1$ . Из этих экспериментальных величин можно получить оценку характерного времени установления термодинамического равновесия в ядерной системе  $T_3$ .

В стационарном состоянии, поглощаемая ядерной спиновой системой РЧмощность, должна равняться потоку энергии из ядерной спиновой системы в решетку. Рассеиваемая ядерной спиновой системой мощность определяется временем спин-решеточной релаксации T<sub>1</sub> [35, 50]:

$$P = 2\{m_{sl}(T) - m_{sl}(T_n)\}H_{loc}/T_1.$$
(1.8)

Здесь  $2m_{sl}(Tn)H_{loc}$  – энергия ядерной спиновой системы. В случае, если характерное время термализации в ядерной спиновой системе существенно меньше, чем время спин решеточной релаксации  $T_3 \ll T_1$ , уравнение баланса энергии приводит к следующему выражению для числа неравновесных ядерных магнонов:

$$N = (T_3/T_1) 2\{m_{sl}(T) - m_{sl}(T_n)\} H_{loc}/(\hbar\omega_{n,k=0}).$$
(1.9)

Подставляя 1.7, получаем выражение для изменения магнитного момента:

$$\Delta M = N\mu_{n,k=0}(T_n) = -\frac{T_3}{T_1} \frac{\{m_{sl}(T) - m_{sl}(T_n)\}H_{loc}H^2_{\Delta}(T_n)H_D}{H(H + H_D)\{H(H + H_D) + H^2_{\Delta}(T_n)\}}.$$
 (1.10)

Преобразуя это уравнение, с учетом 1.2,1.3, получаем

$$T_3/T_1 = -(\Delta M/M)A\omega_n^2(T)\omega_p^2/\{(\omega_p^2 - \omega_n^2(T))(\omega_{n0}^2 - \omega_p^2)\},$$
(1.11)

где значение величины A определяется комбинацией параметров MnCO<sub>3</sub> и равно 5.1. Это уравнение позволяет оценить  $T_3/T_1$  в зависимости от T, H и  $\omega_p$  непосредственно из экспериментальных данных.



Рис. 1.8: Отношение  $T_3/T_1$  в зависимости от частоты РЧ-накачки, полученные из экспериментальных данных и 1.11. (a) H=200 Oe; (b) H=400 Oe.

Результаты проведенной оценки приведены на рис.1.8 и 1.9 (значение температуры ядерной спиновой системы рассчитано из величины  $\omega_n = \omega_p$  по формуле 1.2). Анализ полевых, температурных и частотных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

(i) Во всей исследованной области параметров характерное время термализации в ядерной подсистемы T<sub>3</sub> много меньше, чем время спин-решеточной





Рис. 1.9: Отношения  $T_3/T_1$  в зависимости от температуры ядерной спиновой системы, полученные из экспериментальных данных и 1.11.

релаксации  $T_1$ . Этот факт показывает, что сделанное ранее предположение о раздельных температурах ядерной и решеточной систем правильно.

(ii) Время термализации  $T_3$  монотонно убывает с ростом температуры ядерной спиновой системы  $T_n$ .

(iii) Используя данные для  $T_1$  в MnCO<sub>3</sub>, полученные в работах [27, 55], можно оценить абсолютную величину характерного времени термализации ядерной спиновой системы  $T_3$ :  $T_1(T = 1.4 \text{ K}) = 1100\mu s \longrightarrow T_3(T = 1.4 \text{ K})$ ,  $T_n > 5 \text{ K}) \simeq 8...15 \ \mu s$ ;  $T_1(T = 4.2 \text{ K}) = 750 \ \mu s \longrightarrow T_3(T = 4.2 \text{ K})$ ,  $T_n > 5 \text{ K}) \simeq 20...50 \ \mu s$ . Эту величину можно сравнить со значением времени  $T_2$ , полученным в работе [55] из экспериментов по спиновому эхо в MnCO<sub>3</sub>.  $T_2(4.2 \text{ K}, \text{H}= 490 \text{ Oe}) = 2 \ \mu s$ . Время термализации  $T_3$ , по меньшей мере, на порядок превосходит время спин-спиновой релаксации  $T_2$ .

(iiii) В области температур 1.4 К  $\leq T \leq 4.2$  К и  $T_n > 10$  К соотношение  $T_3/T_1$  пропорционально T и практически не зависит от  $T_n$ . Согласно [55]  $T_1$ , в исследованной области температур, в MnCO<sub>3</sub> от нее почти не зависит. Слабая зависимость  $T_3$  от ядерной спиновой температуры  $T_n$  и сильная

зависимость от температуры решетки показывает, что процесс термализации ядерной спиновой системы не определяется многочастичными взаимодействиями ядерных магнонов, а обусловлен взаимодействиями с магнонами и фононами, числа заполнений которых зависят от температуры решетки Т.

Возможным механизмом, приводящим к термализации ядерной подсистемы является четырехчастичный процесс взаимодействия ядерных магнонов (n) с электронными магнонами(m):  $m_1 + n_1 \leftrightarrow m_2 + n_2$ . В результате такого взаимодействия образуются магнон с близкой энергией (т.к. дисперсия ядерных магнонов мала) и ядерный магнон с большим k (плотность таких состояний велика). Т.к. такие четырехчастичные процессы не меняют полное число ядерных возбуждений, они не вносят вклад в спин-решеточную релаксацию. О том, что наиболее эффективными процессами релаксации электронных магнонов на возбуждениях ядерной системы являются те, которые не приводят к изменению поляризации ядерной системы, можно заключить из исследований релаксации электронных магнонов на возбуждениях ядерной спиновой системы в антиферромагнетике типа "легкая" плоскость CsMnF<sub>3</sub> [60]. В этой работе было показано, что перегрев ядерной спиновой системы существенно увеличивает частоту релаксации электронных магнонов. В области малых полей (H=1.3 kOe) и низких температур (T=1.7 K) этот процесс становится основным при  $(T_n \simeq 5 \text{ K})$  и его вклад в частоту релаксации составляет  $\Delta \omega \simeq 2\pi 10^5$  1/s. В то же время, в этой же работе было обнаружено, что параметрическое возбуждение интенсивного пакета неравновесных электронных магнонов (10<sup>16</sup>-10<sup>17</sup> 1/см<sup>3</sup>) не приводит к заметному изменению времени спин-решеточной релаксации ядерной спиновой системы  $T_1(T_1 \simeq 1 \text{ s})$ . Такая ситуация возможна только в том случае, если при процессах рассеяния электронных магнонов величина ядерной поляризации не меняется. Вместе с тем, эти процессы могут определять процессы термализации ядерной системы.
#### Глава 2

### Изменение магнитного момента кристалла MnCO<sub>3</sub>, вызванное возбуждением электронных магнонов.

Измерено изменение магнитного момента легкоплоскостного антиферромагнетика MnCO<sub>3</sub> при параметрическом возбуждении магнонов с частотой  $\omega/2\pi=18$  GHz. Полученное значение уменьшения магнитного момента, связанного с параметрическим возбуждением одного магнона, составляет  $5.0\pm1.5\mu_B$ . Обнаружено линейное по CBЧ-мощности уменьшение магнитного момента образца. Обсуждаемые результаты опубликованы в работе [44].

#### 2.1 Введение

Для описания статических и динамических магнитных свойств магнитоупорядоченных кристаллов необходимо знать спектр магнонов, а также их релаксационные свойства, т.е. механизмы взаимодействия магнонов друг с другом и другими возбуждениями магнетика – фононами, ядерными магнонами, примесными колебательными модами и др. Одним из классов магнетиков, хорошо изученных теоретически и экспериментально, являются антиферромагнетики с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость (АФМЛП).

Спектр магнонов в веществах этого класса, как показано в [17], имеет две ветви: квазиакустическую  $\omega_{1,k}$  и квазиоптическую  $\omega_{2,k}$ :

$$\omega_{1,k}^2 = \gamma^2 [H(H + H_D) + H_\Delta^2 + \alpha_\perp^2 k_\perp^2 + \alpha_\parallel^2 k_\parallel^2]$$
(2.1)

$$\omega_{2,k}^2 = \gamma^2 [2H_A H_E + H_D (H + H_D) + \alpha_{\perp}^2 k_{\perp}^2 + \alpha_{\parallel}^2 k_{\parallel}^2], \qquad (2.2)$$

где  $\gamma$  – магнитомеханическое отношение,  $H_D$ -поле Дзялошинского,  $H_{\Delta}^2$ – параметр спектра, обусловленный магнитоупругим и сверхтонким взаимодействиями,  $H_A$ – поле анизотропии,  $H_E$ – обменное поле, H– постоянное магнитное поле, лежащее в базисной плоскости кристалла,  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ – константы неоднородного обменного взаимодействия,  $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$ – компоненты волнового вектора вдоль кристаллографической оси  $C_3$  и в базисной плоскости.

Релаксационные свойства магнонов в АФМЛП также активно изучались как теоретически, так и экспериментально. Большую информацию о релаксационных свойствах спиновой системы можно получить, исследуя явление параметрического возбуждения магнонов (см., например, обзор [34]). Воздействуя на образец высокочастотным магнитным полем h достаточной амплитуды  $(h > h_c)$ , можно возбудить в образце существенное количество неравновесных магнонов квазиакустической ветви в узком частотном интервале. Частота возбужденных магнонов  $\omega_k$  равна половине частоты внешнего высокочастотного воздействия  $\omega_p$ , волновой вектор k определяется значением поля H. Величина порогового ВЧ магнитного поля  $h_c$  параметрического процесса пропорциональна частоте релаксации  $\Delta \omega_k$  возбуждаемой группы волн [61]:

$$h_c = \Delta \omega_k \omega_p / \gamma^2 (2H + H_D). \tag{2.3}$$

Эта зависимость позволяет экспериментально определить время жизни параметрически возбужденных магнонов с частотой  $\omega_k$ , связанных с полем накачки;  $T_{2wk} = 1/\Delta \omega_k$ .

Возбуждение неравновесного магнона приводит к уменьшению проекции магнитного момента M образца на направление внешнего статического поля **Н**. Изменение магнитного момента, связанное с возбуждением одного магнона нижней ветви спектра АФМЛП, равно [35]:

$$\mu_{\omega k} = -\partial \varepsilon_k / \partial H = -h\gamma^2 (2H + H_D) / 2\omega_k, \qquad (2.4)$$

где  $\varepsilon_{k}$ – энергия магнона с волновым вектором k. Естественно ввести  $T_{1\omega k}$ – время релаксации магнитного момента образца к своему равновесному значению при возбуждении группы магнонов с частотой  $\omega$  и волновым вектором k.

Изменение магнитного момента  $\Delta M$  при возбуждении однородной прецессии ( $\omega/2\pi = 36$  GHz) в АФМЛП СоСО<sub>3</sub> исследовалось в работе [42], а при возбуждении неоднородных колебаний в АФМЛП в работе [43]. В этих работах показано, что в исследованных веществах время  $T_{1wk}$ , по крайней мере, на порядок превосходит  $T_{2wk}$ . Такое различие объяснялось авторами этих работ тем, что наиболее вероятные процессы ралаксации, определяющие  $T_{2wk}$ , не приводят к релаксации магнитного момента. Так в FeBO<sub>3</sub>, наиболее вероятен распад параметрического магнона на магнон и фонон [62]. Магнон, получающийся в результате распада, обладает меньшей частотой и в соответствии с 2.4 с ним связано большее значение  $\mu_{wk}$ , чем с исходным, и, следовательно, этот процесс не приводит к релаксации намагниченности. Поскольку спин-решеточная релаксация носит многоступенчатый характер, то теоретическое определение  $T_{1\omega k}$  для сравнения с экспериментом представляет непростую задачу. Расчет времени  $T_{1\omega k}$  для CoCO<sub>3</sub> еще более сложен, поскольку в этом веществе наиболее вероятный процесс рассеяния магноноврассеяние на магнитной примеси [63].

В этой части работы обсуждается исследование изменения магнитного момента  $\Delta M$  образца при параметрическом возбуждении магнонов. В качестве объекта исследования был выбран АФМЛП MnCO<sub>3</sub>, статические и динамические свойства которого к настоящему моменту хорошо изучены [34, 54]. Значения констант, определяющих спектр магнонов (2.1,2.2) в MnCO<sub>3</sub>:  $\gamma = 2\pi \cdot 2.8$  GHz/kOe,  $H_E = 320$  kOe,  $H_D = 4.4$  kOe,  $H_A = 3.04$  kOe,  $H_{\Delta}^2 = (5.8/T_n + 0.3)$  kOe<sup>2</sup>,  $\alpha_{\parallel} = 0.8 \cdot 10^{-5}$  kOe cm.  $T_n$ – температура ядерной системы (в К).

Согласно работам [64,65], в MnCO<sub>3</sub> наиболее вероятным собственным процессом, определяющим  $T_{2\omega k}$ , является процесс слияния двух магнонов квазиакустической ветви в магнон квазиоптической ветви. Наиболее вероятный процесс релаксации магнонов верхней ветви – распад на низкочастотный магнон и фонон ( [65]). Из анализа спектра магнонов (2.1,2.2) и в соответствии с (2.4) следует ожидать, что магнитные моменты всех вторичных квазичастиц малы по сравнению с магнитным моментом параметрически возбужденной группы магнонов. Таким образом, принимая во внимание только собственные процессы релаксации можно ожидать, что в MnCO<sub>3</sub> время  $T_{1\omega k}$  будет близко к  $T_{2\omega k}$ ; последнее может быть определено из измерений порога параметрического возбуждения магнонов.

#### 2.2 Методика эксперимента.

Для измерения изменения магнитного момента  $\Delta M$  образца под действием CBЧ-поля был создан прибор, совмещающий CBЧ-спектрометр проходного типа со SQUID-магнитометром. В отличие от работы [43] прибор позволял проводить измерения в диапазоне статических полей 0–150 Ое. Описываемые в этой части эксперименты проводились на приборе, который отличался от прибора, описанного в части 1 тем, что CBЧ и магнитометрическая часть прибора находились в общем объеме жидкого гелия.

Параметрическое возбуждение магнонов осуществлялось методом параллельной накачки на частоте  $\omega_p/2\pi = 36$  GHz. Использовался цилиндрический резонатор, настроенный на моду  $H_{012}$ , в пучность магнитного CBЧполя h которого помещался исследуемый образец. Статическое магнитное поле  $\mathbf{H}(\mathbf{h} \parallel \mathbf{H})$  создавалось сверхпроводящим соленоидом, работающим в короткозамкнутом режиме. CBЧ-генератор на диоде Гана работал в непрерывном режиме. Прошедшая через резонатор CBЧ-мощность, пропорциональная квадрату поля на образце,  $h^2$ , измерялась с помощью квадратичного детектора, который градуировался по термисторному измерителю мощности. Поле h на образце определялось по величине падающей мощности и параметрам резонатора с абсолютной точностью 20%.

Исследуемый образец MnCO<sub>3</sub>, выращенный в той же ростовой партии, что и образцы, исследованные авторами работы [64], представлял из себя диск диаметром 3 мм и толщиной 2 мм. Кристаллографическая ось С<sub>3</sub> образца была перпендикулярна плоскости диска. Приемная петля трансформатора потока была намотана на внешнюю стенку СВЧ-резонатора так, что наводимый на трансформаторе ток вызывался изменением намагниченности образца в направлении статического поля Н. Ориентация полей Н и h, кристаллографической оси  $C_3$  и измеряемой проекции  $\Delta M$  изображена на рис.2.1а. Второе плечо трансформатора потока индуктивно связано с измерительной ячейкой циммермановского типа стандартного высокочастотного SQUID-магнитометра [66]. СВЧ-излучение в волноводном тракте и в низкотемпературной части прибора было достаточно хорошо заэкранировано для того, чтобы избежать непосредственного влияния излучения на работу магнитометра. Градуировка SQUID-магнитометра производилась с помощью катушки с током, имитирующей магнитный момент образца. Основным источником шума была вибрация петель трансформатора потока в поле соленоида. Значения ошибок определения  $\Delta M$  приведены на рис.2.4. Прибор с образцом помещался в дьюар с жидким гелием. Температура определялась по давлению насыщенных паров гелия и составляла 1.2 К.

#### 2.3 Результаты эксперимента.

На рис. 2.2 приведена зависимость падающей на резонатор СВЧ-мощности Р от мощности, прошедшей через резонатор  $P_{tr}$ . При малых значениях Р зависимость линейна. Наблюдаемый излом на зависимости  $P(P_{tr})$  соответствует порогу параметрического возбуждения магнонов. Порог дополнотельно контролировался при работе СВЧ-генератора в импульсном режиме по характерному искажению на осциллограмме  $P_{tr}(t)$ , соответствующему развитию неустойчивости во времени [34]. В поле H=100 Oe,  $h_c$  составляло 0.1 Oe. Кристалл большого размера может вызывать существенные искажения высокочастотных полей в резонаторе, однако, хорошее совпадение измеренного зна-

Глава 2. Изменение магнитного момента кристалла MnCO<sub>3</sub>, вызванное возбуждением электронных магнонов.



Рис. 2.1: Взаимные ориентации статического поля **H**, магнитных CBЧ-полей, кристаллографической оси кристалла **C**<sub>3</sub> и измеряемого изменения магнитного момента образца **ΔM** в экспериментах: а - по определению изменения магнитного момента образца при параметрическом возбуждении магнонов; b - по определению перегрева образца под действием CBЧ-мощности.



Рис. 2.2: Зависимости падающей на резонатор СВЧ-мощности и изменения магнитного момента образца от мощности, прошедшей через резонатор. H = 100 Oe, T = 1.2 K.

чения  $h_c$  со значением, полученным авторами работы [67], позволяет предположить, что ошибка в определении  $h_c$  незначительна. Из данных, приведенных на рис.2.2, и по измеренным параметрам резонатора можно определить мощность, поглощаемую образцом при параметрическом возбуждении магнонов,  $P_{abs}$ . На рис.2.2 приведена также зависимость изменения магнитного момента образца  $\Delta M$  от  $P_{tr}$ . В области малых мощностей эта зависимость линейно убывающая, а при достижении порога параметрической неустойчивости наблюдается излом и наклон увеличивается. Естественно предположить, что нелинейная часть магнитного момента  $\Delta M$  связана с параметрическим возбуждением магнонов. На рис. 2.3 приведена зависимость  $\delta M$  от поглощаемой образцом мощности  $P_{abs}$ .

На рис. 2.4 представлено семейство кривых  $\Delta M(P_{abs})$  при разных значениях статического поля H. Для всех H излом на зависимостях соответствует началу параметрического процесса. Отметим, что кривые  $\delta M(P_{abs})$  при значениях полей 50, 100, 150 Ое совпадают в пределах точности эксперимента.

Для того, чтобы избежать сложности в интерпретации экспериментальных данных, необходимо было определить характерное поле, при котором образец MnCO<sub>3</sub> становится монодоменным. Магнитная BЧ-восприимчивость AΦMЛП зависит от угла между вектором слабого ферромагнетизма и направлением **h**, поэтому по мере того, как образец становится монодоменным при увеличении поля H, собственная частота резонатора меняется. Экспериментально мы наблюдали в области малых полей сдвиг собственной частоты резонатора с образцом на  $\omega/2\pi=20$  MHz. В полях 70 < H < 300 Oe собственная частота резонатора с точностью 3 MHz не менялась, из чего мы делаем вывод о том, что при H > 70 Oe образец практически монодоменный.

#### 2.4 Обсуждение результатов.

Для оценки перегрева образца и связанного с этим уменьшения его намагниченности мы использовали результаты следующего контрольного эксперимента, проведенного на том же монокристалле MnCO<sub>3</sub>. Образец приклеивался в резонаторе на выходное отверстие связи. Статическое магнитное поле было приложено так, чтобы выполнялось условие параллельной накачки. В области, примыкающей к выходному отверстию связи резонатора, в образце создавалось еще одно магнитное CBЧ-поле более низкой частоты ( $\omega_{p2} = 2\pi \cdot 17.7 \text{ GHz}$ ) с поляризацией  $\mathbf{h}_2 \perp \mathbf{H}$ . Взаимная ориентация полей изображена на рис.2.1,b. Таким образом, в образце можно было возбуждать параметрические магноны и одновременно наблюдать антиферромагнитный резонанс на частоте  $\omega_{p2}$ .

Резонансное магнитное поле в MnCO<sub>3</sub> за счет сверхтонкого взаимодействия зависит от температуры ядерной спиновой подсистемы [27], поэтому по сдвигу этого поля можно было судить о перегреве образца. При пятикратном превышении пороговой мощности сдвиг резонансного поля составлял 35 Ое. Такой сдвиг соответствует перегреву ядерной спиновой системы на  $\Delta T = 0.075$  К. Поскольку время спин-решеточной релаксации ядерной подсистемы много больше времен релаксации электронной спиновой и упругой подсистем (см. главу 1), то измеренный перегрев ядерной спиновой подсистемы может только превосходить перегрев образца. Температурная зависимость магнитного момента MnCO<sub>3</sub> в области низких температур имеет вид ( [17]):

$$M = M_0 (1 - \eta T^2 / T_N^2), \qquad (2.5)$$

где  $M_0$ =180 CGSM/moll- спонтанный ферромагнитный момент,  $T_N$ =32 К – температура Нееля, а экспериментальное значение константы  $\eta$ =0.3. Исходя из уравнения 2.5 и экспериментального значения  $\Delta T$ , получаем оценку изменения магнитного момента  $\Delta M$  за счет перегрева образца в процессе эксперимента:  $\Delta M = 0.5 \cdot 10^{-6}$  CGSM, т.е. существенно меньше, чем наблюдаемые эффекты. Таким образом, наблюдаемое изменение магнитного момента образца обусловлено неравновесными возбуждениями.

Из зависимости  $\Delta M(P_{abs})$ , изображенной на рис. 2.3, можно оценить величину  $\mu_{\omega k}$ :

$$\mu_{\omega k} = \frac{\hbar \omega_k \Delta \omega_k}{P_{abs}} \Delta M, \tag{2.6}$$

Глава 2. Изменение магнитного момента кристалла MnCO<sub>3</sub>, вызванное возбуждением электронных магнонов.

здесь первый сомножитель определяет обратное число магнонов, находящихся в резонансе с накачкой, а второй изменение магнитного момента. Величина  $\Delta \omega_k$  определялась из значения порогового поля параметрической неустойчивости(2.3). Полученное значение  $\Delta \omega_k$  с хорошей точностью совпало с величиной, полученной в работе [67], определенной по пороговому полю  $h_{c2}$ (см. [67]). Используя величину наклона зависимости  $\delta M(P_{abs})$  (см. рис.2.3), измеренную при малых значениях мощности, получаем следующую оценку изменения магнитного момента образца при параметрическом возбуждении одного магнона  $\mu_{\omega k} \approx 5\mu_B$ . Экспериментальная ошибка измерения в определении  $\mu_{\omega k}$  составляет 30%. Это значение, по крайней мере, в шесть раз превосходит значение  $\mu_{\omega k} = 0.68\mu_B$ , вычисленное по формуле 2.4.

Таким образом, можно заключить, что для MnCO<sub>3</sub>, также как и для FeBO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub> ( [42,43]), в исследованной области полей и температур время релаксации продольной составляющей магнитного момента  $T_{1\omega k}$  существенно превосходит время выхода из резонанса с накачкой  $T_{2\omega k}$ , определенного из величины порога параметрической неустойчивости. Для того, чтобы получить информацию о процессах релаксации в MnCO<sub>3</sub> в области температур жидкого гелия и малых полей были проведены дополнительные исследования процесса параметрического возбуждения магнонов [68]. Эти исследования показали, что наиболее эффективными процессами релаксации в обсуждаемой области полей и температур является несобственный процесс рассеяния на магнитной примеси. По всей видимости, самым эффективным механизмом релаксации в исследованной области полей является упругий процесс рассеяния магнонов на магнитных дефектах, который выводит магноны из резонанса с накачкой и определяет пороговое поле  $h_c$ , но не приводит к релаксации магнитного момента образца.

Неожиданным оказалось наличие линейной части зависимости  $\Delta M(P_{tr})$ (рис.2.2, 2.4). Отметим сразу, что однозначной интерпретации этого эффекта к настоящему моменту нет. Такое линейное изменение магнитного момента при воздействии СВЧ-накачки наблюдалось не только в экспериментах по параметрическому возбуждению магнонов в MnCO<sub>3</sub>, но и в изоморфном ему антиферромагнетике CoCO<sub>3</sub> [44], а также в экспериментах по линейному и

Глава 2. Изменение магнитного момента кристалла MnCO<sub>3</sub>, вызванное возбуждением электронных магнонов.



Рис. 2.3: Зависимость  $\delta M$ от поглощаемой образцом СВЧ-мощностью. <br/> H =100 Oe, T =1.2 K.



Рис. 2.4: Зависимость изменения магнитного момента образца  $\Delta M$  от прошедшей через резонатор СВЧ-мощности при разных значениях статического магнитного поля H; T = 1.2 K.

параметрическому возбуждению фононов в FeBO<sub>3</sub> (см. главу 4). По всей видимости, этот эффект обусловлен возбуждением неоднородных колебаний, находящихся в резонансе с накачкой. Эффективность такого процесса должна убывать с ростом волнового числа возбуждаемых магнонов, однако, дефекты образца могут приводить к существенному усилению этого процесса (3). Следующая часть работы посвящена экспериментальному изучению процесса линейного возбуждения магнонов с большими волновыми векторами.

#### Глава З

# Спин-волновые резонансы в антиферромагнетиках.

#### 3.1 Введение

В идеальном бесконечном кристалле линейное возбуждение спиновых волн возможно лишь при совпадении частоты поля накачки  $\omega_p$  с частотой спиновой волны  $\omega_k$  (закон сохранения энергии) и совпадении их волновых векторов (закон сохранения квазиимпульса). Величина волнового вектора электромагнитного CBЧ-поля невелика ( $\leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ), в этом случае возбуждение спиновых волн с большими волновыми векторами невозможно. Наличие в образце дефектов существенно меняет ситуацию, а именно закон сохранения импульса квазичастиц может нарушаться и линейное возбуждение становится возможным. Одним из возможных естественных дефектов в магнетиках являются границы образца. В случае, если длина свободного пробега магнона становится сравнимой с размерами образца, спектр собственных магнитных возбуждений становится дискретным. Как следствие возникает ненулевая связь однородного СВЧ-поля со спин-волновыми модами образца с волновыми числами, отличными от нуля. В образце в форме плоско-параллельной пластины с CBЧ-магнитным полем могут быть связаны моды с  $k_{\parallel}\,=\,0$  и  $k_{\perp} \neq 0$ , т.е. однородные в плоскости и неоднородные по толщине колебания намагниченности. Возможность возбуждения таких колебаний (стоячих спиновых волн) однородным переменным магнитным полем было предсказана Киттелем [69] и экспериментально подтверждена в работе [70]. Это явление получило название спин-волнового резонанса. Для определения значений магнитных полей СВ-резонансов, помимо объемных свойств магнетика, необходимо знать параметры закрепления магнитных моментов на поверхности [71]. В случае условия полного закрепления, граничные условия определяются соотношением  $k_{zn} = n\pi/d$ . В этом случае с магнитным СВЧ-полем связаны только моды с нечетным числом полуволн. Эффективность такой связи убывает обратно пропорционально величине волнового вектора  $k_z$ . Исследования спин-волновых резонансов в ферро- и ферримагнитных пленках позволяет получать информацию о константах неоднородного обменного взаимодействия и о поверхностных свойствах магнетиков [71].

В этой части работы будут описаны экспериментальные исследования явления линейного возбуждения СВЧ-магнитным полем спин-волновых резонансов с большими волновыми числами в антиферромагнетиках. Эти исследования были проведены на примере двух антиферромагнетиков с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub> [46, 47].

Эксперименты по параметрическому возбуждению спиновых волн в этих антиферромагнетиках показали, что время жизни магнонов с частотой  $\omega_k/2\pi \simeq 10^{10}$  Hz и волновыми векторами  $\mathbf{k} \simeq 0 - 10^6$  cm<sup>-1</sup> в области температур жидкого гелия достаточно велико:  $\tau \sim 0.1 - 1 \ \mu$ s. Скорость магнонов с волновыми векторами  $10^5 - 10^6$  cm<sup>-1</sup> составляет:  $s_k = |\partial \omega_k/\partial k| \simeq 10^5 - 10^6$ cm/s. Используя эти значения можно оценить длину свободного пробега магнонов:  $\lambda = s\tau \sim 1$  mm. Т.е. для наблюдения спин-волновых резонансов в области гелиевых температур следует исследовать образцы в виде пластин толщиной менее  $\sim 0.1$  mm.

#### 3.2 Спин-волновые резонансы в пластинах MnCO<sub>3</sub>

Для наблюдения спин-волновых резонансов использовались образцы MnCO<sub>3</sub> с естественной огранкой, характерные размеры которых составляли  $\simeq 2 \times 2 \times (0.1 - 0.5) \text{ mm}^3$ . Развитая грань совпадала с базисной плоскостью кристалла. Эксперименты были проведены на стандартном ЭПР-спектрометре  $(\omega_p/2\pi=9.3 \text{ GHz})$  с прямоугольным резонатором. Условия возбуждения были стандартными для возбуждения однородного АФМР –  $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ . Но угол  $\Theta$  между направлением статического магнитного поля  $\mathbf{H}$  и осью третьего порядка кристалла  $C_3$  изменялся в процессе эксперимента. Ошибка в измерении  $\Theta$  составляла около  $\pm 1.5^{\circ}$ . Эксперименты были выполнены в гелиевом газовом проточном криостате с минимальной температурой 4.2 К.

При значении  $\Theta = 0$  наблюдалась обычная линия антиферромагнитного резонанса, значение резонансного поля  $H_{res}$  находилось в соответствии с 2.1. При увеличении угла  $\Theta$  резонансное поле  $H_{res}$  сдвигалось в область больших полей в соответствии со спектром магнонов, полученном в работе [61] для произвольной ориентации статического поля относительно оси третьего порядка:

$$\omega_{1,k}^2 = \gamma^2 [H\cos(\Theta)(H\cos(\Theta) + H_D) + H_\Delta^2 + \alpha_\perp^2 k_\perp^2 + \alpha_\parallel^2 k_\parallel^2]$$
(3.1)

(Значения констант приведены в 2.1)

При достаточно больших значениях угла  $\Theta$  (>60°), T=4.2 K было обнаружено большое число резонансных линий в полях меньших, чем поле антиферромагнитного резонанса. Интенсивность этих линий составляла  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  от интенсивности линии антиферромагнитного резонанса. На рис.3.1а приведены примеры двух записей производной от СВЧ-сигнала, отраженного от резонатора с образцом (dP/dH), проведенных в широкой области полей. На записях видно большое число хорошо воспроизводимых резонансных особенностей. Часть спектра в узкой области полей приведена на рис.3.1b. На том же рисунке приведены положения линий спин-волновых резонансов, вычисленные из 3.1 с использованием следующих параметров:  $k_z = \pi n/d$ ; d=0.13 mm –толщина кристалла; T=4.2 K;  $\Theta = 70^{\circ}$ . Учитывая экспериментальные ошибки в определении  $\Theta$  и d, значение расчетного значения номера спинволнового резонанса:  $n = 1220 \pm 25$ . Вычисленная разница полей, соответствующих спин-волновому резонансу с номером n и номером n+1 в поле 1.85 kOe, составляла:  $\delta H = 5.5 \pm 0.5$  Oe. Характерное расстояние между резонансными особенностями с увеличением угла  $\Theta$  увеличивалось в соответствии с 3.1.

При изменении температуры на несколько сотых градуса можно было проследить за температурным сдвигом отдельной линии. На рис.3.1с приведены записи, сделанные при плавном повышении температуры (верхняя запись сделана при температуре на  $0.01^{\circ} \pm 0.005$  более высокой, чем нижняя). При повышении температуры резонансное поле отдельной особенности сдвигается в большие поля. Такой сдвиг обусловлен уменьшением величины щели в спектре магнонов с повышением температуры ядерной спиновой подсистемы. Абсолютная величина сдвига, определенная из уравнения 3.1 с учетом ошибки определения температуры, составляет  $3.8\pm2$  Oe, что находится в соответствии со сдвигом, определенном экспериментально для верхней и нижней кривой рис. 3.1.

При бо́льшем изменении температуры проследить за температурной эволюцией отдельной резонансной особенности не удавалось. При повышении температуры резонансные особенности становились менее выраженными и при температуре 7-10 К исчезали. В области этих температур ширина линии сравнивается с разницей полей соседних спин-волновых резонансов:  $\delta H$ =5.5 Ое. Такая ширина линии соответствует частоте релаксации  $\tau^{-1}$ =4.5 MHz.

Таким образом, в  $MnCO_3$  наблюдаются резонансные особенности, соответствующие спин-волновым резонансам высокого порядка (n~1500). Вид резонансных особенностей указывает на то, что наблюдаемый спектр далек от спектра, ожидаемого для образца идеальной формы. Это указывает на то, что толщина в разных местах пластины различна, и соответственно резонансные условия в разных частях будут выполняться в разных полях. Результат интерференции спектров, полученных от разных частей образца, наблюдается в эксперименте. Наиболее вероятной причиной такой неоднородности



Рис. 3.1: Полевые зависимости производной по полю поглощаемой CBЧмощности при T=4.2 K, d=0.13 mm: (a) две записи спектра, проведенные при одинаковых условиях для проверки воспроизводимости,  $\Theta = 80^{\circ}$ ; (b) запись в увеличенном масштабе,  $\Theta = 70^{\circ}$ ; (c) влияние небольшого изменения температуры образца,  $\Theta = 80^{\circ}$ . Нижняя запись соответствует низкой температуре, а верхняя запись наибольшей температуре. Разница наибольшей и наименьшей температур составляла  $\simeq 0.01$  K.

являются ростовые ступени. Характерный период резонансных пиков позволяет определить значение константы неоднородного обмена  $\alpha_{\parallel}$ , которая с точностью эксперимента совпала со значением, определенным в [20, 68] методами неупругого рассеяния нейтронов и параметрического возбуждения магнонов.

В следующей части обсуждаются эксперименты по возбуждению спин волновых резонансов в антиферромагнитном FeBO<sub>3</sub>. Константа неоднородного обменного взаимодействия в этом веществе в 10 раз больше, чем в MnCO<sub>3</sub>. Кроме того, образцы FeBO<sub>3</sub> представляли из себя почти в пять раз более тонкие пластины. Таким образом, в этом веществе можно было ожидать гораздо большую разницу резонансных полей, соответствующих соседним спин-волновым резонансам. Кроме того, можно ожидать, что требования к качеству поверхности образца в этом случае могут быть менее строгими.

# 3.3 Спин-волновые резонансы в пластинах FeBO<sub>3</sub>

В этой части работы обсуждаются исследования спин-волновых резонансов в тонких пластинах антиферромагнетика с магнитной анизотропией типа "легкая плоскость" FeBO<sub>3</sub> ( $D_{3d}^6$ ;  $T_N$ =348 K). Развитые грани пластины совпадали с плоскостью легкого намагничивания и были оптически гладкими. Качество образцов контролировалось методом рентгеновской топографии. Выбирались однородные, структурно монодоменные образцы.

Спектр низкочастотной ветви магнонов  $\omega_k$  в FeBO<sub>3</sub> имеет вид 2.1 со следующими значениями параметров (см.напр. обзор [34]): H<sub>D</sub>  $\simeq 100$  kOe, H<sub>E</sub>=2.6·10<sup>6</sup> Oe, H<sup>2</sup><sub>\Delta</sub>  $\simeq 3.6$  kOe<sup>2</sup>,  $\alpha_{\parallel} = 7.8 \cdot 10^{-2}$  Oe·cm. Значения приведенных констант соответствуют температуре T=77 K. Спектр низкочастотной ветви магнонов при наличии одноосного сжатия обсуждается в 3.3.5.

Исследования проводились на стандартных ЭПР-спектрометрах фирмы Bruker и Varian в CBЧ диапазонах 8 mm и 3 cm.

#### 3.3.1 Спин-волновые резонансы в неоднородно деформированных образцах FeBO<sub>3</sub>.

Как было замечено в работе [29], благодаря сильному магнитоупругому взаимодействию, магнитные свойства FeBO<sub>3</sub> существенно зависят от способа крепления образца. В наших экспериментах образцы крепились различными способами.

На рис.3.2a,b,с приведены записи производной, поглощаемой мощности по полю (dP/dH) в зависимости от H, измеренные на частоте  $\omega_p=34.4$  GHz при значениях температуры 200 K(a), 80 K(b), 15 K(c). Записи, приведенные на рисунках и помеченные цифрой 1, соответствуют образцу, приклеенному к держателю за торец. Цифрой 2 обозначены записи АФМР, проведенные на том же образце, но поверхность которого покрыта тонким слоем разбавленного клея. Записи АФМР, помеченные цифрой 3, получены на том же образце, приклеенном к держателю, изготовленному из пластика. Отметим, что при комнатной температуре положение и форма линии АФМР слабо зависела от способа крепления образца. Толщина образца составляла 0.016 mm. По мере понижения температуры, в связи с тем, что коэффициенты температурного расширения образца, клея и пластиковой подложки разные, образец подвергался деформациям, которые приводили к уширению линии АФМР. На фоне уширенной линии АФМР наблюдаются узкие резонансные линии, плотность и интенсивность которых увеличивается вблизи резонансного поля H<sub>0</sub>. Наиболее ярко выраженная тонкая структура наблюдается в области температур вблизи 100 К. При температуре ниже 30 К тонкая структура на фоне уширенной линии АФМР исчезает.

На рис.3.3 приведен фрагмент записи линии АФМР образца, покрытого тонкой пленкой клея, при T=80 K (рис. 3.2b, кривая 2). На том же рисунке на верхней шкале показан результат расчета положений спин-волновых резонансов по формуле 2.1 с приведенными выше значениями констант, и со значениями волнового числа  $k_z = \pi n/d$ , где d=0.016 mm - толщина пластины. Разницы полей между соседними резонансными особенностями находятся в хорошем соответствии с вычисленными. Спин волновой резонанс, наблюда-



Рис. 3.2: Записи производной поглощаемой мощности по полю (dP/dH) в зависимости от H при значениях температуры 200 (a), 80 (b), 15 K (c).  $\omega_p/2\pi=34.4$  GHz. Записи, помеченные на рисунках цифрой 1, соответствуют образцу, приклеенному к держателю за торец. Цифрой 2 обозначены записи, проведенные на том же образце, поверхность которого покрыта слоем разбавленного клея. Записи, помеченные цифрой 3, получены на том же образце, приклеенном к держателю, изготовленному из пластика.



Рис. 3.3: Фрагмент записи производной поглощаемой мощности dP/dH измеренной на образце, покрытом тонкой пленкой клея. T = 80K (рис. 3.2b кривая 2.) На верхней шкале рисунка указаны положения спин-волновых резонансов, полученные в результате расчета по формуле 2.1 со значениями волнового числа  $k_z = \pi n/d$ , где d=0.016 mm - толщина пластины. На нижней панели приведены два фрагмента записи в бо́льшем масштабе. Стрелками приведены вычисленные значения резонансных полей.



Рис. 3.4: Тот же фрагмент записи что и на рис.3.3, но по оси абсцисс отложена величина  $(H_0 - H)^{1/2}$ . Здесь  $H_0 = 1450$  Ое –поле АФМР резонанса недеформированного образца. В таких координатах спин-волновые резонансы в недеформированном образце должны быть эквидистантными.

емый в области малых полей соответствует числу  $n \simeq 80$ . Эти резонансы соответствуют значениям  $k_z \simeq 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Спин-волновые резонансы с  $n \leq 20 - 30$  вблизи H<sub>0</sub> разрешить не удается. Эффективность возбуждения мод с четными и нечетными числами полуволн n приблизительно одинакова в окрестности поля AФMP. Вдали от поля  $H_0$  каждый второй резонанс был существенно слабее соседних.

На рис.3.4 приведен тот же фрагмент записи линии AФMP, но по оси абсцисс отложена величина  $(H_0 - H)^{1/2}$ . Здесь  $H_0 = 1450$  Oe –поле AФMP резонанса недеформированного образца. В таких координатах спин-волновые резонансы в недеформированном образце можно ожидать эквидистантными. Расчетные положения спин-волновых резонансов приведены над нижней шкалой.

Таким образом, в неоднородно деформированном образце в области температур 40-250 К наблюдаются резонансные особенности, которые могут быть обусловлены спин волновыми резонансами с большими волновыми числами. Интенсивность спин-волновых резонансов как минимум на два порядка возрастает при неоднородной деформации образца.

#### 3.3.2 Обсуждение

Влияние одноосного сжатия на спектр спиновых волн в антиферромагнетиках с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость исследовались экспериментально и теоретически в работах [15,16,72]. Было показано, что действие одноосного сжатия **p** в базисной плоскости кристалла существенно изменяет спектр магнонов и в области больших полей эквивалентно дополнительному полю анизотропии в базисной плоскости. В приложении 3.3.5 приведено выражение для расчета частоты АФМР низкочастотной ветви спектра. На рис.3.5 приведены рассчитанные полевые зависимости частоты АФМР для разных ориентаций поля **H** и направления одноосного сжатия **p** для двух величин напряжения.  $\phi$  – угол между направлением поля, приложенного в базисной плоскости кристалла и осью одноосного сжатия. На том же рисунке сплошной линией 1 приведена полевая зависимость частоты АФМР недеформированного кристалла. Характерной особенностью спектра спиновых волн в антиферромагнетике, подвергнутого одноосному сжатию **p**, является убывающая с величиной статического поля H зависимость частоты АФМР при параллельной ориентации поля **p** || **H** вплоть до критического поля  $H_c$ , определяемого величиной одноосного напряжения (см. рис.3.5 и 3.3.5). Минимальная частота АФМР в поле  $H_c$  должна равняться резонансной частоте свободного кристалла в нулевом поле. В экспериментах, описанных в [47], была обнаружена убывающая ветвь спектра АФМР вблизи поля спинориентационного фазового перехода в одноосно деформированном кристалле FeBO<sub>3</sub>.

Неоднородная по образцу кристалла деформация приводит к тому, что щель в спектре спиновых волн в разных частях образца будет разной. Используя значения упругих и магнитоупругих констант а также наблюдаемое в эксперименте уширение линии AФMP, обусловленное упругими деформациями, связанными с креплением образца, можно оценить величину, создаваемого одноосного сжатия. Она составляет для образца, приклеенного к пластиковому держателю, ~  $5 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ .

Исследованные нами образцы представляли собою тонкие пластинки, толщина которых более чем в 100 раз меньше, чем другие линейные размеры. При нанесении на образец слоя клея (или приклеивании образца к пластиковому держателю) можно ожидать возникновения в образце изгибных деформаций, при которых в образце будут создаваться напряжения неоднородные по толщине пластины. При такой деформации с одной стороны пластины будет реализовываться сжатие, а с другой – растяжение (см. вставку на рис. 3.6). Поскольку коэффициенты температурного расширения клея и образца различные, то величина напряжений будет зависеть от температуры. При такой деформации спектр спиновых волн будет иметь величину магнитоупругой щели переменную по толщине пластины. Т.е. волновой вектор спиновой волны, распространяющейся в направлении, перпендикулярном базисной плоскости будет зависеть от координаты вдоль оси z. Обсудим, как изменится спектр спин-волновых резонансов при наличии таких напряжений.

Условие наблюдения спин-волновых резонансов можно записать в виде



Рис. 3.5: Рассчитанные зависимости частоты АФМР от величины статического поля H для свободного образца (кривая 1) и для образца, подвергнутого одноосному сжатию (кривые 2 и 3). Величины одноосных напряжений соответствуют  $H_c = 500$  Oe и 100 Oe соответственно для кривых 2 и 3. Индексы || и  $\perp$  соответствуют параллельной и взаимно перпендикулярной ориентациям внешнего поля **H** и оси сжатия **p**. Две оставшиеся кривые соответствуют зависимостям частоты АФМР от величины статического поля в случае малых углов между **H** и **p**: соответственно 1.5° и 10°, для случая  $H_c = 500$  Oe. Пунктирными линиями отмечены рабочие частоты использованных в настоящей работе спектрометров.



Рис. 3.6: Сплошными кривыми а,b на нижней панели рисунка приведены рассчитанные зависимости  $n(H) = Phase/\pi = \int_0^d k(z)dz/\pi$  в зависимости от величины магнитного поля. Спин-волновые резонансы можно ожидать вблизи полей, при которых фаза принимает значения, кратные  $\pi$ . Значение величины p соответствует значениям  $H_0$  вблизи границ образца, обозначенных на рисунке, как  $H_{01}$  и  $H_{02}$ .  $H_c$  соответствует величине поля H, начиная с которого вектор антиферромагнетизма будет перпендикулярен **H** во всем образце. Кривая 'a' вычислена с учетом поворота вектора антиферромагнетизма в полях  $H < H_c$  и условии  $\mathbf{p} \parallel \mathbf{H}$ , а кривая 'b' - при условии  $\mathbf{l} \perp \mathbf{H}$  во всем образце, при всех H. Пунктирной кривой приведена рассчитанная зависимость  $\mathbf{n}(\mathbf{H})$  для недеформированного образца. Черными прямоугольниками приведена зависимость  $\mathbf{n}(\mathbf{H})$ , полученная из экспериментальной кривой приведенной на верхней панели рисунка.  $\mathbf{T}$ =80 K, d=0.016 mm,  $\omega_p/2\pi = 34.4$  GHz.

[71]:

$$\int_0^d k(z, p, H) dz = \pi \cdot n, \qquad (3.2)$$

где n - целое число, определяющее номер спин-волнового резонанса. Это уравнение записано в предположении полного закрепления спинов на границах образца. Величина k(z) определяется величиной магнитоупругой щели, которая определяется величиной и направлением одноосного напряжения на глубине z кристалла, а также величиной статического поля H (см.3.3.5). dтолщина кристалла. Предполагая, что величина одноосного напряжения меняется по линейному закону от р до -р, можно рассчитать значения резонансных полей спин-волновых резонансов для пластины, заданной толщины и сравнить их с экспериментом. Величину неконтролируемого в процессе нашего эксперимента параметра р определим исходя из положения особенностей на полевых зависимостях dP/dH, наблюдаемых в полях  $H_{01}$ и  $H_{02}$  (см.экспериментальную кривую на верхней панели рис.3.6), которые мы связываем со значениями полей, при которых выполняются условия  $\omega_p \simeq \omega(k \simeq 0, H)$  вблизи верхней и нижней граней кристалла. На нижней панели рис.3.6 сплошными кривыми a,b приведены, рассчитанные зависимости  $Phase/\pi = \int_0^d k(z) dz/\pi$  от величины магнитного поля. Спин-волновые резонансы можно ожидать вблизи полей, при которых фаза принимает значения, кратные  $\pi$ . В области малых полей при такой неоднородной деформации образца вектор антиферромагнетизма l будет иметь различные ориентации на различной глубине образца. Начиная с некоторого поля  $H_c$  можно ожидать, что вектор антиферромагнетизма будет перпендикулярен Н во всем образце. Кривая 'а' вычислена с учетом поворота вектора антиферромагнетизма в полях  $H < H_c$  при условии  $\mathbf{p} \parallel \mathbf{H}$ , а кривая 'b' - без учета. Пунктирной кривой приведена рассчитанная зависимость для недеформированного образца. Вблизи поля H<sub>0</sub> в случае недеформированного образца значения полей, соответствующие спин-волновым резонансам с малыми волновыми числами, должны быть близки друг к другу, в то время, как в неоднородно деформированном образце разница полей соседних резонансных особенностей будет увеличиваться. Такое увеличение связано с тем, что эффективная толщина

образца при наличии деформации уменьшается с ростом поля. На том же рисунке черными прямоугольниками отмечены номера (n) спин-волновых резонансов, полученные экспериментально. Высота прямоугольника соответствует величине ошибки экспериментального определения n. Экспериментальная зависимость n(H) хорошо описывается предложенной моделью. В области малых полей зависимость n(H) сильно зависит от угла между векторами **p** и **H**. Возможно, что наблюдаемое расхождение экспериментальной и модельной кривой 'a' в области малых полей  $H < H_c$  связана с их непаралле́льностью.

Вернемся к обсуждению спин-волновых резонансов, наблюдаемых в случае малых деформаций. На рисунке 3.7 приведены зависимости n(H), вычисленные для недеформированного образца, а также подвергнутого изгибным деформациям с величинами одноосного напряжения р, соответствующих значениям  $H_c = 100$  Oe (a) и 200 Oe (b). Значение р, соответствующее величине  $H_c = 200$  Ое, должно приводить к уширению линии АФМР  $\Delta H \simeq 400$  Ое, наблюдаемому в эксперименте результаты которого представлены на рис. 3.2b кривая 2, 3.3. Несмотря на то, что уширение линии АФМР значительное, существует широкая область полей, в которой зависимости n(H) для напряженного и свободного образца с хорошей точностью совпадают. На рисунке 3.7 мы отметили область полей  $\delta H$ , в которой уширение линии спин-волновых резонансов в рамках модели неоднородной изгибной деформации отличается от n(H) для недеформированного образца менее, чем на единицу. Экспериментально спин-волновые резонансы наблюдаются в более широкой области полей, что, по-видимому, означает, что деформация во всем образце приблизительно одна и та же.

На рис. 3.8 приведены вычисленные полевые зависимости коэффициента связи A(H) спин-волновых резонансов с однородным CBЧ-полем для двух значений неоднородной деформации. На панели 'a' - приведены результаты вычислений со значением параметра р, тем же, что и на рисунке 3.6b, a 'b' - со значением р, принятым на рисунке 3.7. Величина коэффициента связи A(H) вычислялась как:

$$A(p,H) = \int_0^d \sin(\int_0^z k(z,p,H)dz)dz.$$
 (3.3)



Рис. 3.7: Зависимости n(H), вычисленные для недеформированного образца, а также подвергнутого изгибным деформациям с величинами одноосного напряжения p, соответствующих значениям  $H_c = 100$  Oe (a) и 200 Oe (b). Значение p, соответствующее величине  $H_c = 200$  Oe, должно приводить к уширению линии AФMP  $\Delta H \simeq 400$  Oe, наблюдаемому в эксперименте, peзультаты которого представлены на рис. 3.2b кривая 2, 3.3.T=80 K, d=0.016 mm,  $\omega_p/2\pi = 34.4$  GHz.



Рис. 3.8: Вычисленные полевые зависимости коэффициента связи спинволновых резонансов с однородным СВЧ-полем для двух значений неоднородной деформации. Панель 'a' - соответствует той же величине р, что и деформации образца, принятые на рисунке 3.6, a 'b' - соответствуют значениям деформаций, принятым на рисунке 3.7.

Как видно, благодаря неоднородной деформации образца, с СВЧмагнитным полем будут связаны как спин-волновые резонансы с четным числом полуволн, укладывающимся на толщине образца, так и нечетным, независимо от граничных условий. В области магнитных полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$ амплитуды спин-волновых резонансов в рамках обсуждаемой модели будут иметь шумовой характер, в то время как, в области малых полей – регулярный. В случае малой деформации в области малых полей эффективности возбуждения спин-волновых резонансов с четным и нечетным числом полуволн могут существенно различаться. На рис.3.8 b значения полей соседних спин-волновых резонансов для случая полного закрепления на границах образца обозначены стрелочками. Интенсивность спин-волновых резонансов испытывает скачок вблизи полей  $H_{01}$  и  $H_{02}$ , что также согласуется с экспериментом.

Таким образом, обсуждаемая модель удовлетворительно описывает наблюдаемые экспериментально спектры.

## 3.3.3 Спин-волновые резонансы в недеформированных образцах FeBO<sub>3</sub>.

В этой части работы обсуждаются исследования спин-волновых резонансов в образцах, которые демонстрировали узкую линию АФМР во всей исследованной нами области температур 4.2 K < T < 280 K с целью определения температурной зависимости константы неоднородного обмена. Самым деликатным способом крепления образца оказался следующий. В тонкостенную стеклянную пробирку засыпался слой химически чистой мелкой поваренной соли. Затем на него укладывался горизонтально, исследуемый образец FeBO<sub>3</sub>. Поверх него засыпался слой соли, который препятствовал движению образца. Оказалось, что такое крепление менее всего деформирует образец. Это контролировалось по ширине линии антиферромагнитного резонанса. На рис.3.9 приведены записи линии антиферромагнитного резонанса FeBO<sub>3</sub>, измеренные при разных значениях температуры. Статическое поле **H** и высокочастотное магнитное поле **h** были взаимно перпендикулярны и лежали в базисной плоскости кристалла. Положение линии с повышением температуры сдвигается в область бо́льших полей. На нижней панели приведена зависимость резонансного поля от температуры. Ширина линии AФMP во всем диапазоне температур составляла 12±1 Ое. В области температур, меньших 30 К линия AΦMP становилась несимметричной. Масштаб вдоль оси "у" для линий поглощения снятых при разных температурах, приведенных на данном рисунке различный.

На рис.3.10 приведены записи полевой зависимости производной, поглощаемой образцом CBЧ-мощности dP/dH, проведенные при разных значениях температуры. d=0.02 mm;  $\omega_p/2\pi = 34.4$  GHz. На записях наблюдаются регулярные линии поглощения, резонансные поля которых также, как и положения линий АФМР с повышением температуры, сдвигалось в область больших полей. Чувствительность прибора для записей, сделанных при различных температурах была одинаковой. За отдельными наиболее ярко выраженными спин-волновыми резонансами удавалось проследить в широкой области температур. На нижней панели рис.3.9 приведены температурные зависимости резонансных полей четырех наиболее ярко выраженных спинволновых резонансов. Спин-волновые резонансы с большими волновыми векторами наблюдались вплоть до температур ~ 250 К. В области температур, меньших 50 К, амплитуда спин-волновых резонансов начинала убывать, и при температуре, меньшей 30 К они становились практически неразрешимы. Ширина линии отдельного спин-волнового резонанса составляла ~6 Ое вблизи H<sub>0</sub> и  $\simeq 10$  Oe в малых полях.

На нижней панели рис.3.10 приведен фрагмент записи dP/dH(H), сделанный при температуре 100 К. Отрезком обозначена разница между полями соседних спин-волновых резонансов, вычисленных по 2.1. Видно, что для недеформированных образцов возбуждаются спин-волновые резонансы, соответствующие как с четными, так и нечетными волновыми числами.



Рис. 3.9: На верхней панели рисунка приведены записи полевой зависимости производной поглощаемой образцом СВЧ-мощности dP/dH, проведенные при разных значениях температуры (d=0.02 mm,  $\omega_p/2\pi = 34.4$  GHz). На нижней панели приведены температурные зависимости поля AФMP и четырех спин-волновых резонансов, которые удалось проследить в широкой области температур в измерениях, результаты которых представлены на рис.3.10.



Рис. 3.10: Записи полевой зависимости производной поглощаемой образцом СВЧ-мощности dP/dH, проведенные при разных значениях температуры. d=0.02 mm,  $\omega_p/2\pi = 34.4$  GHz.

#### 3.3.4 Обсуждение.

Тот факт, что интенсивность наблюдаемых спин-волновых резонансов в неоднородно- напряженных образцах, по меньшей мере, в 100 раз превосходит их интенсивность в ненапряженных образцах, свидетельствует о том, что наличие упругого напряжения существенно влияет на связь стоячей спиновой волны с СВЧ-полем. Согласно [71] параметр связи сильно зависит от граничных условий, реализующихся с обеих сторон пластины. В случае полного закрепления связь максимальна для спин-волновых резонансов с нечетным числом полуволн n, укладывающихся на толщине пластины и равна нулю для четного п. При условии полного отсутствия закрепления на границах пластины, связь с СВЧ-полем должна отсутствовать при всех значениях n. Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах почти полное отсутствие связи спин-волновых мод с СВЧ-магнитным полем в ненапряженных образцах FeBO<sub>3</sub> указывает на то, что закрепление на границах пластины почти отсутствует. Наличие неоднородной деформации с неизбежностью приводит к появлению связи с СВЧ-накачкой, как резонансов с четным, так и нечетным значением n (см. рис.3.8).

Амплитуда резонансных особенностей сильно зависела от температуры, как для ненапряженных, так и для напряженных образцов. Исчезновение резонансных особенностей при температурах  $T \sim 250$  К объясняется тем, что в этой области температур длина свободного пробега магнонов  $\tau \cdot s$  становится сравнимой с толщиной пластины или, другими словами, ширина линии спин-волнового резонанса становится сравнимой с разницей частот соседних резонансов. Используя значения толщины пластины FeBO<sub>3</sub> и величину скорости магнонов *s*, можно оценить величину  $\Delta \omega_k(250K) \sim 2\pi 250$  MHz.

В области температур, меньших 30 К спин-волновые резонансы как в деформированных, так и не деформированных образцах также исчезают. Частота релаксации магнонов, измеренная в этой области температур по порогу параметрического возбуждения магнонов, согласно [34, 43], в области таких температур  $T \sim 10$  К невелика:  $\tau^{-1} \sim 2\pi 10$  MHz, что много меньше, чем величина, необходимая для объяснения наблюдаемого эффекта уширения спин волновых резонансов ( $\sim 2\pi 250$  MHz). По всей видимости, в области низких температур наиболее эффективным процессом релаксации магнонов в FeBO<sub>3</sub> является процесс упругого рассеяния магнонов на дефектах кристалла. Этот процесс релаксации становится главным при низких температурах и определяет исчезновение спин-волновых резонансов в области низких температур. Процесс параметрического возбуждения магнонов при наличии несобственных упругих процессов релаксации на дефектах (в частности на границах образца) исследовался в работе [73]. В этой работе показано, что при наличии несобственных упругих процессов релаксации магнонов, определяемых частотой релаксации  $\Delta \omega_e$  и собственных процессов релаксации, присущих бесконечному идеальному кристаллу с частотой релаксации  $\Delta \omega_{\infty}$  порог параметрической неустойчивости определяется формулой 2.3 со значением эффективного параметра релаксации  $\Delta \omega_k$ :

$$\Delta\omega_k = [\Delta\omega_\infty (\Delta\omega_\infty + \Delta\omega_e)]^{1/2}, \qquad (3.4)$$

Подставляя величины  $\Delta \omega_k \simeq 2\pi 10 \text{ MHz}$  ([74]) и  $\Delta \omega_e \simeq 2\pi 250 \text{ MHz}$ , получаем оценку  $\Delta \omega_{\infty} \simeq 2\pi \cdot 0.4 \text{ MHz}$ . Вычисленное в работе [75] значение  $\Delta \omega_{\infty}$  для магнонов с  $\omega_k = 18 \text{ GHz}$  при температуре 50 K составляет ~  $2\pi 0.9 \text{ MHz}$ . Отметим, что величина  $\Delta \omega_e$ , используемая для этой оценки получена для  $\omega_k = 34 \text{ GHz}$ .

Спин-волновые резонансы хорошо разрешены в широкой области температур. Для резонансов с большими волновыми числами можно было определить температурную зависимость их резонансного поля с постоянным волновым числом. На нижней панели рис.3.9 приведена температурная зависимость резонансных полей для нескольких спин-волновых резонансов. Предполагая, что спектр спиновых волн во всей области исследованных температур определяется 2.1, можно определить температурную зависимость константы неоднородного обмена  $\alpha$ (T). На рис.3.11 приведены температурные зависимости поля Дзялошинского  $H_D$ , определенного из измерений АФМР, и константы неоднородного обмена  $\alpha$ . На том же рисунке приведена температурная зависимость магнитного момента образца FeBO<sub>3</sub>, измеренная в поле H=1.5 kOe, приложенном в базисной плоскости кристалла. Эти измерения были проведены на нескольких недеформированных образцах FeBO<sub>3</sub> на стандартном SQUID-магнитометре. Все зависимости приведены к значению соответствующих величин, измеренных при T=30 К. Выбор этой температуры связан с тем, что в области низких температур вклад в намагниченность, связанный с парамагнитной примесью, становится значительным, и форма линии AФMP становится отличной от лорентцовой, что приводит к дополнительной ошибке в определении резонансного поля. На рисунке приведены значения  $\alpha$ , полученные из величин резонансных полей спин-волновых резонансов с различными значениями волновых чисел.

Как видно из рис. 3.11 температурная зависимость поля Дзялошинского с точностью эксперимента совпадает с температурной зависимостью спонтанного магнитного момента образца M(T), измеренной на том же образце. Этот результат находится в соответствии с результатами работы исследования высокочастотной и низкочастотной ветвей АФМР [29], в которой показано, что поле Дзялошинского H<sub>D</sub>, а также величина эффективного поля анизотропии, определяющего щель высокочастотной ветви ( $H_{AE} = \sqrt{H_A H_E}$ ) меняются пропорционально величине спонтанного магнитного момента в широкой области температур. Исследования ЯМР на ядрах <sup>57</sup>Fe в FeBO<sub>3</sub> [30] показали, что в широкой области температур величина спонтанного магнитного момента образца пропорциональна магнитному моменту иона железа или, другими словами, температурные зависимости  $H_D(T), H_{AE}(T), M(T)$  могут быть с хорошей точностью описаны температурной зависимостью величины магнитного момента подрешетки  $M_0(T)$ . В то же время, величина константы неоднородного обмена при температуре T>100 К уменьшается заметно быстрее(см. рис. 3.11). По всей видимости, это различие связано с тем, что в области высоких температур, взаимодействие магнитных возбуждений приводит к смягчению спектра спиновых волн. Учет влияния трехчастичных и четырехчастичных процессов взаимодействия магнонов на их спектр в антиферромагнетиках типа "легкая" плоскость был проведен в [75]. На верхней панели рис.3.11 приведен результат расчета поправки к обменной константе  $(\alpha/M)$ . Вычисленная величина уменьшения обменной константы приблизительно в 5 раз меньше, чем наблюдаемая экспериментально при температуре 150 К. Возможно, что наблюдаемое расхождение обусловлено тем, что вычисления [75] проведены в предположении, что нижняя ветвь магнонов


Глава 3. Спин-волновые резонансы в антиферромагнетиках.

Рис. 3.11: Температурные зависимости поля Дзялошинского  $H_D(T)$  ( $\circ$ ), определенного из измерений AФMP, и константы неоднородного обменного взаимодействия  $\alpha(T)$  ( $\blacksquare$ ). На том же рисунке приведена температурная зависимость магнитного момента образца FeBO<sub>3</sub>, измеренная в поле H=1.5 kOe, приложенном в базисной плоскости кристалла ( $\triangle$ ). Все зависимости приведены к значению соответствующих величин, измеренных при T=30 K. На вставке приведен результат расчета поправки к константе неоднородного обменного взаимодействия ( $\alpha/M$ ) за счет взаимодействия магнонов, вычисленный в [75] и то же отношение, полученное из результатов, приведенных на основном рисунке.

безщелевая ( $H=0; H_{\Delta}^2=0$ ).

Выводы.

В образцах MnCO<sub>3</sub> и FeBO<sub>3</sub> в виде тонких пластин удалось наблюдать спин-волновые резонансы с рекордно большими волновыми числами  $(n \sim 100 \div 1000)$ , соответствующие значениям волновых векторов  $k \sim 10^5 \div 10^6$ cm<sup>-1</sup>. Исследования спин-волновых резонансов позволяет получать информацию о спектре спиновых волн. В работе определена температурная зависимость константы неоднородного обмена FeBO<sub>3</sub>. При температуре большей, чем 1/3 от температуры Нееля обнаружено заметное смягчение спектра магнонов, которое, по-видимому, связано с их взаимодействием. Обнаружено, что эффективность возбуждения спин-волновых резонансов существенно зависит от искусственно создаваемых в образце упругих деформаций. Создание в образце деформаций позволяет разрешить спин-волновые резонансы с малыми волновыми числами. Предложена модель, которая описывает результаты эксперимента.

#### 3.3.5 Приложение.

Плотность свободной энергии антиферромагнетика, включающей магнитную, упругую и магнитоупругую энергии, имеет вид [76]:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_m + \mathcal{F}_e + \mathcal{F}_{me},\tag{3.5}$$

где

$$\mathcal{F}_m = 2M_0(H_E m^2 + \frac{H_A}{2}l_z^2 - H_D(m_x l_y - m_y l_x) - m_x H), \qquad (3.6)$$

$$\mathcal{F}_{e} = \frac{1}{2}C_{11}(u_{xx}^{2} + u_{yy}^{2}) + \frac{1}{2}C_{33}u_{zz}^{2} + C_{12}u_{xx}u_{yy} +$$

$$+C_{13}(u_{xx} + u_{yy})u_{zz} + 2C_{44}(u_{yz}^{2} + u_{xz}^{2}) + 2C_{66}u_{xy}^{2} -$$

$$-\sigma_{xx}u_{xx} - \sigma_{yy}u_{yy} - 2\sigma_{xy}u_{xy},$$

$$(3.7)$$

$$\mathcal{F}_{me} = B_{11}(u_{xx}l_x^2 + u_{yy}l_y^2) + B_{12}(u_{yy}l_x^2 + u_{xx}l_y^2) + B_{33}u_{zz}l_z^2 + (3.8) + 2B_{44}(u_{zz}l_y + u_{zz}l_x)l_z + 2B_{66}u_{xy}l_xl_y,$$

здесь  $M_0$ - намагниченность одной подрешетки,  $H_E$ ,  $H_D$ ,  $H_A$ - обменное поле, поле Дзялошинского и поле анизотропии соответственно, **l** и **m** - нормированные на единицу векторы антиферромагнетизма и намагниченности  $(m^2 + l^2 = 1, \mathbf{ml} = 0), u_{ij}$ - тензор деформации,  $C_{ij}, B_{ij}$ - соответственно упругие и магнитоупругие константы. Тензор механических напряжений  $\sigma_{ij}$ определяется одноосным сжатием **p**, ось которого отклонена от оси x на угол  $\varphi$ . Поскольку в модели предполагается изотропия свойств в базисной плоскости, то между константами имеются следующие соотношения:  $2C_{66} = C_{11} - C_{12} \simeq 3 \cdot 10^{12} \text{ erg/cm}^3, B_{66} = B_{11} - B_{12} \simeq 1.7 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3.$ 

Основное состояние магнитной подсистемы определяется углом  $\varphi$  и равновесным углом  $\psi$  отклонения вектора **m** в базисной плоскости от поля **H**, направленного по оси x. Зависящая от углов часть свободной энергии имеет вид:

$$\mathcal{F}^{(0)} = -\frac{M_0}{2H_E} \{ [H_D + H\cos\psi]^2 - H_E H_p \cos[2(\psi + \varphi)] \},$$
(3.9)

где  $H_p = (B_{11} - B_{12})p/M_0(C_{11} - C_{12})$  - эффективное поле, создаваемое одноосным давлением. Величина  $\psi$  находится из условия минимума  $\mathcal{F}^{(0)}$ . Так при  $\varphi = 0$  [76] :  $\cos(\psi) = HH_D/(2H_EH_p - H^2)$  при  $H < H_c$  и  $\psi = 0$  при  $H > H_c$ . Критическое поле  $H_c$  определяется соотношением  $H_c(H_c + H_D) = 2H_EH_p$ . При  $\varphi = \pi/2$  получается  $\psi = 0$ .

Низкочастотная ветвь спектра  $A\Phi MP$  имеет вид [76]:

$$\omega_{(0)} = \gamma \{ H[H_D + H\cos\psi] \cos\psi + 2H_E[H_{me} - H_p\cos2(\psi+\varphi)] \}^{1/2}, \quad (3.10)$$

где  $H_{me} = (B_{11} - B_{12})^2 / M_0 (C_{11} - C_{12})$ . Зависимость частоты АФМР от магнитного поля при нескольких значениях  $\varphi$  изображена на рис. 3.5.

## Глава 4

## Индуцирование магнитного момента звуковой накачкой в антиферромагнитном FeBO<sub>3</sub>.

#### 4.1 Введение.

Элементарными возбуждениями упругой системы твердого тела являются фононы, а магнитной, в магнитоупорядоченных веществах – магноны. Магнитоупругое взаимодействие приводит к связи упругих и магнитных колебаний. Получающиеся в результате этого взаимодействия нормальные моды (квазимагноны и квазифононы) представляют коллективные колебания упругих и магнитных компонент. Это означает, что такие квазичастицы могут быть возбуждены как переменным магнитным полем, так и с помощью упругих колебаний. Описание основных достижений магнитоакустики можно найти в обзорах [72, 76–78].

Возбуждение неравновесных квазифононов сопровождается неоднородным колебанием магнитной системы, что позволяет детектировать их по вызываемому ими излучению. Таким образом, удается детектировать магнитоупругие колебания на частотах 1-100 MHz. В описываемых ниже экспериментах обсуждается возможность детектировать неравновесные фононы в области СВЧ-частот, в которой пьезо и магнитоупругие резонансные методы сложны. Обсуждаемый метод основан на том, что возбуждение в образце квазичастицы приводит к изменению полного магнитного момента образца на:

$$\mu_k = -\partial \varepsilon_k / \partial H, \tag{4.1}$$

где  $\varepsilon_k$ - энергия квазичастицы с квазиимпульсом  $\hbar k$ , и H – внешнее магнитное поле.

В качестве объекта исследования был выбран антиферромагнетик с магнитной анизотропией типа "легкая" плоскость FeBO<sub>3</sub> ( $T_N = 348$  K), один из наиболее изученных антиферромагнетиков с сильной магнитоупругой связью.

Спектры низкочастотных квазимагнонов  $(\omega_k)$  и квазифононов  $(\Omega_k)$  имеют вид:

$$\omega_k = \gamma [H(H + H_D) + H_\Delta^2 + \alpha^2 k^2]^{1/2}$$
(4.2)

$$\Omega_k = c_e k [1 - (\gamma H_\Delta \xi / \omega_k)^2]^{1/2}, \qquad (4.3)$$

где  $\gamma = g\mu_B/\hbar = 17.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ kOe}^{-1}$  –гиромагнитное отношение,  $H_D \simeq 100$  kOe – поле Дзялошинского,  $\gamma H_{\Delta} \simeq \gamma 2.2$  kOe –магнитоупругая щель в спектре спиновых волн [29, 72]  $\alpha$  – константа обменной жесткости, которая пропорциональна обменному полю  $H_E \simeq 3000$  kOe (величина константы обменной жесткости в направлении оси  $C_3$  составляет  $\alpha_{\parallel} = 7.8 \cdot 10^{-5}$  kOe cm). Скорость звука с<sub>e</sub> и коэффициент  $\xi$ , определяющий эффективность линейного магнитоупругого взаимодействия между магнонами и фононами зависят от направления волнового вектора и поляризации фононов и хорошо известны для FeBO<sub>3</sub> ( см. напр. [40]). Для поперечных квазифононов, распространяющихся вдоль  $C_3$  кристалла и поляризацией параллельно **H**, которые наиболее сильно взаимодействуют с магнонами, значения этих параметров составляют:  $c_e \simeq 4.8 \times 10^5$  cm s<sup>-1</sup> и  $H_{\Delta}\xi \simeq 2$  kOe [70, 79]. Спектры квазифононов и

Глава 4. Индуцирование магнитного момента звуковой накачкой в антиферромагнитном FeBO<sub>3</sub>.



Рис. 4.1: На левой панели рисунка представлены ветви спектра квазифононов и квазимагнонов в FeBO<sub>3</sub> в поле H=50 Oe. Пунктирными линиями изображены фононная и магнонная ветвь спектра в отсутствии магнитоупругого взаимодействия. Точками схематически представлены квазичастицы участвующие в трехчастичном процессе рассеяния ph+m $\longleftrightarrow$  ( $\Omega_{k1} + \omega_{k2} = \omega_{k3}$ ,  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ ). На правой панели рисунка приведены частотные зависимости магнитного момента квазимагнона и квазифонона. H=50 Oe.

квазимагнонов, вычисленные с такими значениями параметров изображены на рис. 4.1.

Используя 4.2 и 4.3 легко получить величины магнитных моментов, связанные с возбуждением одного квазимагнона и квазифонона:

$$\mu_{m,k} = -\hbar\gamma^2 \frac{(2H + H_D)}{2\omega_k} \tag{4.4}$$

$$\mu_{ph,k} = \frac{(c_e k)^2}{\Omega_k \omega_k} \frac{(\gamma H_\Delta \xi)^2}{\omega_k^2} \mu_{m,k}$$
(4.5)

Зависимости  $\mu_{m,k}$ ,  $\mu_{ph,k}$  от  $\omega_k$  и  $\Omega_k$ , соответственно изображены на правой панели рис.4.1. Отметим, что магнитный момент квазифонона быстро спадает с увеличением частоты. С этим связан тот факт, что при температурах Т > 1 К уменьшение магнитного момента образца, связанное с возбужденными тепловым образом фононами, пренебрежимо мал по сравнению с магнонным вкладом.

Оценим величину уменьшения магнитного момента образца FeBO<sub>3</sub> при возбуждении в нем пакета неравновесных фононов с энергией  $\hbar\Omega_{k_1}$ :

$$\Delta M = \sum \mu_{ph,k} (n_{ph,k} - n_{ph,k}^{(0)}) \simeq \mu_{ph,k_1} P_a \tau_{ph,k_1} / \hbar \Omega_{k_1}, \qquad (4.6)$$

где  $n_{ph,k}$  и  $n_{ph,k}^0$  – неравновесные и термически равновесные заселенности квазифононов, соответственно,  $P_a$  мощность, поглощаемая квазифононами и  $\tau_{ph,k1}$  – время жизни возбужденных квазифононов. Принимая для оценки H=100 Oe,  $\Omega_{k_1}/2\pi$ =1 GHz,  $\tau_{ph,k_1} = 1 \ \mu$ s и  $P_a$ =1 mW, получаем  $\Delta M \simeq -10^{-5}$  G cm<sup>3</sup>. Такое изменение магнитного момента можно ожидать, если магнитный момент вторичных квазичастиц мал.

#### 4.2 Методика эксперимента.

Исследования воздействия РЧ-накачки квазифононов на магнитный момент образца проводились с помощью прибора описанного в главе 1. Эксперименты проводились в среде жидкого азота и жидкого гелия. Исследования проводились в области полей до 500 Ое и частот от 0.1 GHz до 10 GHz.

Монокристаллические образцы FeBO<sub>3</sub> исследованные в этой части работы были двух сортов. Первые представляли толстые, почти не прозрачные пластины с характерной толщиной около 1 mm, развитая грань которых совпадала с магнитной "легкой" плоскостью кристалла. Их полевая зависимость магнитного момента M(H) демонстрирует насыщение в полях бо́льших 80 Oe. Такие толстые образцы использовались в экспериментах с пьезопреобразователем и экспериментах по линейному возбуждению квазифононов. Такие образцы приклеивались к пьезопреобразователю. Поскольку они представляют из себя толстые пластины, можно было ожидать, что приклеивание не принесет существенных неоднородных деформаций, которые сильно влияют на спектры возбуждений (см. главу 3). Вместе с тем исследование электронного спинового резонанса на таких образцах в полях сильно превосходящих поле антиферромагнитного резонанса [47] показало, что в них присутствуют области с сильными неоднородными деформациями, которые, по всей видимости, обусловлены дислокациями. Второй сорт образцов представлял тонкие прозрачные пластины (d < 0.1 mm). Магнитные и высокочастотные свойства таких образцов обсуждаются в разделе 3. Такие образцы закреплялись с помощью конвертов из папиросной бумаги, чтобы максимально избежать деформаций. Упругие колебания возбуждались в них бесконтактным методом с помощью радиочастотного поля. Такие образцы переходили в монодоменное состояние в полях, больших 40 Ое. Положения антиферромагнитного резонанса для тонких и толстых образцов хорошо описывалось 4.2 с одинаковыми значениями постоянных, определяющих спектр.

Квазифононы возбуждались в образце либо с помощью пьезопреобразователя (см. вставку к рис.4.2), либо высокочастотным переменным магнитным полем с помощью спирального резонатора (см. вставку к рис.4.3).

В первом случае образец FeBO<sub>3</sub> приклеивался на поверхность пьезопреобразователя, изготовленного из LiNbO<sub>3</sub>, для возбуждения поперечных фононов. Направление постоянного поля **H**, поляризации возбуждаемых фононов **e**, кристаллической оси **C**<sub>3</sub> и измеряемой проекции  $\Delta$ **M** изображены на вставке рис.4.2). На рис. 4.2 приведены записи  $\Delta M$  и сигнала с детектора, регистрирующего отраженную от пьезоэлемента РЧ-мощность в зависимости от частоты РЧ-генератора. Изменение магнитного момента образца наблюдалось при значениях частот РЧ генератора, при которых наблюдался акустический резонанс в пьезопреобразователе. При изменении магнитного поля *H* наблюдались значительные изменения величины  $\Delta M$ , в то время как  $P_r$  оставалась неизменной. Количественная оценка мощности потока фононов в образец FeBO<sub>3</sub> при такой постановке эксперимента затруднительна, поскольку контактные потери неизвестны.

При возбуждении квазифононов с помощью переменного магнитного поля можно было определить интенсивность их накачки и количественно со-

Глава 4. Индуцирование магнитного момента звуковой накачкой в антиферромагнитном FeBO<sub>3</sub>.



Рис. 4.2: Отраженная от преобразователя РЧ-мощность  $P_r$  и величина изменения магнитного момента образца  $\Delta M$  в зависимости от частоты РЧгенератора  $\nu = \omega/2\pi$ . Пики соответствуют акустическим резонансам в преобразователе, нагруженном на образец. Направление постоянного поля **H**, поляризации возбуждаемых фононов **e**, кристаллической оси **C**<sub>3</sub> и измеряемой проекции  $\Delta$ **M** изображены на вставке.



Рис. 4.3: Зависимость поглощаемой образцом СВЧ-мощности от величины статического магнитного поля Н для  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}(\bullet)$  и  $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}(\circ)$ . T=4.2 K,  $\Omega_k/2\pi$ =900 MHz. Пунктирной линией приведена полевая зависимость поглощаемой РЧ-мощности, предложенная в работе [80]. На вставке приведена схема экспериментальной установки и взаимная ориентация  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{C}_3$ .

поставить ее с измеренным изменением магнитного момента образца  $\Delta M$ . Ориентации статического поля **H**, РЧ-поля **h** и **C**<sub>3</sub>, были выбраны для эффективного возбуждения фононов [70, 79].

На рис.4.3 приведены зависимости поглощаемой образцом мощности от величины магнитного поля для двух ориентаций переменного магнитного поля  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$  и  $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ . Измерения были выполнены в поле постоянного магнита при температуре 4.2 К. Для определения поглощаемой СВЧ-мощности использовались измеренные значения падающей на спиральный резонатор мощности P, отраженной мощности  $P_r$ , прошедшей через резонатор мощности  $P_{tr}$ , и параметры резонатора. Нулевой уровень поглощения выбирался в предположении, что в поле 5 kOe и направлении  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$  поглощение отсутствует.

Во-первых, видно, что при  $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$  поглощаемая образцом мощность гораздо больше, чем при  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ . Именно при такой ориентации ВЧ-поля линейное возбуждение магнитоупругих колебаний эффективно. Во-вторых, было обнаружено, что величина  $P_a$  пропорциональна величине  $P_{tr}$  при малой мощности генератора. Это означает, что обсуждаемые эксперименты проводились при мощностях, меньших порога параметрической неустойчивости. В-третьих, поглощаемая мощность уменьшается с ростом магнитного поля. Этот факт находится в качественном соответствии с результатами теоретических расчетов полевой зависимости поглощаемой мощности при возбуждении стоячих магнитоупругих мод [80] (результаты теории приведены на рис.4.3 пунктирной линией).

Таким образом, в последующих оценках будем предполагать, что поглощаемая образцом РЧ-мощность обусловлена линейным возбуждением квазифононов.

## 4.3 Результаты эксперимента.

Возбуждение фононов с помощью пьезопреобразователя приводит к заметному изменению магнитного момента. На рис.4.4 приведена зависимость  $\Delta M$ 



Рис. 4.4: Зависимость величины изменения магнитного момента образца от уровня мощности РЧ-генератора возбуждающего пьезопреобразователь. Верхняя панель-результат измерения при T=4.2 К. Нижняя– T=77 К. Схема эксперимента изображена на вставке к рис.4.2.

от РЧ-мощности, подаваемой на преобразователь при температурах 4.2 К и 77 К. Пьезопреобразователь возбуждался на частоте 140 MHz. При малых значениях мощности (P < 10 mW) наблюдалась линейная зависимость  $\Delta M(P)$  в исследованной области полей. При бо́льших значениях мощности при T=4.2 К наблюдалось насыщение зависимости.

Изменение магнитного момента образца при возбуждении квазифононов, как и ожидалось, отрицательно при температуре T = 77 К. Однако, при температуре T=1.5-4.2 К,  $\Delta M$  демонстрирует положительный знак, т.е. возбуждение неравновесных квазифононов приводит к увеличению магнитного момента образца. Изменение магнитного момента образца при воздействии на него СВЧ-мощности во всей исследованной области полей 50 Oe<H<500 Oe было обратимо.

Чтобы определить абсолютную величину эффекта, было измерено изме-



Рис. 4.5: Зависимость проходящей через спиральный резонатор РЧмощности (верхняя кривая измерена в поле 5 kOe, а нижняя в поле 0.3 kOe), а также величина изменения магнитного момента образца при значении H=0.3 kOe (жирная кривая). T=4.2 K. На вставке приведена взаимная ориентация h, H и C<sub>3</sub>.

нение магнитного момента образца при возбуждении в нем квазифононов переменным магнитным полем. На рис.4.5 приведены зависимости прошедшей через спиральный резонатор РЧ-мощности и изменение магнитного момента образца  $\Delta M$  в зависимости от частоты генератора в окрестности собственной частоты резонатора( $\omega_0$ =882 MHz). Измерения проводились в поле 0.3 kOe. Для того, чтобы определить характеристики резонатора в отсутствии поглощения была измерена зависимость P<sub>tr</sub> от частоты генератора в поле 5 kOe. В таком поле эффективность возбуждения квазифононов близка к нулю (см. рис.4.3). Поглощение образцом мощности P<sub>a</sub>=1 mW при возбуждении квазифононов с частотой 882 MHz приводит к изменению магнитного момента образца  $\Delta M$ , равному  $-(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  Gcm<sup>3</sup> при 77 K, и  $+(5 \pm 1) \times 10^{-5}$ ) Gcm<sup>3</sup> при температуре 4.2 K (H=0.5 kOe). Аналогичные эксперименты были выполнены используя другие спиральные резонаторы с собственными частотами 600 – 900 MHz. Полученные в этих экспериментах значения  $\Delta M/P_a$  с точностью экспериментальной погрешности совпадали.

На рис.4.6 приведены полевые зависимости  $\Delta M$ , измеренные при постоянной мощности потока квазифононов. На рисунке представлены данные, полученные в эксперименте с пьезопреобразователем. Для этих данных мощность потока квазифононов не определена. Эксперимент проводился в условиях постоянной мощности РЧ-генератора. Результатам, полученным в рамках этого эксперимента, соответствует правая шкала на рисунках; результаты измерения приведены в условных единицах. На том же рисунке приведены полевые зависимости  $\Delta M/P_a$ , полученные в экспериментах, в которых квазифононы возбуждались с помощью РЧ-магнитного поля. Оба метода с точностью эксперимента дают одинаковые полевые зависимости  $\Delta M(H)$ .

На рис.4.7 приведена зависимость поглощенной образцом СВЧ-мощности и изменения магнитного момента образца в зависимости от прошедшей через резонатор СВЧ-мощности при ориентации **h** || **H** при температуре 1.7 К. В режиме малой мощности наблюдается линейное допороговое поглощение и соответствующее ему изменение магнитного магнитного момента  $\Delta M$ . Зависимость  $\Delta M(P_{tr})$  становится нелинейной, начиная с некоторого уровня мощности. Интересно, что эта нелинейность наблюдается при уровнях мощности



Рис. 4.6: Зависимость от величины магнитного поля Н при значениях температуры T=77 K (верхняя панель) и T=4.2 K (нижняя панель). ◦– соответствуют данным, полученным при возбуждении квазифононов с помощью пьезопреобразователя, а + − с помощью РЧ-накачки (Ω<sub>k</sub>/2π=882 MHz). ■– соответствуют результатам эксперимента выполненном на тонком, не напряженном образце при возбуждении в нем квазифононов на частоте 8 GHz



Рис. 4.7: Зависимости величины, поглощаемой образцом РЧ-мощности и величины изменения магнитного момента образца от величины, прошедшей через резонатор мощности  $P_{tr}$  (H=0.3 kOe, T=1.7 K,  $\omega_p/2\pi$ =0.9 GHz). Порог параметрической неустойчивости  $P_c$ , измеренный с помощью импульсной методики обозначен стрелочкой. На вставках приведена схема эксперимента по параметрическому возбуждению квазифононов методом параллельной накачки, а также схема взаимной ориентации **h**, **H** и **C**<sub>3</sub>.

меньших, чем порог параметрической неустойчивости  $P_c$ , который отмечен на рисунке стрелочкой. Величина порогового поля параметрического возбуждения фононов  $P_c$  определялась с помощью стандартной импульсной методики, описанной в [68,81], по характерной временной эволюции  $P_{tr}$ . Вблизи  $P_c$  величина  $\Delta M$  существенно уменьшалась. Таким образом, также как и при параметрическом возбуждении магнонов (см. главу 2), при возбуждении фононов наблюдается линейное изменение магнитного момента образца до порога параметрической неустойчивости. Кроме того, нелинейная зависимость  $\Delta M(P_{tr})$  при  $P_{tr} < P_c$  указывает на то, что квазичастицы, возбуждаемые линейным образом существенно взаимодействуют с параметрическими фононами.

## 4.4 Обсуждение результатов.

Обсудим сперва результаты эксперимента, полученные при температуре жидкого азота. Во первых, при возбуждении квазифононов магнитный момент образца, как можно было ожидать, уменьшается.

Используя результаты работ [81,82], в которых исследовался процесс параметрического возбуждения фононов в FeBO<sub>3</sub>, можно оценить величину частоты релаксации квазифононов:  $\Delta \omega_k \simeq 1.8$  MHz (T=77 K, и  $\omega_k/2\pi$ =900 MHz, H=0.2 kOe). Используя полученную экспериментально величину  $\Delta M/P_a$ , можно оценить величину изменения магнитного момента образца  $\mu_k^*$  при возбуждении одного квазифонона (2.6):  $\mu_k^* \simeq 1.8\mu_B$ . Это значение в 7.5 раз превосходит величину изменения магнитного момента при возбуждении одного квазифонона в поле 0.2 kOe и почти в 40 раз в поле 0.5 kOe. Таким образом, изменение магнитного момента образца при возбуждении квазифононов при температуре жидкого азота в основном определяется вторичными квазичастицами. Отметим, что перегрев образца на 0.6 K в этой области температур должен приводить к уменьшению магнитного момента на величину, наблюдаемую при поглощении образцом CBЧ-мощности 1 mW (2.5). Оценка перегрева образца в среде жидкого азота при таком уровне поглощаемой мощности дает величину ожидаемого перегрева образца в несколько десятых градуса. Таким образом, при температуре жидкого азота существенная часть наблюдаемого изменения магнитного момента может быть обусловлена тривиальным перегревом образца.

При воздействии звуковой накачки при температуре 1.7–4.2 К магнитный момент образцов FeBO<sub>3</sub> увеличивался. Используя результаты работ [81,82], в которых исследовался процесс параметрического возбуждения фононов в FeBO<sub>3</sub>, можно оценить величину частоты релаксации квазифононов :  $\Delta \omega_k \simeq$ 9 MHz (T=4.2 K, и  $\omega_k/2\pi$ =750 MHz, H=0.2 kOe). Используя полученную экспериментально величину  $\Delta M/P_a$ , можно оценить величину увеличения магнитного момента образца  $\mu_k^*$  при возбуждении одного квазифонона (2.6):  $\mu_k^* \simeq 12\mu_B$ .

Возможность намагничивания антиферромагнетика типа "легкая" плоскость звуковой накачкой обсуждалась в работах [10,75]. В этих работах было показано, что в антиферромагнетиках, в которых разрешен трехчастичный магнон-фононный процесс релаксации  $(m_1 + ph \leftrightarrow m_2)$  в области низких температур, можно ожидать явление динамического намагничивания образца. Качественно это явление можно объяснить следующим образом. Магнитный момент, связанный с возбуждением одного магнона существенно зависит от его частоты ( $\mu_{\omega k} \sim \omega_k^{-1}$  (4.4)). При наличии звуковой накачки трехчастичный магнон-фононный процесс приводит к перераспределению заселенности магнонов вдоль спектра, а именно уменьшению числа низкочастотных магнонов за счет увеличения числа магнонов в области высоких частот с сохранением их общего числа. Такое перераспределение должно приводить к росту магнитного момента образца. В работах [10,75] было показано, что величина эффекта существенно зависит от качества кристалла. Неоднородные деформации, в частности, обусловленные дислокациями, согласно этой работе, существенно увеличивают величину эффекта. В качестве одного из претендентов, в которых можно экспериментально обнаружить этот эффект предлагался FeBO<sub>3</sub>, поскольку в этом веществе трехчастичный магнонфононный процесс релаксации в области гелиевых температур наиболее эффективен [62]. В работе [75] приведена оценка для величины изменения магнитного момента образца в FeBO<sub>3</sub> при температуре 4.2 К и плотности мощности звуковой волны 1 mW/mm $^2$  с частотой 10 GHz. Согласно оценке величина  $\Delta M$  может составлять 10<sup>-4</sup> от величины магнитного момента образца  $M_0$ . В обсуждаемых экспериментах плотность мощности звуковой волны можно оценить, как  $P_a/sQ$ , где s- площадь образца, а Q- добротность возбуждаемой звуковой моды. Принимая  $P_a \simeq 1 \text{ mW}, s \simeq 5 \text{ mm}^2$ , получаем, что при  $Q\simeq 10$  экспериментально создаваемая плотность мощности звуковой волны близка к величине принятой для оценки в работе [75]. Величина наблюдаемого эффекта при таком уровне мощности накачки в поле 0.2 kOe составляет  $2 * 10^{-4} M_0$ . Все описанные выше эксперименты были выполнены на толстых образцах FeBO<sub>3</sub>. Наличие в таких образцах напряжений регистрировалось в отдельных экспериментах [47], в которых исследовался ЭСР на частоте 9 GHz в полях существенно превосходящих поле AФMP в недеформированном кристалле. Чтобы изучить влияние напряжений на эффект намагничивания образца, были выполнены аналогичные эксперименты на образце в виде тонкой пластины, качество которого контролировалось методом рентгеновской топографии. Образец приклеивался в двух точках в конверт из папиросной бумаги, который в свою очередь крепился к держателю в приборе. Такие предосторожности были приняты для того, чтобы по-возможности избежать упругих деформаций, к которым чувствительны магнитные свойства FeBO<sub>3</sub> (см. главу3). Квазифононы возбуждались переменным СВЧ-магнитном полем **h**  $\perp$  **H**. Измерения проводились в коаксиальном РЧ-резонаторе, работающем на проход и настроенном на частоту 8 GHz. Величины поглощаемой образцом мощности и соответствующее изменение магнитного момента образца были более, чем на порядок меньше, чем в описанных выше экспериментах, однако, эффект увеличения магнитного момента образца при линейном возбуждении фононов остался. На рис.4.6 черными квадратами приведена зависимость  $\Delta M(H)/P_a$ , измеренная на частоте 8 GHz при T=4.2 К. В области полей, меньших, чем 200 Ое, полевые зависимости  $\Delta M(H)/P_a$ "недеформированных" образцов и образцов в виде толстых пластин (приклеенных к держателю) с экспериментальной погрешностью совпадали. В области бо́льших полей в "недеформированных" образцах величина  $\Delta M(H)/P_a$ падает с ростом Н, что, по-видимому, является отражением того, что величина магнитного момента магнона, а также эффективность магнон-фононного

взаимодействия уменьшается с ростом статического поля Н (4.4, [75]).

В рамках модели [10] можно сделать оценку снизу времени релаксации неравновесного распределения магнонов к термодинамически равновесному:

$$\tau = \frac{\delta M}{\mu} \frac{\hbar \omega_p}{P_a},\tag{4.7}$$

где  $\mu$ – характерное увеличение магнитного момента образца при перебросе магнона с частотой  $\omega_k$  в область бо́льших частот:  $\omega_k + \omega_p$ . Принимая для оценки  $\omega_k \sim \omega_0$ , используя 4.4, а также значение  $\delta M/P_a$  (4.6) в поле 0.2 kOe, получаем оценку снизу для времени релаксации магнитной системы к термодинамически равновесному значению:  $\tau > 3 \ \mu$ s.

Возможно, что обсуждаемое перераспределение тепловых магнонов является причиной явления "жесткости" параметрического возбуждения магнонов в FeBO<sub>3</sub> [62]. В пользу этого говорит тот факт, что явление жесткости удается насытить при дополнительном воздействии на образец CBЧ– накачкой ( $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ ), действующей вблизи частоты антиферромагнитного резонанса. Интересно, что "жесткий" характер параметрического возбуждения магнонов восстанавливается примерно через 100  $\mu$ s после выключения дополнительной накачки [62]. Возможно, это время определяется временем релаксации системы магнонов, обсуждаемым в настоящей работе.

Заключение.

Проведены экспериментальные исследования изменения магнитного момента  $\Delta$ M антиферромагнетика типа "легкая" плоскость FeBO<sub>3</sub> при возбуждении в нем с помощью CBЧ-накачки и пьезо-излучателя неравновесных фононов. При температуре жидкого азота магнитный момент уменьшался с увеличением мощности фононной накачки, в то время как, при гелиевых температурах магнитный момент образца возрастал. Явление стимулированного намагничивания образца в области низких температур может быть объяснено в рамках модели, предложенной в работе [10]. Количественной теории этого явления к настоящему моменту нет. Результаты обсуждаемых экспериментов опубликованы в [48, 49].

## Часть II

# Исследование фрустрированных антиферромагнетиков.

В первой части работы обсуждались эксперименты, в которых исследовалось влияние равновесных и неравновесных квазичастиц (магнонов, фононов, ядерных магнонов) на магнитные свойства трехмерных антиферромагнетиков. Температура в этих экспериментах была мала и число неравновесных квазичастиц, возбуждаемых в экспериментах, также мало. Магнитная система находилась вблизи своего основного состояния, а возбуждаемые квазичастицы лишь слегка изменяли макроскопические свойства магнетика.

Во второй части работы будут описаны исследования свойств магнетиков, в которых тепловые и квантовые флуктуации определяют реализующиеся магнитные структуры. В этой главе описаны экспериментальные исследования фрустрированнных антиферромагнетиков с плоской треугольной решеткой (2D AФMT).

В отсутствии внешнего магнитного поля в обменном приближении гамильтониан антиферромагнетика имеет вид:

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{ij} S_i S_j \ , (J > 0) \tag{4.8}$$

(суммирование производится по ближайшим соседям.)

Рассмотрим три спина, находящиеся в вершинах равностороннего треугольника ( $J_1=J_2=J_3$ ). Рассматривая задачу классически, легко получить, что минимуму энергии соответствует компланарное расположение трех спинов, такое, что углы между ними составляют 120°. На рис. 4.8a изображена структура, соответствующая минимуму энергии. Используя этот результат, можно найти магнитную структуру, обменная энергия которой минимальна для 2D AФMT (см. рис.4.8b). Для каждой тройки соседних спинов такой структуры выполняется условие минимума энергии – угол между соседними спинами равен 120°. Основное состояние в обменном приближении бесконечно вырождено, поскольку величина обменной энергии не меняется при изменении ориентации обменной структуры в пространстве.

Магнитное поле не снимает вырождение [7,8]. Гамильтониан с учетом зеемановского взаимодействия может быть записан как:



Рис. 4.8:

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i = J (\sum_i S_i)^2 - J \sum_i S_i^2 - H \sum_i S_i = (4.9)$$

$$= F(\sum_{i} S_{i}) + const, \quad (4.10)$$

т.е. энергия системы зависит только от полного спина. В области полей, меньших чем поле насыщения, каждому значению энергии будет соответствовать бесконечное число спиновых конфигураций с одинаковой величиной полного спина. Как было показано в [7,8,83] в этом случае выбор реализующихся магнитных структур будет определяться квантовыми и тепловыми флуктуациями.

В первой части этой главы будут обсуждаться магнитные свойства кристаллов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Это вещество является примером квазидвумерного антиферромагнетика с правильной треугольной решеткой (J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=J<sub>3</sub>).

Во второй части будут обсуждаться магнитные свойства KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> квазидвумерного AΦM с искаженной треугольной решеткой. Кристаллическая симметрия KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> такова, что можно ожидать, что обменное взаимодействие вдоль одного направления треугольной структуры (J<sub>1</sub>) отлично от обменных взаимодействий вдоль двух других направлений (J<sub>2</sub>=J<sub>3</sub>) (см. рис. 4.8f). Рассмотрим три спина, находящиеся в вершинах равнобедренного треугольника ( $J_1 \neq J_2 = J_3$ ) (рис. 4.8c). В случае, если различие обменных интегралов не слишком велико (|  $J_2/2J_1$  |< 1) то, в приближении среднего поля минимуму обменной энергии соответствует компланарное состояние такое, что углы между спинами, расположенными в позициях 1,2 и 3,1 треугольника удовлетворяют уравнению [84]:

$$\cos\varphi = -J_2/2J_1,\tag{4.11}$$

На рис.4.8f приведена магнитная структура, обменная энергия которой минимальна для 2D AФMT с искаженной треугольной структурой. Для каждой тройки соседних спинов выполняется условие минимума обменной энергии (уравнение 4.11). Волновой вектор такой спиральной магнитной структуры определяется соотношением обменных интегралов структуры:  $k_{ic} = \varphi/a$ , и направлен вдоль основания равнобедренного треугольника.

В третьей части будут обсуждаться свойства квазиодномерного фрустрированного AΦM LiCuVO<sub>4</sub>. В этом соединении обменное ферромагнитное взаимодействие между ближайшими магнитными ионами цепочки  $J_n$  меньше, чем обменное антиферромагнитное взаимодействие между следующими за ближайшими ионами цепочки  $J_{nn}$  (см. рис.4.8е). Такая магнитная структура эквивалентна лестничной структуре с косыми ступеньками, изображенной на рис.4.8d ( $J_{nn} \longrightarrow J_2 = J_3$ ;  $J_n \longrightarrow J_1$ ). Также, как и в случае 2D AFMT для такой решетки минимуму обменной энергии будет соответствовать спиральная структура с волновым вектором, определяемым в приближении среднего поля уравнением 4.11 (см. рис.4.8d).

RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> к настоящему моменту, по всей видимости, является самым изученным квазидвумерным AФMT. Ему будет уделено основное внимание. Свойства RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> могут быть хорошо описаны в рамках, существующих теоретических представлений. Что касается KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, описанные ниже эксперименты определенно обнаружили коллинеарную фазу "два вверх, один вниз" (UUD), которая стабилизируется квантовыми и тепловыми флуктуациями. Однако, предлагаемая нами сложная магнитная структура, которая описывает имеющиеся к настоящему моменту экспериментальные данные, будет проверяться и, возможно, пересматриваться. Исследования LiCuVO<sub>4</sub> методами AΦMP и ЯМР позволили определить реализующиеся в малых полях магнитные структуры. Для обоих соединений можно ожидать интересных результатов в экспериментах по рассеянию нейтронов в присутствии магнитного поля.

Экспериментальные данные, обсуждаемые в работе, получены с помощью различных методик. Исследования электронного спинового резонанса проведены в Институте Физических Проблем им. П.Л. Капицы РАН. Исследования ядерного магнитного резонанса проведены в Университет г. Аугсбург (ФРГ). Калориметрические и магнитометрические измерения образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> выполнены О.А. Петренко и А.И. Смирновым в Университете г. Варвик (Англия). Магнитометрические измерения образцов LiCuVO<sub>4</sub> выполнены в Университете г. Аугсбург D. Wiegen и А. Пименовой. Монокристаллы RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были выращены в Институте Кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова РАН А.Я. Шапиро и Л.Н. Демьянец. Монокристаллические образцы LiCuVO<sub>4</sub> были выращены в Университете им. В. Гете г. Франкфурт (Германия) А. Прокофьевым и W. Assmus. Обсуждаемые результаты опубликованы в [85–90]. Я признателен всем своим соавторам.

## Глава 5

# Исследование магнитных свойств квазидвумерного антиферромагнетика с **треугольной решеткой** RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

## 5.1 Введение.

Проблема установления антиферромагнитного порядка на плоской треугольной решетке интенсивно исследовалась теоретически [6–8, 83, 91, 92]. Основным состоянием такой системы, в рамках модели Гейзенберга и ХҮ-модели, является плоская треугольная спиновая структура, которая может быть описана тремя подрешетками с магнитными моментами, развернутыми друг относительно друга на угол 120°. Ориентация спиновой плоскости в обменном приближении в рамках модели Гейзенберга произвольна. Магнитное поле в классическом случае не снимает вырождения такой системы, поэтому при выборе реализующейся структуры приобретают значение слабые взаимодействия и флуктуации. Учет квантовых и тепловых флуктуаций для таких систем может играть решающую роль [7,8,83].

При приложении магнитного поля появляется магнитный момент, который связан со скосом магнитных подрешеток. Возможные магнитные структуры изображены на рис.5.1. Все конфигурации с одинаковым вектором магнитного момента, но с различными относительными ориентациями магнитных подрешеток, обладают одинаковой энергией в приближении молекулярного поля для модели Гейзенберга ([8]). Так например, структура зонтичного типа "а", в которой все три подрешетки скошены в направлении внешнего магнитного поля, имеет ту же энергию, что и планарные "b", "b'". В этих приближениях при увеличении магнитного поля структура "b" становится коллинеарной ("с" -конфигурация) в выделенном поле, значение которого равно  $H_c = H_{sat}/3$ , где  $H_{sat}$ - поле насыщения. В полях больших  $H_c$  структура снова становится неколлинеарной с двумя параллельными подрешетками, скошенными по отношению к направлению третьей подрешетки (фаза "d" на рис.5.1). И в поле  $H = H_{sat}$  происходит переход в фазу "f" , в которой все спины сонаправлены. Отметим, что в рамках приближения молекулярного поля как фаза "c"так и фаза "d" вырождены с набором структур, обозначенных на рис. 5.1, как "с'" и "d'". Учет квантовых и тепловых флуктуаций снимает описанное вырождение ([7,8,83]). В магнитном поле энергетически более выгодными оказываются планарные структуры, чем структура зонтичного типа. Выбор в классе планарных структур происходит в пользу более симметричных структур, обозначенных на рис.5.1 буквами без штриха. Кроме того, тепловые и квантовые флуктуации приводят к стабилизации коллинеарной спиновой конфигурации "с" в некоторой области полей  $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ в окрестности поля  $H = \frac{1}{3}H_{sat}$ . Причем, согласно этим работам такое плато намагниченности следует ожидать в сравнительно широкой области полей.

В случае наличия анизотропии типа "легкая плоскость" ожидаемые магнитные структуры будут такими же, как и в изотропном случае, и выбор их также будет определяться тепловыми и квантовыми флуктуациями при приложении магнитного поля в легкой плоскости. При приложении поля перпендикулярно легкой плоскости выбор реализующейся фазы будет определяться не флуктуациями, а анизотропией, и следует ожидать магнитную структуру



Рис. 5.1: Схема возможных магнитных структур Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке. Структуры a, b, b', c, c', d, d' и f соответствуют двумерной системе (J' = 0). Структуры B0, B1, B2, B3, C, D1, D2 соответствуют структурам в квазидвумерном случае. В этой модели принимается во внимание слабое антиферромагнитное взаимодействие между ближайшими ионами соседних плоскостей ( $0 < J' \ll J$ ). Пунктирные и сплошные стрелки соответствуют магнитным моментам подрешеток соседних плоскостей.

зонтичного типа ("a").



Рис. 5.2: Схема кристаллической структуры  $RbFe(MoO_4)_2$ . Ионы  $Fe^{3+}$  и  $Rb^+$  представлены маленькими и бо́льшими шарами. Ионы  $Mo^{6+}$  находятся в центре  $(MoO_4)^{2-}$  тетраэдров, выделенных светло серым цветом. На рисунке выделен один из  $FeO_6$  октаэдров. а) Общий вид. b) Проекция на плоскость [001].

В этом разделе работы обсуждаются исследования трехмерных слоистых структур, состоящих из слабосвязанных параллельных плоскостей. Трехмерная структура образуется трансляцией плоской треугольной структуры в направлении оси третьего (или шестого) порядка. Учет межплоскостного антиферромагнитного обменного взаимодействия приводит к тому, что реализуется, по меньшей мере, шестиподрешеточная трехмерная магнитная структура. Несмотря на трехмерный порядок, устанавливающийся в таких структурах, в случае слабого межплоскостного взаимодействия основные черты, характерные для двумерных систем, остаются. Межплоскостное взаимодействие может привести к появлению дополнительных фазовых переходов, связанных с перестройкой взаимной ориентации магнитных моментов соседних плоскостей. Возможные магнитные структуры трехмерного антиферромагнетика в магнитном поле исследовались теоретически в XY-модели в работе [92], а для гейзенберговского антиферромагнетика в работе [9].





Рис. 5.3: Температурная зависимость магнитной восприимчивости RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> для двух направлений магнитного поля.

Схема ожидаемых магнитных структур в случае шести подрешеток для антиферромагнетика на треугольной решетке показана на рис. 1 (B0, B1, B2, B3, C, D1, D2). В нулевом магнитном поле реализуется структура B0, в которой спины ближайших магнитных ионов соседних плоскостей антипараллельны благодаря антиферромагнитному межплоскостному взаимодействию. Направления магнитных подрешеток соседних плоскостей обозначены цифрами без штрихов и со штрихами. Одинаковые цифры соответствуют направлениям магнитных моментов соседних магнитных ионов вдоль оси C<sup>6</sup>. Согласно работе [9] в случае J >> J' следует ожидать следующую последовательность фазовых переходов: B0-B1-B3-C-D1-D2-f, где фаза "f" соответствует ориентации всех шести подрешеток вдоль направления магнитного поля. Величины критических полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ , также существенно зависят от величины межплоскостного обменного взаимодействия [9].

В таблице 1 (см. Приложение Г.) приведены вещества, кристаллическая структура которых такова, что магнитные ионы этих веществ находятся в узлах плоских треугольных решеток. В таблице приведены только такие соединения, в которых магнитные ионы соседних плоскостей взаимодействуют слабо по сравнению с взаимодействием с ионами внутри одной плоскости (т.е. квазидвумерные системы). Обзор магнитных свойств магнетиков с треугольной решеткой приведен в [30]. Значения констант J,J',D в таблице приведены в соответствии с модельным Гамильтонианом 5.1

Существует несколько семейств веществ, в кристаллической структуре которых магнитные ионы занимают позиции в узлах плоских треугольных решеток. Одни из них принадлежат семейству AFe(TO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (A=Cs, K, Rb; T=S, Mo). В этом семействе наиболее подходящим кандидатом на квазидвумерный антиферромагнетик с правильной треугольной решеткой является  $RbFe(MoO_4)_2$ . Его кристаллическая структура в области низких температур сохраняет ось третьего порядка. Существуют другие вещества с треугольной решеткой, такие как ABX<sub>3</sub> (A=Cs, Rb; B=Ni, Mn, Cu; X=Cl, Br, I). Однако для веществ этого семейства межплоскостное обменное взаимодействие существенно превосходит обменное взаимодействие в треугольной плоскости и они являются примерами квазиодномерных магнетиков ([84,93]). Для антиферромагнетиков на треугольной решетке семейства  $VX_2$  (X=Cl, Br, I) ([94]) и ACrO<sub>2</sub> с A=Li, Cu ([95]) соотношение обменных взаимодействий соответствует квазидвумерному случаю (J >> J'). Однако величины их обменных полей слишком велики, для экспериментального исследования фазовых переходов, вызванных магнитным полем.

В этой главе обсуждаются магнитные и резонансные свойства  ${\rm RbFe(MoO_4)_2}$ , который оказался редким примером почти двумерного  $(J'/J{=}0.01)$  Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке.

Треугольная магнитная структура была обнаружена в экспериментах по рассеянию нейтронов [96] в веществах того же семейства, что и  $RbFe(MoO_4)_2$ : образцах  $CsFe(SO_4)_2$  и  $RbFe(SO_4)_2$ . Однако получить монокристаллические образцы сульфатов пока не удалось.

При комнатной температуре кристаллическая структура  $RbFe(MoO_4)_2$  описывается пространственной группой  $P\bar{3}m1$ . Схема

кристаллической решетки приведена на рис. 5.2. Магнитные ионы  $\mathrm{Fe}^{3+}$ (S = 5/2) занимают позиции в узлах гексагональной решетки со следующими параметрами a = 5.69 Å и c = 7.48 Å. Тетраэдры MoO<sub>4</sub> расположены между слоями ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$ . Обменный интеграл J определяет обменное взаимодействие в плоскости треугольной структуры, а J' - между ближайшими ионами в соседних плоскостях. Косвенное обменное взаимодействие между ионами  $\mathrm{Fe}^{3+}$  в плоскости треугольной структуры происходит через два иона кислорода, в то время как для ионов, принадлежащих разным плоскостям, обмен происходит через три или даже более ионов кислорода. Разница обменных путей определяет квазидвумерность структуры.

Таким образом, структуру RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> можно рассматривать( [97]) как набор слабо связанных плоскостей с правильной треугольной структурой, в узлах которой находятся ионы Fe<sup>3+</sup>(S = 5/2).

В работе [89] был обнаружен структурный фазовый переход при T=180 К. Данные рентгеноструктурного анализа, рамановской и ЭПР спектроскопии, могут быть самосогласованно объяснены в предположении, что при этой температуре происходит фазовый переход второго рода, при котором высоко симметричная фаза  $P\bar{3}m1$ , реализующаяся при комнатной температуре, переходит в менее симметричную фазу  $P\bar{3}c1$ . Этот переход обусловлен поворотами тетраэдров MoO<sub>4</sub> на небольшой угол вокруг оси третьего порядка. Существенно, что симметрия низкотемпературной фазы остается достаточно высокой, и обменные интегралы в плоскости треугольной структуры следует ожидать одинаковыми вдоль всех трех направлений.

В экспериментах по упругому и неупругому рассеянию нейтронов [98,99] было обнаружено, что в магнитоупорядоченной фазе ( $T_N=3.8$  K) во всей исследованной области полей реализуется магнитная структура с периодом вдоль осей **a**, **b** равным трем. Т.е. в каждой плоскости реализуется магнитная структура, которая может быть описана одной из трехподрешеточных структур (см.рис.5.1). В то же самое время было обнаружено, что вдоль оси C<sub>3</sub> в нулевом магнитном поле реализуется несоразмерная магнитная структура. Взаимная ориентация ближайших моментов соседних магнитных плоскостей близка к антиферромагнитной, но слегка скошена на угол приблизительно равный 17° ( $k_{ic} = 0.453$ ). В магнитном поле вектор несоизмеримости меняется и существует область полей, в которой период магнитной структуры становится равным утроенному периоду кристаллографической структуры.

В работе [97] исследовались кривые намагничивания керамических образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в магнитоупорядоченной фазе. В этой работе было определено поле насыщения  $H_{sat} \simeq 186$  kOe, а также было обнаружено плато намагничивания в поле близком к трети поля насыщения характерное для коллинеарной фазы.



Рис. 5.4: Полевая зависимость магнитного момента RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ,  $H \parallel C_3$ , T = 1.6 K.

## 5.2 Образцы и методика эксперимента.

Монокристаллические образцы  $RbFe(MoO_4)_2$  были выращены методом спонтанной кристаллизации по методике, описанной в работе [100]. Они кристаллизовались в виде пластинок толщиной 0.5 мм и линейными размерами в



Рис. 5.5: Полевая зависимость намагниченности (верхняя панель) и ее производной (нижняя панель) RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> для  $H \perp C_3$ , T = 1.6 K. На вставке показана в бо́льшем масштабе область вблизи поля перехода  $H_{c3}$ .

плоскости до 6 мм. Плоскости пластинок совпадали с плоскостями слоев магнитных ионов. В работах [87,88] использовались образцы, полученные при более медленном охлаждении расплава, чем при приготовлении образцов для работ [85,89,98,99,101] (1 К/час вместо 3 К/час). Они характеризовались бо́льшими размерами, а также имели температуру Нееля на 0.1 К выше, чем у образцов первой партии.

Параметры решетки монокристаллических образцов соответствовали параметрам керамических образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [97].

Кривые намагничивания, температурные зависимости магнитной восприимчивости были измерены на вибрационном магнитометре в диапазоне полей 0 - 120 kOe.

Магнитный момент образцов измерялся на вибрационном магнитометре фирмы Oxford Instruments. Теплоемкость измерялась с помощью наблюдения переходных процессов после импульсного нагревания платформы с образцом, поддерживаемой в квазиадиабатических условиях по методике "два  $\tau$ "с помощью коммерческого аппарата PPMS фирмы Quantum Design.

Спектры АФМР исследовались на спектрометре проходного типа с набором резонаторов, работающих в частотном диапазоне 9-120 GHz.

Спектр ЯМР на ядрах <sup>87</sup>Rb (I=3/2,  $\gamma$ =13.9312 MHz/T) исследовался на монокристаллах RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> методом спинового эха с последовательностью импульсов 5  $\mu$ s- $\tau_D$ - 10 $\mu$ s, где время между импульсами  $\tau_D$  составляло 50  $\mu$ s. Измерения проводились на спектрометре с фазовым детектированием при постоянной частоте из диапазона 35-114 MHz и свипировании магнитного поля в области 2.5-9 T. Температура менялась от 1.5 до 300 K и в процессе измерения спектра ЯМР стабилизировалась с точностью не хуже 0.05 K с помощью стандартного продувного криостата фирмы Oxford Instruments.



Рис. 5.6: Температурные зависимости намагниченности RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при фиксированном значении поля. Стрелками обозначены резкие изменения намагниченности, соответствующие магнитным фазовым переходам.
### 5.3 Результаты экспериментов.

#### 5.3.1 Восприимчивость и кривые намагничивания.

На рис. 5.3 приведена температурная зависимость восприимчивости RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при низких температурах. При температуре  $T_N = 3.8$  K наблюдается аномалия, которая связана с переходом в упорядоченную фазу. В температурном диапазоне 10-300 K температурная зависимость восприимчивости описывается законом Кюри-Вейсса:  $(T + \Theta_c)^{-1}$  с величиной постоянной Вейсса равной:  $\Theta_c = 22 \pm 2$  K. Небольшой скачок восприимчивости (около 0.1%) наблюдался при значении температуры 180 K и обусловлен структурным фазовым переходом, обсуждавшимся в 5.1. При температуре ниже 10 K вплоть до температуры трехмерного фазового перехода наблюдаются существенные отклонения температурной зависимости восприимчивости от закона Кюри-Вейсса. В этой же области температур наблюдается сильная анизотропия восприимчивости.

Ниже точки перехода в магнитоупорядоченную фазу ( $T_N = 3.8$  K) кривые намагничивания M(H) существенно различны для разных ориентаций поля по отношению к кристаллографическим осям. При  $H \parallel C_3$ , намагниченность возрастает с полем линейно (см. рис.5.4). Для направления  $H \perp C_3$  полевая зависимость M(H) гораздо более сложная (см. рис.5.5): наблюдаются резкие изменения наклона кривой намагничивания в полях  $H_{c1}=47$  kOe и  $H_{c2}=71$ kOe. Наклон кривой намагничивания в полях  $H_{c1}=47$  kOe и  $H_{c2}=71$ кOe. Наклон кривой намагничивания в полевом интервале  $H_{c1} < H < H_{c2}$ существенно меньше, чем вне его. Дополнительный фазовый переход первого рода наблюдался в окрестности поля  $H_{c3}=35$  kOe. Магнитный момент, измеренный в интервале 30 и 38 kOe, при увеличении поля отличался от магнитного момента, измеренного при уменьшении поля. Небольшая разница в величинах магнитного момента наблюдалась вплоть до поля H=20 kOe.

На рис.5.6 приведены примеры зависимостей M(T), измеренные при постоянном значении поля. На этих зависимостях наблюдаются особенности, соответствующие ряду фазовых переходов, обусловленных тем, что температура перехода в магнитоупорядоченную фазу зависит от поля, а также с тем, что поля  $H_{c1}$  и  $H_{c3}$  также зависят от температуры. Величины температур, при которых наблюдаются аномалии на зависимостях M(T), и полей, при которых наблюдаются аномалии на зависимостях M(H), приведены на фазовой H-T диаграмме (см. рис. 5.7, 5.9).



Рис. 5.7: Фазовая Н-Т диаграмма RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ , полученная различными экспериментальными методами. Для данных работы [98,99] приведены значения волнового вектора спиновых структур. Стрелками обозначены границы фаз, полученные в работе [9](см. рис.5.8) для Гейзенберговского АФМТ, с отношением обменных интегралов J'/J=0.01 (T=0). Схематически приведены ожидаемые в рамках этой модели магнитные структуры. Отрезком зеленого цвета обозначена область полей, в которой реализуется коллинеарная фаза в ХҮ–модели [8] (T=0).

### 5.3.2 Результаты измерения теплоемкости.

На рис.5.10 приведена зависимость молярной теплоемкости  $\mathrm{RbFe}(\mathrm{MoO}_4)_2$  от температуры для различных значений магнитного поля, ориентированного в легкой плоскости магнитной структуры. На кривых C(T) видны резкие аномалии, соответствующие переходам из высокотемпературной парамагнитной фазы в упорядоченную фазу, для значений магнитного поля в интервале от



Рис. 5.8: Фазовая J'/J· S–H диаграмма, полученная в работе [9] для Гейзенберговского AФMT (T=0). Приведено значение J'/J·S, полученное из экспериментальных данных, а также значения H<sub>ci</sub>, полученные теоретически. Значение H<sub>sat</sub> получено из величины магнитной восприимчивости, измеренной в малых полях.



Рис. 5.9: Фазовая диаграмма RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при **H**  $\parallel$  **C**<sub>3</sub>. На фазовой диаграмме схематически обозначена ожидаемая магнитная структура. Пунктирной линией приведена зависимость  $\mu_0 H = 20.2T * (1 - T/3.9K)^{0.5}$ 



Рис. 5.10: Температурные зависимости молярной теплоемкости  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ , **H**  $\perp$   $C_3$ . Нулевые значения оси ординат для кривых, соответствующих разным значениям магнитного поля, сдвинуты.



Рис. 5.11: Температурная зависимость молярной теплоемкости и энтропии  $\operatorname{RbFe}(\operatorname{MoO}_4)_2$  при H = 0. Пунктирная линия - решеточный вклад в энтропию, сплошная линия - магнитный вклад в энтропию.

нуля до 9 Т. На зависимостях C(T), измеренных в интервале полей от 2.5 до 5.5 Т, видны также пики при температуре, для которой поле  $H_{c1}$  совпадает с внешним полем. Температуры и поля острых пиков теплоемкости на зависимостях C(T) и C(H) отложены на фазовой диаграмме рис.5.7,5.9.

На верхней панели рис.5.11 приведена температурная зависимость теплоемкости, полученная в широком температурном интервале в отсутствии внешнего поля. В области температур 10 - 40 К теплоемкость образца демонстрирует зависимость вида  $T^2$ . Эта зависимость выполняется в области температур выше температуры Кюри-Вейсса  $T_{CW}=25$  К, что свидетельствует о том, что данный вклад в теплоемкость обусловлен в основном колебаниями решетки. Экстраполируя эту зависимость в область низких температур мы получаем, что при T < 5 К решеточным вкладом в теплоемкость можно пренебречь по сравнению с магнитным.

Зависимость энтропии от температуры, полученная интегрированием C(T)/T по температуре, приведена на нижней панели рис.5.11. Вычитая решеточную часть энтропии, получаем зависимость энтропии спиновой подсистемы от температуры, изображенную на нижней панели рис.5.11 сплошной линией. При температурах, в несколько раз превышающих  $T_N$ , магнитный вклад в энтропию стремится к постоянному значению 1.8R, которое хорошо соответствует предельному расчетному значению ln 6·R.

На Рис. 5.12 приведена температурная зависимость молярной теплоемкости  $RbFe(MoO_4)_2$  в нулевом поле в области низких температур. При температурах ниже 1.7 К зависимость C(T) хорошо описывается кубическим законом (штрих-пунктирная линия), а в температурном интервале между 1.7 и 3.4 К - квадратичной зависимостью (пунктирная линия). На вставке приведена та же зависимость в двойном логарифмическом масштабе.

#### 5.3.3 Спектры магнитного резонанса.

При охлаждении образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> линия поглощения Электронного Спинового Резонанса (ЭСР) заметно уширяется при температурах ниже 10 К. Ниже температуры Нееля ЭСР-линия сдвигается от положе-



Рис. 5.12: Температурная зависимость молярной теплоемкости RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в нулевом поле в области низких температур.

ния парамагнитного резонанса и снова сужается. Температурная эволюция линии ЭСР представлена на рис.5.13. Результаты исследования ЭПР в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> обсуждаются в работе [89].

На рис.5.14 и рис.5.15 приведены примеры записей прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала при T = 1.3 К для двух ориентаций магнитного поля. Как видно, линии поглощения чувствительны к фазовым переходам, обнаруженным при измерениях М(Н). Так петля гистерезиса вблизи поля  $H_{c3}$ наблюдается и на кривых СВЧ поглощения. Наиболее ярко этот гистерезис виден на кривой, снятой на частоте 25 GHz.



Рис. 5.13: Температурная эволюция линии ЭСР на частоте 36.6 GHz в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при охлаждении ниже температуры перехода в магнитоупорядоченную фазу.

Для поля  $H \parallel C_3$  наблюдаются две ветви АФМР. Частота одной из ветвей растет с полем, в то время, как частота другой убывает (см. рис.5.16). Частоты этих двух ветвей – монотонная функция приложенного поля. Для такой ориентации поля аномалии на зависимость M(H) не наблюдались, что означает, – при *H* || *C*<sub>3</sub> зонтичная магнитная структура реализуется во всей исследованной области полей.

При  $H \perp C_3$  наблюдается сложная, немонотонная зависимость резонансных частот от величины магнитного поля  $\nu_i$ (H) (см. рис.5.17). Зависимости  $\nu_i$ (H) проявляют резкие изменения в полях фазовых переходов. Поля, в которых наблюдаются аномалии, также нанесены на фазовой диаграмме квадратами (см. рис.5.7) и находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными из статических магнитных экспериментов. Полное число наблюденных ветвей АФМР равно пяти.

## 5.4 Обсуждение результатов.

Тот факт, что в магнитном поле, ориентированном в базисной плоскости, наблюдается череда фазовых магнитных переходов, свидетельствует о легкоплоскостном характере анизотропии в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В случае одноосной анизотропии типа "легкая ось" можно было бы ожидать магнитную структуру зонтичного типа при  $H \perp C_3$  во всей области полей.

Согласно исследованиям упругого рассеяния нейтронов [98, 99] в отсутствии поля реализуется несоизмеримая структура с вектором несоразмерной структуры, направленным вдоль оси  $C_3$ , при которой направление спинов соседних ионов вдоль этой оси отклонены от антипараллельного на небольшой угол. Как будет показано далее, эта несоизмеримая структура обусловлена взаимодействиями более слабыми, чем обменное взаимодействие в плоскости треугольной структуры, и обменное взаимодействие антиферромагнитного характера между ближайшими ионами железа соседних плоскостей и, по всей видимости, связано с взаимодействиями между следующими за ближайшими ионами железа в направлении оси  $C_3$  антиферромагнитного характера. Оно может быть обусловлено как дипольными, так и обменными взаимодействиями. Учитывая, что отклонение от антипараллельности мало́, в качестве основного состояния, будем рассматривать магнитную структуру в приближении строгой антипараллельности спинов соседних ионов железа ближайших слоев (H=0).



Рис. 5.14: Примеры линий АФМР RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на различных частотах при  $H \parallel C_3, T = 1.3$  K.

Следуя обозначениям принятым в работе [8] будем рассматривать спиновый Гамильтониан в следующем виде:

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{(ij),n} S_{in} S_{jn} + 2J' \sum_{in} S_{in} S_{in+1} + D \sum_{in} (S_{in}^z)^2 - g\mu_B H \sum_{in} S_{in}.$$
(5.1)

Здесь индексы суммирования (i, j) соответствуют нумерации магнитных ионов в плоскости треугольной структуры, а (n) соответствует индексу вдоль оси  $C_3$ , и D- константа анизотропии (в случае анизотропии типа "легкая плоскость" – D > 0).



Рис. 5.15: Линии магнитного резонанса в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на различных частотах при  $H \perp C_3$ , T = 1.3 K.

### 5.4.1 Фазовые переходы в магнитном поле.

Восприимчивости при ориентации поля **H** вдоль оси  $C_3$  и перпендикулярно ей согласно вычислениям, выполненным в рамках теории молекулярного поля [8] равны:

$$\chi_{\parallel} = \frac{\left(g\mu_B\right)^2}{18J + 2D}N,$$
  
$$\chi_{\perp} = \frac{\left(g\mu_B\right)^2}{18J}N,$$

где N - число магнитных ионов. Используя экспериментальные значения восприимчивостей мы можем оценить величины обменного поля и поля анизоторопии  $H_E$  и  $H_A$ :

$$H_E = \frac{6JS}{g\mu_B} = 67 \text{ kOe},$$
  
$$H_A = \frac{DS}{g\mu_B} = (5 \pm 1.5) \text{ kOe}$$

Полученная величина обменного поля  $H_E$  находится в хорошем соответствии с величиной поля насыщения  $H_{sat}$ =186 kOe, экспериментально полученной в работе [97]. В рамках теории молекулярного поля  $H_{sat} = 3H_E$ .

На кривой M(H) в области полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  наблюдается резкое уменьшение наклона почти до нуля, что свидетельствует о наличии плато намагниченности. Область полей, где наблюдается это плато, естественно связать с областью, в которой реализуется коллинеарная фаза (фаза C на рис.5.1), которая стабилизируется квантовыми и тепловыми флуктуациями в области полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  [7,8,83].

Используя величину J, определенную из измерений восприимчивости, и отношение межплоскостного к внутриплоскостному обменных интегралов J'/J=0.01, полученное из исследований AФMP (см.5.4.2) можно восстановить последовательность магнитных структур, реализующихся в магнитном поле, используя магнитную фазовую диаграмму, полученную в работе [9] для изотропного антиферромагнетика в 1/S приближении (T = 0). На рис.5.8 приведена диаграмма на координатной плоскости  $H/H_{sat}$ , J'S/J, полученная в этой работе. На диаграмме сплошной прямой отмечен срез, соответствующий соотношению обменных интегралов для  $RbFe(MoO_4)_2$ . Согласно этой работе можно ожидать следующую последовательность магнитных структур при повышении магнитного поля B1-B3-C-D1-D2. Фазовый переход из планарной структуры к структуре зонтичного типа в случае  $RbFe(MoO_4)_2$  ожидать не следует, поскольку сильная анизотропия типа "легкая плоскость" делает планарные структуры предпочтительными.

Наблюденные границы плато намагничивания ( $H = H_{c1}$  и  $H = H_{c2}$ ), которое связывается с коллинеарной фазой, можно сравнить с вычисленными значениями граничных полей, найденных авторами работ [8,9] в рамках изотропной (D = 0) и ХҮ (D-бесконечно велико) моделей при T = 0 К. Область полей, в которой ожидается коллинеарная фаза для ХҮ-модели, приведена на рисунке отрезком зеленого цвета. Вычисленные значения приведены на рис.5.7 (значение обменного поля принималось равным:  $H_E = 67$  kOe). Отметим, что экстраполяция экспериментальных значений  $H_{c1}(T)$  и  $H_{c2}(T)$ к нулевой температуре ближе к значениям  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ , вычисленным в приближении ХҮ-модели. Два других перехода, которые связаны с взаимной переориентацией соседних плоскостей ( $H = H_{c3}$  и  $H = H_{c4}$ ), хорошо согласуются с вычисленными значениями в приближении изотропной 3D-модели ([9]).

#### 5.4.2 Антиферромагнитный резонанс

В слоистом антиферромагнетике с треугольной решеткой и антиферромагнитным взаимодействием соседних слоев можно ожидать 6 собственных частот АФМР, в соответствии с числом магнитных подрешеток. В области малых полей и при отсутствии анизотропии в легкой плоскости кристалла одна из мод, соответствующая повороту магнитной структуры вокруг оси  $C_3$ , должна иметь нулевую частоту. В эксперименте наблюдались пять ненулевых частот АФМР. В слабых магнитных полях, при которых обменная структура искажена слабо, резонансные частоты были вычислены в рамках макроскопической теории, основанной на классическом формализме Лагранжа [102] В.И Марченко. Полевые зависимости резонансных частот  $\nu_i(H)$ , вы-



Рис. 5.16: Частоты ЭСР RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в зависимости от магнитного поля при  $H \parallel C_3$ , T = 1.3 К. Сплошные линии соответствуют вычисленным зависимостям (1.16-1.17), параметры описаны в тексте. Точками представлены экспериментальные данные.

численные по формулам, приведенным в 5.6.5, приведены на рис. 5.16, и рис. 5.17 (величины подгоночных параметров будут обсуждаться ниже). Для мод  $\nu_{3,6}$  в области малых полей, спиновая структура колеблется в легкой плоскости. Модам с частотами  $\nu_{1,2,3}$  соответствуют колебания спинов соседних плоскостей в фазе, а для мод  $\nu_{4,5,6}$  – в противофазе. Отметим, что для двумерного случая существует только три ветви АФМР  $\nu_{1,2,3}$ . Такое рассмотрение справедливо только в обменном приближении, т.е. в области малых полей, где искажение обменной структуры незначительно.



Рис. 5.17: Частоты ЭСР RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в зависимости от магнитного поля при  $H \perp C_3$ , T = 1.3 К. Пунктирные линии соответствуют вычисленным зависимостям (1.13-1.17), сплошные линии – вычисленным зависимостям (1.18-1.25). Точками представлены экспериментальные данные. Затемненными вертикальными полосами обозначены поля фазовых переходов.

Искажения магнитным полем треугольной структуры, как показано для двумерного антиферромагнетика на треугольной решетке в работе [8], приводят к полевой зависимости резонансных частот  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ . Параметры макроскопической теории, описанной в 5.6.5, и спинового Гамильтониана 5.1, связаны следующими соотношениями:

$$a^2 = 18JDS^2 = \gamma^2 3H_A H_E,$$
 (5.2)

$$c^{2} = 4 \quad \gamma^{2} H_{E}^{2} \frac{J'}{J}, \tag{5.3}$$

здесь  $\gamma = g\mu_B/2\pi\hbar$ , а,с– резонансные частоты при H=0.

Отличное от нуля значение частоты моды  $\nu_6$  свидетельствует о наличии межплоскостного антиферромагнитного взаимодействия. Другим проявлением межплоскостного обменного взаимодействия является тот факт, что растущая с полем ЭСР мода в эксперименте наблюдается расщепленной на две моды  $\nu_2$  и  $\nu_5$  (см. рис.5.17).

Пять ветвей спинового резонанса, наблюденных в области малых полей для двух ориентаций статического поля (рис. 5.16,5.17), могут быть удовлетворительно описаны уравнениями (1.13–1.17) с помощью только трех подгоночных параметров: a=90.8 GHz и c=32 GHz,  $\eta = 0.05$ .

Используя измеренную величину восприимчивости  $\chi_{\perp}$  и соотношения (5.2, 5.3), можно получить оценки для молекулярных полей и параметров Гамильтониана:  $H_E = 67$  kOe,  $H_A = 5.2$  kOe, J'/J = 0.01. Эти величины  $H_E$ ,  $H_A$  согласуются с соответствующими величинами, полученными из значения поля насыщения и анизотропии восприимчивости.

При приложении поля  $H \perp C_3$  обменная спиновая структура сильно искажена в полях порядка 10 kOe. Т.е. в области бо́льших полей макроскопическая теория магнитной динамики [102] не применима. Чтобы получить приблизительное представление о полевой зависимости частот магнитного резонанса в широком интервале полей, мы использовали результаты вычислений, выполненных для 2D AФMT модели (т.е в предположении J' = 0) в приближении классических спинов [8]. Результаты вычислений по формулам, приведенным в 5.6.6, приведены на рис.5.17 сплошными линиями. При расчете использовались величины  $H_E$  и  $H_A$ , полученные в области малых полей. Наблюдалось качественное соответствие вдали от области полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$ . В работе [103] проведены измерения спектра антиферромагнитного резонанса в области больших полей и показано, что в области полей  $H_{c2} < H < H_{sat}$  спектр AФMP хорошо описывается в рамках приближения классических спинов [8].

При рассмотрении полевой зависимости частот АФМР в области полей, соответствующей коллинеарной фазе  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , необходимо учесть квантовые флуктуации, которые стабилизируют ее в этой области полей. Соответствующие вычисления были выполнены авторами работы [8] в приближении 2D АФМТ модели в пределе бесконечно большой анизотропии типа "легкая плоскость" (ХҮ-модель). Соответствующие соотношения для нижних резонансных мод приведены в 5.6.6 и изображены пунктирными линиями на рис.5.17. Эти соотношения предсказывают смягчение мод в полях  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ . Отметим, что в поле  $H_{c2}$  экспериментально наблюдается смягчающаяся мода.

## 5.4.3 2D-3D кроссовер температурной зависимости теплоемкости

Общий вид фазовой диаграммы (см. рис.5.7), характерное расширение области плато намагниченности при повышении температуры, предсказанное в работе [7], наличие низкочастотной обменной ветви в спектре АФМР, а также ветви магнонов с малой дисперсией ([98,99]), указывают на двумерный характер магнитных свойств антиферромагнитного  $\mathrm{RbFe}(\mathrm{MoO}_4)_2$ . Переход от низкотемпературного закона  $T^3$  к зависимости  $T^2$  для теплоемкости, описанный в разделе 5.3.2, также свидетельствует о двумерной природе термодинамических свойств RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Действительно, магнитная часть теплоемкости антиферромагнетика в области температур, меньших  $0.6 T_N$ , обычно определяется тепловым возбуждением магнонов. Спектр акустических магнонов в антиферромагнитном RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> состоит из одной безщелевой ветви и двух ветвей со щелью 90 GHz=4.3 К (рис.5.17). В области низких температур величина щели меняется незначительно, так как параметр порядка при T <0.6  $T_N$  уменьшается не более, чем на 30% (см.5.25). Основной вклад в теплоемкость в этой области температур будут вносить магноны безщелевой ветви, энергия которых невелика. При самой низкой темпера-

Глава 5. Исследование магнитных свойств квазидвумерного антиферромагнетика с треугольной решеткой RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

туре волновые вектора тепловых магнонов малы и далеки от границ зоны Бриллюэна, и поэтому можно ожидать зависимость C(T), характерную для трехмерной антиферромагнитной системы, то есть C(T)~T<sup>3</sup>. Из-за сильного различия внутриплоскостного и межплоскостного обменных взаимодействий закон дисперсии магнонов сильно анизотропен: магноны, распространяющиеся вдоль оси С<sup>3</sup>, обладают более слабой дисперсией, чем магноны с волновыми векторами в плоскости треугольной структуры. Поэтому, при температурах, больших, чем энергия межслоевого обменного взаимодействия, энергия тепловых магнонов с волновыми векторами в направлении оси С<sub>3</sub> достигнет максимального значения, в то время, как размер термически активированной области k-пространства в направлении, перпендикулярном оси C<sub>3</sub>, будет продолжать расширяться. Для этих температур следует ожидать характерную для двумерных систем зависимость  $C(T) \sim T^2$ . Соответственно, переход от кубического поведения к квадратичному должен происходить при температуре, определяемой энергией межплоскостного взаимодействия, то есть энергией нижней обменной ветви спектра магнонов, равной приблизительно 1.5 K = 30 GHz, что хорошо соответствует наблюдаемой температуре кроссовера.

Таким образом, наблюдаемый 2D-3D кроссовер температурной зависимости теплоемкости также свидетельствует о доминировании двумерных свойств в термодинамическом поведении RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### 5.4.4 Основные результаты первой части главы.

Показано, что RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> является квазидвумерным антиферромагнетиком на треугольной решетке с магнитной анизотропией типа "легкая плоскость". Получены параметры взаимодействий(5.1), определяющие магнитную структуру:

Величина обменного интеграла в плоскости треугольной структуры: J=0.6 К. Эта величина получена из данных по измерению восприимчивости и из величины поля насыщения.

Величина константы анизотропии D=0.25 К. Величины константы D, по-

лученные из данных по измерению восприимчивости, из исследований АФ-МР и ЭПР( [85], [89]) находятся в хорошем соответствии.

Величина обменного интеграла взаимодействия между плоскостями слоистой структуры: J'=0.01·J=0.006 К. Значение величины J' получено из измерений спектра AФMP. Это значение J' находится в соответствии с температурой 2D-3D кроссовера, наблюдаемого на температурной зависимости теплоемкости.

Получены фазовые H-T диаграммы для  $H \perp C_3$  и  $H \parallel C_3$ . Магнитные фазы при T $\ll$ T<sub>N</sub> для  $H \perp C_3$  могут быть сопоставлены с магнитными фазами, предложенными в работе [9] в предположении J'/J=0.01 (рис.5.7).

# 5.5 Исследование магнитной структуры $RbFe(MoO_4)_2$ методом $MP(^{87}Rb)$ .

В предыдущей части работы, исходя из вида фазовой диаграммы  $RbFe(MoO_4)_2$ , были предложены реализующиеся магнитные фазы. Вместе с тем, выбор реализующейся магнитной структуры в двумерном антиферромагнетике с треугольной решеткой обусловлен малыми поправками к энергии состояния, связанными с учетом флуктуаций. Естественно, что другие слабые поправки также могут иметь решающую роль. Для проверки соответствия предложенных магнитных структур и структур реализующихся в  $RbFe(MoO_4)_2$  были проведены исследования ЯМР на ядрах немагнитных ионов  $Rb^+$ .

Кристаллическую структуру RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> можно рассматривать как набор чередующихся слоев разных ионов, расположенных перпендикулярно оси третьего порядка (C<sub>3</sub>):  $-Fe^{3+} - (MoO_4)^{2-} - Rb^+ - (MoO_4)^{2-} - Fe^{3+} -$ . Ионы  $Fe^{3+}$  образуют правильные треугольные решетки, уложенные таким образом, что ионы Rb<sup>+</sup> и ближайшие ионы железа соседних плоскостей находятся на прямых, параллельных оси C<sub>3</sub> [100] рис.5.2.

## 5.5.1 Спектры ядерного магнитного резонанса образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в парамагнитной фазе.

На верхней панели рис. 5.18 приведены спектры ЯМР на ядрах <sup>87</sup>Rb (I=3/2), снятые при температуре 6 K (>T<sub>N</sub>) на частоте 38 MHz для двух ориентаций магнитного поля:  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$ . Спектр ЯМР состоит из трех линий, центральная из которых соответствует переходу ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ), а сателлиты – переходам ( $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ )и ( $1/2 \leftrightarrow 3/2$ ). Несовпадение частот таких переходов обусловлено квадрупольным взаимодействием ядра <sup>87</sup>Rb с электрическим полем, создаваемым кристаллическим окружением. Величина расщепления при ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$  приблизительно в два раза больше расщепления наблюдаемого при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . Такое соотношение квадрупольных расщеплений характерно для ядра со спином I = 3/2в аксиальном кристаллическом поле [104]. Условие ЯМР, соответствующее переходу с уровня с квантовым числом m (m=-3/2, -1/2, 1/2) на уровень с квантовым числом m+1, можно записать в следующем виде:

$$\nu_m = \gamma * H + \gamma * H_{eff} + \Delta \nu_m^q, \qquad (5.4)$$

здесь Н- внешнее магнитное поле,  $H_{eff}$ - эффективное магнитное поле, создаваемое окружающими магнитными ионами на ядре <sup>87</sup>Rb,  $\Delta \nu_m^q$ квадрупольный вклад. В настоящей работе проводились исследования ЯМР в области частот, при которых первое слагаемое в (5.4) существенно превосходило два последующие. Тот факт, что собственные электронные оболочки иона Rb<sup>+</sup> заполнены, и ближайшие магнитные ионы Fe<sup>3+</sup> пространственно отделены немагнитными комплексами (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, позволяет предположить, что H<sub>eff</sub> определяется дипольными полями. Чтобы уменьшить возможную экспериментальную ошибку, связанную с неточностью ориентации образца в магнитном поле при смене ВЧ-катушек возбуждения, основная информация получалась из измерения положения центрального пика соответствующего переходу из состояния с m=-1/2 в состояние с m=1/2 (-1/2 $\longleftrightarrow$ 1/2). Для такого перехода величина  $\Delta \nu_{-1/2}^q$  отлична от нуля только во втором порядке теории возмущений и согласно [104] должна убывать с полем как 1/H.



Рис. 5.18: На верхней панели приведены примеры спектров ЯМР, снятых в парамагнитной фазе. На средней панели приведены полевая ("a") и температурная ("b") зависимости отклонения  $H_{res}$  центральной линии от резонансного поля свободного ядра  $Rb^+ H_0 = \nu/\gamma$ . Сплошные линии – результат подгонки по формуле (5.5). На нижней панели приведены схемы магнитной структуры при ориентациях статического поля  $H \perp C_3$  и  $H \parallel C_3$ .

На рис. 5.18а приведена полевая зависимость отклонения резонасного поля ЯМР центральной линии от резонансного поля свободного ядра рубидия  $H_0 = \nu/\gamma$ , измеренная при T=5 K и  $H \perp C_3$ . В парамагнитной фазе величину  $H_{eff}$  естественно ожидать пропорциональной магнитному моменту образца, который при этой температуре с хорошей точностью описывается законом Кюри-Вейса ( $\Theta_{CW}$ =25 K) [85]. Сплошной линией приведен результат подгонки экспериментальных точек зависимостью:

$$H_{res} - \nu/\gamma = H_{eff} + \Delta \nu_{-1/2}^q / \gamma =$$
$$= \frac{a \cdot H}{T + \Theta_{CW}} + \frac{b}{H},$$
(5.5)

со значениями подгоночных параметров:  $a=0.13\pm0.02$  K,  $b=-3\pm0.5$  kOe<sup>2</sup>. Beличина параметра b может быть получена также из величины квадрупольного расщепления, наблюдаемого для переходов  $(-3/2 \leftrightarrow -1/2)$  и  $(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ . С точностью указанной экспериментальной ошибки полученные значения b совпадали. Пунктирная прямая, приведенная на том же рисунке, соответствует полевой зависимости первого слагаемого (5.5), получившейся в результате подгонки. Положительный знак а указывает на то, что наведенное поле на ядре <sup>87</sup>Rb противоположно направлению внешнего магнитного поля. Это означает, что наведенное поле H<sub>eff</sub> в значительной мере определяется ближайшими ионами Fe<sup>3+</sup> (см. схему магнитной структуры на нижней панели рис.5.18). Используя данные о кристаллической структуре и величину восприимчивости, можно рассчитать величину а, связанную с дипольным полем, создаваемым магнитными ионами Fe<sup>3+</sup>. Вычисления были выполнены в предположении, что дипольное поле Н<sub>D</sub> создается точечными диполями, расположенными в позициях ионов Fe<sup>3+</sup>. Определялось дипольное поле на ионе рубидия, находящегося в центре модельного образца в форме диска с толщиной в 8 раз меньшей его диаметра. Образец содержал  $\simeq 10^5$  элементарных ячеек. Н<sub>D</sub> определялось суммированием дипольных полей магнитных ионов. Пропорциональное изменение размера модельного образца в несколько раз не меняло вычисленную величину а с точностью 5%. Для проверки процедуры расчета были вычислены величины дипольных полей Н<sub>D</sub> для модельных

образцов шарообразной формы. Вычисленные значения различались в соответствии с различиями размагничивающих полей. В результате расчетов получается значение *a* равное 0.12 K, что находится в хорошем соответствии со значением, полученным экспериментально.

На рис.5.18 b приведена температурная зависимость отклонения резонасного поля ЯМР, соответствующего переходу с m=-1/2 от резонансного поля свободного ядра <sup>87</sup>Rb, измеренная на частоте  $\nu$ =35 MHz при **H** || **C**<sub>3</sub>. При такой ориентации поля величина  $H_{res}$  при понижении температуры уменьшается, что связано с изменением знака дипольного поля на ядрах <sup>87</sup>Rb от ближайших ионов Fe<sup>3+</sup> (см. схему магнитной структуры на нижней панели рис.5.18). Сплошной линией на рис.5.18b приведен результат подгонки по формуле (5.5) с параметрами a=-0.24±0.02 K, b=-1.3±0.8 kOe<sup>2</sup>. Измеренная величина a совпадает с величиной, полученной численно: a=-0.244 K.

Таким образом, из анализа результатов измерения ЯМР в парамагнитной фазе можно утверждать, что  $H_{eff}$  на ядре <sup>87</sup>Rb в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в основном определяется дипольным полем, создаваемым магнитными ионами Fe<sup>3+</sup>.

## 5.5.2 Спектры ядерного магнитного резонанса образцов RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в магнитоупорядоченной фазе.

На верхней панели рис.5.19 приведена фазовая диаграмма RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученная экспериментально в работах [85,99] при ориентации поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . Магнитная фазовая диаграмма состоит, как минимум, из 6 фаз. Согласно результатам исследования магнитной структуры методом рассеяния нейтронов [99] в базисной плоскости реализуется магнитный порядок, соразмерный с периодом кристаллической решетки. Вдоль оси  $C_3$  наблюдается несоразмерный магнитный порядок в малых полях (фаза P1) и соразмерный (с периодом, равным утроенному межплоскостному расстоянию) в больших полях (фазы P2, P3, P4).

На верхней панели рис.5.20 приведены спектры ЯМР, снятые при разных температурах на частоте 102.5 MHz при ориентации магнитного поля  $\mathbf{B} \perp \mathbf{C_3}$ . В парамагнитной фазе каждая из трех линий ЯМР при понижении



Рис. 5.19: На верхней панели приведена фазовая диаграмма RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученная экспериментально в работах [85,99] при ориентации поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . На нижней панели приведены примеры спектров ЯМР для центральной линии ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) в магнитоупорядоченной фазе, снятые на разных частотах. Точки на фазовой диаграмме соответствуют значениям H,T, при которых были сняты эти спектры.



Рис. 5.20: На верхней панели приведены спектры ЯМР, снятые при разных температурах на частоте 102.5 MHz при ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . На нижней панели рисунка приведены зависимости величин полей ЯМР от температуры.

температуры сдвигается в область больших полей и по мере приближения к  $T_N$  уширяется. Ниже температуры Нееля каждая из трех линий ЯМР расщепляется на две линии разной интенсивности. Более интенсивная линия сдвигается в область меньших полей, а менее интенсивная сдвигается в область больших полей. Интенсивности этих линий соотносятся приблизительно как 2:1. На этом же рисунке приведены зависимости резонансных полей от температуры. Расщепление на две линии ЯМР в упорядоченном состоянии наблюдалось для всех соразмерных фаз. Примеры спектров ЯМР для переходов ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) при  $T < T_N$ , снятые на разных частотах, приведены на нижней панели рис.5.19. Точки на фазовой диаграмме соответствуют значениям В,Т, при которых были сняты эти спектры. Видно, что спектры I,II,III,V, снятые в соразмерных фазах Р2, Р3, Р4, состоят из двух линий, что соответствует двум позициям <sup>87</sup>Rb, эффективные поля на которых различны. В соответствии с соотношением интенсивностей ЯМР линий можно считать, что количество одних позиций в два раза больше, чем других.

Иначе выглядит спектр ЯМР в несоразмерной фазе P1 (рис.5.19-IV). Сигнал спинового эха наблюдался в широкой области полей. Такой вид спектра свидетельствует о непрерывном распределении эффективных полей на ядрах <sup>87</sup>Rb в фазе P1.

На рис.5.21 приведены зависимости эффективных полей на ядрах <sup>87</sup>Rb от величины статического поля при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C_3}$  и T = 1.6 K. Все точки, приведенные на графике получены из величин резонансных полей, соответствующих переходу  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ . Величина параметра *b*, определяющего поправку к резонансному полю от квадрупольного взаимодействия, бралась из измерений, проведенных в парамагнитной фазе. Кружками обозначены эффективные поля на ядрах <sup>87</sup>Rb, сигнал от которых более интенсивный, а квадратами - менее интенсивный. Для несоразмерной фазы *A* кружками и квадратами обозначены положения максимумов на зависимостях интенсивности сигнала спинового эха от поля H. Затемнением на рис.5.21 выделена область полей, соответствующая фазовому переходу из несоразмерной фазы P1 в соразмерную P2. В соответствии с результатами работ [85, 98] этот переход имеет гистерезисный характер. В этой области наблюдались линии ЯМР, соответ-



Рис. 5.21: На верхней панели приведены зависимости эффективных полей на ядрах <sup>87</sup>Rb от величины статического поля при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C_3}$  и T = 1.6 K. На нижней панели рисунка приведены схемы магнитных структур для соразмерных фаз b, c, d. См. текст.

ствующие разным фазам - P1 и P2, соотношение их интенсивностей зависело от направлений разверток поля и температуры.

Для анализа магнитных структур приме́ним подход, предложенный в работе [9]. Будем предполагать, что выбор реализующихся магнитных структур в плоскостях, содержащих ионы Fe<sup>3+</sup>, не зависит от межплоскостного обменного взаимодействия. В то время как слабое межплоскостное антиферромагнитное взаимодействие определяет взаимное расположение треугольных магнитных структур вдоль оси  $C_3$  и лишь слегка меняет ориентацию подрешеток треугольной структуры. На нижней панели рис.5.21 приведены схемы магнитных структур для соразмерных фаз b, c, d. Для фазы c приведена схема элементарной магнитной ячейки, на которой магнитные ионы Fe<sup>3+</sup> находятся в вершинах треугольников, а ионы Rb<sup>+</sup> обозначены кружками и звездочками. Для всех фаз приведены схемы магнитных структур в обозначениях, предложенных в работе [9]. На этих схемах положения магнитных ионов в элементарной ячейке обозначены цифрами 1,2.3 с разным количеством штрихов, соответствующих принадлежности разным плоскостям слоистой структуры. Ионы Rb<sup>+</sup> находятся между ионами Fe<sup>3+</sup> с одинаковыми численными индексами.

Из рисунка видно, что для магнитных структур c и d ионы Rb<sup>+</sup> находятся в двух неэквивалентных позициях, с разным магнитным окружением. Позиции ионов Rb<sup>+</sup>, находящихся между ионами Fe<sup>3+</sup>2- Fe<sup>3+</sup>2' и Fe<sup>3+</sup>1'-Fe<sup>3+</sup>1 отличны от всех остальных позиций в элементарной магнитной ячейке. Магнитные моменты ближайших ионов Fe<sup>3+</sup> в первом случае сонаправлены, а для всех остальных позиций - антипараллельны. Первых позиций в два раза меньше, чем вторых. Позиции ионов с сонаправленным ближайшим окружением на схеме элементарной магнитной ячейки отмечены звездочками.

В фазе b у Rb<sup>+</sup> существуют три неэквивалентные магнитные позиции, однако, две из них имеют магнитные окружения, зеркальносимметричные относительно плоскости, параллельной **H** и перпендикулярной базисной плоскости кристалла, поэтому проекции эффективных магнитных полей на направление внешнего поля на ядрах <sup>87</sup>Rb, находящихся в этих двух позициях должны быть одинаковыми. Таким образом, наличие двух линий ЯМР, интенсивности которых соотносятся как 1:2, можно объяснить в рамках рассмотренных магнитных фаз.

Естественно ожидать, что в упорядоченной фазе поле, наведенное на ядрах <sup>87</sup>Rb магнитным окружением, в основном определяется дипольными полями, так же как и в парамагнитной. Дипольные поля на ядрах <sup>87</sup>Rb были вычислены для магнитных фаз b, c, d. Наилучшее согласие с экспериментальними значениями эффективных полей, наблюденных в коллинеарной фазе с, были получены в предположении, что величина магнитного момента ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$  составляет 0.87  $\pm$  0.01 от значения  $\mathrm{g}\mu_B\mathrm{S}$ . Вычисленные значения дипольных полей с этим значением магнитного момента приведены на рис.5.21 жирными пунктирными линиями. Измеренная в работе [98] в области малых полей величина редукции магнитного момента иона Fe<sup>3+</sup> составляла близкую величину: 0.75. При вычислении дипольных полей в *b*, *d* и несоразмерной (*ic*) фазах значение магнитного момента иона Fe<sup>3+</sup> предполагалось тем же, что и в фазе с. Вычисления дипольных полей были проведены для магнитных структур с периодами вдоль оси С<sup>3</sup> равными 2 и 3 межплоскостным расстояниям, однако, полученные значения Н<sub>D</sub> для этих случаев практически не различались.

Для определения углов, определяющих магнитные структуры b и d, использовались результаты расчетов, проведенных в рамках теории молекулярного поля [9] со значениями параметров J'/J=0.01 и H<sub>sat</sub>=201 kOe [85]. Вычисленные зависимости H<sub>D</sub>(H) приведены на рис.5.21 жирными пунктирными линиями. Наблюдаемая разница в экспериментальных и вычисленных зависимостях, по-видимому, связана с тем, что в используемой модели не учитываются тепловые и квантовые флуктуации.

Вычисления дипольных полей на ионах  $Rb^+$  для несоразмерной фазы P1 были проведены для модели, в которой предполагалось, что магнитный момент одной из подрешеток (на вставке к рис. 5.22– решетка 1), при переходе к следующей плоскости, поворачивается на угол  $2\pi \cdot 0.453$ , а остальные две подрешетки в каждой плоскости выбирают положения, которые определяются обменным взаимодействием в плоскости треугольной структуры J и магнитным полем H. Такой угол поворота был выбран для того, что-

бы обеспечить величину волнового вектора несоразмерности вдоль оси C<sub>3</sub>, полученную в работе [98, 99]. Несмотря на то, что рассматриваемая модель достаточно грубая, основные черты спектра ЯМР, наблюдаемого в области полей P1-фазы, она описывает. На нижней панели рис. 5.22 приведены значения полей ЯМР на частоте 35 MHz для трех возможных позиций иона Rb<sup>+</sup> модельной структуры, вычисленных при разных значениях угла Θ между направлением магнитного момента первой подрешетки и направлением поля **H**. Видно, что область полей, в которой наблюдается сигнал ЯМР в эксперименте, практически совпадает с расчетной. Вычисленные границы области полей наблюдения сигнала ЯМР в несоразмерной фазе приведены на рис.5.21 пунктирными линиями.

Как видно на рис. 5.22 количество ионов Rb<sup>+</sup>, резонансное поле которых находится на краях спектра ЯМР, больше, чем ионов с промежуточными значениями резонансных полей, что объясняет максимумы интенсивности, наблюдаемые в эксперименте .

Таким образом, можно заключить, что в квазидвумерном RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> соразмерные магнитные структуры P2, P3 и P4 соответствуют фазам двумерной модели антиферромагнетика с треугольной решеткой [7–9].

## 5.6 Обсуждение фазовой диаграммы $RbFe(MoO_4)_2$ в области температур, близких к $T_N$ .

Антиферромагнетики с треугольными решетками существенно отличаются от обычных ферро- и антиферромагнетиков тем, что для некоторых фаз, называемых киральными, направление спина на фиксированном узле решетки еще не полностью определяет магнитную структуру, а допускает две различные спиновые конфигурации. На рис.5.23 приведены две магнитные структуры, обладающие одинаковым значением обменной энергии при одном и том же направлении спина в узле А. Эти две структуры различаются направлением поворота магнитного момента при одинаковых трансляциях в соседние уз-



Рис. 5.22: На верхней панели приведены спектры ЯМР, снятые при температуре 1.6 К на частоте 35 МНz при ориентации магнитного поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . На нижней панели рисунка приведены значения полей ЯМР для трех возможных позиций иона  $\mathrm{Rb}^+$  модельной структуры, вычисленных при разных значениях угла  $\Theta$  между направлением магнитного момента первой подрешетки и направлением поля  $\mathbf{H}$ .

лы кристаллической структуры. Киральное вырождение существенно влияет на характер фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние [6,105]. В рамках одной фазовой Т-Н диаграммы антиферромагнетика с треугольной решеткой могут реализовываться магнитные фазы, как обладающие, так и не обладающие киральностью, поэтому при разных значениях поля можно ожидать фазовые переходы второго рода с различными критическими индексами.

Особый интерес представляет фазовый переход из парамагнитной фазы в состояние "два вверх, один вниз", происходящий в постоянном магнитном поле при изменении температуры. Это переход в коллинеарную фазу с нескомпенсированным магнитным моментом. Такие нескомпенсированные структуры характерны для ферримагнетиков и для описания магнитных свойств данной фазы антиферромагнетика на треугольной решетке используется ферримагнитный параметр порядка [105]. Однако в обычных ферримагнетиках магнитные ионы находятся в неэквивалентных кристаллографических позициях, что приводит к образованию неэквивалентных подрешеток и нескомпенсированному магнитному моменту. В таких структурах фазовый переход в магнитном поле отсутствует, так как во внешнем поле ферримагнитный параметр порядка существует при любой температуре. В антиферромагнетике на треугольной решетке все магнитные ионы находятся в эквивалентных позициях, а при переходе в фазу "два вверх, один вниз" происходит изменение периода структуры в три раза, поэтому, как показано в работе [11] в этой двумерной системе должен существовать фазовый переход специального типа.

В этой части работы обсуждаются результаты исследования фазовой диаграммы и критических индексов в различных фазах с помощью калориметрических измерений, а также результаты измерения температурной зависимости параметра порядка с помощью ЯМР на ядрах <sup>87</sup>Rb, смещение частоты которого связано с намагниченностью подрешеток. Магнитные свойства, фазовая диаграмма и критическое поведение RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> демонстрируют хорошее количественное соответствие с результатами двумерной квазиклассической XY-модели.





Рис. 5.23: Две магнитные структуры, обладающие одинаковой обменной энергией. Направление спина в позиции А для обоих структур одинаково.

## 5.6.1 Температурная зависимость параметра порядка в коллинеарной фазе.

Для определения зависимости параметра порядка от температуры были выполнены подробные измерения спектров ЯМР в окрестности критической точки для одной из спектральных компонент, имеющей при  $T \gg T_N$  частоту 81 MHz при значении магнитного поля 5.82 T, то есть в середине области существования коллинеарной фазы. Значения резонансного поля центральной спектральной компоненты в окрестности точки ее расщепления изображены на рис. 5.24.

Определим параметр порядка в коллинеарной фазе, следуя [105]:

$$\eta = ((\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2) - \mathbf{M}_3)/2,$$
 (5.6)

где  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  - магнитные моменты трех подрешеток в расчете на один магнитный ион. Параметр  $\eta$  равен нулю в парамагнитной фазе и отличен от нуля в упорядоченной фазе в области плато намагниченности. Введем также нормированный полный магнитный момент



Рис. 5.24: Температурные зависимости поля ЯМР  $\mu_0 H_{res}(T)$ и магнитного момента M(T).  $\mu_0 H \simeq 6$  T.  $\mathbf{H} \perp C_3$ .

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)/3 \tag{5.7}$$

Температурную зависимость параметра порядка  $\eta$  можно установить, измеряя локальное поле  $H_{eff}$ , создаваемое ионами Fe<sup>3+</sup> на ядрах Rb. Это поле определяется из эксперимента, как

$$H_{eff} = H_{res} - \nu/\gamma - \Delta\nu^q/\gamma, \qquad (5.8)$$

где  $\Delta \nu^q$  - квадрупольный сдвиг резонансного поля.

При конечной температуре магнитная структура является суперпозицией ферромагнитного и коллинеарного (С) состояний с весами  $\mu$ -1/3 $\eta$  и  $\eta$ . Поэтому поле  $H_{eff}$  является суммой двух слагаемых, одно из которых пропорционально величине  $\mu$ , а второе - величине  $\eta(T)$ . В результате, для параметра порядка имеем:



Рис. 5.25: Температурная зависимость продольной составляющей параметра порядка  $\eta$ . Кружки и квадраты соответствуют значениям  $\eta$ , полученным из ЯМР на ядрах <sup>87</sup>Rb, находящихся в разных позициях магнитной структуры. Треугольники соответствуют значениям  $\eta$  полученным в парамагнитной фазе.  $\mu_0 H \simeq 6$  T,  $\mathbf{H} \perp C_3$ .
$$\eta(T) \sim H_{eff}(T) - H_{eff}(T_0) \cdot M(T) / M(T_0), \tag{5.9}$$

где  $T_0$ - фиксированное значение температуры выше  $T_N$ . Тогда, применяя экспериментальную зависимость полного магнитного момента от температуры, мы определяем параметр порядка. На рис.5.24 приведена температурная зависимость поля ЯМР, а также зависимость магнитного момента M(T), измеренная в поле  $\mu_0$ H $\cong$ 6 T. На рис.5.25 приведена полученная из этих данных температурная зависимость параметра порядка. Абсолютная величина параметра порядка получена, используя результаты предыдущего раздела, в котором определена величина  $\eta$  при T = 1.6 K в магнитном поле  $\mu_0 H = 6$ T. Видно, что параметр порядка испытывает резкое изменение вблизи температуры перехода.

#### 5.6.2 Исходные положения

Обсудим наблюдаемые фазы и их критические свойства, имея в виду экспериментальные данные об их микроскопической структуре, полученные в экспериментах по рассеянию нейтронов [98,99] и ядерному магнитному резонансу [88], а также определенную в [85] иерархию взаимодействий: внутрислоевой обмен, анизотропия типа "легкая плоскость" межслоевой обмен. Следует отметить, что в нулевом магнитном поле в идеальном двумерном случае дальний магнитный порядок упорядоченных компонент спинов при конечной температуре невозможен в соответствии с теоремой Мермина-Вагнера [106]. Однако для треугольной решетки с антиферромагнитным взаимодействием ионов должен существовать, кроме перехода Березинского-Костерлица-Таулесса, еще переход в состояние с дальним порядком по параметру киральности соседних треугольних ячеек, так называемое состояние "staggered helicity (vorticity)" [7, 11, 105]. В численном моделировании этого состояния методом Монте-Карло [105] было показано, что оно является достаточно близким к состоянию с дальним порядком ненулевых средних спинов, так как спиновые корреляции спадают степенным образом. Кроме того, время релаксации упорядоченного состояния с 120-градусной трехподрешеточ-

Глава 5. Исследование магнитных свойств квазидвумерного антиферромагнетика с треугольной решеткой RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

ной структурой достаточно велико и может превосходить характерное время определения макроскопических параметров в различных экспериментах. Численное моделирование на основе двумерной ХУ-модели [11] и модели Гейзенберга [6, 105] показало наличие соответствующего фазового перехода. В рамках двумерной XY-модели была рассчитана *T* – *H* фазовая диаграмма, содержащая 3 упорядоченные и парамагнитную фазы [11], спиновая конфигурация для которых идентифицирована, например, в работе [7] и схематически изображена трехподрешеточными схемами А, В, С на рис. 5.7. При наличии магнитного поля существование дальнего порядка упорядоченных компонент спинов является неизбежным [7]. Моделирование на основе гамильтониана Гейзенберга [6, 105] приводит к такому же виду T - H диаграммы, как и в ХҮ-модели, однако, положение границ здесь установлено лишь на качественном уровне. Обе модели предсказывают характерное немонотонное изменение температуры перехода с магнитным полем. Результаты ХУ-моделирования приведены на рис. 5.27. Слабое межслоевое обменное взаимодействие должно, в принципе, облегчать формирование дальнего магнитного порядка. Учитывая приведенные выше результаты двумерных моделей и близость полученных в них состояний к состояниям с дальним магнитным порядком, можно предположить, что температура перехода к дальнему трехмерному порядку в этом случае должна быть близкой к температуре двумерного перехода. Для проверки этого предположения необходимо выполнение численного моделирования с учетом реальной анизотропии и слабого межплоскостного обмена.

Собранные на рис. 5.7 различные экспериментальные данные обнаруживают наличие пяти упорядоченных фаз P1-P5. Данные нейтронографического исследования [98, 99] фиксируют два индуцированных полем перехода с изменением периода магнитной структуры. Первый из этих переходов примерно совпадает с полем  $H_{c3}$ , а второй переход происходит в поле, существенно превышающем поле  $H_{c2}$ . При этом в полях ниже  $H_{c3}$  реализуется несоизмеримо-модулированная структура, в которой взаимная ориентация спинов в соседних плоскостях близка к антипараллельной, так как компонента волнового вектора  $k_c$  близка к 1/2. В интервале полей  $H_{c3} < H < H_{c2}$ (фазы P2 и P3) магнитная структура имеет период 3*c*, который сохраняется также до более высоких полей, в фазе P4, и, наконец, при переходе к фазе P5, структура вновь становится несоизмеримо модулированной, с величиной  $k_c$ , близкой к 1/2.

Для анализа трехмерных структур в реальных кристаллах необходимо учитывать межслоевые взаимодействия и возможные варианты взаимной ориентации спинов в соседних плоскостях. Анализ некоторых возможных трехмерных структур при антиферромагнитном межслоевом обмене был выполнен в работе [9] и предложенные там структуры использовались [85] в качестве модельных для RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. На рис. 5.7 изображены спиновые структуры упорядоченных фаз, отобранные из предложенных в [85] на основе соответствия низкотемпературным спектрам ЯМР [88]. Возможные значения периода вдоль оси С<sub>3</sub> обсуждаются ниже. Сплошные и пунктирные стрелки соответствуют ориентациям магнитных моментов ионов железа в соседних слоях. Принимая во внимание антиферромагнитное обменное взаимодействие между ближайшими ионами соседних плоскостей слоистой структуры, исходя из 5.1 можно убедиться, что для структуры, изображенной в области P1, из всех соразмерных фаз предпочтительна фаза с периодом 2*c* в направлении оси С<sub>3</sub>. В работе [98,99] для этой фазы наблюдается несоразмерная длиннопериодная модуляция структуры, при этом взаимная ориентация спинов в соседних плоскостях близка к антипараллельной, так как компонента волнового вектора  $k_c = 0.453$  этой структуры близка к величине 1/2.

Следует отметить, что для спиновых структур, изображенных в областях H-T диаграммы P2, P3 и P4, межподрешеточное обменное взаимодействие не определяет период магнитной структуры в направлении оси C<sub>3</sub> и он может быть, в принципе, любым кратным периоду решетки *c*. Это обстоятельство проиллюстрировано на рис. 5.26. Здесь видно, что комбинации различных углов между магнитными моментами соседних ионов из различных слоев встречаются в одинаковом количестве для структур с периодом 2c и 3c, следовательно, обменные энергии этих структур совпадают. Это значение периода должно определяться другими, более слабыми по сравнению с обменным, взаимодействиями. В соразмерных фазах P2, P3, P4 в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> наблюдается период 3c [98, 99]. К взаимодействиям, которые делают предпочтитель-



Рис. 5.26: Схематическое изображение структур с различной периодичностью: левая схема соответствует периоду 2c, правая - периоду 3c вдоль оси  $C_3$ . Сплошные и пунктирные стрелки соответствуют магнитным моментам ионов в различных соседних слоях. Цифры 1, 1', 1" относятся к магнитным моментам ионов, расположенным друг над другом в соседних плоскостях; n, n+1, n+2 - номера магнитных слоев

ным период 3*c* по сравнению с 2*c*, относятся диполь-дипольное взаимодействие, и антиферромагнитное обменное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями вдоль оси C<sub>3</sub>.

## 5.6.3 Критические свойства перехода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу при ${ m H}\perp{ m C}_3.$

Учитывая малость межслоевого обмена по сравнению с внутрислоевым, и явное доминирование двумерных свойств в термодинамике RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, проведем сравнение наблюдающегося критического поведения с модельными расчетами, выполненными методом Монте-Карло для классической XY-модели двумерного антиферромагнетика на треугольной решетке [11]. Температура Нееля, полученная в результате этих расчетов, равна  $JS^2$ . Используя величину обменного интеграла, определенную из измерений поля насыщения и магнитной восприимчивости [85,97] J=0.6±0.05 K, получаем  $JS^2$ =3.75±0.3 K, что хорошо согласуется с наблюдаемой температурой перехода  $T_N$ =3.85±0.05 K. Отметим, что значение температуры Нееля, полученное Монте-Карло моделированием для двумерного гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке, равно 0.7 $JS^2$  [6], что находится в худшем согласии с наблюдаемой величиной  $T_N$ .

На рис. 5.27 приведены измеренная в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и вычисленная в рамках двумерной XY-модели [11] зависимость теплоемкости от температуры, а также обобщение экспериментальных данных о фазовых границах (рис. 5.7) и теоретическая T - H диаграмма [11] для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . Для построения теоретической диаграммы использовалось указанное выше значение обменного интеграла. Положение границы парамагнитной и упорядоченной фаз, а также общий вид диаграмм демонстрируют хорошее соответствие в области перехода из парамагнитной в коллинеарную фазу. Вместе с тем, в области малых полей наблюдается существенное различие. Для модельной системы в области малых полей переход из парамагнитной структуры в киральную (P<sub>1</sub>) должен происходить через коллинеарную фазу (P<sub>3</sub>). На экспериментальной фазовой диаграмме наблюдается один фазовый переход в киральную струк-



Рис. 5.27: Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная [11] (пунктирная линия) зависимости теплоемкости от температуры в нулевом поле. На вставке: Н-Т диаграмма RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ . Незакрашенные символы и кресты - экспериментальные положения границ раздела разных фаз(обозначения те же, что и на рис. 5.7). Закрашенные кружки - численное моделирование [11] с использованием значения J = 0.6 К. Сплошные линии проведены для группировки символов.

туру во всех полях ниже 2 Т.



Рис. 5.28: Зависимость C(T) при  $\mu_0 H = 5$  T, для ориентации поля в легкой плоскости магнитной структуры. На вставке: зависимость  $C(1-T/T_c)$  вблизи температуры фазового перехода.

Измеренные зависимости C(T) и  $\eta(T)$  позволяют определить критические индексы для теплоемкости и параметра порядка при переходе в коллинеарную фазу. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рисунках 5.28 и 5.25. Полученные критические индексы равны: для теплоемкости  $\alpha$ =0.40±0.03 и для параметра порядка  $\beta$  = 0.13±0.02 Критические индексы, полученные из численного моделирования в ХҮ-модели [11] имеют значения  $\alpha$ =1/3 и  $\beta$ =1/9, что также хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, значение температуры Нееля, фазовая диаграмма, критические индексы для теплоемкости и параметра порядка при  $H \perp C_3$  демонстрируют удовлетворительное количественное соответствие с двумерной XY-моделью для нулевого поля и в области полей, соответствующих плато намагниченности. По-видимому, хорошее соответствие эксперимента и XY- модели может быть объяснено численно большим значением энергетической щели для той ветви магнонов, в которой спины в процессе колебаний выходят из плоскости. Эта щель равна 90 GHz или 4.5 K [85]. Поэтому термодинамические свойства упорядоченных фаз определяются безщелевыми и низкощелевыми магнонами, для которых колебательные моды устроены так, что спины не выходят из плоскости в процессе колебаний, что, в свою очередь, обеспечивает применимость ХҮ-модели.

#### 5.6.4 Фазовая диаграмма $RbFe(MoO_4)_2$ для $H \parallel C_3$

Наблюдение плато намагниченности  $M_s/3$  при ориентации поля в плоскости (ab) и линейный ход кривой M(H) при ориентации поля вдоль оси C<sub>3</sub> свидетельствуют о легкоплоскостном характере анизотропии. В этом случае, при  $H \parallel C_3$ , намагничивание должно происходить за счет подкоса зонтичной структуры. В этой структуре магнитные моменты всех ионов составляют одинаковый угол с направлением магнитного поля, величина которого уменьшается с ростом H (см. схему на рис. 5.9). В магнитном поле такой ориентации температура Нееля должна уменьшаться, причем в окрестности  $T_N(0)$  этот сдвиг должен быть квадратичным по полю, так же, как в обычном двухподрешеточном антиферромагнетике [107]. Пунктирная линия на рис. 5.9 отображает эту зависимость  $H_c = a(1 - T/T_c)^{0.5}$  здесь (a=202 kOe,  $T_c = 3.9$  K) и демонстрирует хорошее совпадение с экспериментом.

# 5.6.5 Приложение А. Моды АФМР в приближении обменно-жесткой 120°- спиновой структуры

Эти результаты получены В.И. Марченко и изложены в [85].

Функция спиновой плотности  $120^{\circ}$  структуры, ожидаемой в RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в отсутствии магнитного поля может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{1}(\mathbf{r}) &= \mathbf{l}_{11} \cos \mathbf{q} \mathbf{r} + \mathbf{l}_{12} \sin \mathbf{q} \mathbf{r}, \\ \mathbf{S}_{2}(\mathbf{r}) &= \mathbf{l}_{21} \cos \mathbf{q} \mathbf{r} + \mathbf{l}_{22} \sin \mathbf{q} \mathbf{r}. \end{aligned} \tag{5.10}$$

Где  $\mathbf{l}_{11}$ ,  $\mathbf{l}_{12}$  и  $\mathbf{l}_{21}$ ,  $\mathbf{l}_{22}$  две пары единичных ортогональных векторов антиферромагниетизма, соответствующих двум соседним плоскостям слоистой структуры (четным и нечетным),  $q_x = 4\pi/3a$ ,  $q_y = 0$ , a - период кристаллической решетки в плоскости; вектор **r** принимает дискретные значения, соответствующие позициям магнитных ионов треугольной структуры. Магнитная структура в плоскостях слоистой структуры определяется сильным обменным взаимодействием в плоскостях.

Взаимная ориентация спинов соседних плоскостей обусловлена слабым межплоскостным взаимодействием и в модели определяется минимумом Гейзенберговской обменной энергии взаимодействия между ближайшими магнитными ионами железа соседних плоскостей:

$$\alpha(\mathbf{l}_{11}\mathbf{l}_{21} + \mathbf{l}_{12}\mathbf{l}_{22}) \tag{5.11}$$

Для  $\alpha > 0$ :  $\mathbf{l}_{11} = -\mathbf{l}_{21}$ ,  $\mathbf{l}_{12} = -\mathbf{l}_{22}$ .

Для  $\alpha < 0$ :  $\mathbf{l}_{11} = \mathbf{l}_{21}, \, \mathbf{l}_{12} = \mathbf{l}_{22}.$ 

Энергия кристаллической анизотропии выбиралась в виде:  $1/4(\beta n_{1z}^2 + \beta n_{2z}^2)$ , где  $\mathbf{n}_1 = [\mathbf{l}_{11}\mathbf{l}_{12}]$ , и  $\mathbf{n}_2 = [\mathbf{l}_{21}\mathbf{l}_{22}]$  -единичные вектора, которые перпендикулярны спиновым плоскостям,  $\beta$  – константа одноосной анизотропии.

1. Ориентации поля Н в легкой плоскости кристалла.

Собственные частоты колебаний, при которых ближайшие спины соседних плоскостей колеблются в фазе:

$$\nu_1 = a,$$
  
 $\nu_2 = \sqrt{a^2 + H^2},$ 
  
 $\nu_3 = 0$ 
(5.12)

Собственные частоты колебаний, при которых ближайшие спины соседних плоскостей колеблются в противофазе:

$$\nu_{4} = b = \sqrt{a^{2} + A^{2}}$$

$$2\nu_{5,6}^{2} = b^{2} + c^{2} + H^{2} \pm$$

$$\sqrt{(b^{2} + c^{2} + H^{2})^{2} - 4c^{2}(b^{2} - \eta H^{2})}$$
(5.13)

Здесь  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$ - магнитные восприимчивости обменной структуры в основном состоянии вдоль и перпендикулярно направлению вектора  $\mathbf{n}_1$ , соответственно;  $A^2 = \gamma^2 \alpha / \chi_{\perp}, a^2 = \gamma^2 \beta / \chi_{\perp}, \eta = \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_{\perp}}, c^2 = 8A^2 / (1 + \eta).$ 

Параметры *a*, *b* и *c* связаны соотношением:

$$2(b^2 - a^2) = (1 + \eta)c^2 \tag{5.14}$$

2. Магнитное поле ориентировано параллельно оси C<sub>3</sub>.

Собственные частоты колебаний, при которых ближайшие спины соседних плоскостей колеблются в фазе:

$$\nu_{1,2} = \sqrt{a^2 + (\frac{1+\eta}{2}\gamma H)^2} \pm \frac{1-\eta}{2}\gamma H,$$
  

$$\nu_3 = 0,$$
(5.15)

Собственные частоты колебаний, при которых ближайшие спины соседних плоскостей колеблются в противофазе:

$$\nu_{4,5} = \sqrt{b^2 + (\frac{1+\eta}{2}\gamma H)^2 \pm \frac{1-\eta}{2}\gamma H},$$
  

$$\nu_6 = c$$
(5.16)

#### 5.6.6 Приложение В. АФМР в 2D модели .

І.Приближение молекулярного поля [8].

Вводя нормированное поле

$$h = \frac{2\mu_B H}{6JS} = 3H/H_{sat}$$

резонансные частоты собственных мод имеют вид: Р

Магнитное поле ориентировано в легкой плоскости кристалла: 1) Поле меньше поля перехода в коллинеарную фазу(0 < h < 1):

$$\nu_1 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left[ \frac{D}{6J} (3 - 2h - h^2) \right]^{\frac{1}{2}}$$
(5.17)

$$\nu_2 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left[ \frac{D}{6J} (3+2h+h^2) \right]^{\frac{1}{2}}$$
(5.18)

$$\nu_3 = 0 \tag{5.19}$$

2) Поле больше поля перехода в коллинеарную фазу  $\left(1 < h < 3\right)$ 

$$\nu_1 = 0$$
 (5.20)

$$\nu_2 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left[ h^2 + \frac{D}{6J} \frac{(h^6 - 3h^4 + 35h^2 + 63)}{16h^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(5.21)

$$\nu_3 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left[ \frac{D}{6J} \frac{(9-h^2)(h^2-1)(h^2+7)}{16h^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(5.22)

II. ХҮ модель-с учетом флуктуаций.

Частоты двух низкочастотных резонансных мод в коллинеарной фазе:

$$\nu_1 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left(h - h_{c1}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (5.23)$$

$$\nu_3 = \frac{6JS}{2\pi\hbar} \left(\frac{h_{c2} - h}{3}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (5.24)

Здесь  $h_{c1}$  и  $h_{c2}$  нормализованные величины критических полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ .

## Глава 6

## Квазидвумерный антиферромагнетик с искаженной треугольной решеткой KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

#### 6.1 Введение.

Двумерные антиферромагнетики на правильной треугольной решетке обладают необычными магнитными свойствами, благодаря частичной фрустрации антиферромагнитного обменного взаимодействия и вырождению различных спиновых конфигураций, не исчезающему в магнитном поле (см., например, [7]). Основному состоянию соответствует трехподрешеточная магнитная структура с взаимной ориентацией спинов под углами  $\pm 120^{\circ}$  в нулевом поле. Важную роль в формировании магнитной структуры играют флуктуации, которые приводят к характерному плато намагниченности на уровне 1/3 от намагниченности насыщения, наблюдающемуся в достаточно широком интервале полей вблизи  $\frac{1}{3}H_{sat}$ , (здесь  $H_{sat}$  - поле насыщения). В молибдатах железа AFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (A=K,Na,Rb...) магнитные ионы Fe<sup>3+</sup>(S=5/2) расположены на треугольных плоских решетках со слабой обменной связью соседних плоскостей, что обеспечивает их магнитную квазидвумерность [85,100]. В кристаллах RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, имеющих ось третьего порядка (группа симметрии  $D_{3d}^{3}$ ), в каждом из магнитных слоев реализуется правильная треугольная ре-

Глава 6. Квазидвумерный антиферромагнетик с искаженной треугольной решеткой  ${\rm KFe}({\rm MoO}_4)_2$ 

шетка и они обладают свойствами квазидвумерного антиферромагнетика на правильной треугольной решетке с отношением внутриплоскостного и межплоскостного обменных интегралов, равным 100. Кристаллы KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> отличаются тем, что магнитное упорядочение в них происходит на искаженной треугольной решетке. При температуре  $T_1 = 311$  К в этом веществе происходит структурный переход из фазы с упомянутой выше группой симметрии  $D_{3d}^3$  в моноклинную фазу с симметрией  $C_{2h}^3$  [108]. При этом размер примитивной ячейки вдоль оси Z, перпендикулярной магнитным слоям, удваивается и возникают два типа неэквивалентных позиций ионов железа:  $Fe_I^{3+}$  и  $Fe_{II}^{3+}$ . Ось  ${\bf X}$  остается осью второго порядка, а плоскость  ${\bf Y}{\bf Z}$  - плоскостью симметрии (см. рис. 6.1). Вследствие указанного понижения симметрии можно ожидать, что при  $T < T_1$  обменный интеграл  $J_1$  для соседних ионов железа, расположенных вдоль оси  $\mathbf{X}$ , будет отличаться от обменного интеграла  $J_2$  соседних ионов, расположенных вдоль двух других направлений треугольной структуры. Таким образом, треугольная решетка в кристаллах KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ожидается искаженной, и, кроме того, в этих кристаллах имеется два типа неэквивалентных слоев магнитных ионов. Согласно теоретическому анализу [109], при искажениях  $(J_1 \neq J_2)$  в области параметров  $J_1 > J_2/2 > 0$ , в обменном приближении реализуется несоразмерная спиральная структура, волновой вектор которой ориентирован вдоль направления с выделенным обменным взаимодействием (**X**). В случае  $J_2/2 > J_1 > 0$  энергетически выгодной становится обычная коллинеарная антиферромагнитная структура.

Целью данной работы является изучение влияния искажений на свойства двумерного антиферромагнетика на треугольной решетке с помощью исследования магнитных и резонансных свойств кристаллов KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### 6.2 Образцы и методика эксперимента.

Монокристаллические образцы  $KFe(MoO_4)_2$  были выращены методом спонтанной кристаллизации по методике, описанной в [100]. Они кристаллизовались в виде пластинок толщиной 0.1-0.3 мм и размерами в плоскости до 3 мм. Плоскость кристаллов совпадала с плоскостями слоев ионов железа.



Рис. 6.1: Рис.1 Схема расположения магнитных ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$  в кристаллической структуре  $\mathrm{KFe}(\mathrm{MoO}_4)_2$ 

При температуре ниже  $T_1$  кристалл разбивается на три домена, соответствующих трем кристаллографически эквивалентным направлениям оси **X** в высокотемпературной фазе. Эти домены наблюдаются визуально в поляризованном свете. Измерения магнитного момента выполнены на вибрационном магнетометре фирмы Oxford Instruments и SQUID-магнетометре производства фирмы Quantum Design. Спектры магнитного резонанса были получены с помощью набора CBЧ-спектрометров с резонаторами проходного типа, перекрывающего диапазон частот 9 ÷ 150 GHz.

## 6.3 Восприимчивость и кривые намагничивания.

На рис.6.2 приведены зависимости магнитных восприимчивостей кристаллов  $KFe(MoO_4)_2$  от температуры для двух ориентаций магнитного поля:  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ . При температуре  $T_N = 2.5$  К видна аномалия, соответствующая переходу в упорядоченное состояние. В области температур 15 К  $\ll T < 300$  К



Рис. 6.2: Температурные зависимости восприимчивости  $KFe(MoO_4)_2$ . Зависимости, полученные в полях 0.1 kOe и 1 kOe (на вставке) смещены по вертикали.

магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  следует закону Кюри-Вейсса с константой  $\Theta_{CW} = 21 \pm 2K$ . Экстраполяция восприимчивости на область низких температур по закону Кюри-Вейсса приведена серой линией. Из величины постоянной Вейсса можно оценить среднюю величину обменного интеграла между соседними ионами железа в плоскости **XY**:  $J = 3\Theta_{CW}/2zS(S+1) \simeq 0.6$  К. (S = 5/2, а число соседей z = 6.) Величина  $\Theta_{CW}$  оказывается практически одинаковой для KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [85].

На вставке рис.6.2 приведены температурные зависимости восприимчивости M/H, полученные при различных значениях статического поля **H**, ориентированного в плоскости кристалла ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ ). Приведенные величины M/Hдля полей 0.1 и 1 kOe, возможно, имеют ошибку в определении абслютного значения порядка 10-50 % из-за остаточного магнитного поля сверхпроводящего соленоида. Незакрашенными треугольниками отмечена особенность в виде пика восприимчивости. Пик восприимчивости наблюдается в области слабых полей 0 < H < 20 kOe, а при дальнейшем увеличении поля этот пик размывается. В полях выше 30 kOe на кривых M(T) наблюдаются изменения в виде ступеней. Положение этих ступеней отмечено на рис. 6.2 закрашенными треугольниками. Кроме того, на зависимостях M(T) виден пологий максимум, который характерен для низкоразмерных антиферромагнетиков [110]. О квазидвумерности калиевого молибдата в магнитоупорядоченной фазе свидетельствует также 2D-3D кроссовер, наблюдаемый на температурной зависимости теплоемкости, как и для RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5.12) только при несколько меньшей температуре(~1.3 К). Т.е. взаимодействие между магнитными ионами соседних плоскостей можно ожидать, так же, как и в случае  $RbFe(MoO_4)_2$ , по меньшей мере, в 100 раз меньше, чем взаимодействие в плоскостях треугольной структуры( [85]).

На рис.6.3,6.4 приведены зависимости M(H) при T=1.6 K для двух ориентаций магнитного поля. При приложении поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  на зависимостях M(H) наблюдаются три особенности. Вблизи поля  $H_{c1}$ =12.5 kOe наблюдается пик производной dM/dH и изменение наклона зависимости M(H). Еще две особенности на кривых M(H)наблюдаются в полях  $H_{c2}$ =52 kOe и  $H_{c3}$ =76 kOe. Вблизи этих значений магнитного поля наблюдаются пики производной



Рис. 6.3: Кривая намагничивания кристалла  $KFe(MoO_4)_2$  при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  (верхняя панель) и ее производная (нижняя панель).



Рис. 6.4: Кривая намагничивания кристалла  $KFe(MoO_4)_2$  при  $H \parallel Z$ . Приведена касательная к кривой в точке H=0.

dM/dH. При ориентации **H** || **Z** (рис.6.4) наблюдается единственная особенность в виде увеличения производной dM/dH в интервале полей  $20 \div 30$  kOe. Наклон M(H) в области малых полей составлял 0.9 от наклона в области больших полей (H > 50 kOe).

На H-T -диаграмме (рис.6.8) отмечены поля магнитных фазовых переходов  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  и  $H_{c3}$ , зафиксированные по особенностям на кривых M(H) и M(T), а также температура перехода  $T_N$ , фиксируемая по пику восприимчивости.

Наблюдаемое в полях выше 20 kOe соотношение восприимчивостей  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$  (различие составляет 5 %) указывает на то, что вблизи оси Z находится "трудная" ось кристалла. Здесь мы исходим из того, что восприимчивость вдоль трудной оси является минимальной как для коллинеарных, так и для треугольных структур. Наличие магнитной анизотропии с трудной осью, направленной вблизи направления оси Z, подтверждается также исследованиями парамагнитного резонанса ионов  $Fe^{3+}$  в области температур  $T>T_N$ . Величина константы анизотропии, полученная из ЭПР-исследований оказалась той же, что и для RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : D=0.25 K [89]. Отметим, что отсутствие оси высокого порядка предполагает также наличие еще одной, так называемой, "средней" оси анизотропии, расположенной в плоскости, перпендикулярной "трудной" оси.

Описанные выше эксперименты показывают, что количество сопоставимых по величине аномалий на кривых M(H) превосходит ожидаемое количество как для коллинеарной, так и для спиральной структуры на искаженной треугольной решетке. Действительно, для коллинеарной структуры ожидается лишь одна аномалия в виде спин-флопа, а для треугольной или двумерной спиральной - две особенности: в полях начала и окончания плато намагниченности [85, 111]. Выше отмечалось, что магнитная структура KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> состоит из двух типов слабо связанных чередующихся неэквивалентных плоскостей магнитных ионов. Поэтому, в качестве гипотезы, мы будем рассматривать модель, в которой в плоскостях первого типа реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура (С-плоскости), в других - спиральная спиновая структура (S-плоскости). В рамках такой модели

низкополевую аномалию вблизи поля  $H_{c1}$  можно рассматривать как переориентационный переход в С-плоскостях, связанный с поворотом спиновой структуры в плоскости, перпендикулярной "трудной" оси. При направлении поля вдоль "легкой" оси такая переориентация должна иметь характер опрокидывания и на зависимости M(H) должен наблюдаться скачок. Наблюдаемая в эксперименте аномалия имеет сглаженный характер, что объясняется наличием в образце трех доменов с разной ориентацией "легкого" направления, а также тем, что "легкая" ось немного отклонена от направления Y в плоскости YZ. Будем называть эту особенность "аномалия типа спинфлопа". В то же время наличие фазовых переходов в полях  $\mathrm{H}_{c2}$  и  $\mathrm{H}_{c3}$  по обе стороны от  $\frac{1}{3}H_{sat}$  характерно для треугольной 120-градусной структуры  $(J_1 = J_2)$  [7,85,97] и спиральной структуры на искаженной треугольной решетке [111] . Отметим, что поле  $\frac{1}{3}H_{sat}$ , видимо, попадает в интервал полей между H<sub>c2</sub> и H<sub>c3</sub>, так как, исходя из значения восприимчивости, H<sub>sat</sub> должно быть примерно такой же величины, как и в кристаллах RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, для которых оно составляет 200 kOe. На вставке к рис.6.8 приведена схема вероятных спиновых конфигураций при ориентации поля Н  $\perp$  Z. Проведенные нами эксперименты не обнаруживают заметных особенностей при переходе из парамагнитной в упорядоченную фазу в области полей выше 40 kOe. Предположительное положение такого перехода или кроссовера между указанными фазами изображено на диаграмме рис.6.8 пунктирной линией.

Наличие трудной оси анизотропии позволяет предположить, что при ориентации поля **H** || **Z** реализуется "зонтичная" структура в S-плоскостях, а в C-плоскостях наблюдается переориентация спинов, обусловленная тем, что трудная ось отклонена от направления **Z** в плоскости **YZ**.

Сильная зависимость амплитуды пика восприимчивости от поля в области слабых полей соответствует, по-видимому, слабому ферромагнитному моменту, по порядку величины, равному  $10^{-4}\mu_B$  на один ион Fe.



Рис. 6.5: Записи линий ЭСР  $KFe(MoO_4)_2$  при разных температурах на частоте 77.5 GHz. **H**  $\perp$  **Z**. Узкая линия соответствует ЭПР сигналу от DPPH, который использовался для калибровки поля.



Рис. 6.6: Записи линий поглощения АФМР в KFe $(MoO_4)_2$  на разных частотах при **H**  $\parallel$  **Z**, T = 1.3 K.



Глава 6. Квазидвумерный антиферромагнетик с искаженной треугольной решеткой  ${\rm KFe}({\rm MoO}_4)_2$ 

Рис. 6.7: Записи линий поглощения АФМР в  $KFe(MoO_4)_2$  на разных частотах при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}, T = 1.3$  К.

### 6.4 Электронный спиновый резонанс.

На рис.6.5 приведены записи прошедшей через резонатор СВЧ-мощности в зависимости от магнитного поля для разных температур. При температуре выше  $T_N = 2.5$  К наблюдается парамагнитный резонанс с g-фактором, близким к 2. Ниже  $T_N$  линия поглощения расщепляется на три линии, положения которых зависят от температуры. Величина  $T_N$  соответствует аномалии на кривых M(T), которая, по всей видимости, связана с возникновением в образце магнитного дальнего порядка. На рис.6.6 приведены примеры записей линий поглощения при ориентации поля вдоль оси Z при температуре T=1.3 К. При ориентации поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  положение линии поглощения существенно зависит от направления поля в плоскости кристалла. Поскольку исследованные нами кристаллы в области низких температур разбиты на кристаллографические домены, то линия антиферромагнитного резонанса обычно расщеплена на три линии, относительные интенсивности которых существенно зависят от образца. На рис.6.7 приведены примеры записей линий поглощения при такой ориентации поля, что положения линий от двух доменов совпадают. На некоторых записях видна характерная ступенька в поле, соответствующем полю магнитного фазового перехода  $H_{c2}$ , наблюдаемого на кривых M(H).

На рис.6.9 приведен спектр магнитного резонанса при ориентациях поля **Н** параллельно и перпендикулярно оси **Z**, при температуре 1.3 K, то есть значительно ниже T<sub>N</sub>. Поскольку исследованные нами кристаллы при температуре ниже 311 К разбиты на кристаллографические домены с тремя ориентациями оси X, то линия антиферромагнитного резонанса обычно оказывается расщепленной на три линии, относительные интенсивности которых существенно зависят от реализации доменной структуры в конкретном образце. При ориентации поля H параллельно оси Z все кристаллографические домены находятся в приблизительно эквивалентных условиях, поэтому для этого направления линии поглощения не расщеплены. При такой ориентации наблюдаются четыре ветви АФМР, одна из которых имеет малую дисперсию (рис.6.9а). На рис.6.9b приведен спектр магнитного резонанса, снятый на пяти разных образцах при ориентации поля в плоскости XY кристалла и неконтролируемой взаимной ориентации осей У и Н. При этой ориентации поля также наблюдались четыре ветви АФМР. Ветвь  $\nu_1$ , для которой дополнительные эксперименты с вращением образца показали наиболее сильную зависимость резонансной частоты от ориентации поля в плоскости ХҮ, обладает широким распределением резонансных полей и частот на плоскости  $\nu - H$ . Частоты АФМР в нулевом поле равны  $\nu_1^0 = 36 \pm 5 \text{ GHz}; \nu_{3,4}^0 = 78 \pm 3$ GHz;  $\nu_2^0 = 123 \pm 3$  GHz.

Частоты  $\nu_{3,4}$  близки по величине и имеют сходные полевые зависимо-

сти с двумя ветвями спектра магнитного резонанса в треугольной спиновой структуре RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [85]. Вид полевых зависимостей  $\nu_1(H)$  и  $\nu_2(H)$ в KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> характерен для коллинеарного антиферромагнетика с двумя осями анизотропии [112]. Пунктирными линиями на рис.6.9 приведен спектр АФМР, рассчитанный в предположении, что ветви  $\nu_{1,2}(H)$  определяются однородными колебаниями спинов С-плоскостей [112], а  $\nu_{3,4}(H)$ - S-плоскостей [85]. Взаимодействие между С- и S- плоскостями не учитывалась.

Используя значения собственных частот АФМР в нулевом поле, можно определить значения констант анизотропии D микроскопической теории (вид модельного гамильтониана приведен в 5.1):  $D_S \approx 0.25$  K;  $D_C \approx 0.36$  K. Различие частот  $\nu_1^0$  и  $\nu_2^0$  объясняется двухосным характером анизотропии в кристалле KFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Из величин  $\nu_1^0$  и  $\nu_2^0$  можно получить, что величина константы анизотропии для "средней" оси в С-плоскостях  $D''_C$  приблизительно в 10 раз меньше, чем  $D_C$ . Эта ось анизотропии направлена вдоль оси **X**. При вычислении спектра АФМР S-плоскостей анизотропия в "легкой" плоскости кристалла не учитывалась.

Таким образом, спектр частот магнитного резонанса соответствует совокупности двух спектров - спектра коллинеарного двуосного антиферромагнетика и спирального или треугольного антиферромагнетика.

Обобщая перечисленные результаты и их обсуждение, мы можем прийти к заключению, что модель магнитной структуры с двумя типами магнитных плоскостей, упорядоченных коллинерным и спиральным образом адекватно описывает всю совокупность статических и резонансных свойств кристаллов KFe( $MoO_4$ )<sub>2</sub>. Тем не менее, это утверждение носит предположительный характер, так как указанная модель не учитывает межплоскостное взаимодействие, которое может привести к дополнительным фазовым переходам и линиям в спектре магнитного резонанса (см. [85]). Проверка описанной экзотической модели могла бы быть произведена в экспериментах по определению магнитной структуры методом рассеяния нейтронов.



Рис. 6.8: H - T диаграмма магнитных состояний при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ .  $\Box$ -границы магнитных фаз, полученные из зависимостей M(H),  $\blacksquare$  - из зависимостей M(T), • - значения температуры Нееля. На вставке - вероятные спиновые структуры магнитных фаз A,B,C.



Рис. 6.9: Зависимости частот AФMP от магнитного поля для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}(\mathbf{a})$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  (b). T = 1.3 K.

## Глава 7

## Исследование магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCuVO<sub>4</sub>

### 7.1 Введение

Квазиодномерность LiCuVO<sub>4</sub> обеспечивается тем, что магнитные ионы меди Cu<sup>2+</sup> (S=1/2) в кристаллической структуре расположены в виде цепочек, разделенных немагнитными ионами лития, ванадия и кислорода. На температурной зависимости магнитной восприимчивости при температуре 28 К наблюдается пологий максимум, характерный для низкоразмерных магнетиков и резкий пик при температуре  $T_N=2.3$  K, соответствующий переходу в магнитоупорядоченное состояние. Из величин температур, при которых наблюдаются эти особенности авторами работы [113], были оценены значения внутрицепочечного и межцепочечного обменных интегралов 22.5 K, и 1 K, соответственно. В результате нейтронографических исследований LiCuVO<sub>4</sub> в работе [114] было обнаружено, что в магнитоупорядоченной фазе реализуется несоразмерная, неколлинеарная структура, схема которой приведена

Глава 7. Исследование магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCuVO<sub>4</sub>

на рис. 7.1. Волновой вектор несоразмерности магнитной структуры  $\mathbf{k}_{ic}$  направлен вдоль цепочек ионов меди. Магнитный момент на ионе Cu<sup>2+</sup> в магнитоупорядоченной фазе составляет  $0.31\mu_B$ . Исследование спектра магнитных возбуждений LiCuVO<sub>4</sub> методом неупругого рассеяния нейтронов [115], во-первых, подтвердило, что система квазиодномерная, и, во-вторых, показало, что такая несоразмерная структура реализуется благодаря тому, что обменное ферромагнитное взаимодействие между ближайшими ионами меди вдоль цепочек существенно меньше антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами, следующими за ближайшими (J<sub>1</sub>=-18 K, J<sub>2</sub>=49 K). Такая экзотическая иерархия обменных взаимодействий может быть объяснена, исходя из правил Гудэнафа-Канамори-Андерсона [116]. Зонные расчеты, проведенные для LiCuVO<sub>4</sub> в работе [115], находятся в согласии с полученными экспериментально знаками и значениями обменных интегралов.

Магнитные свойства обменносвязанной цепочки гейзенберговских спинов с двумя обменными интегралами  $J_1$  и  $J_2$  исследовались теоретически в пределе большого спина и спина S=1/2 в работах [117, 118]. Значение периода несоизмеримости, полученное экспериментально в работе [115] оказалось между теоретическими значениями, полученными для случая цепочки спинов S=1/2 и в пределе большого спина [118].

Таким образом, LiCuVO<sub>4</sub> является замечательным примером квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика со спином S=1/2, несоразмерная неколлинеарная структура которого определяется сильными обменными взаимодействиями.

В этой главе обсуждаются экспериментальные исследования магнитной структуры LiCuVO<sub>4</sub> в магнитоупорядоченной фазе, реализующейся при приложении магнитного поля. Обсуждаются исследования ЯМР на ядрах немагнитных ионов Li<sup>+</sup> и V<sup>5+</sup>. А также исследования низкочастотной спиновой динамики методом электронного спинового резонанса(ЭСР) в магнитоупорядоченной фазе и в области температур, где трехмерный порядок уже отсутствует, но спиновые корреляции вдоль цепочек меди значительны. Этой области температур соответствует интервал между максимумами на температурной зависимости восприимчивости.



Рис. 7.1: Схема геликоидальной магнитной структуры LiCuVO<sub>4</sub> [114]. Изображен фрагмент одной цепочки ионов меди и обозначены главные обменные взаимодействия, определяющие неколлинеарную магнитную структуру. Из октаэдрического кислородного окружения приведены только четыре иона кислорода, которые ответственны за косвенное обменное взаимодействие между ближайшими и следующими за ближайшими ионами меди (J<sub>1</sub> и J<sub>2</sub>).

# 7.2 Кристаллическая и магнитная структура LiCuVO<sub>4</sub>.

LiCuVO<sub>4</sub> кристаллизуется в инверсную шпинельную структуру типа AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с орторомбическим искажением, обусловленным кооперативным эффектом Яна-Теллера, индуцированного ионами Cu<sup>2+</sup>, электронная конфигурация верхней оболочки которого 3d<sup>9</sup>([119–121]). Кристаллическая структура LiCuVO<sub>4</sub> описывается пространственной группой Imma. На рис.7.2 изображена схема кристаллической структуры  $LiCuVO_4$ . Ионы  $Cu^{2+}$  (серые кружки на рисунке), образующие цепочки вдоль которых обменное взаимодействие доминирует, объединены направляющими линиями для простоты восприятия. Ионы Li<sup>+</sup> (оранжевые кружки) занимают кристаллографически эквивалентные позиции с октаэдрическим кислородным окружением. Ионы V<sup>5+</sup> (синие кружки) занимают кристаллографически эквивалентные позиции с тетраэдрическим кислородным окружением. Параметры решетки **a** и **c** совпадают с расстояниями между ближайшими ионами меди вдоль этих направлений, а параметр b равен удвоенному расстоянию между ближайшими ионами меди (a=5.66, b=5.81, c=8.76). На том же рисунке приведена схема магнитной структуры LiCuVO<sub>4</sub> в магнитоупорядоченной фазе в отсутствии внешнего магнитного поля, предложенная в работах [114, 115]. Вдоль каждой цепочки реализуется спиральная магнитная структура магнитные моменты которой лежат в плоскости ab кристалла. Спиральная структура определяется сильными обменными взаимодействиями J<sub>1</sub> и J<sub>2</sub>(-1.6 и 5.6 meV). В то время, как слабые обменные межцепочечные взаимодействия J<sub>3</sub>, J<sub>4</sub>, J<sub>5</sub>, J<sub>6</sub> определяют взаимную ориентацию магнитных моментов (0.01,-0.37,-0.014 и 0.08 meV, соответственно). Обменные взаимодействия J<sub>3</sub>, J<sub>4</sub> приводят к сонаправленной ориентации магнитных моментов соседних ионов меди в ab-плоскостях. Взаимодействия J<sub>5</sub> и J<sub>6</sub> определяют антиферромагнитный порядок ближайших ионов соседних аb-плоскостей. Полученные авторами работы [115] значения обменных интегралов указывают на следующую иерархию взаимодействий магнитных моментов в LiCuVO<sub>4</sub>. Обменные взаимодействия между цепочками в ab-плоскостях имеет ферромагнитный характер и энергия этого взаимо-



Рис. 7.2: Схема расположения ионов  $Cu^{2+}$  (серые кружки) в кристаллической структуре LiCuVO<sub>4</sub>. На схеме отмечены пары магнитных ионов, обменные взаимодействия между которыми J<sub>1</sub>-J<sub>6</sub>, определяют магнитную структуру LiCuVO<sub>4</sub> [115]. Магнитные моменты лежат в **ab**– плоскости. Оранжевым кружком обозначено расположение одного из ионов Li<sup>1+</sup>, а синим - иона V<sup>5+</sup>. На нижней панели изображена проекция кристаллической структуры на **ac**плоскость.

действия в расчете на один ион приблизительно в 7 раз меньше, чем энергия обменного взаимодействия вдоль цепочки, и приблизительно в сто раз больше, чем обменное взаимодействие антиферромагнитного характера между магнитными ионами соседних **ab** плоскостей. Для такой структуры магнитный момент иона меди с координатами x,y,z, (базисные вектора направлены вдоль осей **a**, **b**, **c**-кристалла) определяется как:

$$\mu = \mu \cdot \mathbf{l_1} (-1)^{2z/c} \cdot \cos(k_{ic} \cdot y) +$$

$$+ \mu \cdot \mathbf{l_2} (-1)^{2z/c} \cdot \sin(k_{ic} \cdot y),$$
(7.1)

где  $\mathbf{l_1}$  и  $\mathbf{l_2}$  - два единичных вектора в **ab** -плоскости кристалла.  $\mathbf{k}_{ic}$ - вектор несоизмеримости (при H=0,  $\mathbf{k}_{ic} = 0.532$  [114, 115]).

### 7.3 Методика эксперимента и образцы.

Монокристаллические образцы в форме параллелепипедов объемом в несколько кубических миллиметров были выращены по методике, описанной в работе [119]. Ионные радиусы ионов лития и меди близки по величине, поэтому особое внимание в выборе кристалла обращалось на то, чтобы соблюдалась стехиометрия состава LiCuVO<sub>4</sub>. Помимо химических методов проверки стехиометрического состава монокристаллов LiCuVO<sub>4</sub>, описанных в [122], дефектность образцов контролировалась дополнительно по форме линии ЯМР-сигнала измеренного на ядрах <sup>7</sup>Li. Подробное описание исследований ЯМР монокристаллического LiCuVO<sub>4</sub> в парамагнитной фазе можно найти в работе [123]. На рис.7.3 приведены записи линий ЯМР при ориентации внешнего магнитного поля параллельно оси b кристалла для образцов из двух различных ростовых серий(I, II). В дефектных образцах наблюдаются дополнительные пики спектра ЯМР, измеренные на ядрах лития. В настоящей работе исследовались образцы ЯМР типа (I), из тех же ростовых серий, что и образцы, используемые авторами работ [114, 115] Магнитные статические измерения M(H) и M(T) (1.8<T<400 K, H<50 kOe) были выполнены на стандартном SQUID-магнитометре (MPMS7 Quantum Design).

Измерения Электронного Спинового Резонанса (ЭСР) были проведены



Рис. 7.3: Примеры записей сигнала спинового эха на ядрах <sup>7</sup>Li в зависимости от величины внешнего магнитного поля **H**, приложенного вдоль оси **b** для двух монокристаллических образцов LiCuVO<sub>4</sub> из двух различных ростовых серий. Все эксперименты настоящей работы выполнены на монокристаллах типа -(I).

на спектрометре проходного типа с использованием резонаторов в области частот от 18 до 110 GHz и в режиме волноводной линии на частотах 65-250 GHz. Магнитное поле создавалась сверхпроводящим соленоидом и могло варьироваться в пределах 0-90 kOe. Температура могла изменялась в пределах от 1.2 до 30 K.

ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li (I=3/2,  $\gamma/2\pi$ =16.5466 MHz/T) и <sup>51</sup>V (I=7/2,  $\gamma/2\pi$ =11.2133 MHz/T) исследовался методом спинового эха с последовательностью импульсов 5 $\mu$ s- $\tau_D$ - 10 $\mu$ s, где время между импульсами  $\tau_D$  составляло 40  $\mu$ s. Измерения проводились на спектрометре с фазовым детектированием, при постоянной частоте из диапазона 10-114 MHz и свипировании магнитного поля, в области 5-90 kOe в криостате растворения <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He фирмы Oxford Instruments. Температура менялась от 0.5 до 10 K, и в процессе измерения спектра ЯМР стабилизировалась с точностью не хуже 0.02 K.

## 7.4 Магнитная восприимчивость монокристаллов LiCuVO<sub>4</sub>.

На рис.7.4 приведены температурные зависимости восприимчивости монокристаллического образца LiCuVO<sub>4</sub>, измеренные в поле H=1 kOe, приложенном в трех рациональных направлениях **a**, **b**, **c**. На кривых наблюдаются два характерных пика. Высокотемпературный пик характерен для низкоразмерных систем и связан с появлением магнитных корреляций вдоль магнитных цепочек. Острый низкотемпературный пик (см. вставку к рис.7.4) связан с переходом в магнитоупорядоченную антиферромагнитную фазу (T<sub>N</sub>=2.3 K). Температурные зависимости восприимчивостей при ориентации поля в направлении кристаллографических осей **a** и **b** почти одинаковые и существенно отличаются от восприимчивости при **H** || **c**. Магнитная восприимчивость в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазе в направлении **c** заметно превосходит восприимчивости, измеренные в плоскости **ab**.



Рис. 7.4: Температурные зависимости молярной восприимчивости LiCuVO<sub>4</sub>, измеренные при значении статического поля H=1 kOe, направленного вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c** образца.

## 7.5 Антиферромагнитный резонанс в кристаллах LiCuVO<sub>4</sub>.



Рис. 7.5: На рисунке приведены примеры записей, прошедшей через резонатор CBЧ-мощности в зависимости от приложенного магнитного поля в плоскости **ab** кристалла. T=1.2 K. Узкие линии поглощения, наблюдаемые почти на всех записях, соответствуют линиям DPPH, помещенного рядом с исследуемым образцом, который использовался в качестве метки магнитного поля.

На рис.7.5 приведены примеры записей, прошедшей через резонатор СВЧ-мощности, полученные при свипировании статического поля. Магнитное поле приложено в плоскости **ab**-кристалла. Значения резонансных полей, измеренных при повороте поля в плоскости **ab**-кристалла, с точностью до ширины линии поглощения не менялись. Измерения проведены при температуре T=1.2 K, которая приблизительно в 2 раза меньше, чем  $T_N$ . Наблюдается несколько линий поглощения CBЧ-мощности. Линии поглощения,


Рис. 7.6: На рисунке приведен спектр ЭСР LiCuVO<sub>4</sub> в магнитоупорядоченной фазе T=1.2 K, при ориентации статического поля **H** в плоскости **ab**. Латинские буквы, которыми обозначены ветви спектра, соответствуют буквенным обозначениям линий поглощения на рис.7.5.

соответствующие разным ветвям спектра на рисунке 7.6, обозначены разными латинскими буквами. Наиболее интенсивными линиями поглощения являются линии "A", "B", "C" и "D". Узкие линии поглощения "F", по видимому, связаны с наличием в образце магнитных примесей, поскольку интенсивность их зависела от образца к образцу, и росла с уменьшением температуры, что характерно для парамагнетика. При переходе из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченную, резонансное поле, соответствующее линиям "F" не менялось. На спектрах ЭСР (рис.7.5,7.7) точки, соответствующие этим линиям поглощения изображены серым цветом. В дальнейшем в нашей работе линии "F" обсуждаться не будут.

Затемнением на рис.7.5 и 7.6 выделена область полей, в которых наблюдается особенность на спектре AФMP, которую мы интерпретируем, как проявление спин-переориентационного перехода типа спин-флоп. В этой области полей ветвь поглощения "А" переходит в ветвь "В" и наблюдаются две линии поглощения одновременно. Положение линии поглощения А в полях, меньших поля спин-флопа, находится левее линии поглощения DPPH, используемой нами в качестве маркера. А линия поглощения "В" находится правее от нее.

При ориентации внешнего поля вдоль оси **b** наблюдались две ветви спектра возбуждений LiCuVO<sub>4</sub> в магнитоупорядоченной фазе. Штрихпунктирными линиями на рис.7.6,7.7 приведены прямые, соответствующие спектру ЭПР, измеренному при температуре 4.2 К. Значения g-фактора для обоих ориентаций статического магнитного поля в парамагнитной фазе совпадает со значениями, полученными в работе [124]. Сплошными линиями на рис.7.6,7.7 изображены спектры ЭСР, полученные для модельной системы в рамках феноменологической теории для обеих ориентаций статического поля (см. раздел 7.6). Пунктирные линии проведены для простоты восприятия.

На верхней панели рис.7.8 приведена зависимость резонансного поля, соответствующего линии поглощения A, от угла между направлением H и осью c. Поле H было ориентировано в плоскости ac. Измерения проведены на частоте 78.5 GHz, при температуре 1.2 К. Незатемненными квадратами отмечены значения поля ЭПР, измеренные в парамагнитной фазе (T=4.2 K)



Рис. 7.7: На верхней панели приведен спектр ЭСР LiCuVO<sub>4</sub> в магнитоупорядоченной фазе при ориентации статического поля **H** || **c** (T=1.2 K). На нижней панели приведен пример записи линии поглощения при этой ориентации поля. Латинские буквы, которыми обозначены ветви спектра, соответствуют буквам на линиях поглощения.



Рис. 7.8: Зависимость резонансного поля, соответствующего линии поглощения A, от угла между направлением H и осью c. Поле H ориентировано в плоскости ac. На верхней панели приведена угловая зависимость, снятая на частоте  $\nu$ =78.5 GHz, на нижней  $\nu$ =37.7 GHz. T=1.2 K. Незатемненными квадратами отмечены значения поля ЭПР, измеренные в парамагнитной фазе (T=4.2 K) для направлений статического поля H || a и H || c.

для направлений статического поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . В магнитоупорядоченном состоянии резонансное поле, соответствующее линии поглощения "А" в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  меньше поля ЭПР, а в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  - больше поля ЭПР. Угловая зависимость резонансного поля, снятая на частоте 38 GHz, приведена на нижней панели рис.7.8. При такой частоте значение магнитного поля АФМР оказывается меньше поля спин-переориентационного перехода. В этом случае при всех значениях угла ЭСР наблюдается в полях, меньших поля, соответствующего полю ЭПР. Отметим, что наблюдаемая угловая зависимость резонансного поля в основном определяется анизотропией g-фактора [124].



Рис. 7.9: Записи полевой зависимости, прошедшей через резонатор CBЧмощности ( $\nu$ =24 GHz), измеренные при разных значениях температуры. Магнитное поле **H** приложено в плоскости **ab** 

В магнитоупорядоченной фазе при T=1.2 К наблюдаются две ветви спектра AФMP (7.6,7.7), значения частот которых в нулевом поле составляют для ветви "В" 27 GHz и для ветви "D" 108 GHz. Щель ветви "В" с повышением температуры понижается и при температуре, близкой к  $T_N$ , ветвь становится безщелевой и соответствует спектру ЭПР. На рис.7.8 приведены записи по-

левой зависимости, прошедшей через резонатор CBЧ-мощности ( $\nu$ =24 GHz), измеренные при разных значениях температуры. При температурах много больших T<sub>N</sub> наблюдается линия поглощения, соответствующая линии ЭПР. Вблизи T<sub>N</sub> линия уширяется и в области низких температур появляется широкая линия поглощения вблизи H=0. Аналогичные линии поглощения были получены на частоте  $\nu$ =38 GHz, резонансные значения полей при разных температурах были использованы для определения величины щели спектра ветви 'B'. Результат приведен на нижней панели рис.7.10.

Ветвь "D" остается щелевой до температур, существенно превосходящих температуру магнитного упорядочения. На верхней панели рис. 7.10 приведены записи линий поглощения на частоте 113 GHz, измеренные при разных значениях температуры (**H** || **a**). Линия поглощения, соответствующая ветви спектра "D", хорошо видна вплоть до температур  $\approx$  10 К. Сдвиг резонансного поля в область больших полей соответствует уменьшению щели при повышении температуры. На нижней панели приведена температурная зависимость величины щели ветви "D" спектра магнитных возбуждений. Значения щели, приведенные на этом графике, получены из температурного резонанса на зависимостях  $P_{tr}(T)$ , измеренного на разных частотах в отсутствии магнитного поля. Экстраполируя эту зависимость к нулю частоты, можно ожидать, что ветвь "D" становится безщелевой вблизи температуры  $\sim$  13 К.

### 7.6 Обсуждение спектров антиферромагнитного резонанса.

Спиральная планарная магнитная структур LiCuVO<sub>4</sub> в нулевом магнитном поле, предложенная в работах [114] и [115] (уравнение 7.2), определяется сильными обменными взаимодействиями внутри цепочек и слабыми межцепочечными обменами. Для такой структуры, при приложении внешнего магнитного поля, можно ожидать, что искажение магнитной структуры будет определяться сильным внутрицепочечным обменным взаимодействием, т.е. несмотря на слабое межцепочечное взаимодействие (и сравнительно малую



Рис. 7.10: На верхней панели приведены записи полевой зависимости, прошедшей через резонатор СВЧ-мощности ( $\nu$ =113 GHz), измеренные при разных значениях температуры. Магнитное поле **H** приложено вдоль кристаллографической оси **a**. На нижней панели приведена зависимость щели ветвей "D" и "B" спектра возбуждений (рис. 7.6, 7.7) от температуры.

величину  $T_N$ ), магнитную систему можно рассматривать обменно жесткой. Кристаллическая структура LiCuVO<sub>4</sub> обладает низкой симметрией, однако, несмотря на это, для описания низкочастотной спиновой динамики оказывается достаточным рассмотреть одноосную анизотропию в виде  $\beta n_z^2/2$  типа "легкая" плоскость  $\beta < 0$ ,  $\mathbf{n} = \mathbf{l_1} \times \mathbf{l_2}$  – единичный вектор, перпендикулярный плоскости спиральной структуры. Отсутствие анизотропии в плоскости **ab**, по всей видимости, связано с тем, что она в основном определяется ближайшим кислородным окружением ионов меди.

Одноосная анизотропия проявлялась также и в ЭПР исследованиях [124]. g-фактор в плоскости **ab** практически изотропен и существенно отличается от значения g-фактора вдоль оси **c**.

В силу обменной симметрии структуры тензор восприимчивости задается двумя компонентами  $\chi_{\parallel}$  ( $\parallel$  **n**) и  $\chi_{\perp}(\perp$  **n**). Если  $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ , то во внешнем поле H=H<sub>c1</sub>, приложенном в плоскости **ab**, должно наблюдаться опрокидывание структуры в состояние **n**  $\perp$  **c**, где H<sup>2</sup><sub>c1</sub>= $\beta/(\chi_{\parallel}-\chi_{\perp})$ .

Задача о нахождении нижних ветвей спектра АФМР в системах с одноосной обменной симметрией и одноосной анизотропией была решена в рамках феноменологической теории А.Ф. Андреева и В.И. Марченко [102] в работе [125] для обменно жестких структур. Спектр состоит из трех ветвей, число которых соответствует трем вращательным степеням свободы обменной структуры. В случае, если обменная структура обладает осью симметрии **n**, частота одной из ветвей равняется нулю. Частота двух других определяется из решения биквадратного уравнения:

$$(\nu/\gamma)^{4} - (\nu/\gamma)^{2} \{H^{2} + \eta^{2} H^{2} \cos^{2}(\theta - \phi)$$

$$+ \eta H_{c1}^{2} (3 \cos^{2} \theta - 1) \} + \eta \{-H_{c1}^{2} \cos^{2} \theta$$

$$- H^{2} \cos^{2}(\theta - \phi) \} \{-\eta H_{c1}^{2} \cos 2\theta$$

$$- \eta H^{2} \cos^{2}(\theta - \phi) - H^{2} \sin^{2}(\theta - \phi) \} = 0,$$
(7.2)

где  $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) / \chi_{\perp}$ ,  $\phi$ -угол между **с** и направлением магнитного поля **H**. Угол  $\theta$  между **n** и **c** определяется из:

$$\tan(2\theta) = \frac{H^2 \sin 2\phi}{H^2 \cos(2\phi) + H_{c1}^2}$$
(7.3)

Для направления магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}: \theta = 0, \phi = 0.$ 

Для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  при  $\mathbf{H} < \mathbf{H}_0$ :  $\theta = 0, \ \phi = \pi/2$ .

Для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  при H>H<sub>0</sub>:  $\theta = \pi/2$ ,  $\phi = \pi/2$ .

В отсутствии поля частоты обоих колебаний равны:  $\nu_{1,2}(H=0) = \gamma H_0 \sqrt{\eta}$ . Экспериментальное значение частоты AФMP в нулевом поле:  $\nu(H=0)=27\pm2$ GHz. Поле спин-переориентационного перехода  $H_{c1}=25\pm3$  kOe. Из этих значений можно получить параметр анизотропии восприимчивости обменной структуры:  $\eta = 0.155 \pm 0.05$ , и величину константы анизотропии  $\beta = -0.006$  K. Величина и знак полученного параметра  $\eta$  находится в удовлетворительном согласии с анизотропией восприимчивости, измеренной в малых полях (рис.7.4). Величины  $\gamma_{\parallel}$ =3.25 GHz/kOe и  $\gamma_{\perp}$ = 2.85 GHz/kOe, измеренные в парамагнитной фазе, использовались при вычислениях. Результаты вычисления ветвей "А", "В", "С" спектра АФМР, вычисленные по этим формулам, с указанными выше параметрами приведены на рис.7.6,7.7 сплошными линиями. Рассчитанные спектры удовлетворительно описывают наблюденные экспериментально ветви спектра  $A\Phi MP$ , ниже и выше поля спинпереориентационного перехода. В области высокополевого фазового перехода, обнаруженного авторами работы [126] в поле  $H_{c2} \sim 75$  kOe аномалий в спектре АФМР обнаружено не было.

Наличие щелевой ветви 'D' в области температур, существенно выше температуры Нееля, указывает на то, что трехмерный порядок в LiCuVO<sub>4</sub> осуществляется через промежуточную магнитную фазу, переход в которую можно ожидать вблизи 13 К. Вероятно, указанием на наличие такого фазового перехода является пик теплоемкости LiCuVO<sub>4</sub>, обнаруженный авторами работы [127] вблизи температуры 12 К.

# 7.7 Ядерный магнитный резонанс на ядрах немагнитных ионов Li<sup>1+</sup> и V<sup>5+</sup> в кристаллах LiCuVO<sub>4</sub>.

На рис.7.11 и 7.12 приведены ЯМР спектры, снятые на ядрах <sup>7</sup>Li при различных значениях температуры, полученные на частотах  $\nu = 22$  MHz и 50 MHz, соответственно. Магнитное поле Н было приложено вдоль трех кристаллографических осей (Н || а, Н || b, и Н || с). Эти частоты соответствуют приложенным полям H, которые меньше, чем  $H_{c1} \approx 25$  kOe в случае  $\nu =$ 22 MHz, и выше, чем  $H_{c1}$  для  $\nu$ =50 MHz. Для температуры выше температуры трехмерного магнитного упорядочения ( $T \ge 3$  K), резонансные поля на обоих частотах почти не сдвинуты по отношению к положению резонансного поля свободных ядер Li<sup>1+</sup>  $H_{\rm res} = \nu / \gamma_n$ , которое отмечено на рисунках 7.11 и 7.12 стрелками. При понижении температуры ниже  $T_{\rm N}$  резонансные линии становятся шире. При температурах существенно ниже T<sub>N</sub> спектры приобретают форму плато с небольшими увеличениями интенсивности вблизи его границ. Такая форма линии ЯМР характерна для магнитных несоразмерных структур, в которых магнитные ионы упорядоченного магнетика создают различные эффективные поля на кристаллографически эквивалентных позициях ядер немагнитных ионов.

Из того факта, что форма линии ЯМР не зависит от температуры в области температур 0.6 K < T < 1.2 K, можно заключить, что АФМР эксперименты, выполненные при температуре 1.2 K, произведены в условиях достаточно далеких от температуры Нееля, и магнитные моменты ионов Cu<sup>2+</sup> близки к насыщению.

При  $\nu=22$  MHz ( $H < H_{c1}$ ) при  $T < T_N$  (рис. 7.11), спектр ЯМР, измеренный при приложении магнитного поля вдоль кристаллографической оси **c**, был приблизительно в три раза шире, чем спектр, измеренный при двух других ориентациях поля (H || **a** и H || **b**). Аналогичные измерения были проведены на частоте 14.5 MHz (что соответствует резонансному полю 8.8 kOe) для одной ориентации поля **H** || **a**. Полученная форма линии, измеренная

при T=0.6 К полностью повторила форму линии ЯМР, полученную при той же температуре на частоте 22 MHz (см. верхнюю панель рис.7.11).

При 50 MHz поле ЯМР превосходит поле спин переориентационного перехода  $H_{c1}$  (Рис.7.12) широкие спектры ЯМР наблюдались при двух ориентациях статического магнитного поля  $H \parallel b$  и  $H \parallel c$ . При ориентации  $H \parallel a$  спектр ЯМР оставался приблизительно в три раза уже, чем при двух других ориентациях.

На рис. 7.13 и 7.14 приведены спектры ЯМР, снятые на разных частотах (при разных значениях поля) на ядрах <sup>7</sup>Li NMR в парамагнитной фазе, при T = 3.3 K, и в магнитоупорядоченной фазе при T = 0.6 K, соответственно. В парамагнитной фазе (см. рис. 7.13) были наблюдены одиночные нерасщепленные линии ЯМР для всех исследованных частот. Положение этих линий на всех частотах практически совпадает с полями ЯМР свободных ионов  $H_{\rm ref} = \nu/\gamma$ . Значение этих полей отмечены на рис. 7.13 стрелками. Для ориентации статического поля вдоль оси **H** || **a** зависимость ширины линии ЯМР на <sup>7</sup>Li от частоты (поля) практически отсутствовала. Для двух других ориентаций наблюдается существенное уширение линии ЯМР с возрастанием частоты (магнитного поля) (рис.7.13).

В магнитоупорядоченной фазе при T = 0.6 К (см. рис. 7.14) характерная пирина спектров ЯМР практически не зависела от частоты (поля) в области от 22 до 100 MHz (или в области магнитных полей от 13 до 60 kOe) при **H**  $\parallel$  **c**. В то же время, максимумы на краях платообразной линии с повышением поля становились менее выраженными.

На частоте 170 MHz, что соответствует значению резонансного поля 170 MHz/ $\gamma_n$ =102.75 kOe, наблюдалась одиночная нерасщепленная линия спектра ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li, которая для двух ориентаций магнитного поля **H** || **b** и **H** || **c** существенно шире, чем для ориентации поля **H** || **a**.

На рис.7.15 приведены спектры ЯМР, полученные на ядрах <sup>51</sup>V для трех ориентаций магнитного поля (**H**  $\parallel$  **a**, **b**, и **c**) в магнитоупорядоченной фазе при T= 0.6 K и  $\nu$  = 100 MHz. Интенсивная узкая линия при значении поля H=88.4 kOe связана с сигналом ЯМР на ядрах <sup>63</sup>Cu в медной проволоке, из которой был изготовлен резонансный контур. Для всех трех направлений



Рис. 7.11: Спектры ЯМР на <sup>7</sup>Li  $\nu$ =22 MHz, снятые при разных значениях температуры. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристалло-графических осей кристалла **H** || **a**, **b**, и **c**.



Рис. 7.12: Спектры ЯМР на <sup>7</sup>Li,  $\nu$ =50 MHz, снятые при разных значениях температуры. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристалло-графических осей кристалла **H** || **a**, **b**, и **c**.



Рис. 7.13: Спектры ЯМР на <sup>7</sup>Li, снятые при температуре 3.3 К при разных значениях измерительной частоты. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристаллографических осей кристалла **H** || **a**, **b**, и **c**.



Рис. 7.14: Спектры ЯМР на <sup>7</sup>Li, снятые при температуре 3.3 K, при разных значениях измерительной частоты. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристаллографических осей кристалла Н || а, b, и с.

13.0

 $\nu/\gamma$ 

H (kOe)

13.5

0.0

22 MHz

, ......



Рис. 7.15: Верхняя панель: Спектры ЯМР на <sup>51</sup>V, снятые на частоте 100 MHz при температуре 0.6 К. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристаллографических осей кристалла **H**  $\parallel$  **a**, **b**, и **c**. Нижняя панель: вычисленный спектр ЯМР в предположении планарной спиральной структуры (7.2), плоскость которой параллельна направлению магнитного поля. Форма линии группы ядер <sup>51</sup>V, находящихся в одинаковом эффективном магнитном поле, предполагалась лорентцевой, с шириной  $\Delta$ H=150 Oe.

магнитного поля наблюдались спектры, имеющие форму плато с максимумами вблизи его границ. Отметим, что спектры соответствуют области магнитных полей, где форма линий спектров ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li представляла из себя одну нерасщепленную линию. В работе [128] приведена линия спектра ЯМР на ядрах <sup>51</sup>V, снятая в поле 120 kOe при **H**  $\parallel$  **c**. Она имеет такой же вид, как и измеренная нами в поле 88 kOe (см. верхнюю панель рис.7.15).

Мы также пытались обнаружить сигналы спинового эха на ядрах <sup>51</sup>V в магнитоупорядоченной фазе в области малых полей  $H < H_{c1}$ , однако, для всех трех направлений это сделать не удалось. Вероятно, это связано со слишком коротким временем спин-спиновой релаксации в этой области полей.

## 7.8 Обсуждение результатов, полученных методом ядерного магнитного резонанса на образцах LiCuVO<sub>4</sub>.

На рис. 7.2 приведены позиции одного из ионов Li<sup>+</sup> и одного из ионов V<sup>5+</sup>. Точечная группа кристаллографической позиции иона Li<sup>+</sup> содержит операцию инверсии, в то время, как иона V<sup>5+</sup> операцию инверсии не содержит. Каждый ион лития находится между двумя соседними **ab** - плоскостями, составленными ионами меди. Каждый ион Li<sup>+</sup> равноудален от четырех ближайших ионов Cu<sup>2+</sup>. Каждый ион ванадия находится между шестью соседними ионами меди, причем четыре из них принадлежат одной **ab**-плоскости, а два более удаленных принадлежат другой **ab**-плоскости.

Эффективное поле на ядре немагнитного иона определяется дальнодействующим дипольным полем, создаваемым магнитным окружением, и "контактным" сверхтонким полем, обусловленным ближайшими магнитными ионами. "Контактные" поля, наводимые на ядрах <sup>7</sup>Li и <sup>51</sup>V можно ожидать пропорциональными величинам спинов соседних ионов меди. "Контактные" поля, наводимые на ядрах лития, для магнитной структуры с антипараллельной ориентацией ближайших спинов ионов меди, принадлежащих соседним **ab**-плоскостям (рис. 7.2), должны самоуничтожаться. Т.е. эффективные поля на ядрах лития будут определяться дальнодействующими дипольными полями. Эффективные поля на ядрах ванадия могут иметь оба вклада.

Величины дальнодействующего дипольного поля были вычислены для позиций ядер <sup>7</sup>Li и <sup>51</sup>V в предположении спиральной магнитной структуры (см.7.2, 7.2), предложенной в [114, 115]. Величины параметров кристаллической ячейки LiCuVO<sub>4</sub> и координаты позиций ионов лития и ванадия приведены в [121]. Величины моментов ионов меди  $\mu$  предполагались, равными  $0.31 \mu_B$  [114]. Дипольное поле на ядре <sup>7</sup>Li зависит от его позиции в магнитной спиральной структуре. На верхней панели рис.7.16 приведены зависимости проекций дипольных полей на направления **a**, **b**, **c** кристалла, в зависимости от фазы спиральной магнитной структуры. С помощью этой зависимости была восстановлена форма линии ЯМР на частоте 22 MHz для трех ориентаций статического поля (нижняя панель рис.7.16). Предполагалось, что магнитная спиральная структура не искажена магнитным полем (H<H<sub>c1</sub>). Для этих вычислений использовалась лорентцева форма линии сигнала ЯМР на группе ядер <sup>7</sup>Li, находящихся в одинаковом магнитном окружении. Ширина линии 75 Ое, которая была единственным подгоночным параметром при этих вычислениях, соответствовала ширине линии ЯМР в парамагнитной фазе (рис. 7.11). На рисунке рис.7.16 (нижняя панель) приведены экспериментальные спектры ЯМР для трех ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических осей. Видно хорошее соответствие вычисленных спектров и спектров, полученных в эксперименте. Таким образом, эффективное поле на ядрах лития в основном определяется дальнодействующими дипольными полями и мы можем попытаться по спектрам ЯМР, полученным в полях (H > Hc1), восстановить магнитные структуры LiCuVO<sub>4</sub>, реализующиеся в бо́льших полях.

Исследования AФMP в LiCuVO<sub>4</sub> обнаружили аномалию в поле  $H_{c1}$ , которую наиболее естественно объяснить спин переориентационным переходом типа спин-флоп: поворотом плоскости спиральной структуры перпендикулярно направлению внешнего поля (**n** || **H**). При ориентации статического поля вдоль оси **c** условие **n** || **H** выполняется с нулевых полей и спинпереориентационного перехода не наблюдается. Для частот 50 MHZ, 100 MHz  $(H_{res}>H_{c1})$  при такой ориентации статического поля наблюдались спектры ЯМР приблизительно такие же, как на частоте 22 MHz  $(H_{res}<H_{c1})$ . При ориентации статического поля вдоль кристаллографических осей **a** и **b** магнитная структура поворачивается и можно ожидать, что формы линий ЯМР в полях больших  $H_{c1}$  будут отличаться от измеренных в малых полях.

На рис. 7.17 приведены вычисленные и экспериментально полученные спектры ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li на частоте 50 MHz( $H_{res}>H_{c1}$ ). Вычисления и эксперимент показывают, что в полях бо́льших поля спин-переориентационного перехода, линия ЯМР, измеренная при for **H** || **b**, становится существенно шире, чем линия ЯМР, измеренная в малых полях, в то время как, для ориентации поля H || **a** линия ЯМР в полях бо́льших поля спин-флопа почти не отличается от формы линии, измеренной в малых полях. Вычисленные спектры находятся в согласии с измеренными. Таким образом, из вида ЯМР спектров можно заключить, что в области полей  $H_{c1}<H<$   $H_{c2}$  реализуется магнитная спиральная структура (уравнение 7.2) с **n** || **H**. Отметим, что такое соответствие вычисленных ЯМР спектров измеренным получается только в случае, если соседние **ab**-плоскости чередуются антиферромагнитным образом (рис. 7.2).

ЯМР спектры, измеренные на ядрах <sup>7</sup>Li на частоте 170 MHz ( $H_{res}$ =102.4 kOe), для всех направлений поля становятся нерасщепленными (рис. 7.14). Величины магнитного поля, при которых сняты эти спектры, превосходят поле фазового магнитного перехода  $H_{c2}$ = 75 kOe, обнаруженного авторами [127].

В области больших полей  $H>H_{c2}$  оказалось возможным измерить ЯМР на ядрах <sup>51</sup>V в магнитоупорядоченной фазе. Чтобы понять природу эффективного поля на ядрах <sup>51</sup>V мы вычислили величину дальнодействующего дипольного поля в позиции иона ванадия в парамагнитной фазе. При ориентации спинов, параллельной **b**, вычисленная величина оказалась равной -0.44 kOe/ $\mu_B$ , что существенно меньше, чем измеренная величина константы сверхтонкого взаимодействия в работе [123]:  $A_{\parallel b}$ =4.95 kOe/ $\mu_B$ . Из чего мы можем заключить, что основная часть эффективного поля на ядрах <sup>51</sup>V



Рис. 7.16: Верхняя панель: проекции дипольных полей на направления **a**, **b**, **c** кристалла, в зависимости от фазы спиральной магнитной структуры (уравнение 7.2, **n** || **c**). Нижняя панель: экспериментальные и вычисленные спектры ЯМР, на частоте 22 MHz для трех ориентаций статического поля приведены символами и линиями, соответственно.



Рис. 7.17: Экспериментальные и вычисленные спектры ЯМР, на частоте 50 МНz для трех ориентаций статического магнитного поля приведены символами и линиями, соответственно. Вычисления проводились в предположении спиральной магнитной структуры (уравнение 7.2, **n** || **H**)

обусловлена "контактными" полями. Величину эффективного "контактного" поля на ядре <sup>51</sup>V, создаваемого ближайшими ионами меди, можно оценить, как: 5.4 kOe/ $\mu_B/4\cdot(\overline{\mu_1}+\overline{\mu_2}+\overline{\mu_3}+\overline{\mu_4})$ . Здесь мы предполагаем, это поле создается только четырьмя соседними ионами меди, принадлежащими одной **ab**-плоскости (рис. 7.2).

В магнитоупорядоченной фазе для всех трех направлений внешнего магнитного поля наблюдались широкие линии ЯМР на <sup>51</sup>V, имеющие форму плато с характерными максимумами на краях (рис. 7.15). Поскольку наблюденная ширина линии (~ 5 kOe) определяется в основном "контактными" эффективными полями соседних магнитных ионов, то можно заключить, что в полях H>H<sub>c2</sub> реализуется магнитная структура, в которой присутствует модуляция проекций моментов меди на направление внешнего поля. Учитывая тот факт, что спиральная магнитная структура определяется сильными обменными взаимодействиями вдоль цепочки, естественно ожидать, что магнитный переход, наблюдаемый в поле H>H<sub>c2</sub>, является спин-переориентационным переходом в рамках той же спиральной планарной структуры (уравнение 7.2). А именно, в поле H>H<sub>c2</sub> происходит поворот спиновой плоскости из положения  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$  в положение  $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$ . Мы вычислили эффективные поля на ядрах ванадия в рамках такой спиральной структуры, при этом использовались значения  $k_{ic}$  и  $\mu$  те же, что и при H=0. Вычисленные спектры ЯМР приведены на нижней панели рис. 7.15. Разница спектров ЯМР, вычисленных для разных ориентаций статического поля, обусловлена дальнодействующими дипольными полями. Для этих вычислений использовалась лорентцева форма линии сигнала ЯМР на группе ядер <sup>51</sup>V, находящихся в одинаковом магнитном окружении, с шириной линии, равной  $\Delta H = 150$  Ое. Наблюдается качественное соответствие экспериментальных спектров ЯМР и модельных. Отметим, что хорошее количественное согласие достигается при увеличении магнитного момента иона меди с 0.31  $\mu_B$  до величины  $\mu = 0.42 \ \mu_B$ .

Для описания нерасщепленных линий спектра ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li в поле  $H>H_{c2}$  были вычислены дипольные поля для магнитных структур, определяемых уравнением 7.2 с  $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$ . При ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  лучшее соот-



Рис. 7.18: Верхняя панель: Спектры ЯМР на <sup>7</sup>Li, снятые на частоте 170 MHz при температуре 0.6 K. Направление магнитного поля выбиралось вдоль кристаллографических осей кристалла  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{u} \mathbf{c}$ . Нижняя панель: вычисленный спектр ЯМР в предположении планарной спиральной структуры (уравнение 7.2), плоскость которой параллельна направлению магнитного поля. Форма линии группы ядер <sup>7</sup>Li, находящихся в одинаковом эффективном магнитном поле, предполагалась лорентцевой с шириной  $\Delta H$ =75 Oe. Рассчитанные спектры для спиральной структуры для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{u} \mathbf{c}$  на рисунке обозначены, как a,b,c, соответственно. Для спин-модулированной - a',b',c'.

Глава 7. Исследование магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCuVO<sub>4</sub>

ветствие расчетных спектров с экспериментом наблюдалось для **n** || **b**, а при Н || а, b для n || с. Тем не менее, для спиральной структуры должна наблюдаться слабо расщепленная линия ЯМР на ядрах лития при ориентации поля вдоль осей а, b. Результаты расчета приведены на нижней панели рис. 7.18. А в эксперименте наблюдается для всех трех направлений одна нерасщепленная линия (верхняя панель рис. 7.18). По всей видимости, в полях H>H<sub>c2</sub> реализуется не спиральная, а модулированная структура, т.е. в этой области полей компоненты магнитных моментов ионов меди, перпендикулярные направлению статического поля, не упорядочены. Результат расчета линии ЯМР для такой магнитной структуры приведен на нижней панели рис. 7.18. Ширина нерасщепленной линии определяется шириной линии ЯМР на группе ядер <sup>7</sup>Li, находящихся в одинаковом магнитном окружении. При ориентации магнитного поля Н || а, с для описания экспериментальных данных ширина линии  $\Delta H$  должна быть в 2-2.5 раза больше, чем при приложении поля в направлении Н || b. Отметим, что в парамагнитной области именно для этих направлений статического поля наблюдается более широкая линия ЯМР, чем при ориентации поля вдоль оси b (см. рис. 7.13).

#### 7.9 Выводы главы.

Результаты исследований АФМР и ЯМР в магнитоупорядоченной фазе могут быть самосогласованно описаны следующей фазовой диаграммой, определенной уравнением 7.2:

 $\begin{array}{l} \mathbf{H} {<} \mathbf{H}_{c1} {:} \mathbf{n} \parallel \mathbf{c} \\ \\ \mathbf{H}_{c1} {<} \mathbf{H} {<} \mathbf{H}_{c2} {:} \mathbf{n} \parallel \mathbf{H} \\ \\ \\ \mathbf{H}_{c2} {<} \mathbf{H} {:} \mathbf{l_1} \parallel \mathbf{H}, \mathbf{a} \mathbf{l_2} {=} 0 \end{array}$ 

Отметим, что для области полей  $H>H_{c2}$  из наших экспериментов (ЯМР на <sup>51</sup>V) надежно можно утверждать о наличии модуляции проекций спинов ионов меди с амплитудой около 0.4  $\mu_B$  на направление магнитного поля. Наилучшее согласие полученных ЯМР спектров на ядрах <sup>7</sup>Li получается в предположении спин- модулированной магнитной структуры, т.е. в предпо-

ложении, что компоненты спиральной структуры (уравнение 7.2) перпендикулярные направлению статического поля не упорядочены.

Наблюдаемый магнитный фазовый переход в малых полях (H<sub>c1</sub>), понятен с точки зрения теории среднего поля. Восприимчивость обменной структуры в направлении, перпендикулярном плоскости обменной структуры больше, чем восприимчивость в плоскости. В поле, при котором выигрыш зеемановской энергии при ориентации **n** || **H** начинает превосходить энергию кристаллической анизотропии, происходит магнитный переход типа спин-флоп.

Второй фазовый переход, наблюдаемый в поле  $H_{c2}$  необычен. Для его объяснения следует допустить, что в области бо́льших полей становится предпочтительной ориентация плоскости спиральной структуры (или направления вектора спин-модулированной), параллельная направлению внешнего магнитного поля. Возможно, что такая ситуация может быть объяснена, если учесть тепловые и квантовые флуктуации. Так, например, для спиральной планарной магнитной структуры на треугольной решетке авторами работы [8] было показано, что учет квантовых и тепловых флуктуаций приводит к выигрышу в энергии при ориентации плоскости спиральной магнитной структуры параллельно магнитном.

### 7.9.1 Приложение. Таблица магнитных свойств квазидвумерных антиферромагнетиков с треугольной решеткой.

В таблице на рис.7.19 приведены вещества, кристаллические структуры которых таковы, что магнитные ионы этих веществ находятся в узлах плоских треугольных решеток. Приведены только такие соединения, в которых магнитные ионы соседних плоскостей взаимодействуют слабо по сравнению с взаимодействием с ионами внутри плоскостей (т.е. квазидвумерные системы). Магнитные свойства квазиодномерных и квазидвумерных АФМТ можно найти в обзоре [129]. Значения констант J,J',D в таблице приведены в соответствии с модельным Гамильтонианом 5.1. На рис.7.20,7.21,7.22 изображены схемы кристаллических и магнитных структур, иллюстрирующие

Вещество	T <sub>c</sub>	Обменные	Магнитная	Магнитная структура
		интегралы	анизотропия	
VBr <sub>2</sub>	29.5 K	J = 16 K,	$D \sim -0.1 \text{ K}$	$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 1/2 \ 2\pi/c)$
S=3/2		J' = 0.2 K		
VCl <sub>2</sub>	35.88 K	J = 22 K	D ~ - 0.1 K	$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 1/2 \ 2\pi/c)$
S=3/2	35.82 K	J' = 0.125 K		
VI <sub>2</sub>	16.3 K	J = 6 K		14.4 K <t<16.3 k:<="" td=""></t<16.3>
S=3/2	14.4 K			$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 1/2 \ 2\pi/c)$
				T<14.4 K:
				$(1/2 \ 2\pi/a, 0, 1/2 \ 2\pi/c)$
CuCrO <sub>2</sub>	27 K	J = 11.4 K	D < 0	$(2/3 \ 2\pi/a, 0, x \ 2\pi/c)$
S=3/2		J'/J << 1		
LiCrO <sub>2</sub>	61.7 K	J = 39 K	D < 0	$(-2/3 \ 2\pi/a, 0, 1/2 \ 2\pi/c),$
S=3/2				$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 0)$
AgCrO <sub>2</sub>	24 K	J = 11.4 K		$(0.654.2\pi/a, 0, 0)$
S=3/2				(0.02 . 2 a, 0, 0)
NaCrO <sub>2</sub>	45 K	J~10 K		
S=3/2				
KCrO <sub>2</sub>	26 K			
S=3/2				
C <sub>6</sub> Eu S=7/2	40 K	J <sub>1</sub> =0.5 K	D > 0	$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 0)$
		J <sub>nn</sub> =0.4 K;		
		J'= - 0.1 K		
Cs <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub>	1.4 K	$J_2/J_1 = 0.467$	D > 0	$(0.575\ 2\pi/a,0,0)$
S=1/2				
Cs <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	0.62 K	$J_2/J_1 = 0.175$	D > 0	$(0.528\ 2\pi/a, 0, 0)$
S=1/2				
$CsFe(SO_4)_2$	4.4 K	J=0.8 - 0.95 K	D = 0.24 K	$(2/3 \ 2\pi/a, \ 0, \sim 1/2 \ 2\pi/c)$
S=5/2				
$RbFe(SO_4)_2$	4.2 K	J=0.8 K		$(2/3 \ 2\pi/a, 0, \sim 1/2 \ 2\pi/c)$
S=5/2				
$RbFe(MoO_4)_2$	3.8 K	J = 0.6 K;	D = 0.25 K	$(2/3 \ 2\pi/a, 0, 0.43 \ 2\pi/c)$
S=5/2		J' = 0.005 K		
KFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.5 K	J = 0.6 K;	D = 0.25 K	
S=5/2		J' / J <<1		
YMnO <sub>3</sub>	67 K	J <sub>1</sub> =19.7 K,	D = 3.2 K	См. рис.
		J <sub>2</sub> =11.6 K		
		J'/J ~ 0.005		
Sc MnO <sub>3</sub>	129 K		D>0	См. рис.
Lu MnO <sub>3</sub>	86 K		D>0	См. рис.

Рис. 7.19: Таблица свойств квазидвумерных антиферромагнетиков с треугольной решеткой.



Рис. 7.20: Иллюстрации к таблице 7.19



Рис. 7.21: Иллюстрации к таблице 7.19



Рис. 7.22: Иллюстрации к Таблице 7.19

таб.7.19. На схемах изображены позиции магнитных ионов.

VBr<sub>2</sub>, VCl<sub>2</sub>, VI<sub>2</sub> - примеры квазидвумерных антиферромагнетиков на правильной треугольной решетке (J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=J<sub>3</sub>) [130–133]. Трехмерная решетка образуется трансляцией плоской треугольной структуры в направлении оси третьего порядка (рис.7.20А). Как видно из значений, приведенных в таблице, антиферромагнитное взаимодействие для VBr<sub>2</sub>, VCl<sub>2</sub> в плоскостях более чем в 100 раз превосходит межплоскостное взаимодействие. Магнитная анизотропия в этих веществах типа "легкая" ось не велика. При температурах ниже T<sub>N</sub> в этих веществах реализуется 120-градусная структура в плоскостях и антиферромагнитный порядок в направлении оси C<sub>3</sub> (рис.7.20В). Ориентация спиновой структуры в пространстве не выяснена [134]. Температура трехмерного упорядочения с хорошей точностью совпадает со значением T<sub>c</sub>, полученным Кавамурой и Мияшитой [6] для двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке [130, 131]. Измеренные значения критических индексов также находятся в хорошем соответствии с результатами расчетов, проведенных в рамках этой модели [131, 132]. В VCl<sub>2</sub> переход в упорядоченное состояние происходит посредством двух фазовых переходов при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  [131], которые авторами этой работы связываются с переходом типа Березинского-Костерлиц-Таулеса и переходом, связанным с упорядочением вихревых пар [135].

 $VI_2$  переходит в антиферромагнитное состояние при температуре ниже  $T_{N1}=16.3$  К. Это состояние соответствует 120-градусной структуре в плоскостях и антиферромагнитному порядку в направлении оси  $C_3$ . При температуре  $T_{N2}=14.4$  К магнитная структура переходит в коллинеарную фазу со спинами, ориентированными вдоль "легкой" оси  $C_3$  [133, 136].

Следующая группа веществ описывается химической формулой ACrO<sub>2</sub> с A=Li, Cu, Ag, Na, K. Кристаллическая структура этих соединений определяется наличием треугольной решетки в плоскостях, которые сложены в направлении с следующим образом: вторая плоскость сдвинута относительно первой на вектор (1/2 a,  $\sqrt{3}/6$  a, c/3), третья– на вектор (-1/2 a, - $\sqrt{3}/6$ a, 2c/3) (рис.7.21). Каждый магнитный ион находится на равном расстоянии от трех ближайших узлов соседней плоскости. Это обстоятельство приводит к фрустрации обменного взаимодействия между ближайшими ионами соседних магнитных плоскостей в случае реализации в каждой из них 120градусной структуры. Анизотропия имеет легкоосный характер.

В LiCrO<sub>2</sub> при температуре ниже 61.7 К в каждой плоскости реализуется 120-градусная структура (рис.7.20В). Вдоль оси с происходит чередование плоскостей с правым и левым поворотом спиральной структуры [137].

CuCrO<sub>2</sub> в магнитоупорядоченной фазе в плоскостях треугольной структуры образует 120-градусную структуру (рис.7.20В) [138]. Спиновая структура лежит в плоскостях параллельных оси с. В направлении оси С магнитная система упорядочивается и период принимает различные целочисленные значения [139]. Величина температуры Нееля, определенная в модели двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке [6] в полтора раза меньше, чем  $T_N = 27$  K.

 ${\rm AgCrO_2}$  - в отличии от предыдущих соединений, имеет искаженную треугольную структуру. Это приводит к тому, что между ближайшими магнитными ионами в плоскостях треугольной структуры вдоль трех направлений обменные взаимодействия разные. В AgCrO<sub>2</sub> обнаружена несоразмерная магнитная структура в плоскости треугольной структуры при T<T<sub>N</sub> [140]. Характерная величина обменного интеграла в плоскости составляет 11.4 К.

 $NaCrO_2$  и KCrO\_2 переходят в магнитоупорядоченную 120-градусную фазу при температурах 45 K и 25 K соответственно. Вдоль оси C<sub>3</sub> в обоих веществах порядок не обнаружен. Возможно, что отсутствие дальнего порядка вдоль оси C<sub>3</sub> в NaCrO<sub>2</sub> связано с аномально слабым межплоскостным взаимодействием. В работах [141,142] флуктуационные свойства NaCrO<sub>2</sub> обсуждаются с точки зрения модели двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке.

Кристаллическая структура C<sub>6</sub>Eu представляет набор чередующихся плоскостей углерода и европия. Ионы двухвалентного европия находятся в узлах правильной треугольной решетки (рис.7.20А). Эти плоскости разделены плоскостями углерода. В работах [143] показано, что при температуре ниже 40 K, C<sub>6</sub>Eu является антиферромагнетиком, магнитная структура которого представляет набор плоскостей, в каждой из которых реализуется

Глава 7. Исследование магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCuVO<sub>4</sub>

120-градусная структура, а вдоль оси **с** магнитные ионы упорядочены ферромагнитно. Спиновая структура лежит в плоскости, перпендикулярной оси **с**. Магнитные взаимодействия в C<sub>6</sub>Eu сравнительно слабые, поэтому магнитные свойства этого соединения исследовались вплоть до поля насыщения ( $H_{sat}$ =205 kOe).Сложная фазовая диаграмма C<sub>6</sub>Eu объясняется в предположении, что магнитные свойства определяются антиферромагнитными взаимодействиями между ближайшими соседями (J=0.5 K), ферромагнитными взаимодействиями между следующими за ближайшими ионами в плоскости треугольной структуры (J<sub>nn</sub>=-0.4 K), а также более слабым ферромагнитным взаимодействием между ближайшими ионами соседних плоскостей(J'=-0.1 K) [143–145].

 $Cs_2CuBr_4-$  антиферромагнетик с искаженной треугольной решеткой. Один из трех обменных интегралов в плоскости треугольной структуры в  $Cs_2CuBr_4$  отличен от двух других ( $J_1 \neq J_2=J_3$ ). Наблюдается слабая анизотропия типа "легкая" плоскость. В отсутствии внешнего магнитного поля в  $Cs_2CuBr_4$  реализуется планарная несоразмерная структура (рис.7.20В). Из величины периода несоразмерной структуры было оценено отношение обменных интегралов  $J_2/J_1$  [111,146]. В малых полях в упорядоченной фазе в  $Cs_2CuBr_4$ , наблюдается плавное изменение вектора несоизмеримости. В поле, близком к полю  $H_{sat}/3$ , наблюдается соразмерная коллинеарная фаза "два вверх один вниз" (UUD), которая проявляется в виде характерного плато намагниченности на зависимости M(H). Наличие коллинеарной фазы UUD подтверждено данными ЯМР исследований, проведенных на ядрах <sup>133</sup>Cs [147].

 $YMnO_3$ , LuMnO<sub>3</sub>, ScMnO<sub>3</sub>– квазидвумерные антиферромагнетики на искаженной треугольной решетке (рис.7.22) со слабой анизотропией типа "легкая" плоскость [148, 149]. Искажения кристаллической структуры приводят к тому, что магнитные ионы марганца оказываются сгруппированы на тройки. Антиферромагнитное взаимодействие между моментами одной тройки  $J_1$  существенно превосходит взаимодействие между ионами соседних троек  $J_2$ . При температуре ниже  $T_N$  наблюдается переход в 3D упорядоченное состояние со 120–градусной структурой в плоскостях треугольной структуры. Ориентация обменной структуры относительно осей кристалла схематически приведены на рис. 7.22. Флуктуационные свойства магнитной структуры YMnO<sub>3</sub>, а также переход в упорядоченное состояние обсуждаются в рамках двумерной XY-модели [150, 151].

 $CsFe(SO_4)_2$ , RbFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - три квазидвумерных AФMT кристаллические структуры которых содержат ось третьего порядка, что обеспечивает равенство  $J_1=J_2=J_3$  (рис.7.20А). Сульфатные соединения получены к настоящему моменту только в виде порошков. Сравнительно небольшая величина обменного взаимодействия позволяет исследовать свойства этих магнетиков в области полей вплоть до полей насыщения [96,97]. Более подробное описание кристаллической и магнитной структуры этих веществ приведено в Главе 5.

КFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>– квазидвумерный АФМ с искаженной треугольной структурой. Магнитные свойства этого магнетика в магнитоупорядоченной фазе могут быть описаны в рамках модели слабосвязанных чередующихся магнитных слоев [86]. Причем в одних слоях реализуется спиральная структура, а в других – коллинеарная. Магнитная структура этого вещества методом рассеяния нейтронов к настоящему моменту не исследована. Работа была выполнена в Институте Физических Проблем им П.Л. Капицы РАН и в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 1991–2007 годах. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в работах [44, 45, 47–49, 79, 85–90] и докладывались на Общемосковском Семинаре по Магнетизму и международных конференциях по магнетизму и физике низких температур.

Я сердечно благодарен Л.А. Прозоровой, А.И. Смирнову, Б.Я. Котюжанскому за многочисленные обсуждения и постоянное очень ценное для автора внимание и тесное сотрудничество.

Сердечную благодарность мне хочется выразить В.Н. Глазкову, С.С. Сосину, И.А. Зализняку, О.А. Петренко, К.Р. Хачеватской, Н. Benner, N. Büttgen, H.-A. Krug v.Nidda, J. Löw, сотрудничество с которыми для меня было чрезвычайно полезным и плодотворным.

Мне приятно выразить признательность теоретикам: М.Е. Житомирскому, С.Е. Коршунову, В.И. Марченко, В.Л. Сафонову, В.Л. Соболеву, В.А. Чубукову за плодотворные дискуссии.

Я сердечно благодарен Л.Н. Безматерных, Л.Н. Демьянец, С.В. Петрову, А.В. Прокофьеву, В.Н. Селезневу, А.Я. Шапиро, W. Автиз за выращенные ими монокристаллы, на которых были проведены обсуждаемые исследования.

Искренне благодарен И.С. Солодовникову за ряд важных практических советов при конструировании магнитометра.

Выражаю глубокую благодарность всем работникам Института физических проблем и Института кристаллографии, способствовавшим выполнению данной работы.

### Литература

- [1] F. BLOCH, Zeitschrift für Physik **61** (1930), 206
- [2] C. HERRING, C. KITTEL, Physical Review 81 (1951), 869
- [3] T. HOLSTEIN, H. PRIMAKOFF, Physical Review 58 (1940), 1098
- [4] М.И. КАГАНОВ, В.М. ЦУКЕРНИК, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **34** (1958), 106
- [5] M.I. KAGANOV, A.V. CHUBUKOV, Spin Waves and Magnetic Excitations, Elsiver Sc. Publ., Amsterdam (1988)
- [6] H. KAWAMURA, S. MIYASHITA, Journal of the Physical Society of Japan 54 (1985), 4530
- [7] S.E. KORSHUNOV, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986), 5927
- [8] A.V. CHUBUKOV, D.I. GOLOSOV, Journal of Physics: Condensed Matter 3 (1991), 69
- [9] Р.С. ГЕХТ, И.Н. БОНДАРЕНКО, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **111** (1997), 627
- [10] В.П. СЕМИНОЖЕНКО, В.Л. СОБОЛЕВ, Физика Низких Температур 8 (1982), 830
- [11] D.H. LEE, J.D. JOANOPOULOS, J.W. NEGELE, D.P. LANDAU, Physical Review B 33 (1985), 450

- [12] Р.А. АЛИХАНОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 36 (1959), 1690
- [13] M. PERNET, D. ELMALE, J.C. JOUBERT, Sol.St.Commun. 8 (1970), 1583
- [14] И.Е. ДЗЯЛОШИНСКИЙ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 32 (1957), 1547
- [15] А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, Е.Г. РУДАШЕВСКИЙ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 47 (1964), 2095
- [16] Е.А. ТУРОВ, Н.Г. ГУСЕЙНОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **38** (1960), 1326
- [17] А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 36 (1959), 766
- [18] А.М. КАДОМЦЕВА, Р.З. ЛЕВИТИН, Ю.Ф. ПОПОВ, В.Н. СЕЛЕЗНЕВ,
   В.В. УСКОВ, ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА 14 (1972), 214
- [19] И.Н. КАЛИНКИНА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 43 (1962), 2028
- [20] T.M. HOLDEN, E.C. SWENSSON, P. MARTEL, Canad.J.Phys. 50 (1972), 687
- [21] A.E. MEIXNER, R.E. DIETZ, D.L. ROUSSEAU, Physical Review B 7 (1973), 3134
- [22] N. KOSHIZUKA, T. OKUDA, M. UDOGAWA, T. TSUSHIMA, Journal of the Physical Society of Japan 37 (1974), 354
- [23] W. JANTZ, J.R. SANDERCOCK, W. WETTLING, J. Phys. C 9 (1976), 2229
- [24] W. JANTZ, W. WETTLING, J. Appl. Phys. 15 (1978), 399
- [25] А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, Н.М. КРЕЙНЕС, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 45 (1963), 64
- [26] Л.А. ПРОЗОРОВА, А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 55 (1968), 1727
- [27] В.А. Тулин, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 55 (1968), 831
- [28] R.C. LECROW, R. WOLFE, J.W. NIELSEN, Appl. Phys. Lett. 14 (1969), 352
- [29] Л.В. ВЕЛИКОВ, А.С. ПРОХОРОВ, Е.Г. РУДАШЕВСКИЙ, В.Н. СЕЛЕЗ-НЕВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 66 (1974), 1847
- [30] М.П. ПЕТРОВ, Г.А. СМОЛЕНСКИЙ, А.П. ПАУГУРТ, С.А. КИЖАЕВ, М.К. ЧИЖОВ, ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА 14 (1972), 109
- [31] В.Р. ГАКЕЛЬ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 67 (1974), 1827
- [32] W. WETTLING, H. DOETSCH, W. JANTZ, J. Appl. Phys. 23 (1980), 195
- [33] M.N. SEAVEY, Sol.St.Commun. 10 (1972), 219
- [34] B.YA. KOTYUZHANSKII, L.A. PROZOROVA, Soviet Scientific Reviews/section A - Physics Reviews, edited by I.M.Khalatnikov, Harwood Academic Publishers 13 (1990), 1
- [35] Е.А. Туров, М.П. ПЕТРОВ, Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках, Наука, Москва (1969)
- [36] В.А. Тулин, Физика Низких Температур 5 (1979), 965
- [37] F.R. MORGENTALER, J. Appl. Phys. **31** (1960), 95S
- [38] E. SCHLOEMANN, J.J. GREEN, U. MILANO, J. Appl. Phys. **31** (1960), 386S
- [39] А.В. Андриенко, В.И. Ожогин, В.Л. Сафонов, А.Ю. Якубовский, Успехи Физических Наук 161 (1991), 1

- [40] А.В. Андриенко, Л.В. Поддяков, В.Л. Сафонов, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **101** (1992), 1083
- [41] N. BLOEMBERGEN, S. WANG, Phys. Rev. 93 (1953), 72
- [42] А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, В.Г. ЖОТИКОВ, Н.М. КРЕЙНЕС, А.А. ПАНКОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 70 (1976), 1924
- [43] Б.Я. КОТЮЖАНСКИЙ, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 85 (1983), 1461
- [44] Л.Е. СВИСТОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 99 (1991), 1612
- [45] L.E. SVISTOV, J. LOEW, H. BENNER, Journal of Physics: Condensed Matter 5 (1993), 4215
- [46] B.YA. KOTYUZHANSKII, L.E. SVISTOV, H. BENNER, Journal of Physics: Condensed Matter 3 (1991), 5751
- [47] Л.Е. СВИСТОВ, В.Л. САФОНОВ, К.Р. ХАЧЕВАТСКАЯ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 112 (1997), 564
- [48] L.E. SVISTOV, V.L. SAFONOV, H. BENNER, Journal of Physics: Condensed Matter 6 (1994), 8051
- [49] Л.Е. СВИСТОВ, Х. БЕННЕР, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **115** (1993), 1107
- [50] P.G.DE GENNES, P.A. PINCUS, F. HARTMAN-BOUTRON, J.M. WINTER, Phys. Rev. 129 (1963), 1105
- [51] H. SUHL, Phys. Rev. **109** (1958), 606
- [52] T. NAKAMURA, Progr. Theor. Phys. 20 (1958), 542
- [53] D. SHALTIEL, H.J. FINK, J.Appl.Phys. **35** (1964), 848

- [54] А.С. БОРОВИК-РОМАНОВ, В.А. ТУЛИН, ПИСЬМА В ЖЭТФ 1(5) (1965),
   18
- [55] Ю.М. БУНЬКОВ, Б.С. ДУМЕШ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 68 (1975), 1161
- [56] А.Ю. ЯКУБОВСКИЙ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 67 (1974), 1539
- [57] С.А. ГОВОРКОВ, В.А. ТУЛИН, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **73** (1977), 1053
- [58] В.С. ЛУТОВИНОВ, В.Л. САФОНОВ, ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА 21 (1979), 2772
- [59] O.V. LOUNASMAA, Experimental Principles and Methods Below 1K, Academic, London (1975)
- [60] Л.Е. СВИСТОВ, А.И. СМИРНОВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 82 (1982), 941
- [61] В.И. Ожогин, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 58 (1970), 2078
- [62] Б.Я. Котюжанский, Л.А. Прозорова, Л.Е. Свистов, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **92** (1987), 238
- [63] Б.Я. Котюжанский, Л.А. Прозорова, Л.Е. Свистов, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 88 (1985), 221
- [64] Б.Я. КОТЮЖАНСКИЙ, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 65 (1973), 2470
- [65] В.Г. БАРЬЯХТАР, В.Л. СОБОЛЕВ, А.Г. КВИРИКАДЗЕ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 65 (1973), 719
- [66] Я.И. ГИТАРЦ, Н.В. ЗАВАРИЦКИЙ, ПТЭ **2** (1979), 251
- [67] В.В. КВЕДЕР, Б.Я. КОТЮЖАНСКИЙ, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **63** (1972), 2205

- [68] Б.Я. КОТЮЖАНСКИЙ, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 62 (1972), 2199
- [69] C. KITTEL, Physical Review B **110** (1958), 1295
- [70] C.W.JR. SEAVEY, P.E. TANNENWALD, Physical Review Letters 1 (1958), 168
- [71] А.Г. ГУРЕВИЧ, Г.А. МЕЛКОВ, Магнитные колебания и волны, Физматлит, Москва (1994)
- [72] Е.А. Туров, В.Г. Шавров, Физика Твердого Тела 7 (1965), 217
- [73] В.Е. ЗАХАРОВ, В.С. ЛЬВОВ, Физика Твердого Тела 14 (1972), 2913
- [74] Б.Я. КОТЮЖАНСКИЙ, Л.А. ПРОЗОРОВА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 81 (1981), 1913
- [75] В.Л. СОБОЛЕВ, Докторская диссертация (Донецк, ДонФТИ-1983), стр. 33
- [76] V.G. BAR'YAKHTAR, E.A. TUROV, Magnetoelastic Excitations, Elsiver Sc. Publ., Amsterdam (1988)
- [77] R.C. LECROW, R.L. COMSTOCK, Physical Acoustics ed. W.P. Mason, Academic, New York (1965)
- [78] В.И. ОЖОГИН, В.Л. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ, Успехи Физических Наук 155 (1988), 593
- [79] Б.Я. Котюжанский, Л.А. Прозорова, Л.Е. Свистов, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 84 (1983), 1574
- [80] Н.Н. ЕВТИХЕЕВ, С.А. ПОГОЖЕВ, В.Л. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ, Н.А. Экономов, Вопросы Радиоэл. **5** (1981), 96
- [81] А.В. Андриенко, А.В. Поддьяков, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики 95 (1989), 2117

- [82] А.В. Андриенко, А.В. Поддьяков, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **99** (1991), 313
- [83] E. RASTELLI, A. TASSI, Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996), 1811
- [84] M.E. ZHITOMIRSKY, O.A. PETRENKO, L.A. PROZOROVA, Physical Review B 52 (1995), 3511
- [85] L.E. SVISTOV, A.I. SMIRNOV, L.A. PROZOROVA, O.A. PETRENKO, L.N. DEMIANETS, A.YA. SHAPIRO, Physical Review B 67 (2003), 094434
- [86] Л.Е. СВИСТОВ, А.И. СМИРНОВ, Л.А. ПРОЗОРОВА, О.А. ПЕТРЕНКО, А.Я. ШАПИРО, Л.Н. ДЕМЬЯНЕЦ, ПИСЬМА В ЖЭТФ 79 (2004), 104
- [87] L.E. SVISTOV, A.I. SMIRNOV, L.A. PROZOROVA, O.A. PETRENKO, A. MICHELER, N. BUETTGEN, A.YA. SHAPIRO, , L.N. DEMIANETS, Physical Review B 74 (2006), 024412
- [88] Л.Е. Свистов, Л.А. Прозорова, Н. Бюттген, А.Я. Шапиро, Л.Н.Демьянец, Письма в ЖЭТФ **81** (2005), 133
- [89] S.A. KLIMIN, M.N. POPOVA, B.N. MAVRIN, P.H.M. VAN LOOSDRECHT, L.E. SVISTOV, A.I. SMIRNOV, L.A. PROZOROVA, H.-A. KRUG VON NIDDA, Z. SEIDOV, A. LIODL, L.N. DEMIANETS, A.YA. SHAPIRO, Physical Review B 68 (2003), 174408
- [90] N. BUETGEN, H.-A. KRUG V.NIDDA, L.E. SVISTOV, L.A. PROZOROVA, A. PROKOFIEV, W. ASSMUS, Physical Review B 76 (2007), 014440
- [91] P.W. ANDERSON, Science **235** (1987), 1196
- [92] M.L. PLUMER, A. CAILLE, Physical Review B 42 (1990), 10388
- [93] S. SCHMIDT, B. WOLF, M. SIELING, S. ZVYAGIN, I. KOUROUDIS, B. LÜTHI, Sol. State Comm. 108 (1998), 509
- [94] KINSHIRO HIRAKAWA, HIRONOBU IKEDA, HIROAKI KADOWAKI, KOJI UBUKOSHI, Journal of the Physical Society of Japan 52 (1983), 2882

- [95] S. ANGELOV, J.P. DOUMERC, Solid State Comm. 77 (1991), 213
- [96] H. SERRANO-GONZALEZ, S.T. BRAMWELL, B.M.KARIUKI K.D.M. HARRIS, L.NIXON, I.P.PARKIN, C.RITTER, Physical Review B 59 (1999), 14451
- [97] T. INAMI, Y. AJITO, T. GOTO, Journal of the Physical Society of Japan 65 (1996), 2374
- [98] G. GASPAROVICH, M. KENZELMAN, C. BROHOLM, S. PARK, L.N. DEMIANETS, A.YA. SHAPIRO, March meeting of APS, session 31 (2003)
- [99] M. KENZELMAN, G. LAWES, A.B. HARRIS, G. GASPAROVICH, , C. BROHOLM, , G.A. JORGE, M. JAIME, S. PARK, Q. HUANG, A.P. RAMIREZ, L.N. DEMIANETS, A.YA. SHAPIRO, arXiv:cond-mat (2007)
- [100] Р.Ф. КЛЕВЦОВА, П.В. КЛЕВЦОВ, Кристаллография 15 (1970), 953
- [101] G.A. JORGE, C. CAPLAN, F. RONNING, M. JAME, M. KENZELMANN, G. GASPAROVICH, C. BROHOLM, A.YA. SHAPIRO, L.N. DEMIANETS, Physica B 354 (2004), 297
- [102] А.Ф. Андреев, В.И. Марченко, Успехи Физических Наук 130 (1980),
   39
- [103] A.I. SMIRNOV, H. YASHIRO, S. KIMURA, M. HAGIWARA, Y. NARUMI, K. KINDO, A. KIKKAWA, K. KATSUMATA, A.YA. SHAPIRO, L.N. DEMIANETS, Physical Review B 75 (2007), 134412
- [104] G.C. CARTER, L.H. BENNETT, , D.J. KAHAN, Metallic shifts in NMR Part I (1977), Pergamon Press, Oxford
- [105] H. KAWAMURA, S. MIYASHITA, Journal of the Physical Society of Japan 53 (1984), 4138
- [106] N.D. MERMIN, H. WAGNER, Physical Review Letters 17 (1966), 1133
- [107] Л.Д. ЛАНДАУ, Е.М. ЛИФШИЦ, Теоретическая физика, том 8: Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва

- [108] Г.Г. КРАЙНЮК, А.И. ОТКО, А.Е. НОСЕНКО, Известия АН СССР, серия физическая 47 (1983), 758
- [109] WEI MIN ZHANG, W.M. SASLOW, Physical Review B 44 (1991), 5129
- [110] L.J. DE JONGH, A.R. MIEDEMA, Advances in Physics 50 (2001), 947
- [111] T. ONO, H. TANAKA, H. ARUGA KATORI, F. ISHIKAWA, H. MITAMURA, T. GOTO, Physical Review B 67 (2003), 104431
- [112] T. NAGAMIYA, K. YOSIDA, R. KUBO, Advances in Physics 4 (1955), 1
- [113] А.Н. ВАСИЛЬЕВ, ПИСЬМА В ЖЭТФ **69** (1999), 828
- [114] B.J. GIBSON, R.K. KREMER, A.V. PROKOFIEV, W. ASSMUS,G.J. MCINTYRE, Physica B 350 (2004), E253
- [115] M. ENDERLE, C. MUKHERJEE, B. FÄK, R.K. KREMER, J.-M. BROTO, H. ROSNER, S.-L. DRECHSLER, J. RICHTER, J. MALEK, A. PROKOFIEV, W. ASSMUS, S. PUJOL, J.-L. RAGGAZZONI, H. RAKOTO, M. RHEINSTÄDTER, H.M. RØNNOW, Europhys. Lett. **70** (2005), 237
- [116] J. MIZUNO, T. TOHYAMA, S. MAEKAWA, T. OSAFUNE, N. MOTOYAMA,
   H. EISAKI, S. UCHIDA, Physical Review B 57 (1997), 5326
- [117] S.R. WHITE, I. AFFLECK, Physical Review B 54 (1996), 9862
- [118] R. BURSILL, G.A. GEHRING, D.J.J. FARNELL, J.B. PARKINSON, TAO XIANG, CHEN ZENG, Journal of Physics: Condensed Matter 7 (1995), 8605
- [119] A.V. PROKOFIEV, D. WICHERT, W. ASSMUS, J. Cryst. Growth 220 (2000), 345
- [120] CH. KEGLER, N. BUETTGEN, H.-A. KRUG VON NIDDA, A. KRIMMEL, L. SVISTOV, B.I. KOCHELAEV, A. LOIDL, A. PROKOFIEV, W. ASSMUS, Eur. Phys. J. B 22 (2001), 321
- [121] R. KANNO, Y. KAWAMOTO, Y. TAKEDA, M. HASEGAWA, O. YAMAMOTO, N. KINOMURA, J. Solid State Chem. 96 (1992), 397

- [122] A.V. PROKOFIEV, I.G. VASILYEVA, V.N. IKORSKII, V.V. MALAKHOVAND, I.P. ASANOV, W. ASSMUS, J. Solid State Chem. 177 (2004), 3131
- [123] C. KEGLER, N. BUETTGEN, H.-A. KRUG VON NIDDA, A. LOIDL, R. NATH, A.V. MAHAJAN, A.V. PROKOFIEV, W. ASSMUS, Physical Review B 73 (2006), 104418
- [124] H.-A. KRUG VON NIDDA, L.E. SVISTOV, M.V. EREMIN, A. LOIDL, V. KATAEV, A. VALIDOV, A. PROKOFIEV, W. ASSMUS, Physical Review B 65 (2002), 134445
- [125] И.А. Зализняк, В.И. Марченко, С.В. Петров, Л.А. Прозорова,
   А.В. Чубуков, Письма в ЖЭТФ 47 (1988), 172
- [126] M.G. BANKS, F. HEIDRICH-MEISNER, A. HONNECKER, H. RAKOTO, J.-M. BROTO, R.K. KREMER, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007), 145227
- [127] M.G. BANKS, R.K. KREMER, A. HONNECKER, F. HEIDRICH-MEISNER, Proceedings of the conference HFM 2006 Osaka, Japan (2006)
- [128] R. SMITH, A.P. REYES, R. ASHEY, T. CALDWELL, A. PROKOFIEV,
   W. ASSMUS, G. TEITEL'BAUM, Physica B 378-380 (2006), 1060
- [129] M.F. COLLINS, O.A. PETRENKO, Can. J. Phys. 75 (1997), 605
- [130] H. KADOWAKI, K. UBUKOSHI, K. HIRAKAWA, Journal of the Physical Society of Japan 54 (1985), 363
- [131] H. KADOWAKI, K. UBUKOSHI, K. HIRAKAWA, J.L. MARTINEZ,
   G. SHIRANE, Journal of the Physical Society of Japan 56 (1987), 4027
- [132] K. TAKEDA, N. URYU, K. UBUKOSHI, K. HIRAKAWA, Journal of the Physical Society of Japan 55 (1986), 727
- [133] K. HIRAKAWA, H. KADAWAKI, K. UBUKOSHI, Journal of the Physical Society of Japan 52 (1983), 1814

- [134] M. NISHI, Y. ITO, H. KADOWAKI, K. HIRAKAWA, Journal of the Physical Society of Japan 53 (1984), 1214
- [135] SOOYEUL LEE, KOO CHUL LEE, Physical Review B 57 (1998), 8472
- [136] S.R. KUINDERSMA, C. HAAS, J.P. SANCHEZ, B. AL, Solid State Com. 30 (1979), 403
- [137] H. KADOWAKI, H. TAKEI, K. MOTOYA, Journal of Physics: Condensed Matter 7 (1995), 6869
- [138] J.-P. DOUMERC, A. WICHAINCHAI, A. AMMAR, M. POUCHARD,
   P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull 21 (1986), 745
- [139] H. KADOWAKI, H. KIKUCHI, Y. AJIRO, Journal of Physics: Condensed Matter 2 (1990), 4485
- [140] Y. OOHARA, S. MITSUDA, H. YOSHIZAWA, T. ASANO N. YAGUCHI,
  H. KURIYAMA, M. MEKATA, Journal of the Physical Society of Japan
  63 (1994), 847
- [141] J.L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, C. DELMAS, G.LE. FLEM, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 14 (1979), 159
- [142] A. OLARIU, P. MENDELS, F. BERT, B.G. UELAND, P. SCHIFFER, R.F. BERGER, R.J. CAVA, Physical Review Letters 97 (2006), 167203
- [143] H. SUEMATSU, K. OHMATSU, R. YOSHIZAKI, Solid State Commun. 38 (1981), 1103
- [144] T. SAKAKIBARA, M. DATE, Journal of the Physical Society of Japan 53 (1984), 3599
- [145] S.T. CHEN, M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, H. SUEMATSU,
   H. MINEMOTO, K. OHMATSU, Y. YOSIDA, Physical Review B 34 (1986),
   423
- [146] T. ONO, H. TANAKA, O. KOLOMIYETS, H. MITAMURA, T. GOTO, K. NAKAJIMA, A. OOSAWA, Y. KOIKE, K. KAKURAI, J. KLENKE,

P. SMEIBIDLE, M. MEISSNER, Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004), S773

- [147] Y. FUJII, T. NAKAMURA, H. KIKUCHI, M. CHIBA, T. GOTO, S. MATSUBARA, K. KODAMA, M. TAKIGAWA, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276 part 2 (2004), 861
- [148] A. MUñoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz, Physical Review B 62 (2000), 9498
- [149] T. KATSUFUJI, M. MASAKI, A. MACHIDA, M. MORITOMO, K. KATO,
  E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, K. OHOYAMA, K. KITAZAWA,
  H. TAKAGI, Physical Review B 66 (2002), 134434
- [150] T.J. SATO, S.-H. LEE, T. KATSUFUJI, M. MASAKI, S. PARK, J.R.D. COPLEY, H. TAKAGI, Physical Review B 68 (2003), 014432
- [151] JUNGHWAN PARK, J.-G. PARK, GUN SANG JEON, HAN-YONG CHOI, CHANGHEE LEE, W.JO, R. BEWLEY, K.A. MCEWEN, T.G. PERRING, Physical Review B 68 (2003), 104426