

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
"ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ" »

Факультет физики

Кудимкина Полина Сергеевна  
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФРУСТРИРОВАННЫХ  
МАГНЕТИКОВ

Выпускная квалификационная работа  
по направлению подготовки 03.03.02 Физика  
образовательная программа «Физика»

Научный руководитель  
д.ф.-м.н., в.н.с. ИФП РАН  
Свистов Леонид Евгеньевич

Москва 2023

# Содержание

Аннотация	3
Условные обозначения	4
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	7
1.1. Свойства $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . . . . .	7
1.2. $J_1 - J_2 - J_3$ модель Гейзенберга на квадратной решетке . . .	11
Глава 2. Образцы и экспериментальная техника	14
Глава 3. Результаты	19
Глава 4. Обсуждение результатов	33
Благодарности	38
Список использованных источников и литературы	39

## Аннотация

В настоящей работе изучались монокристаллические образцы  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  представляет собой чередующиеся квадратные решётки ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ , плоскости которых перпендикулярны оси  $C_4$ . Узлы каждой четвертой «медной» плоскости заняты немагнитными ионами  $\text{Cu}^+$ , в то время как узлы трех плоскостей, находящихся между ними, заняты магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и немагнитными ионами  $\text{Li}^+$ . Эти ионы занимают одни и те же кристаллографические позиции, в которых распределены статистически: ионов меди вдвое больше ионов лития.  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  является примером квазидвумерного антиферромагнетика с сильно разбавленной немагнитными ионами фрустрированной квадратной решеткой. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования магнитной структуры  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  методом электронного спинового резонанса. Диапазон СВЧ–частот ЭСР эксперимента составлял от 18 ГГц до 140 ГГц, статическое магнитное поле изменялось от 0 до 8 Тл, измерения проводились в интервале температур от 1.3 К до 225 К. Экспериментально обнаружен магнитный резонанс, частота которого при  $T > 30$  К пропорциональна внешнему полю. При  $T < 30$  К резонансная частота в нулевом поле становится отличной от нуля, величина щели при  $T = 4.2$  К составляет 25 ГГц. Изучены угловые и температурные зависимости резонансного поля.

## Условные обозначения

ЭСР — электронный спиновый резонанс

$\mu_B$  — магнетон Бора

$H_{\text{res}}$  — резонансное поле линии поглощения

$\Delta H$  — полуширина линии поглощения на полувывсоте

# Введение

В кристаллах, содержащих магнитные ионы, основным взаимодействием, ответственным за магнитное упорядочение, является обменное взаимодействие. Гамильтониан Гейзенберга для системы ионов в кристаллической решетке имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

где  $J_{ij}$  — обменный интеграл между  $i$  и  $j$  спинами,  $\langle i,j \rangle$  — суммирование без повторений.

Если обменное взаимодействие происходит только между ближайшими соседями, то в случае  $J < 0$  возникает ферромагнитное упорядочение. Волновая функция, описывающая это состояние  $\psi = | \uparrow \uparrow \dots \uparrow \rangle$ . Для антиферромагнетика ( $J > 0$ ) неелевская волновая функция  $\psi = | \uparrow \downarrow \uparrow \dots \rangle$  в квантовом пределе не является собственной для гамильтониана (1).

В случае более сложного обменного взаимодействия, когда невозможна одновременная минимизация всех членов гамильтониана (1), возникает фрустрация. Она может появиться из-за геометрии кристаллической решетки, конкурирующего обменного взаимодействия между соседними спинами.

Примером являются магнитные ионы, расположенные в вершинах треугольной решетки, с попарным антиферромагнитным обменом. Минимизация энергии происходит при антипараллельном направлении спинов. Такое требование выполняется только для двух спинов, третий же не может быть антипараллелен сразу двум другим (рис. 1). В таком случае реализуется состояние, в котором спины формируют три подрешётки, лежащих в одной плоскости. Угол между подрешётками составляет  $120^\circ$ .

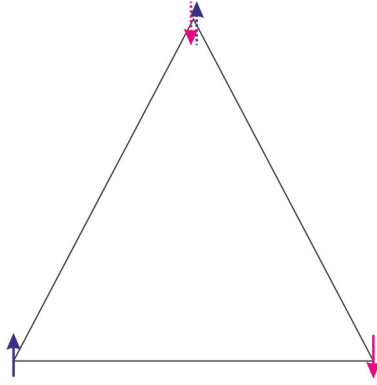


Рис. 1: Фрустрация на треугольной решетке.

Другим примером фрустрированной системы является квадратная решётка, в которой между соседями по стороне квадрата осуществляется ферромагнитное обменное взаимодействие, а между соседями по диагонали — антиферромагнитное.

Наличие фрустраций в магнетике может привести к необычным макроскопическим состояниям [1]. Данная работа посвящена изучению квазидвумерного фрустрированного магнетика  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  методом ЭСР.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Свойства $\text{LiCu}_3\text{O}_3$

$\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — представитель купратов с промежуточной валентностью, для которого на формульную единицу приходится один немагнитный ион  $\text{Cu}^+$  и два магнитных иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Магнитные свойства  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  на данный момент практически не изучены. Связано это с тем, что монокристаллические образцы были синтезированы сравнительно недавно методом раствор-расплавной кристаллизации смесей  $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{CuO}$ , где  $0.88 \leq x \leq 0.92$  [2].

Кристаллическая структура была описана в работе [3].  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  характеризуется пространственной группой симметрии  $P_4/mmm$  с параметрами решётки  $a = 2.810 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.889 \text{ \AA}$ . Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  (рис. 2) представляет собой чередующиеся квадратные решётки ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ , плоскости которых перпендикулярны оси  $C_4$ . Узлы каждой четвертой «медной» плоскости заняты немагнитными ионами  $\text{Cu}^+$ , в то время как узлы трех плоскостей, находящихся между ними, заняты магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и немагнитными ионами  $\text{Li}^+$ . Эти ионы занимают одни и те же кристаллографические позиции, в которых распределены статистически: ионов меди вдвое больше ионов лития. В центральном слое вероятность нахождения  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 0.8,  $\text{Li}^+$  — 0.2. В окружающих верхней и нижней плоскостях — 0.6 и 0.4 соответственно. Из-за чередования плоскостей, содержащих только немагнитные ионы меди, с плоскостями, содержащими магнитные ионы меди, ослабляется обменное взаимодействие между ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , лежащими в плоскостях, разделенными немагнитным слоем, поэтому  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  можно считать квазидвумерным с точки зрения магнитной структуры.

Согласно измерениям, проведенным на порошкообразных образцах [2],

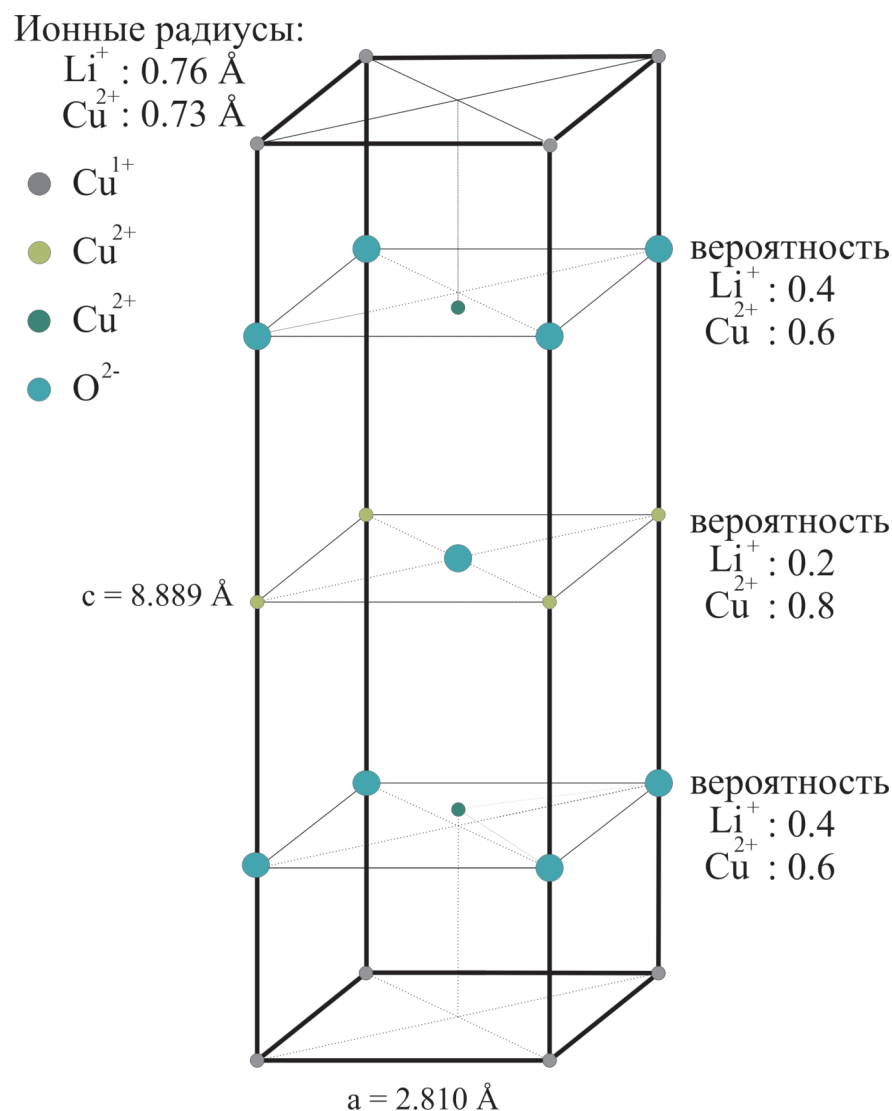


Рис. 2: Элементарная ячейка  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Серым цветом отмечены немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$ , тёмно-зелёным –  $\text{Cu}^{2+}/\text{Li}^+$  с вероятностью 0.6 и 0.4 соответственно; светло-зелёным –  $\text{Cu}^{2+}/\text{Li}^+$  с вероятностью 0.8 и 0.2 соответственно; голубым –  $\text{O}^{2-}$ .

при  $T = 293 \text{ K}$   $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  является парамагнетиком, магнитный момент на формульную единицу составляет  $\mu_{\text{eff}} = 1.83(5) \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . При  $T = 4 \text{ K}$  магнитный момент на формульную единицу составляет  $\mu_{\text{eff}} = 0.32 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . Процессы намагничивания монокристаллических образцов в полях до 5 Т и в температурном диапазоне от 1.8 К до 300 К изучались на коммерческом СКВИД магнитометре В.Ю.Ивановым (ИОФ РАН). При 120 К обнаружена аномалия (рис. 3), которую можно интерпретировать как установление магнитного порядка со слабоанизотропной магнитной восприимчивостью. Полученные зависимости намагниченности от приложенного поля свиде-



тельствует, что  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — обменно-жесткий магнетик ( $H_{\text{sat}} \sim 100$  Т).

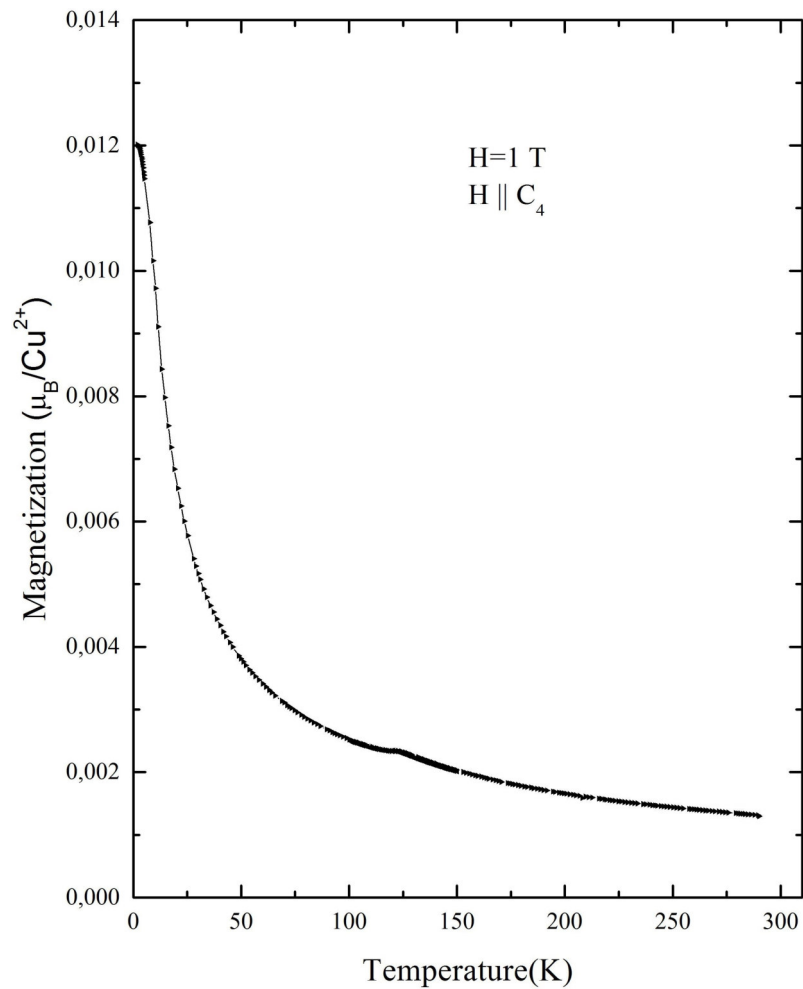


Рис. 3: Зависимость намагниченности, приходящейся на ион  $\text{Cu}^{2+}$  и выраженной в  $\mu_B$ , от температуры при  $H = 1$  Т и направлении поля  $H \parallel C_4$ .

ЯМР исследования  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  на ядрах  ${}^6\text{Li}$ , проведенные Е.Г.Николаевым (ИФП РАН), показывают, что при температуре ниже 120 К происходит резкое уширение интегральной амплитуды спинового эха (рис.4).

Уширение можно трактовать как переход из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние, в котором магнитные моменты  $\text{Cu}^{2+}$  имеют переменные составляющие как в плоскостях квадратных решеток, так и вдоль оси  $C_4$ . Также резкое уширение интегральной амплитуды спинового эха происходит при  $T \approx 20$  К (рис. 5), что свидетельствует об изменении магнитного состояния  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ .

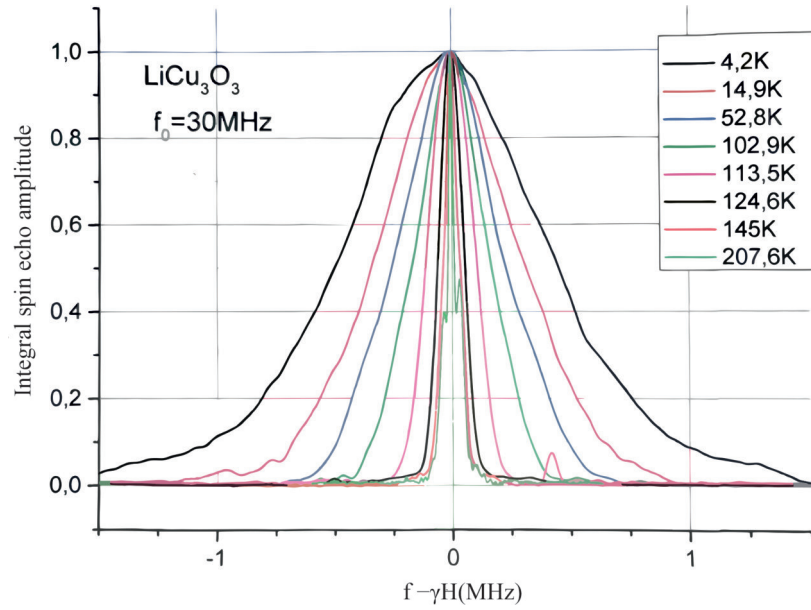


Рис. 4: Зависимость интегральной амплитуды спинового эха от величины уширения поля.  $f_0 = 30$  МГц,  $\gamma = 1.65471 \frac{\text{кГц}}{\text{Э}}$  – гиромагнитное отношение для ядер  ${}^6\text{Li}$ .

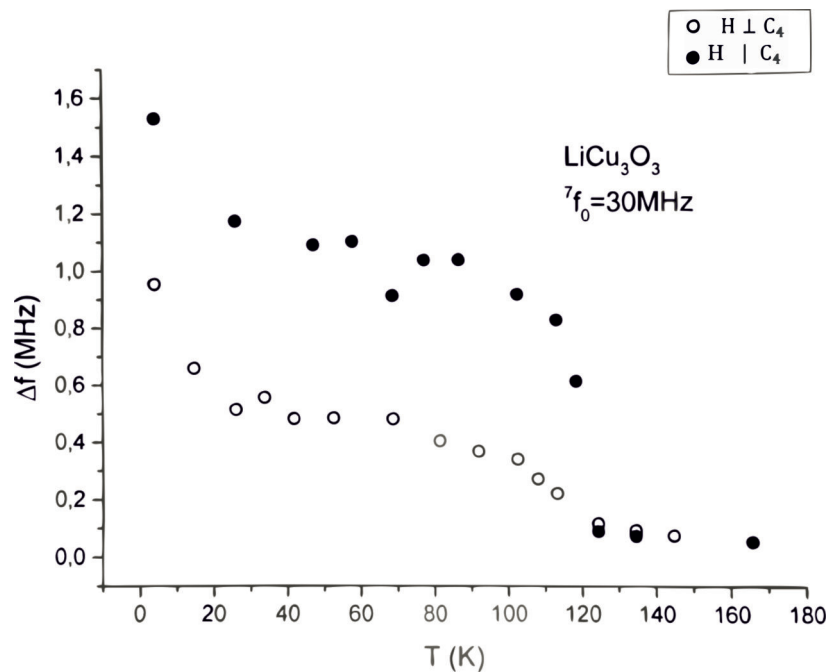


Рис. 5: Зависимость ширины интегральной амплитуды спинового эха на полувысоте от температуры для двух ориентаций статического магнитного поля по отношению к оси  $C_4$  монокристалла.

## 1.2. $J_1 - J_2 - J_3$ модель Гейзенберга на квадратной решетке

Как было отмечено выше,  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — квазидвумерный магнетик с квадратной решёткой, в которой присутствуют дефекты: позиции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  статистически замещены немагнитными ионами  $\text{Li}^+$ .

Рассмотрим модель Гейзенберга на двумерной квадратной решётке, которая учитывает обменное взаимодействие первых, вторых и третьих соседей ( $J_1 - J_2 - J_3$  модель Гейзенберга).

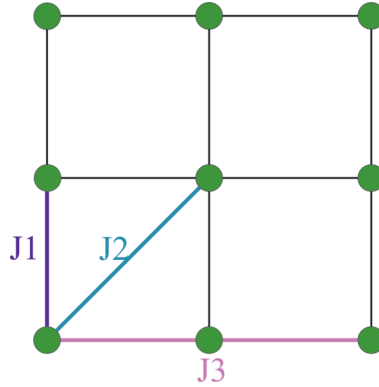


Рис. 6: Схема квадратной решетки. Цветом обозначены обменные взаимодействия между ионами.

Гамильтониан в таком случае можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \hat{S}_j + J_2 \sum_{[i,j]} \hat{S}_i \hat{S}_j + J_3 \sum_{\{i,j\}} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2)$$

$i, j$  — узлы квадратной решетки;  $\langle i, j \rangle$  — сумма по сторонам квадрата,  $[i, j]$  — по диагоналям квадрата,  $\{i, j\}$  — по удвоенным сторонам квадрата (рис. 6).

Такая модель приводит к различным коллинеарным и планарным структурам. Соизмеримый и несоизмеримый порядок в двумерной модели описывается следующей подстановкой:  $\vec{S}_r(\mathbf{q}) = \vec{e}_1 \cdot \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) + \vec{e}_2 \cdot \sin(\vec{q}_0 \cdot \vec{r})$ , где  $\vec{e}_1, \vec{e}_2$  — единичные вектора, направленные вдоль сторон квадрата,  $\vec{r}$

– радиус-вектор узла решетки,  $\vec{q}_0$  – волновой вектор магнитной структуры. Для классического предела ( $S \gg 1$ ) фазовая диаграмма изображена на рис. 7 [4]. Она получается при минимизации (2) по положению  $\vec{q}_0$  при фиксированных значениях  $J_1, J_2, J_3$ . Для описания фазовой диаграммы используется параметризация обменных связей:  $J_1 = \cos(\phi) \cdot \cos(\psi)$ ,  $J_2 = \sin(\phi) \cdot \cos(\psi)$ ,  $J_3 = \sin(\psi)$ ;  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $-\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$ .

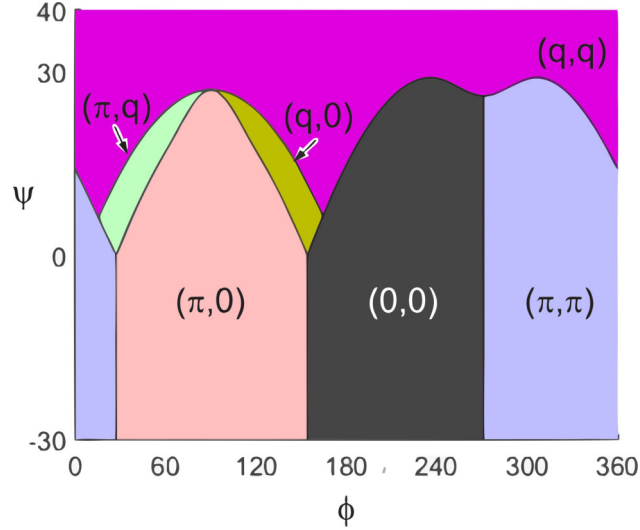


Рис. 7: Фазовая диаграмма  $J_1 - J_2 - J_3$  модели Гейзенберга на квадратной решетке. Обменные связи запараметризованы через углы  $\phi$  и  $\psi$ :  $J_1 = \cos(\phi) \cdot \cos(\psi)$ ,  $J_2 = \sin(\phi) \cdot \cos(\psi)$ ,  $J_3 = \sin(\psi)$ . Фазовая диаграмма не меняется при  $\psi > 40^\circ$  и  $\psi < -30^\circ$ .

Возможна реализация следующих фаз при определенном значении волнового вектора магнитной структуры ( примеры изображены на рис. 8):

- Ферромагнитная фаза:  $\vec{q}_0 = (0, 0)$
- Чередующиеся линии спинов, направленные в противоположные стороны (соседние спины вдоль одной стороны решетки сонаправлены, а вдоль другой стороны антипараллельны). Такая структура допускает 4 домена с волновыми векторами магнитной структуры  $\vec{q}_0 = (\pi, 0)$ ,  $\vec{q}_0 = (0, \pi)$ . В рамках каждой структуры будет два антиферромагнитных домена  $\pm \vec{l}$ , где  $\vec{l} = \vec{S}_1 - \vec{S}_1$ .
- Антиферромагнитная фаза:  $\vec{q}_0 = (\pi, \pi)$ .

- Геликоидальные структуры, в которых спины поворачиваются от узла к узлу :

$$\vec{q}_0 = (0, q_1), \vec{q}'_0 = (q_1, 0); q_1 = \arccos\left(-\frac{J_1+2J_2}{4J_3}\right)$$

$$\vec{q}_0 = (\pi, q_2), \vec{q}'_0 = (q_2, \pi); q_2 = \arccos\left(-\frac{J_1-2J_2}{4J_3}\right)$$

$$\vec{q}_0 = (q_3, q_3); q_3 = \arccos\left(-\frac{J_1}{2J_2+4J_3}\right)$$

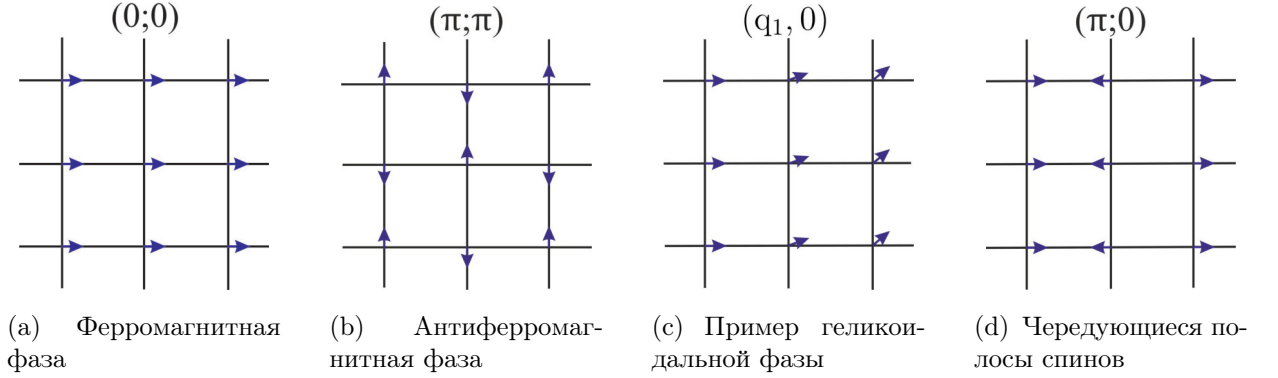


Рис. 8: Примеры возможных фаз.

В квантовом случае ( $S = \frac{1}{2}$ ) при  $T = 0$  теоретически предсказываются состояния с дальним магнитным порядком в рамках одной из 6 перечисленных фаз. При  $T > 0$  дальний порядок нарушается. Ближний порядок качественно воспроизводит все фазы с дальним порядком, существующие для классического предела. Случай  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  сложнее, чем рассмотренная модель. В квадратных решетках существует беспорядок, однако корреляции ближнего порядка можно ожидать такими же, как и в описанной модели.

## Глава 2. Образцы и экспериментальная техника

В работе изучались образцы, выращенные в лаборатории А.А.Буша (МИРЭА). В результате рентгеноструктурного анализа, проводимого на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II, было установлено, что сингония и параметры решетки соответствуют литературным данным [2]. Также были найдены ориентации кристаллографических плоскостей (рис. 9). Изучались образцы из двух ростовых партий, их массы были соответственно  $m = 10.4$  мг и  $m = 14.2$  мг.

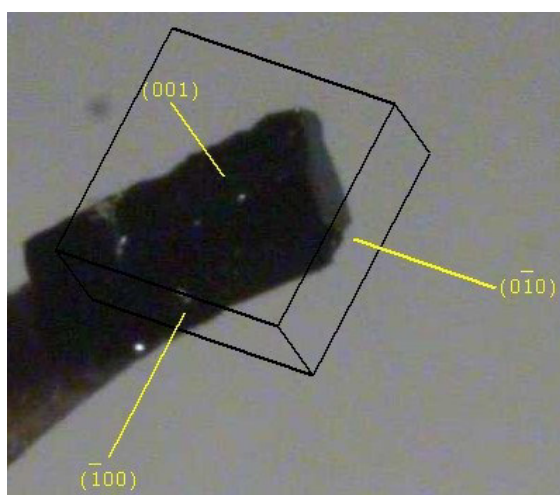


Рис. 9: Фотография образца  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , снятая с камеры SMART APEX II. Черными линиями обозначены кристаллографические плоскости, построенные по результатам анализа дифрактограмм, желтыми линиями обозначены нормали к кристаллографическим плоскостям.

В настоящей работе изучение образцов  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  проводилось методом ЭСР. Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на рис. 10. СВЧ – излучение генератора по прямоугольному волноводу через отверстие связи попадает в прямоугольный резонатор с размерами  $5 \times 11 \times 38$  мм<sup>3</sup>, внутри которого находится образец. В условии резонанса резонатора стоячая волна в резонаторе возбуждает колебания во втором отверстии связи с выходным волноводом. СВЧ – излучение по второму прямоугольному волноводу попадает на полупроводниковый детектор. Напряжение на детекторе пропорционально мощности прошедшего излуче-

ния.

Такой резонатор проходного типа с образцом заключен в вакуумную рубашку, наполненную газом  $^4\text{He}$ . С помощью него осуществляется теплообмен между резонатором и криостатом, наполненного жидким  $^4\text{He}$ . Вставка располагается в криостате таким образом, чтобы образец оказался в геометрическом центре сверхпроводящего соленоида, где магнитное поле наиболее сильное и однородное. При температуре  $T = 4.2\text{ K}$  критическое поле для сверхпроводящего соленоида  $H_c = 8\text{ T}$ . Соленоид подключает-

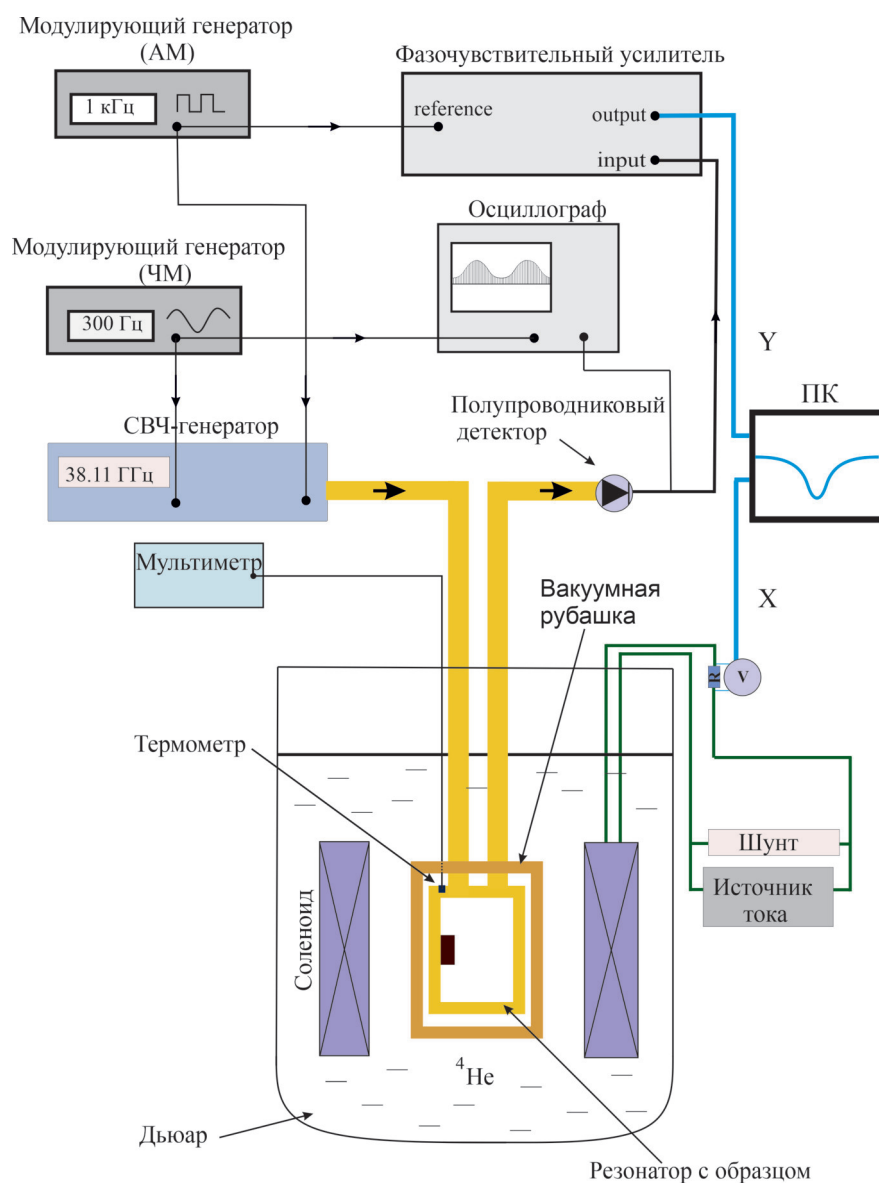


Рис. 10: Блок — схема экспериментальной установки. Резонатор подробнее изображён на рис. 11.

ся к источнику тока TDK – Lambda, который управляется с компьютера. Величина магнитного поля определяется по напряжению последовательно включенного в цепь калиброванного резистора, измеряемому с помощью мультиметра Hewlett – Packard34401A. Калибровка зависимости поля от напряжения на резисторе осуществляется с помощью измерения полей ЭСР дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), у которого фактор Ланде  $g = 2.00$ . Чтобы избежать большого напряжения на источнике тока при аварийном переходе соленоида в нормальное состояние, в данную цепь параллельно устанавливается шунт.

СВЧ – генератор, используемый в эксперименте, работает в режиме амплитудной модуляции мощности меандром на частоте порядка  $f = 1$  кГц. Это позволяет снизить шум при обработке данных с помощью синхронного детектирования сигнала. Также используется частотная модуляция пилою или синусоидой с частотой порядка  $f = 300$  Гц, при этом глубина модуляции невелика относительно сигнала ( $f \approx 30$  МГц). Она позволяет уменьшить влияние отстройки резонансной частоты, связанной, например, с температурным дрейфом.

Напряжение с детектора подается на фазочувствительный усилитель, опорным сигналом которого служит сигнал амплитудной модуляции СВЧ – генератора. Также напряжение с детектора подается на осциллограф, развертка которого синхронизирована с сигналом частотной модуляции. Делается это для того, чтобы настраиваться на резонансные частоты резонатора.

Измерение температуры осуществляется с помощью приклеенного на стенку резонатора калиброванного полупроводникового термометра, сопротивление которого измеряется мультиметром KEITHLEY – 2000. При откачке паров  $^4\text{He}$  (в диапазоне температур от 1.3 К до 4.2 К) температура определяется по давлению насыщенных паров. Использование вакуумной рубашки позволяет достигать в эксперименте температур до 25 К при по-



мощи нагревателя, который также клеится на стенку резонатора. Диапазон температур от 25 К до 80 К получается путем адсорбции остаточных газов активированным углём, который помещается в вакуумную рубашку.

В эксперименте используются следующие СВЧ – генераторы:

- генераторы на диодах Ганна
  - Г4-155 (диапазон частот 18-26 ГГц)
  - Г4-156 (диапазон частот 36-56 ГГц)
- генераторы на лампах обратной волны
  - Г4-141 (диапазон частот 56-80 ГГц)
  - Г4-183 (диапазон частот 78-115 ГГц)
  - Г4-161 (диапазон частот 120-145 ГГц)

Для того чтобы была возможность менять ориентацию монокристалла относительно постоянного магнитного поля, образец приклеивался на вращающуюся платформу, которая помещалась в резонатор. Платформа вращалась с помощью червячного механизма, изображенного на рис. 11.

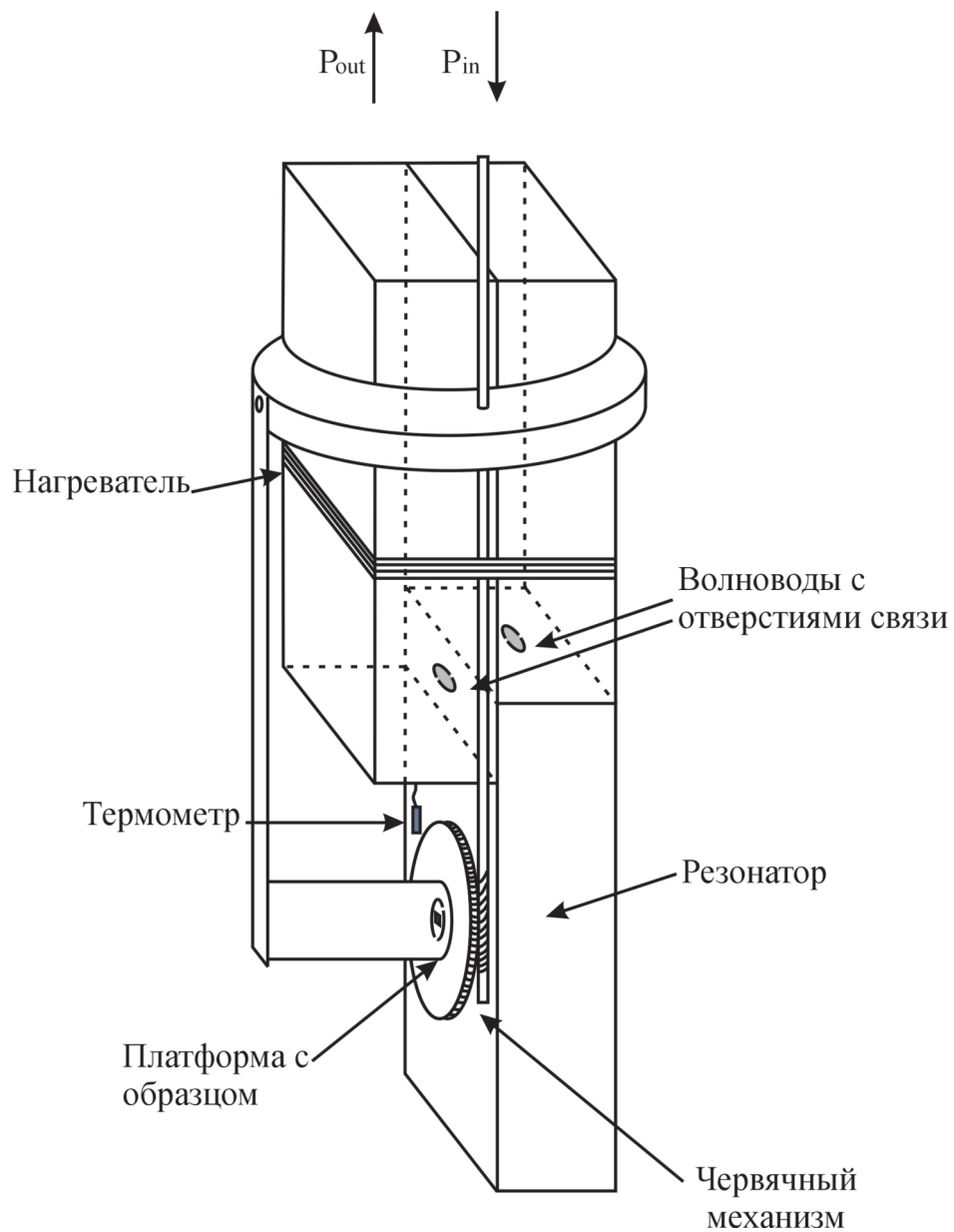


Рис. 11: Схематическое изображение резонатора с образцом.

## Глава 3. Результаты

В нашей работе исследования  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  проводились методом ЭСР. В ходе эксперимента измерялся сигнал с квадратичного детектора, пропорциональный проходящей через него СВЧ – мощности, в зависимости от внешнего магнитного поля при фиксированной частоте генератора, настроенной на собственную частоту резонатора.

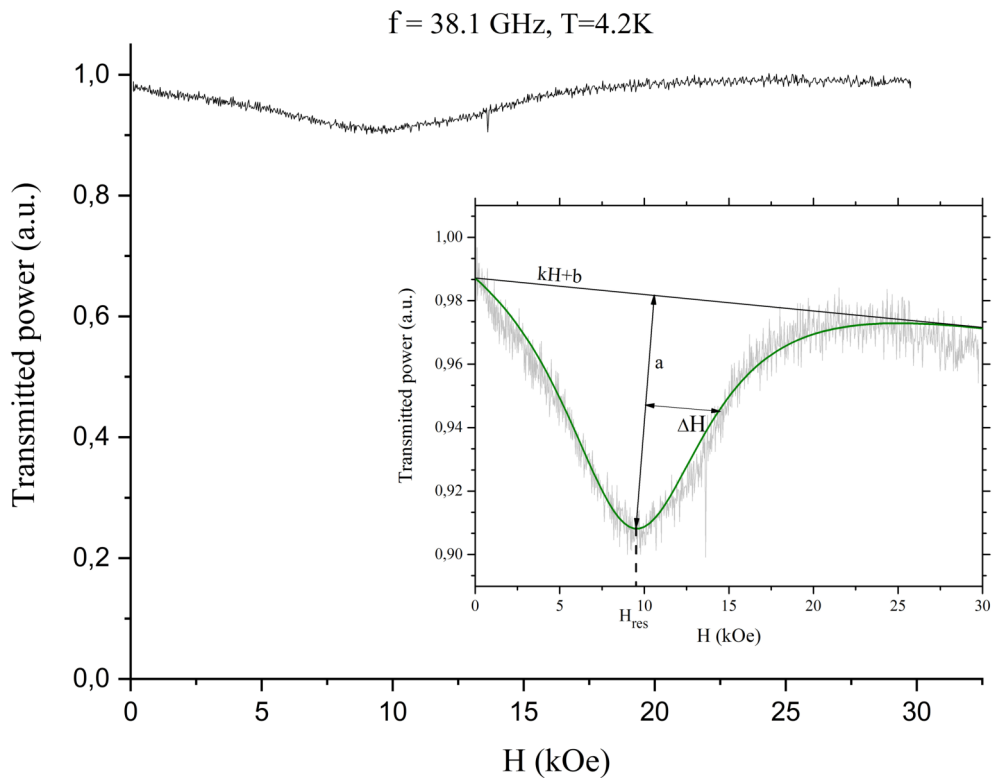


Рис. 12: Характерная линия записи прошедшей мощности на частоте  $f = 38.1$  ГГц при  $T = 4.2$  К и  $H \perp C_4$ . На вставке показана аппроксимация исходной кривой.

На рис. 12 представлена запись прошедшей мощности от величины магнитного поля на частоте  $f = 38.1$  ГГц при  $T = 4.2$  К и ориентации статического магнитного поля  $H \perp C_4$ . На графике заметны две резонансные особенности: узкая в  $H = 14.1$  кОе – ЭСР ДФПГ, широкая – поглощение образца  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Полученные зависимости аппроксимировались кри-

вой лоренцевской формы:  $P_{\text{out}} = (k \cdot H + b) \cdot \left(1 - \frac{a}{1 + \left(\frac{H - H_{\text{res}}}{\Delta H}\right)^2}\right)$ , где  $H_{\text{res}}$  — резонансное поле,  $\Delta H$  — полуширина линии на полувысоте. Множитель  $(k \cdot H + b)$  учитывает монотонный дрейф сигнала на детекторе.

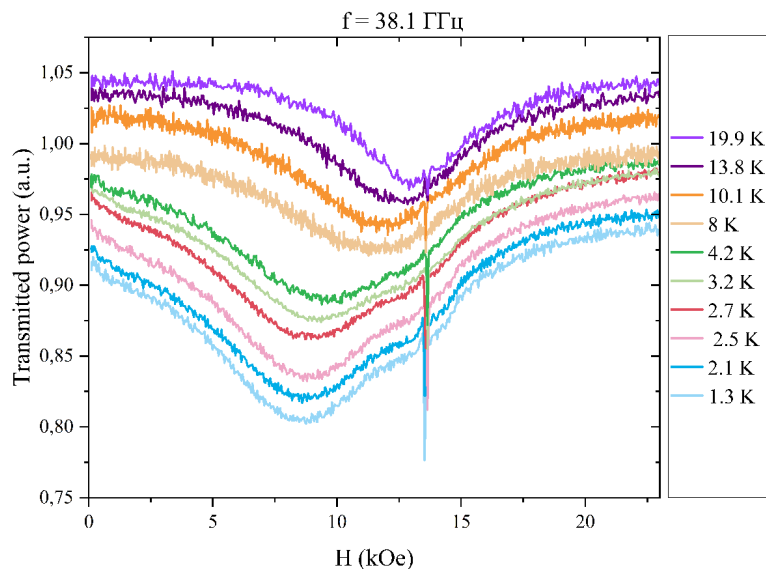


Рис. 13: Температурная эволюция линии поглощения для образца из первой ростовой партии на частоте  $f = 38.1$  ГГц при  $H \perp C_4$  в диапазоне температур от 1.3 К до 19.9 К. Узкий пик справа — ЭСР ДФПГ.

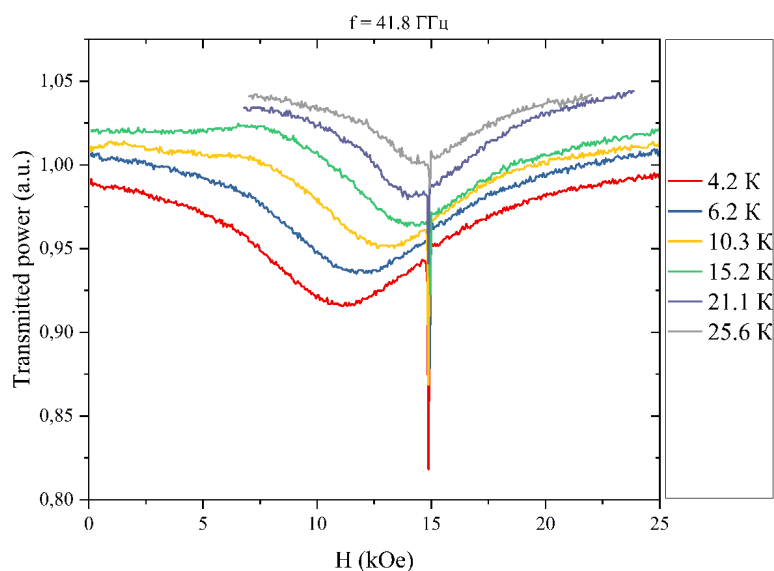


Рис. 14: Примеры записей линии поглощения для образца из второй ростовой партии на частоте  $f = 41.8$  ГГц при  $H \perp C_4$  в диапазоне температур от 4.2 К до 25.6 К. Узкий пик справа — ЭСР ДФПГ.

Температурная эволюция линии поглощения для образца из первой ростовой партии на частоте  $f = 38.1$  ГГц при  $H \perp C_4$  представлена на рис. 13, для образца из второй ростовой партии на частоте  $f = 41.8$  ГГц при  $H \perp C_4$  представлена на рис. 14. Все линии нормированы к единице и сдвинуты для удобства вдоль оси ординат. При увеличении температуры значение резонансного поля растет, приближаясь к резонансному полю парамагнетика с фактором Ланде  $g = 2.0$ . С ростом температуры ширина линии поглощения уменьшается. Сдвиг резонансного поля замедляется в районе  $T \approx 15$  К.

На рис. 15 и рис. 16 приведены зависимости резонансного поля и полуширины линии поглощения на полувысоте от температуры на частотах  $f = 38.1$  ГГц и  $f = 41.8$  ГГц для ориентации статического магнитного поля  $H \perp C_4$ .

Таким образом, резонансные поля и ширины линий резонансных особенностей для образцов из разных ростовых партий, измеренные при одинаковых условиях, практически совпадают. На образце из первой ростовой партии в дополнение к основному поглощению наблюдается небольшое поглощение вблизи линии ДФПГ. Величина поглощения составляет не более 2% от основной линии. По всей видимости, образцы из второй серии несколько более высокого качества.

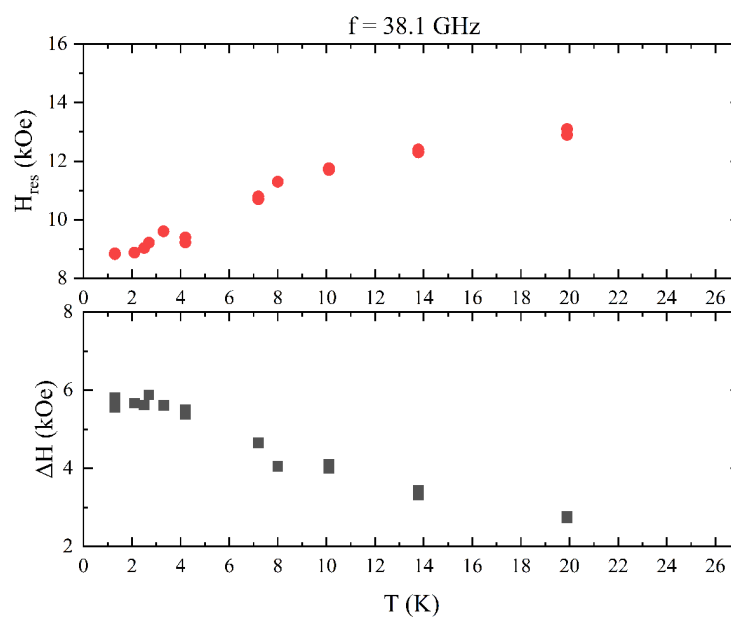


Рис. 15: Зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и полуширины линии поглощения на полувысоте  $\Delta H$  от температуры на частоте  $f = 38.1$  ГГц и  $H \perp C_4$ .

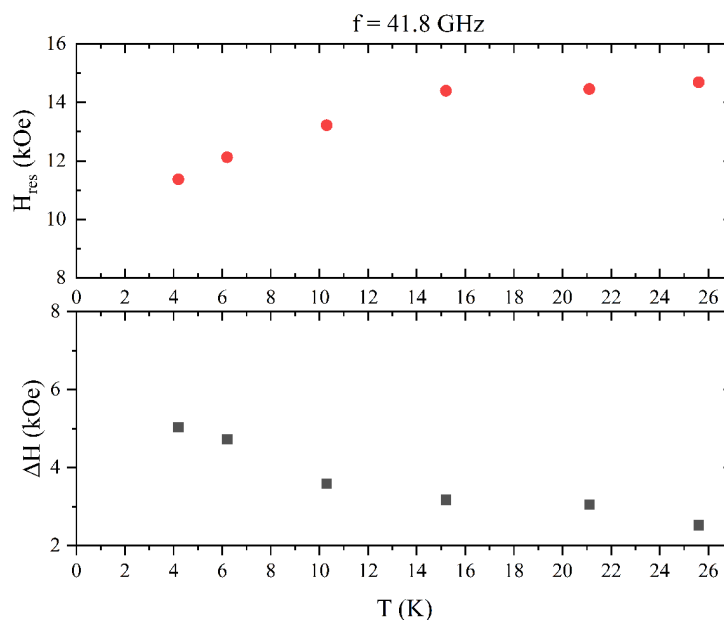


Рис. 16: Зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и полуширины линии поглощения на полувысоте  $\Delta H$  от температуры на частоте  $f = 41.8$  ГГц и  $H \perp C_4$ .

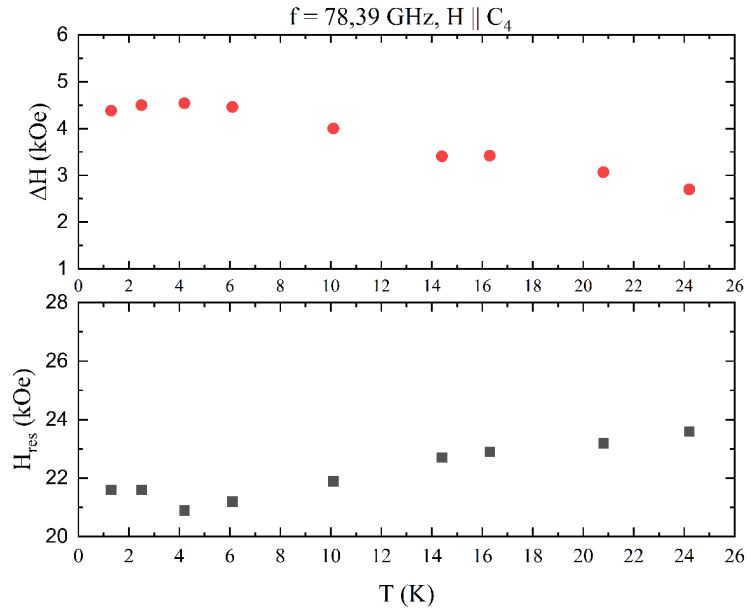


Рис. 17: Зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и полуширины линии поглощения на полувывоте  $\Delta H$  от температуры в диапазоне от 1.3 К до 25 К на частоте  $f = 78.39$  ГГц и  $H \parallel C_4$ .

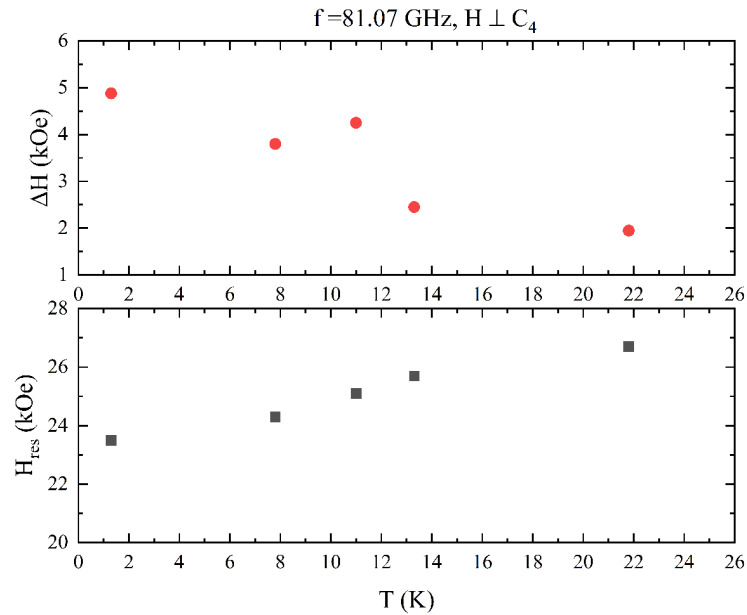


Рис. 18: Зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и полуширины линии поглощения на полувывоте  $\Delta H$  от температуры в диапазоне от 1.3 К до 25 К на частоте  $f = 81.07$  ГГц и  $H \perp C_4$ .

На рис. 17 и рис. 18 приведены зависимости резонансного поля и полуширины линии поглощения на полувысоте от температуры для  $H \parallel C_4$  на частоте  $f = 78.39$  ГГц при  $H \perp C_4$  на частоте  $f = 81.07$  ГГц.

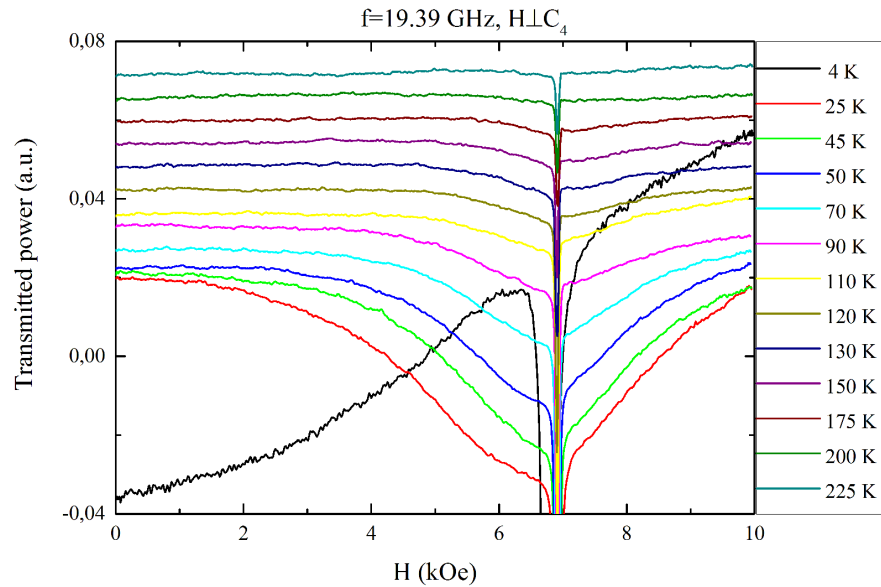


Рис. 19: Линии поглощения на частоте  $f = 19.39$  ГГц в температурном диапазоне от 25 К до 225 К при  $H \perp C_4$ . Узкий пик справа - ЭСР ДФПГ.

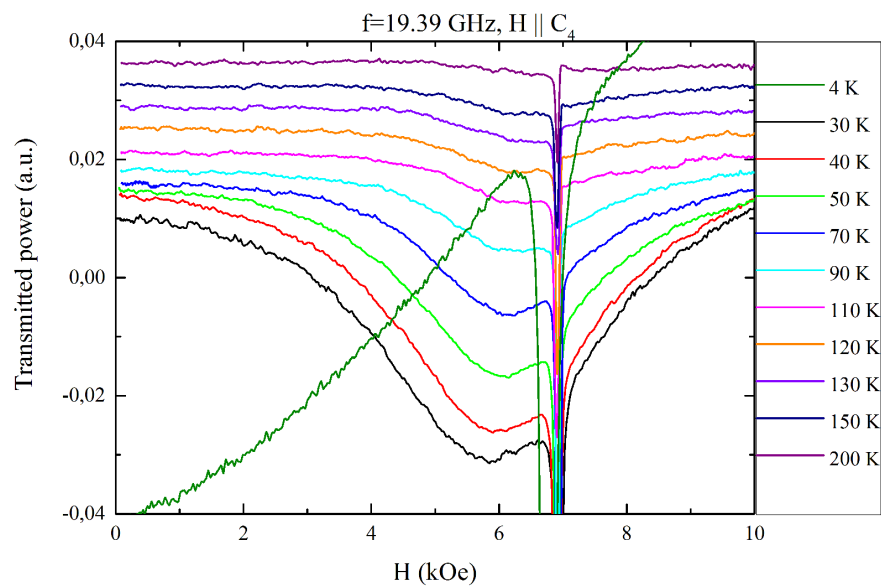


Рис. 20: Линии поглощения на частоте  $f = 19.39$  ГГц в температурном диапазоне от 30 К до 200 К и  $H \parallel C_4$ . Узкий пик справа - ЭСР ДФПГ.



На рис. 19 и рис. 20 представлены температурные эволюции линии поглощения на частоте  $f = 19.39$  ГГц в области температур от 25 К до 225 К при двух ориентациях статического магнитного поля<sup>1</sup>. Все линии также нормированы к единице и сдвинуты для удобства вдоль оси ординат. Также на рисунках изображена линия поглощения при  $T = 4.2$  К. Для этой кривой видна широкая линия поглощения при  $H = 0$  кОе. Такая линия обычно наблюдается, если частота СВЧ-генератора ниже, чем щель магнитного резонанса, за счет конечной ширины линии магнитного резонанса.

На рис. 21 и рис. 22 представлены зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и полуширины линии поглощения на полувысоте  $\Delta$  от температуры на частоте  $f = 19.39$  ГГц при ориентациях  $H \perp C_4$  и  $H \parallel C_4$ . Резонансное поле меняется не более, чем на 0.7 кОе при изменении температуры от 30 К до 225 К. Это означает, что из высокотемпературных экспериментов можно получить гиромагнитное отношение для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ :  $\gamma_1 = 3.2 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$  для  $H \parallel C_4$  и  $\gamma_2 = 2.9 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$  для  $H \perp C_4$ .

---

<sup>1</sup>Высокотемпературные измерения были проведены в цилиндрическом резонаторе проходного типа с использованием резистивного магнита на установке группы Дровосекова А.Б.

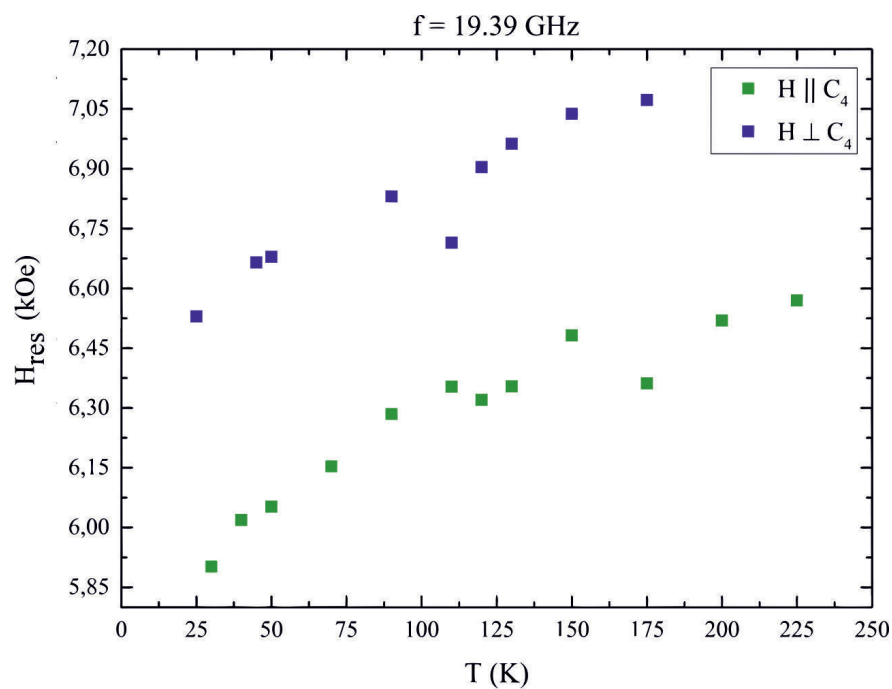


Рис. 21: Зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  от температуры на частоте  $f = 19.39$  ГГц при  $H \perp C_4$  и  $H \parallel C_4$ .

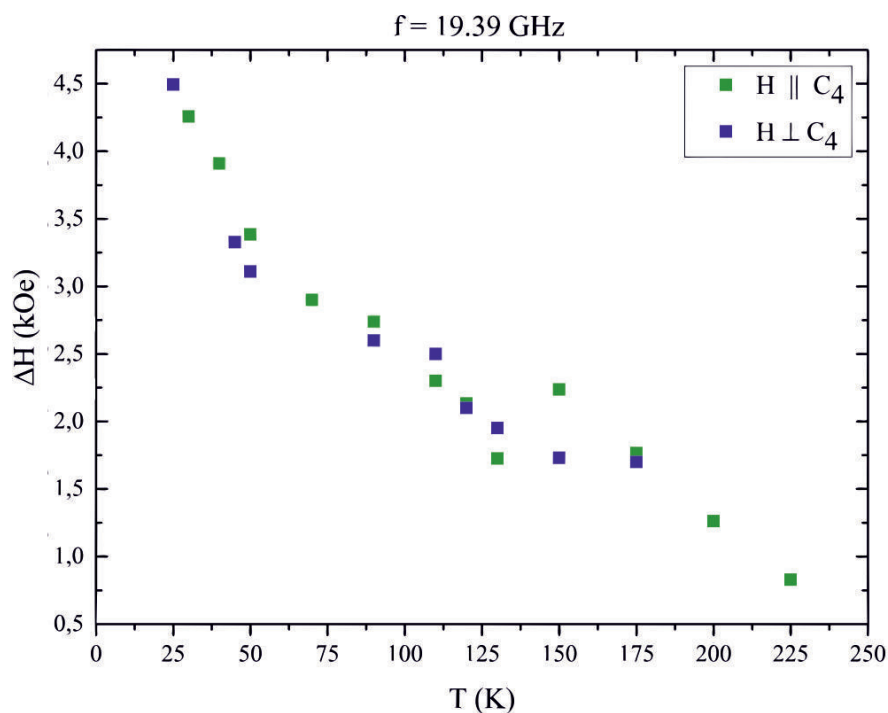


Рис. 22: Зависимость полуширины линии поглощения на полувысоте  $\Delta H$  от температуры в на частоте  $f = 19.39$  ГГц при  $H \perp C_4$  и  $H \parallel C_4$ .

Линии поглощения измерялись в диапазоне частот от 18 ГГц до 145 ГГц при температуре  $T = 4.2\text{K}$ . На рис. 23, рис. 24 представлены примеры линий поглощения для двух ориентаций статического магнитного поля. Все

они нормированы к единице и сдвинуты вдоль оси ординат. При увеличении частоты резонансное поле увеличивается.

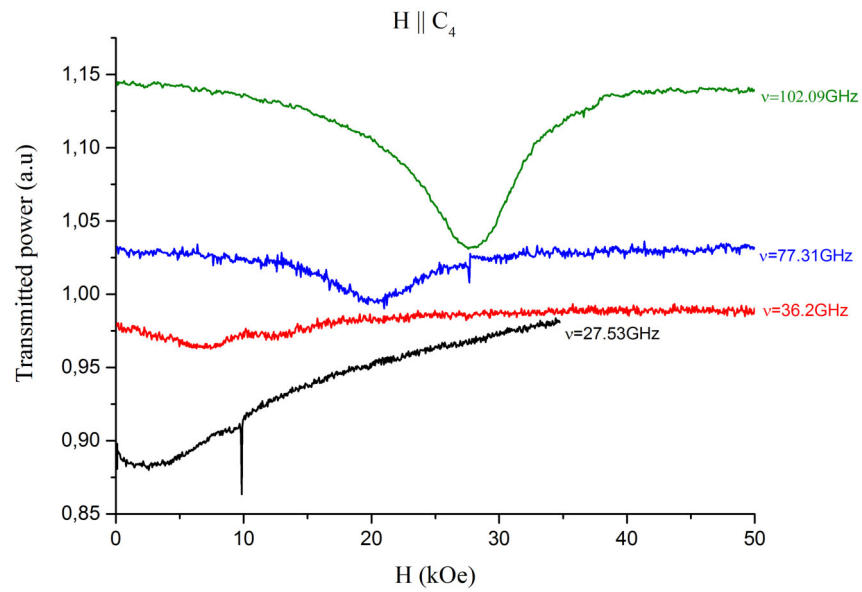


Рис. 23: Примеры линий поглощения при  $T = 4.2$  К и  $H \parallel C_4$ .

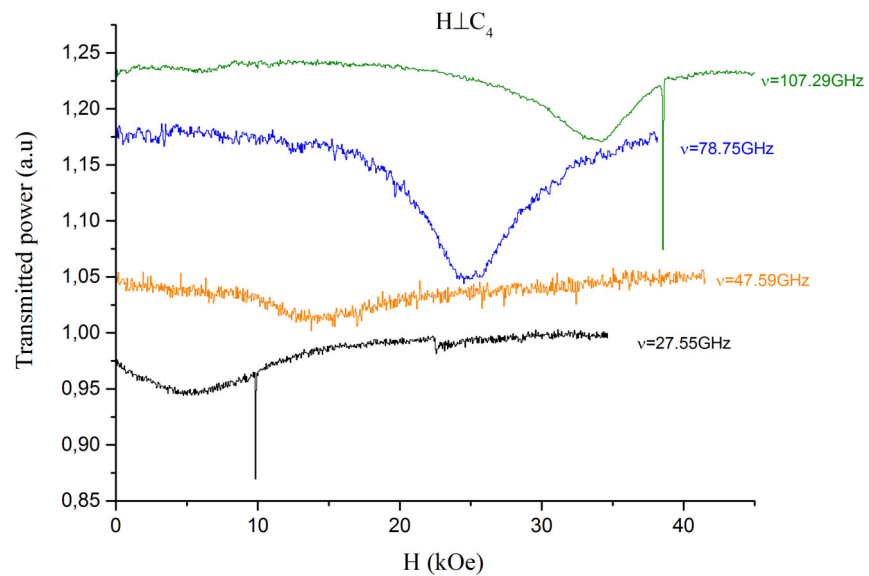


Рис. 24: Примеры линий поглощения при  $T = 4.2$  К и  $H \perp C_4$ .

Из линий поглощения с помощью аппроксимации были найдены положение резонансного поля и полуширины линий на полувысоте. На рис. 25,

рис. 26 представлены частотно-полевые диаграммы для  $H \parallel C_4$  и  $H \perp C_4$ . Точками отмечены значения резонансных полей, отрезками — значения полуширины линии на полувысоте. Частота колебаний в нулевом магнитном поле  $f \approx 25$  ГГц.

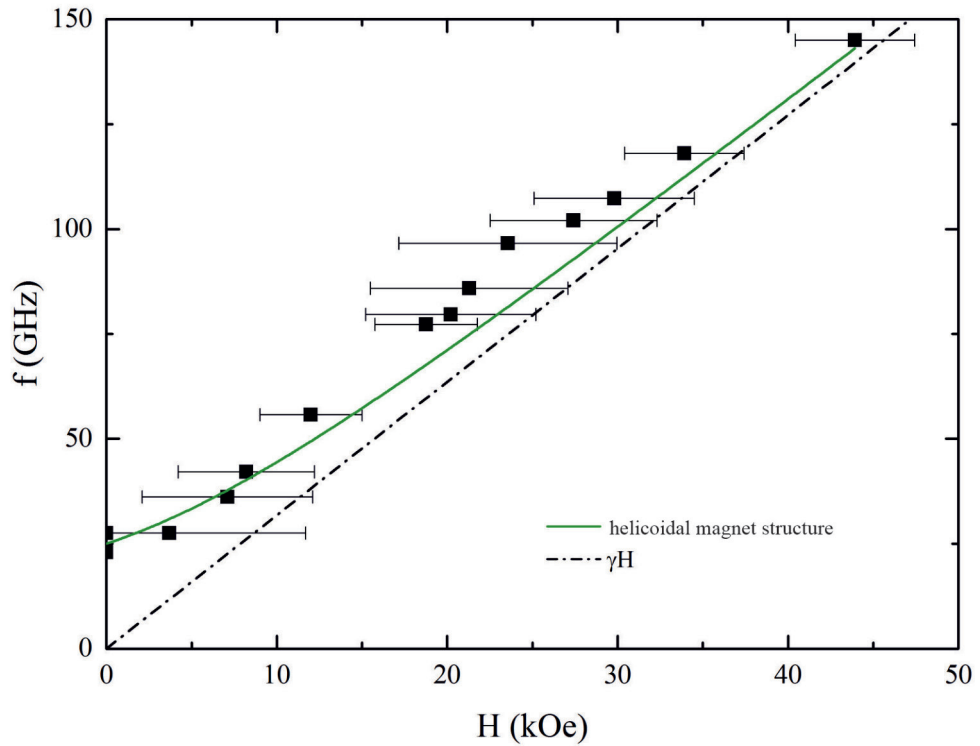


Рис. 25: Частотно-полевая диаграмма для  $H \parallel C_4$  при  $T = 4.2$  К. Точками отмечены резонансные поля, отрезками — полуширины на полувысоте. Пунктирной линией отмечена зависимость частоты от резонансного поля для парамагнетика с  $\gamma = 3.2 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$ . Сплошной линией изображена аппроксимация полученных данных моделью для геликоидальной структуры [5].

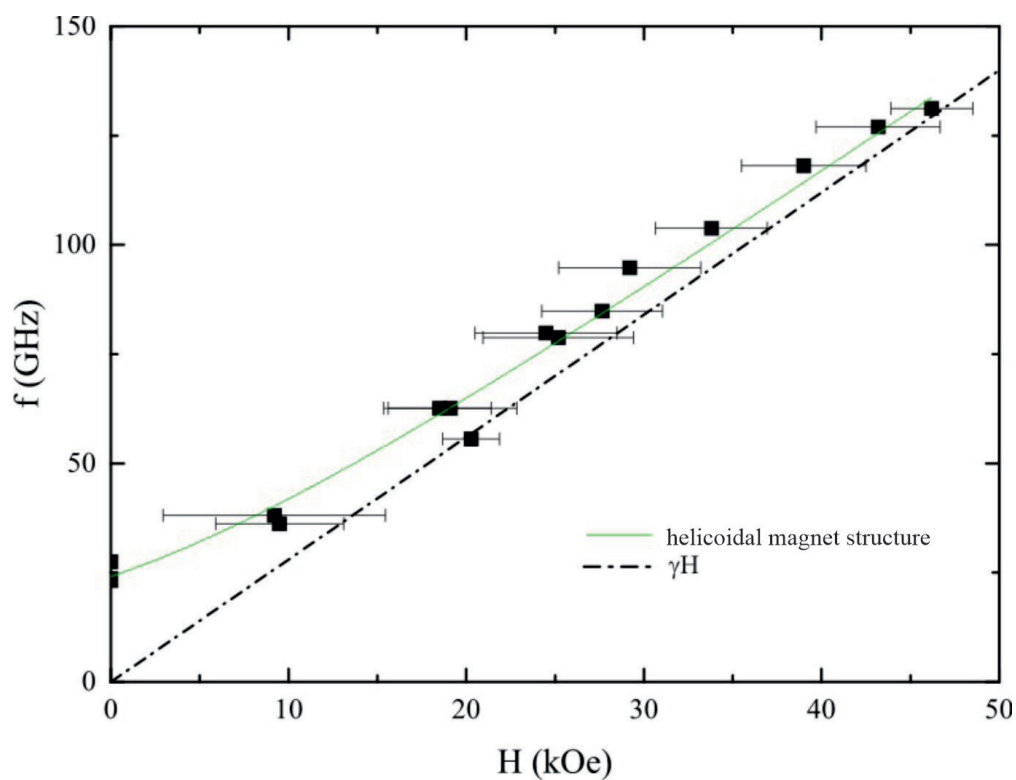


Рис. 26: Частотно-полевая диаграмма для  $H \perp C_4$  при  $T = 4.2$  К. Точками отмечены резонансные поля, отрезками — полуширины на полувывсоте. Пунктирной линией отмечена зависимость частоты от резонансного поля для парамагнетика с  $\gamma = 2.9 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$ . Сплошной линией изображена аппроксимация полученных данных моделью для геликоидальной структуры [5] .

На рис. 27 представлены линии поглощения в зависимости от угла между статическим магнитным полем и кристаллографической осью  $[110]$   $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  в плоскости образца, а на рис. 28 представлены линии поглощения в зависимости от угла между статическим магнитным полем и кристаллографической осью  $[110]$   $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  с выходом из плоскости образца к оси  $C_4$ . Для удобства они сдвинуты вдоль оси ординат.

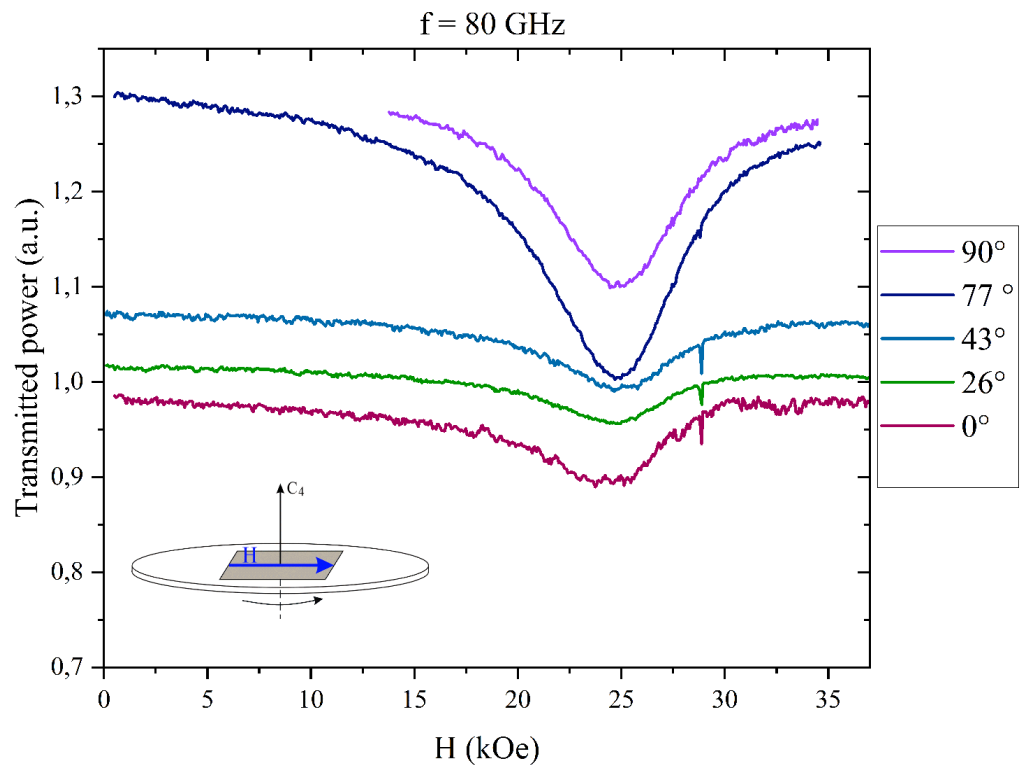


Рис. 27: Примеры линий записи прошедшей мощности от величины статического магнитного поля для некоторых углов между статическим магнитным полем и осью  $[110]$  на  $f = 80$  ГГц при  $T = 4.2$  К. На вставке изображена схема вращения образца.

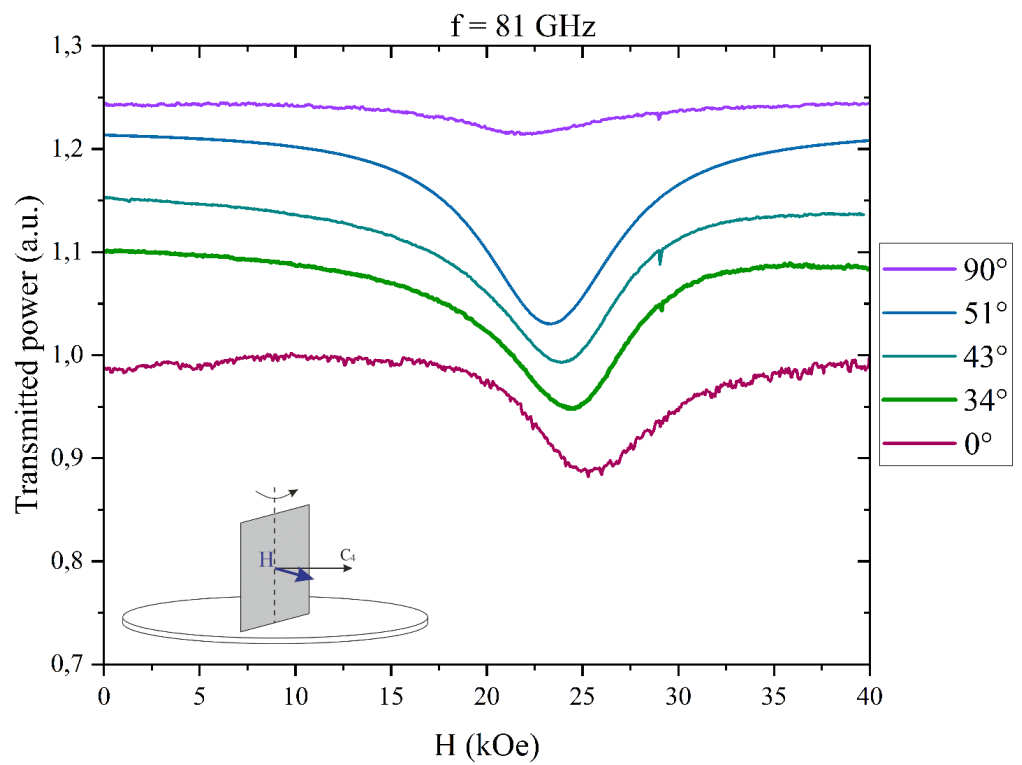


Рис. 28: Примеры линий записи прошедшей мощности от величины статического магнитного поля для некоторых углов между статическим магнитным полем и осью  $[110]$  на  $f = 81$  ГГц при  $T = 4.2$  К. На вставке изображена схема вращения образца.

Ниже перечислены основные результаты, полученные из экспериментов по ЭСР  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ :

- Обнаружен магнитный резонанс  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . При температурах  $T > 30$  К частота магнитного резонанса пропорциональна полю с гиромагнитными отношениями  $\gamma_1 = 3.2 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_4$  и  $\gamma_2 = 2.9 \frac{\text{ГГц}}{\text{кОе}}$  для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_4$ .
- При температурах  $T < 30$  К резонансная частота в нулевом поле (щель) становится отличной от нуля. Величина щели при  $T = 4.2$  К составила  $f \approx 25$  ГГц.
- В диапазоне частот от 18 до 140 ГГц никаких дополнительных резонансных особенностей обнаружено не было.
- Ширины линий в интервале температур от 1.3 К до 4.2 К почти не менялись, а в интервале температур от 25 К до 225 К уменьшались в несколько раз при увеличении температуры.
- Измерены угловые зависимости резонансного поля при повороте внешнего поля  $\mathbf{H}$  в плоскости (001) и при повороте от плоскости (001) к оси  $\mathbf{C}_4$ . В первом случае анизотропия резонансного поля не наблюдалась; при повороте внешнего поля  $\mathbf{H}$  от плоскости (001) к оси  $\mathbf{C}_4$  она была обнаружена. В области высоких частот измеренная анизотропия резонансного поля удовлетворительно объясняется анизотропией гиромагнитного отношения.



## Глава 4. Обсуждение результатов

Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  состоит из плоскостей правильных квадратов, в узлах которых находятся ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ . Поскольку концентрация меди превосходит концентрацию лития, то для простоты начнем обсуждение с квадратной  $\text{CuO}$  решётки с обменными связями  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ , обозначенными на рис. 6 главы 3. Магнитная структура, которую можно ожидать в рамках такой модели, определяется соотношением величин обменных взаимодействий.

Сперва предположим, что определяющим является антиферромагнитное обменное взаимодействие  $J_2$ . В этом случае следует ожидать антиферромагнитное упорядочение с вектором магнитной структуры  $\vec{q}_0 = (\pi, 0)$ . Возможны 4 магнитных домена: две возможности направления волнового вектора магнитной структуры  $\vec{q}_0$  и два знака вектора антиферромагнетизма  $\vec{l}$ . На рис. 29 схематически изображены 4 домена с соответствующими ориентациями спинов на узлах. Энергии доменов одинаковы.

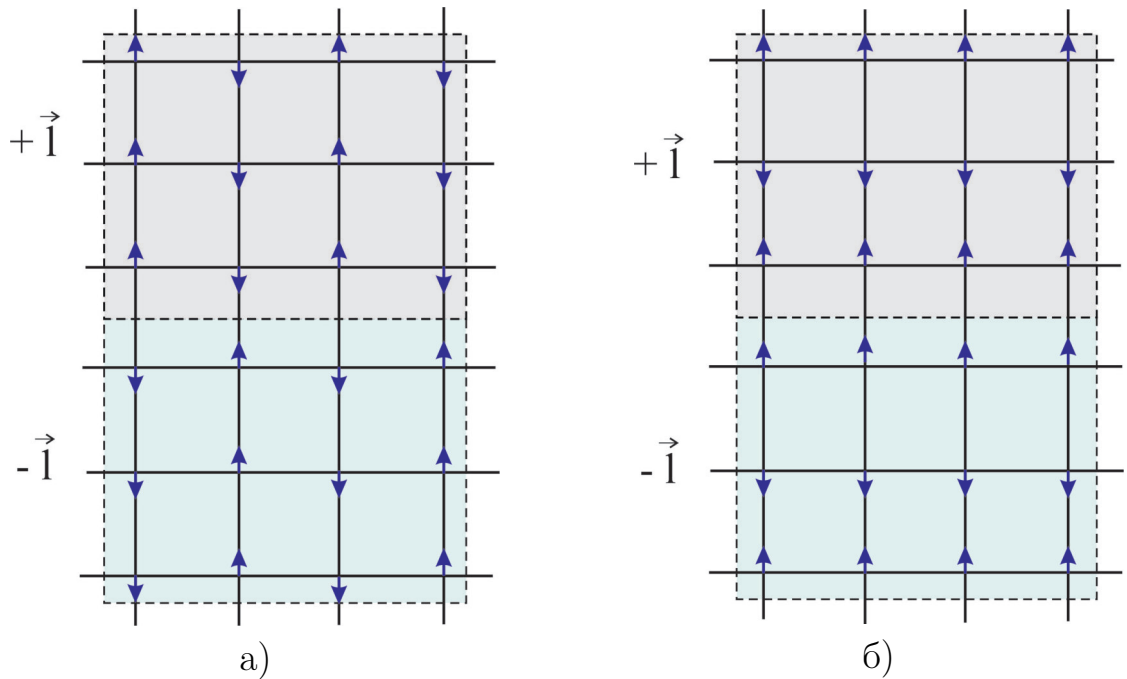


Рис. 29: Схематическое изображение доменов для а)  $\vec{q}_0 = (\pi, 0)$  и б)  $\vec{q}_0 = (0, \pi)$ .

На рис. 30 изображена структура с единственным дефектом замещения

магнитного иона немагнитным (белый кружок). Легко заметить, что один дефект оставляет энергии доменов одинаковыми. В качестве второго предельного случая рассмотрим ряд из немагнитных ионов (рис. 31). Пусть  $J_3$  антиферромагнитно. В этом случае с разных сторон немагнитного ряда энергетически выгодны домены с  $\vec{1}$  противоположного знака. В то же время возникает проблема согласования доменов вблизи краёв немагнитного слоя, которая может быть решена неколлинеарной ориентацией спинов, которая является результатом фрустрации обменов  $J_2$  и  $J_3$ .

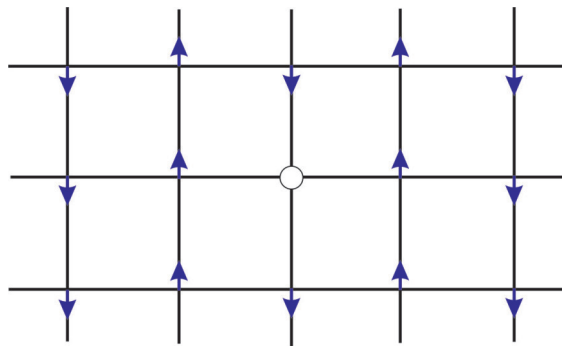


Рис. 30: Схематическое изображение структуры с одним дефектом. Дефект отмечен белым кружком.

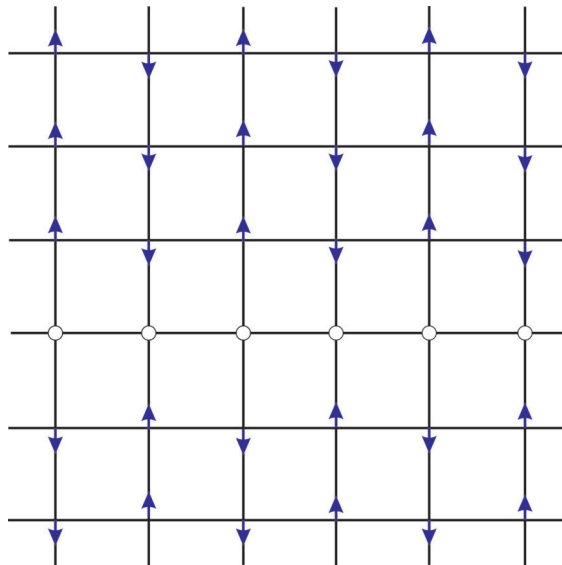


Рис. 31: Схематическое изображение структуры, содержащей ряд немагнитных ионов.

На рис. 32 изображена структура, в которой главными обменными взаимодействиями являются антиферромагнитные  $J_1$ ,  $J_2$ . При наличии диа-

гональной цепочки дефектов системе энергетически выгодно разбиться на 2 домена с  $\pm \vec{l}$ . Также в качестве примера (рис.33) стоит привести структуру с антиферромагнитными обменными взаимодействиями  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ , содержащей ступенчатую решетку дефектов. Для такой системы домены оказываются не связанными, могут реализовываться как домены с  $\pm \vec{l}$ , так и с одинаковыми знаками вектора антиферромагнетизма  $\vec{l}$ .

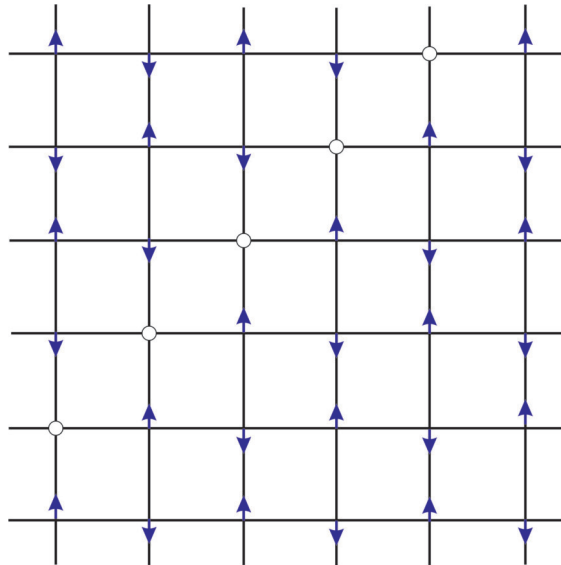


Рис. 32: Схематическое изображение структуры, содержащей диагональный ряд из немагнитных ионов.

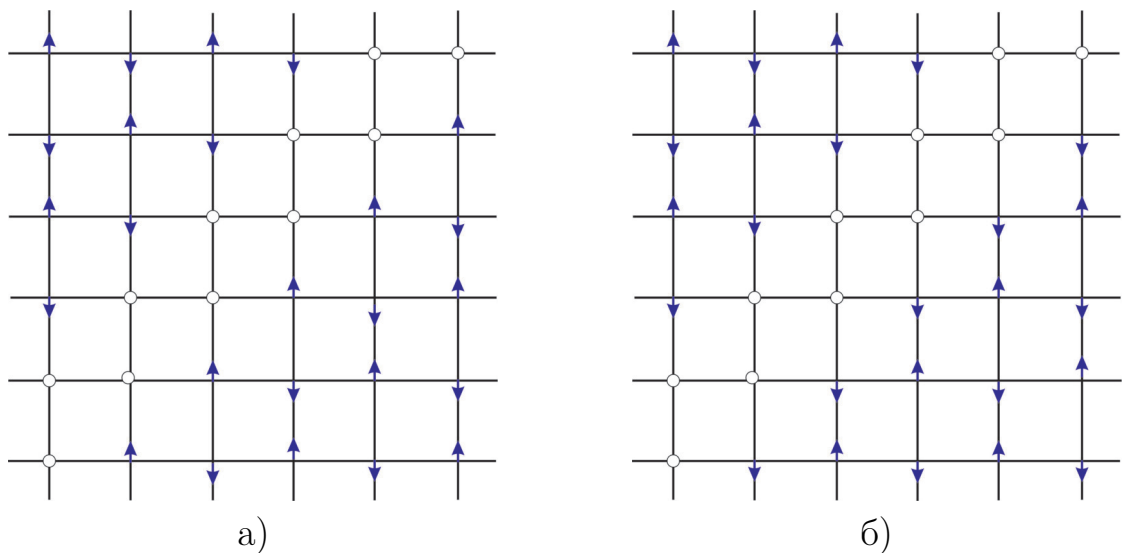


Рис. 33: Схематическое изображение доменов для а)  $\vec{l}$  одного знака и б)  $\pm \vec{l}$ .

На рис. 34 приведена схема случайно распределенных немагнитных

ионов  $\text{Li}^+$  и ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Концентрация лития составляет 0.31 от полного числа узлов. Как видно, структура содержит большое количество немагнитных стенок и отдельных немагнитных ионов. Можно ожидать, что минимальной энергией в таком разбавленном магнетике в  $J_1 - J_2 - J_3$  модели будет обладать неколлинеарная конфигурация спинов. Эту конфигурацию можно рассматривать как совокупность доменных стенок Блоховского типа, сопрягающих возможные четыре домена. Такое представление находится в соответствии с широкой линией ЯМР, наблюдаемой экспериментально. Не исключено также, что неколлинеарная конфигурация спинов может быть связана с тем, что комбинация обменных интегралов в  $\text{CuO}$  квадратной структуре обеспечивает геликоидальную структуру (см. рис. 8с).

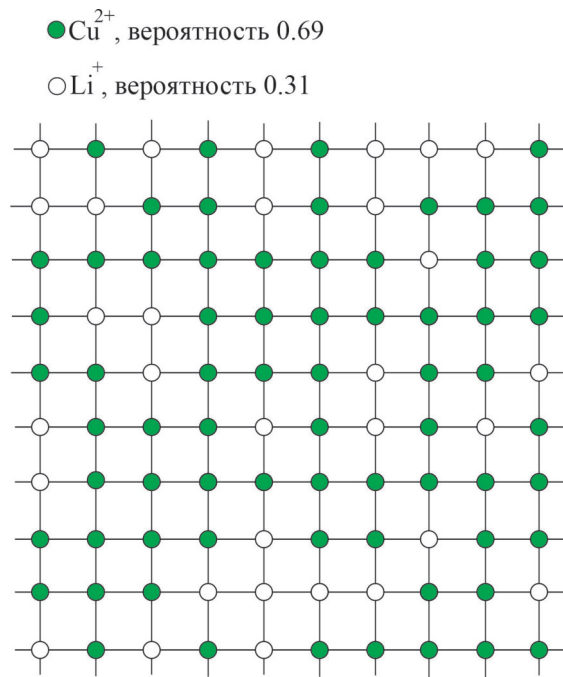


Рис. 34: Схема случайно распределенных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Результаты ЭСР обсуждаются в рамках планарной магнитной структуры с моментами, упорядоченными геликоидально. Структура, согласно магнитным измерениям, является обменно-жесткой, поскольку поле насыщения  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  оценивается как 100 Тл. Этот факт позволяет рассматривать спектр антиферромагнитного резонанса в полях до 8 Тл в рам-

ках феноменологического подхода Андреева-Марченко для геликоидальной структуры [5]. Для такой магнитной структуры можно ожидать три ветви ЭСР. Одна ветвь с нулевой частотой, которая соответствует повороту геликоидальной структуры относительно оси перпендикулярной спиновой плоскости. Две другие резонансные частоты соответствуют колебаниям спиновой плоскости с выходом из легкой плоскости кристалла, перпендикулярной оси  $C_4$ .

Растущая квазипарамагнитная ветвь магнитного резонанса, наблюдаемая в наших экспериментах в области гелиевых температур, удовлетворительно описывается в рамках теории с близким к единице параметром, определяющим анизотропию магнитной восприимчивости. Вычисленные зависимости приведены сплошными линиями на рис. 25 – 26. Однако спадающую ветвь магнитного резонанса нам не удалось обнаружить, что может означать, что выбранная модель магнитной структуры не верна, либо ширина резонансной особенности для этой ветви настолько велика, что делает её наблюдение невозможным. В заключение отметим, что в рамках модели спинового стекла также следует ожидать три ветви в отличие от экспериментально наблюдаемой на настоящий момент единственной ветви. Таким образом, исследование  $LiCu_3O_3$  не завершено, делать окончательные выводы достаточно рано.

## Благодарности

Выражаю огромную благодарность своему научному руководителю Л. Е. Свистову за приобретенные знания и навык работы с СВЧ – техникой, проявленное терпение. Благодарю С. К. Готовко за поддержку при совместном исследовании  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , помощь при обработке данных, ценные советы.

Отдельно стоит поблагодарить лабораторию А. А. Буша за выращенные монокристаллы  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , В. Ю. Иванова за предоставленные данные исследования намагниченности, Е. Г. Николаева за результаты ЯМР изучения образцов. Выражаю признательность А. Б. Дровосекову за возможность проведения высокотемпературных измерений на его установке. Благодарю Т. А. Солдатову за исследование образцов на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II.

## Список используемой литературы

- [1] A. P. Ramirez and K. H. J. Buschow, “Geometrical frustration, chapter 4,” 2001.
- [2] A. A. Bush, K. E. Kamentsev, and E. A. Tishchenko, “Growth, thermogravimetric characterization, and electrical properties of  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  single crystals,” *Inorganic Materials*, vol. 55, pp. 374–379, 4 2019.
- [3] S. J. Hibble, J. Köhler, A. Simon, and S. Paider, “ $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ : New mixed valent copper oxides,” 1990.
- [4] A. V. Mikheenkoy, A. F. Barabanov, V. E. Valiulin, A. V. Mikheyenkoy, and N. M. Chitchevkatchev, “Gyrate quantum states in frustrated magnetism: continuous transitions on the  $j_1$ - $j_2$ - $j_3$  globe,” 2018.
- [5] A. F. Andreev and V. I. Marchenko, “Symmetry and the macroscopic dynamics of magnetic materials,” *UFN*, vol. 130, pp. 39–63, 1980.