

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физических проблем им. П.Л. Капицы  
Российской академии наук  
Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики»

На правах рукописи

**Готовко Софья Климентовна**

**Электронный спиновый резонанс в  
мультиферроиках**

Специальность 1.3.10 –  
физика низких температур

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Свистов Леонид Евгеньевич

Москва – 2022

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	<b>7</b>
<b>Глава 1. Методика эксперимента</b> . . . . .	<b>15</b>
1.1 Конструкция спектрометра ЭСР . . . . .	15
1.2 Схема квазиоптических измерений . . . . .	18
1.3 Измерения в электрическом поле. Модуляционный метод . . . . .	19
<b>Глава 2. Влияние электрического поля на магнитную структуру и спиновую динамику <math>\text{CuCrO}_2</math></b> . . . . .	<b>24</b>
2.1 Введение . . . . .	24
2.2 Энергия магнитной структуры $\text{CuCrO}_2$ . . . . .	27
2.3 Электронный спиновый резонанс в $\text{CuCrO}_2$ . . . . .	29
2.4 Подготовка образцов. Схема измерений в электрическом поле . . . . .	31
2.5 Экспериментальные результаты . . . . .	33
2.6 Обсуждение результатов . . . . .	40
2.7 Заключение . . . . .	43
<b>Глава 3. Влияние электрического поля на магнитную структуру и спиновую динамику <math>\text{LiCuVO}_4</math></b> . . . . .	<b>44</b>
3.1 Введение . . . . .	44
3.2 Кристаллическая и магнитная структуры $\text{LiCuVO}_4$ . . . . .	45
3.3 Образцы и экспериментальная установка . . . . .	48
3.4 Экспериментальные результаты . . . . .	50
3.5 Симметричный анализ магнитной структуры $\text{LiCuVO}_4$ . . . . .	57

3.6	Обсуждение результатов . . . . .	65
3.7	Заключение . . . . .	70
<b>Глава 4. Электронный спиновый резонанс в спиральном антиферромагнетике <math>\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2</math> (линарит) . . . . .</b>		
		<b>71</b>
4.1	Введение . . . . .	71
4.2	Кристаллическая структура и магнитные свойства линарита	73
4.3	Экспериментальные результаты . . . . .	74
4.3.1	Детали эксперимента . . . . .	74
4.3.2	Результаты экспериментов . . . . .	76
4.4	Теория . . . . .	86
4.4.1	Микроскопическая модель . . . . .	86
4.4.2	Макроскопическая теория . . . . .	91
4.5	Обсуждение результатов . . . . .	93
4.6	Заключение . . . . .	95
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>96</b>
	<b>Публикации автора по теме диссертации . . . . .</b>	<b>99</b>
	<b>Литература . . . . .</b>	<b>100</b>
	<b>Приложение А. Результаты микроскопической теории. . . . .</b>	<b>110</b>
A.1	Магнитное поле $H = 0$ . . . . .	110
A.2	Конечные магнитные поля . . . . .	115

# Список иллюстраций

1.1	Схема экспериментальной установки. . . . .	17
1.2	Принципиальная схема квазиоптического метода измерений	23
2.1	Схематическое изображение расположения магнитных ионов $\text{Cu}^{2+}$ и магнитной структуры $\text{CuCrO}_2$ . . . . .	25
2.2	Спектр ЭСР в $\text{CuCrO}_2$ для $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	30
2.3	Схема экспериментальной ячейки . . . . .	32
2.4	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{CuCrO}_2$ на частоте $\nu = 42.2$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	35
2.5	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{CuCrO}_2$ на частоте $\nu = 45.6$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	36
2.6	Зависимости $\tilde{\mathcal{P}}$ от $E_0$ при амплитуде $\tilde{E} = 250$ кВ/м и от амплитуды $\tilde{E}$ при $E_0 = \pm 500$ кВ/м для $\text{CuCrO}_2$ на частоте $\nu = 42.2$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	38
2.7	Низкополевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{CuCrO}_2$ на частоте $\nu = 42.2$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	39
2.8	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{CuCrO}_2$ на частоте $\nu = 38.6$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ . . . . .	41
3.1	Схематическое изображение расположения магнитных ионов меди в кристаллографической ячейке $\text{LiCuVO}_4$ . . . . .	46
3.2	Схема экспериментальной ячейки . . . . .	49
3.3	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{LiCuVO}_4$ на частоте $\nu = 36.2$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , $T = 1.3$ К. . . . .	51

3.4	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{LiCuVO}_4$ на частоте $\nu = 41.8$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , $T = 1.3$ К. . . . .	52
3.5	Зависимости $\tilde{\mathcal{P}}$ от $E_0$ при амплитуде $\tilde{E} = 375$ кВ/м и от амплитуды $\tilde{E}$ при $E_0 = \pm 625$ кВ/м на частоте $\nu = 36.2$ ГГц для $\text{LiCuVO}_4$ . . . . .	54
3.6	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{LiCuVO}_4$ на частоте $\nu = 17.2$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , $T = 1.3$ К. . . . .	56
3.7	Полевые зависимости $\mathcal{P}(H)$ и $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ для $\text{LiCuVO}_4$ на частоте $\nu = 42$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , $T = 1.3$ К. . . . .	58
3.8	Магнитная ячейка $\text{LiCuVO}_4$ . . . . .	63
3.9	Частотно-полевые диаграммы для ориентаций магнитного и электрического полей $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ в магнитоупорядоченной фазе. . . . .	67
4.1	Схематическое изображение расположения магнитных ионов меди в кристаллографической ячейке линарита и диаграмма магнитных структур. . . . .	75
4.2	Частотно-полевая зависимость ЭСР для линарита при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ . . . . .	77
4.3	Частотно-полевая зависимость ЭСР для линарита при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ . . . . .	79
4.4	Температурная эволюция линий резонансного поглощения $\mathcal{P}(H)$ на частоте $\nu = 77.72$ ГГц для линарита при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ . . . . .	83
4.5	Частотно-полевая зависимость ЭСР для линарита при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ . . . . .	85
4.6	Угловая зависимость резонансного поля и полей фазовых переходов на частоте $\nu = 80.6$ ГГц для линарита при повороте магнитного поля в плоскости $xz$ . . . . .	87
4.7	Угловая зависимость резонансного поля и полей фазовых переходов на частоте $\nu = 80.6$ ГГц для линарита при повороте магнитного поля в плоскости $yz$ . . . . .	88

# Список таблиц

4.1	Микроскопические обменные параметры магнитной структуры линарита, полученные в различных работах и рассчитанные на основе этих величин значения $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ . . . . .	90
-----	---	----

## Введение

В данной работе представлены результаты исследования квазинизко-размерных фрустрированных магнетиков-мультиферроиков  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (линарит) методом электронного спинового резонанса (ЭСР).

Кристаллографические особенности расположения магнитных и немагнитных ионов в этих магнетиках приводят к тому, что косвенное обменное взаимодействие между магнитными моментами ионов внутри одной кристаллографической цепочки или плоскости преобладает над взаимодействиями магнитных моментов ионов разных кристаллографических цепочек или плоскостей; при такой иерархии обменных связей в первом случае магнетики принято называть квазиодномерными, во втором – квазидвумерными. Так,  $\text{CuCrO}_2$  является примером квазидвумерного магнетика, а  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  – квазиодномерных магнетиков.

В магнитных системах может возникать состояние, при котором невозможна одновременная минимизация энергий всех главных парных обменных взаимодействий. Такое состояние называется фрустрированным. Фрустрация обменных связей может возникать вследствие структурных особенностей или специальной конфигурации обменных связей; так, в случае  $\text{CuCrO}_2$  антиферромагнитно связанные магнитные моменты ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) расположены в узлах треугольной структуры, а в случае  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  фрустрация связана с конкурирующими обменными взаимодействиями между магнитными моментами ближайших и следующих за ближайшими ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) внутри цепочек. Квантовые и теп-

ловые флуктуации в фрустрированных магнетиках играют большую роль при выборе реализующейся магнитной структуры [1–4]. Интерес к таким магнетикам обусловлен тем, что в них ожидаются различные экзотические магнитные структуры в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля, такие как неколлинеарные, несоизмеримые планарные структуры с двухкомпонентным параметром порядка (спиральная, фен-структура), магнитные фазы с пространственной модуляцией магнитного момента, а также фазы с мультипольными параметрами порядка [4–12].

Исследованные в данной работе магнетики являются мультиферроиками: одновременно с магнитоупорядочением в них возникает спонтанная электрическая поляризация, которой можно управлять с помощью внешнего магнитного поля [13–17]. Термин «мультиферроики» был введён в 1994 году Гансом Шмидом [18] для определения класса сред, в которых одновременно сосуществуют хотя бы два из трёх типов упорядочения: магнитное, сегнетоэлектрическое или сегнетоэластическое. Интерес к таким магнетикам-мультиферроикам обусловлен возможностью воздействовать на их диэлектрические свойства с помощью магнитного поля и магнитные свойства с помощью электрического поля, что открывает широкие перспективы в области их практических приложений [19].

## **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из Введения, четырех глав и Заключения.

Во Введении обоснована актуальность исследований, приведено краткое содержание диссертации по главам, сформулированы цели и задачи работы, методы, обоснована научная новизна, значимость результатов, представлена апробация работы.

В первой главе данной работы обсуждаются экспериментальные методики, с помощью которых проводились эксперименты по измерению электронного спинового резонанса в соединениях  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{LiCuVO}_4$  и



$\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ .

Вторая и третья главы работы посвящены изучению влияния электрического поля на магнитные структуры соединений  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$  соответственно.  $\text{CuCrO}_2$  является примером квазидвумерного фрустрированного магнетика со спином  $S = 3/2$ , фрустрация в котором обусловлена антиферромагнитным взаимодействием спинов магнитных ионов, расположенных в узлах треугольной решётки. Конфигурация обменных взаимодействий в  $\text{CuCrO}_2$  приводит к возникновению в магнитоупорядоченном состоянии спиральной планарной несоизмеримой структуры. Одновременно с магнитным упорядочением в кристалле  $\text{CuCrO}_2$  возникает спонтанная электрическая поляризация [13, 14]. Благодаря наличию анизотропии восприимчивости магнитной структуры, ориентацией магнитной структуры можно управлять с помощью приложения внешнего магнитного поля, что также влияет и на ориентацию вектора электрической поляризации. Воздействие электрического поля на магнитную структуру было теоретически изучено в работе [20]. Целью этой работы было экспериментально изучить, как внешнее электрическое поле влияет на магнитную структуру, в частности, на спектр ЭСР в  $\text{CuCrO}_2$ .

$\text{LiCuVO}_4$  относится к классу квазиодномерных фрустрированных магнетиков со спином  $S = 1/2$ ; фрустрация в данном веществе обусловлена наличием одновременно и ферромагнитного взаимодействия между спинами ближайших ионов, и антиферромагнитного взаимодействия между спинами ионов, следующих за ближайшими. При магнитоупорядочении в  $\text{LiCuVO}_4$  устанавливается несоизмеримая планарная структура [21] и возникает спонтанная электрическая поляризация [15, 16]. В третьей главе описаны результаты исследования влияния внешнего электрического поля на спектр ЭСР в этом соединении. В результате были получены величины сдвига резонансных полей при приложении внешнего электрического поля. Для количественного и качественного объяснения полученных результатов

был проведён симметричный анализ магнитной структуры в этом соединении.

В четвёртой главе представлены результаты исследования фазовой диаграммы квазиодномерного магнетика  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (линарит). Отношение величин обменных взаимодействий в этом квазиодномерном магнетике со спином  $S = 1/2$  и с фрустрированными взаимодействиями внутри цепочки близко к критическому, при котором реализуется полностью поляризованное ферромагнитное состояние. Интерес к таким магнетикам вызван тем, что в них могут реализовываться экзотические квантовые фазы: это могут быть фаза волны спиновой плотности, нематическая или даже мультипольные фазы высоких порядков [4–12]. Кроме того, поле насыщения в линарите достаточно низко ( $\mu_0 H_{sat} \approx 10$  Тл), что позволяет исследовать это соединение во всей области фазовой диаграммы в рамках наших экспериментальных возможностей. Поэтому минерал линарит  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  является превосходным кандидатом для поиска и изучения этих фаз. Для уточнения фазовой диаграммы было проведено подробное мультиспектрное исследование линарита методом электронного спинового резонанса. Результаты исследований методом ЭСР подтверждают, что в низких полях реализуется спиральная несоизмеримая структура, в промежуточных полях при ориентациях полей, близких к направлению вдоль спиновой цепочки реализуется соизмеримая антиферромагнитная фаза, а в высоких полях реализуется фен-фаза (fan-phase (англ.) – веерная фаза).

В Заключение диссертации сформулированы основные результаты и выводы работы.

## **Цели диссертационной работы. Методы.**

Целью данной работы является экспериментальное изучение магнитных структур квазинизкоразмерных мультиферроиков с фрустрированными обменными взаимодействиями методом ЭСР в присутствии магнитного

и электрического полей. Объектами исследования являются квазидвумерный магнетик с треугольной решёткой  $\text{CuCrO}_2$  и квазиодномерные магнетики  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (линарит). Основным методом исследования является электронный спиновый резонанс с использованием многомодовых резонаторов и СВЧ-генераторов, эксперименты проводились в Институте Физических Проблем им. П. Л. Капицы (Москва); высокочастотные измерения в линарите проводились с помощью квазиоптического метода в группе А. Пименова в Техническом Университете Вены (TU Wien). Измерения проводились в диапазоне температур от 0.5 К до 25 К, получаемых в криостатах с откачкой паров  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ . Сверхпроводящие соленоиды в криостатах позволяли достигать магнитных полей вплоть до 12 Тл. Величины электрических полей в экспериментах составляли до 750 кВ/м.

### **Научная новизна.**

1. Обнаружено влияние электрического поля на частоты магнитного резонанса в квазидвумерном антиферромагнетике  $\text{CuCrO}_2$ . Экспериментальные результаты подтверждают предсказания теоретического анализа, проведённого в рамках феноменологического макроскопического подхода в работе [20].
2. Экспериментально изучено влияние электрического поля на спектр ЭСР и магнитную структуру в мультиферроике  $\text{LiCuVO}_4$  в спиральной фазе. В области малых полей обнаружен сдвиг линий резонансного поглощения. В полях после поля спин-переориентационного перехода, где ожидается отсутствие электрической поляризации, обнаружен сдвиг спектра ЭСР, что свидетельствует о значительном влиянии электрического поля на характер спин-переориентационного перехода.
3. Проведён симметричный анализ магнитной структуры  $\text{LiCuVO}_4$ . В

рамках макроскопической модели описана связь между спонтанной электрической поляризацией в данном веществе и магнитным параметром порядка. Теоретически описан поворот структуры и рассчитан спектр ЭСР в присутствии внешних электрического и магнитного полей.

4. Изучена связанная динамика магнитной системы и электрической поляризации в присутствии внешнего электрического поля для мультиферроиков  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$ .
5. Экспериментально показано, что с помощью магнитного поля можно управлять ориентацией спиновой плоскости в соединениях  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$ , а с помощью электрического поля можно контролировать направление вращения спинов в спиновой плоскости.
6. Проведено мультимчастотное исследование спектра ЭСР в квазиодномерном магнетике  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (лиарит) в области полей вплоть до поля насыщения. Получены основные макроскопические и микроскопические параметры анизотропии. Полученные спектры ЭСР подтверждают, что в низких полях реализуется планарная спиральная структура, а в промежуточных полях при ориентациях полей, близких к направлению вдоль спиновой цепочки реализуется соизмеримая антиферромагнитная фаза. Спектры ЭСР в высоких полях могут быть интерпретированы в рамках фен-фазы, предложенной в работе [22].

Данные положения выносятся на защиту.

### **Актуальность работы.**

Особенностями квазинизкоразмерных фрустрированных магнетиков-мультиферроиков являются уникальные фазовые диаграммы и воз-

никновение в магнитоупорядоченном состоянии спонтанной электрической поляризации, на величину и направление которой можно влиять с помощью внешнего магнитного поля. Изучение соединений  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$  было мотивировано возможностью обнаружения в них противоположного эффекта – влияния внешнего электрического поля на магнитные свойства этих веществ.

Изучение магнитной структуры мультиферроика  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  было мотивировано тем, что в данном веществе представлена уникальная фазовая диаграмма, и возможностью наблюдения в данном соединении экзотических магнитных фаз, которые были теоретически предсказаны для фрустрированных квантовых цепочек со спином  $S = 1/2$ .

### **Значимость.**

Полученные экспериментальные и теоретические результаты значимы для физики фрустрированных магнетиков и мультиферроиков. В экспериментах обнаружен сдвиг спектров ЭСР под действием электрического поля в  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$ ; получена информация о магнитных структурах, реализующихся в  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ . Продемонстрирована возможность управления магнитной структурой в исследованных соединениях магнитным и электрическим полями.

### **Апробация работы.**

Результаты экспериментального изучения и теоретического исследования, изложенные в диссертации, были представлены на следующих конференциях, семинарах и симпозиумах:

- Московский международный симпозиум по магнетизму MISM 2017 (Москва, июль 2017)
- 38-е совещание по физике низких температур НТ-38 (Туапсе, Шепси,

сентябрь 2018)

- XX Международная молодежная научная школа “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” (Казань, сентябрь 2018)
- Международный симпозиум по спиновым волнам Spin Waves 2018 (Санкт-Петербург, июнь 2018)
- Европейская школа по магнетизму ESM 2019 (Брно, Чехия, 2019)
- Евро-Азиатский симпозиум “Trends in MAGnetism” EASTMAG-2019 (Екатеринбург, сентябрь 2019)
- Международная конференция “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” MDMR 2020 (Казань, сентябрь 2020)
- XXIV Международная конференция “Новое в магнетизме и магнитных материалах” НМММ-2021 (Москва, июль 2021)
- Международная конференция “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” MDMR 2021 (Казань, ноябрь 2021)
- Семинары и учёные советы в ИФП им. П. Л. Капицы РАН

### **Публикации по результатам работы.**

Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в статьях в рецензируемых научных журналах [А1-А3].

### **Объём диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 117 страниц и включает в себя основной текст, 26 рисунков, список публикаций, список литературы и 1 приложение. Список литературы содержит 66 наименований.

# Глава 1. Методика эксперимента

## 1.1 Конструкция спектрометра ЭСР

Низкотемпературные эксперименты по измерению ЭСР в магнетиках в диапазоне частот 20-140 ГГц проводились в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы с использованием криостатов с откачкой паров  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ . Блок-схема спектрометра ЭСР представлена на верхней панели Рис. 1.1. Внутри криостата с жидким гелием расположен сверхпроводящий соленоид (критическое поле  $H_c \approx 8 \text{ Т}$  при  $T = 4.2 \text{ К}$ ). Резонатор проходного типа с образцом, приклеенным на вращающуюся платформу, заключён в вакуумную рубашку, которая помещается в криостат таким образом, чтобы образец оказался в геометрическом центре соленоида, где магнитное поле наиболее сильное и однородное. Соленоид подключён к источнику постоянного тока TDK-Lambda, управляемому с компьютера. Величина магнитного поля, создаваемого соленоидом, определяется по напряжению на последовательно включённом в цепь калиброванном резисторе (а), измеряемому с помощью мультиметра Keithley-2000. Калибровка зависимости поля от напряжения на калиброванном резисторе производилась по измерению полей ЭСР в помещённом в резонаторДФПГ (дифенилпикрилгидразил – парамагнетик с  $g$ -фактором  $g = 2.00$ ) на различных частотах.ДФПГ помещается в резонатор рядом с исследуемым образцом. Для избежания образования высокого напряжения на источнике тока в случае перехода соленоида в нормальное состояние, параллельно к источнику подключён шунт (b).

Контроль температуры в эксперименте можно осуществлять двумя способами: с помощью калиброванного полупроводникового термометра сопротивления, закреплённого на резонаторе, и мультиметра Hewlett-Packard 34401A, или по давлению насыщенных паров гелия в криостате. Резонатор находится в вакуумной рубашке с теплообменным газом ( $P \approx 10^2$  Па при комнатной температуре) для обеспечения теплообмена между ванной с  $^4\text{He}$  и резонатором. На резонатор приклеены термометр и нагреватель. Использование вакуумной рубашки позволяет получать температуры резонатора с образцом выше температуры ванны с гелием вплоть до 25 К. Эксперименты проводились при температурах  $T = 1.3 - 25$  К. Дополнительные измерения при температуре 0.5 К проводились в криостате с откачкой паров  $^3\text{He}$ .

Источниками СВЧ-излучения в экспериментах являлись следующие генераторы: генераторы на диодах Ганна Г4-155 (диапазон частот 18-26 ГГц) и Г4-156 (диапазон частот 26-37 ГГц), генераторы на лампах обратной волны Г4-141 (диапазон частот 36-56 ГГц), Г4-142 (диапазон частот 56-80 ГГц), Г4-183 (диапазон частот 78-115 ГГц) и Г4-161 (диапазон частот 120-145 ГГц). СВЧ-генератор работает в режиме модуляции мощности меандром (частота модуляции  $\sim 1$  кГц). Некоторые генераторы имеют возможность модуляции по частоте с характерной глубиной модуляции  $\sim 30$  МГц, частота модулирующего сигнала составляет  $\sim 300$  Гц. Амплитудная модуляция меандром позволяет снизить шум при обработке сигнала с помощью синхронного детектирования. Частотная модуляция позволяет уменьшить влияние на величину сигнала случайной отстройки резонансной частоты резонатора, связанной, например, с температурным дрейфом или с изменением магнитной восприимчивости образца в процессе измерений.

По прямоугольному волноводу СВЧ-излучение попадает в резонатор с образцом через отверстие связи. В условиях резонанса стоячая волна в резонаторе возбуждает колебания во втором отверстии связи, и СВЧ-



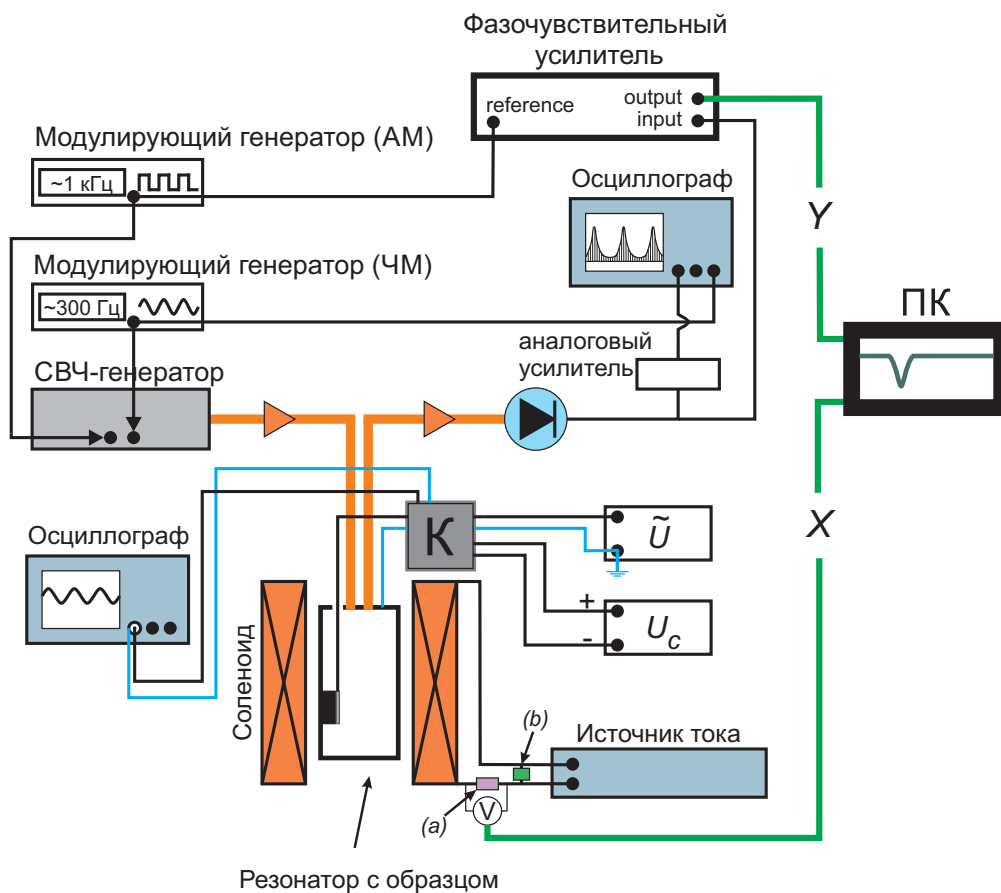


Рис. 1.1: Верхняя панель: схема экспериментальной установки для проведения ЭСР-экспериментов. Для удобства не показаны криостат и вакуумная рубашка. Схема подробно описана в тексте. Нижняя панель: принципиальная схема коммутатора напряжений (на верхней панели обозначен как “К”).

излучение по второму прямоугольному волноводу попадает на полупроводниковый детектор, напряжение на котором пропорционально мощности прошедшего через резонатор СВЧ-излучения. Напряжение с детектора подаётся на синхронный усилитель, опорным сигналом для которого является сигнал амплитудной модуляции. Для настройки генератора на резонансную частоту резонатора напряжение с детектора подаётся на осциллограф, развёртка которого синхронизирована с сигналом частотной модуляции в случаях, когда генератор поддерживает возможность частотной модуляции сигнала, и с сигналом амплитудной модуляции, когда у СВЧ-генератора такая возможность не предусмотрена.

Для того, чтобы проводить эксперименты при различных ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля, образец приклеивается на платформу, которую можно прецизионно вращать с помощью червячного механизма в ходе эксперимента, не отогревая прибор. Платформа с образцом помещается в резонатор.

## **1.2 Схема квазиоптических измерений**

Для экспериментов по измерению спектра ЭСР в линарите в области частот 140-250 ГГц, проводившихся в техническом университете Вены, использовался квазиоптический метод. На Рис. 1.2 представлена принципиальная схема установки. В данном методе генератором миллиметрового излучения (1) являются ЛОВ (лампы обратной волны). Излучение проходит через диэлектрическую линзу (2) для формирования квазиоптического пучка. Для уменьшения паразитного сигнала от рассеиваемого в окружающем пространстве излучения на пути пучка устанавливаются поглощающие диафрагмы (3). Для синхронного детектирования сигнала используется амплитудный модулятор (4). Для изменения поляризации излучения используется сетчатый поляризатор (5). Поляризованное излучение фоку-

сируется на камере с образцом (6). Образец в вакуумной рубашке помещается в оптический криостат, вакуумная рубашка омывается жидким гелием. Постоянное магнитное поле создаётся сверхпроводящим соленоидом. Далее прошедшее через образец излучение проходит через систему линз и анализатор (7) и детектируется полупроводниковым болометром (8), зависимость мощности прошедшего излучения измеряется как функция внешнего магнитного поля.

### 1.3 Измерения в электрическом поле. Модуляционный метод

Наблюдаемый в экспериментах сдвиг резонансного поля  $H_R$  при приложении экспериментально достижимых электрических полей был недостаточно велик для того, чтобы наблюдать его непосредственно по сдвигу резонансных кривых, поэтому был применён модуляционный метод. Для проведения экспериментов по изучению влияния электрического поля на спектр ЭСР в  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$  к образцам одновременно прикладывались постоянное и переменное электрические напряжения. Изучалась амплитуда переменного сдвига  $H_R$  при приложении переменного электрического поля. Так как при возникновении в образцах спонтанной электрической поляризации возможно образование доменов с противоположными направлениями вектора электрической поляризации, постоянное электрическое поле прикладывалось к образцам для электрической монодоменизации.

Для приложения к образцам электрического поля на образец плоской формы с помощью серебряной проводящей пасты наносились электроды; один из электродов соединялся с заземлённым корпусом медного резонатора, между электродами подавались постоянное и переменное напряжения. Схема подключения источников питания показана на нижней панели Рис. 1.1. Использовались два источника напряжения – источник постоянно-

го напряжения Б5-10 и источник переменного напряжения ГЗ-33. Значения напряжений контролировались с помощью осциллографа.

Зависимости мощности проходящего через резонатор СВЧ-сигнала –  $\mathcal{P}(H)$  – и амплитуды её осциллирующей части –  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$  – от внешнего магнитного поля измерялись при одинаковой мощности генерации, но с использованием разных сигналов в качестве опорного сигнала синхронного детектора.

Для измерения  $\mathcal{P}(H)$ , промодулированной меандром с частотой  $\Omega$  по амплитуде, в качестве опорного сигнала использовался сигнал с генератора амплитудной модуляции. Сигнал  $\tilde{U}$ , имеющий частоту  $\omega$ , использовался в качестве опорного сигнала синхронного усилителя при измерении амплитуды осциллирующей составляющей резонансной кривой –  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ .

В экспериментах, описанных далее, сдвиг резонансного поля  $\Delta H_R$  был пропорционален внешнему электрическому полю. Поэтому при приложении переменного напряжения  $\tilde{U}$  резонансная кривая совершала осцилляции на частоте  $\omega$ . В линейном приближении (т.е., когда сдвиг резонансного поля мал по сравнению с шириной линии) зависимость  $\mathcal{P}(H)$  в присутствии электрического поля  $\tilde{E} = \tilde{U}/d$  (где  $d$  – расстояние между электродами) имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(H, \tilde{E}) &= \mathcal{P}(H + \Delta H_R \cdot \sin \omega t) = \\ &= \mathcal{P}(H, E = 0) + \frac{\partial \mathcal{P}(H)}{\partial H} \cdot \Delta H_R \cdot \sin \omega t. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Таким образом, при сдвиге резонансного поля, возникающем за счёт влияния переменного электрического поля  $\tilde{E}$ , осциллирующая составляющая резонансной кривой  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренная на частоте модуляции  $\tilde{E}$ , пропорциональна производной  $\mathcal{P}(H)$  с коэффициентом, определяющимся амплитудой сдвига резонансной кривой.

Мощность прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала, промодулированная меандром, может быть представлена в следующем виде:

$$\mathcal{P}^{total}(H) = \mathcal{P}(H) \cdot \frac{(\text{sign}(\sin \Omega t) + 1)}{2} + \tilde{\mathcal{P}}(H) \frac{(\text{sign}(\sin \Omega t) + 1)}{2} \cdot \sin(\omega t). \quad (1.2)$$

Напряжение на детекторе было пропорционально мощности сигнала. Далее напряжение с детектора попадало на синхронный усилитель. Результирующий сигнал на выходе синхронного усилителя имел следующий вид:

$$\mathcal{P}^{fin}(H, t) = \frac{A}{\tau} \cdot \int_0^\tau \mathcal{P}^{total}(H, t) \cdot \sin(\tilde{\omega} t) dt. \quad (1.3)$$

Здесь  $\tilde{\omega}$  – частота опорного сигнала,  $A$  – некоторая константа, определяемая мощностью генерации и добротностью резонатора на выбранной частоте,  $\tau$  – время интегрирования, устанавливаемое на синхронном усилителе.  $\tau$  выбиралось таким образом, что  $\tau \gg 1/\tilde{\omega}$ . Фактически результирующий сигнал – это усреднённое значение  $\mathcal{P}^{fin}(H, t)$  на промежутке времени  $[t, t + \tau]$ , поэтому максимальная скорость развёртки подбиралась таким образом, чтобы изменение  $\mathcal{P}^{fin}(H, t)$  за время  $\tau$  не превышало чувствительности прибора.

Результаты, полученные после прохождения сигнала через синхронный усилитель:

$$\mathcal{P}^{fin}(H) = \frac{A}{\pi} \mathcal{P}(H), \quad \text{при} \quad \tilde{\omega} = \Omega \quad (1.4)$$

$$\mathcal{P}^{fin}(H) = \frac{A}{4} \tilde{\mathcal{P}}(H), \quad \text{при} \quad \tilde{\omega} = \omega. \quad (1.5)$$

Для определения амплитуды сдвига резонансной кривой необходимо знать относительные, а не абсолютные значения  $\mathcal{P}(H)$  и  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ . Поэтому

представленные далее в работе мощность проходящего сигнала  $\mathcal{P}(H)$  и амплитуда её осциллирующей части  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$  были получены путём умножения результирующего сигнала  $\mathcal{P}^{fin}(H)$  на коэффициенты  $\pi$  и 4 соответственно.

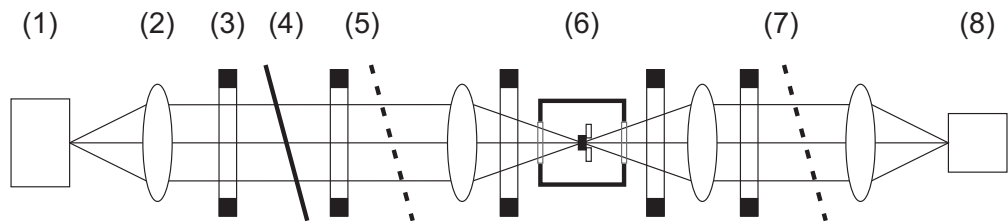


Рис. 1.2: Схема экспериментальной установки для квазиоптических измерений. (1) – лампа обратной волны, (2) – диэлектрическая линза, (3) – поглощающая диафрагма, (4) – амплитудный модулятор, (5) – поляризатор, (6) – камера с образцом, (7) – анализатор, (8) – болометр.

# Глава 2. Влияние электрического поля на магнитную структуру и спиновую динамику $\text{CuCrO}_2$

## 2.1 Введение

Данная часть диссертации посвящена экспериментальному исследованию влияния внешнего электрического поля на магнитную структуру  $\text{CuCrO}_2$ . Методом ЭСР обнаружен и изучен сдвиг спектра электронного спинового резонанса в данном магнетике в присутствии электрического поля. В этой главе представлены оригинальные результаты, полученные в работе А1.

$\text{CuCrO}_2$  – квазидвумерный фрустрированный магнетик с магнитными ионами  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ,  $S = 3/2$ ), расположенными в узлах треугольной решётки. Кристаллы  $\text{CuCrO}_2$  принадлежат пространственной группе  $R\bar{3}m$  со следующими параметрами решётки (при комнатной температуре):  $a = 2.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.11 \text{ \AA}$  [23]. Базисные вектора  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  направлены вдоль сторон треугольной решётки под углом  $120^\circ$  (см. Рис. 2.1а), ось  $\mathbf{c}$  направлена перпендикулярно плоскости  $ab$ . В элементарной ячейке содержится три формульные единицы, магнитные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  занимают позиции с координатами  $(0, 0, 1/2)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/6)$ ,  $(2/3, 1/3, 5/6)$  в базисе  $\mathbf{abc}$ . При температуре выше температуры магнитного упорядочения ( $T > T_N \approx 24 \text{ К}$ ) треугольная решётка правильная, ниже температуры упорядочения, согласно работе [24], происходит небольшое искажение одной из сторон треугольной решётки:  $\Delta a/a \approx 10^{-4}$ .



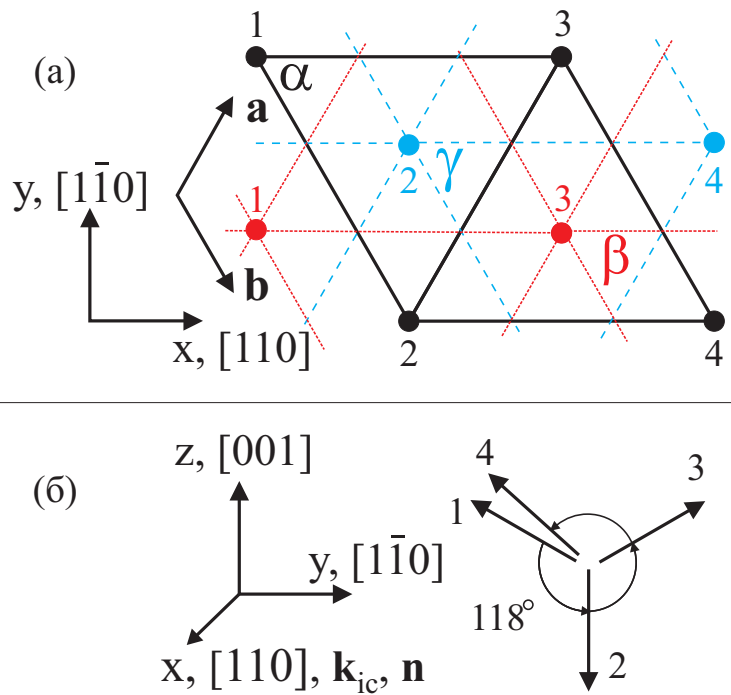


Рис. 2.1: (а) Кристаллографическая структура  $\text{CuCrO}_2$ . Магнитные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  (точки) в трёх плоскостях, перпендикулярных оси  $\mathbf{c}$ , обозначенных как  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . (б) Схематическое изображение магнитной структуры при  $H = 0$  с волновым вектором  $\mathbf{k}_{ic} \parallel [110]$ ; стрелки 1-4 указывают ориентации магнитных моментов ионов, пронумерованных на схеме (а).

Магнитная структура в  $\text{CuCrO}_2$  была изучена методом упругого рассеяния нейтронов [23, 25–28]. Согласно работам [28, 29], магнитное упорядочение в  $\text{CuCrO}_2$  происходит в два этапа: ниже  $T_{N1} = 24.2$  К возникает двумерный порядок, а при  $T < T_{N2} = 23.6$  К происходит трёхмерное магнитное упорядочение. Ниже температуры упорядочения  $T_{N2}$  в  $\text{CuCrO}_2$  устанавливается несоизмеримая планарная спиновая структура с волновым вектором  $\mathbf{k}_{ic} = (0.329, 0.329, 0)$ , направленным вдоль искажённой стороны треугольной решётки; такое значение волнового вектора соответствует углу между магнитными моментами соседних ионов, равному примерно  $118.5^\circ$ .

Магнитный момент иона  $\text{Cr}^{3+}$  с координатой  $\mathbf{r}_{i,j}$  описывается следующим выражением:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_{i,j}) = M_1 \mathbf{e}_1 \cos(2\pi \mathbf{k}_{ic} \mathbf{r}_{i,j} + \theta) + M_2 \mathbf{e}_2 \sin(2\pi \mathbf{k}_{ic} \mathbf{r}_{i,j} + \theta), \quad (2.6)$$

где  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  – пара ортогональных единичных векторов, определяющих положение спиновой плоскости с вектором нормали  $\mathbf{n} = \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$ ,  $\theta$  – произвольная фаза. В нулевом магнитном поле  $\mathbf{e}_1$  направлен вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ ,  $\mathbf{e}_2$  – вдоль  $[001]$ ,  $M_1 = 2.2(2)\mu_B$ ,  $M_2 = 2.8(2)\mu_B$  [28].

Результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [30] показали, что магнитная структура в  $\text{CuCrO}_2$ , близкая к  $120^\circ$ -градусной, определяется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием между магнитными моментами соседних ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , лежащих в одной треугольной плоскости; величина константы обменного взаимодействия составляет  $J_{ab} = 2.3$  мэВ (26.7 К). Межплоскостное взаимодействие фрустрировано и на два порядка слабее внутривплоскостного.

Так как выше температуры упорядочения  $T_N$  кристаллическая треугольная решётка – правильная, то ниже  $T_N$  можно ожидать образование трёх кристаллографических доменов: эти домены характеризуются искажением треугольной структуры вдоль одного из направлений  $[100]$ ,  $[010]$  и

[110]. В упорядоченной фазе вектор нормали к спиновой плоскости  $\mathbf{n}$  ориентируется вдоль искажённой стороны треугольной решётки [26], следовательно, при магнитном упорядочении при  $H = 0$  образуется шесть магнитных доменов: три домена с ориентацией  $\mathbf{n}$  вдоль [100], [010] и [110], и три домена с противоположными ориентациями  $\mathbf{n}$ . Распределение в кристалле доменов с различными ориентациями  $\mathbf{n}$  зависит от истории охлаждения образца [27, 31, 32].

Одновременно с установлением трёхмерного магнитного порядка в  $\text{CuCrO}_2$  возникает спонтанная электрическая поляризация  $\mathbf{P}$ , величина и направление которой связаны с магнитной структурой [13, 14]. Результаты экспериментов по непосредственному измерению величины электрической поляризации, представленные в этих работах, демонстрируют зависимость величины  $P$  от величины и направления внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . В нулевом магнитном поле величина электрической поляризации составляет 120-130 мкКл/м<sup>2</sup>. Механизм возникновения поляризации в  $\text{CuCrO}_2$  в рамках микроскопического рассмотрения был предложен в работе [33].

## 2.2 Энергия магнитной структуры $\text{CuCrO}_2$

Согласно результатам симметричного анализа магнитной структуры [20] основные свойства антиферромагнетика  $\text{CuCrO}_2$  могут быть описаны с помощью теории магнитных фазовых переходов Дзялошинского-Ландау. Симметрия кристалла допускает инвариант Лифшица, связывающий взаимодействие магнитных моментов соседних треугольных плоскостей. Отличие волнового вектора  $\mathbf{k}_{ic}$  магнитной структуры, полученного экспериментально [28, 29], от волнового вектора соизмеримой структуры и, следовательно, возникновение в кристалле несоизмеримой геликоидальной структуры объясняются именно наличием инварианта Лифшица, а близость струк-

туры к соизмеримой  $120^\circ$ -структуре с волновым вектором  $\mathbf{k} = (1/3, 1/3, 0)$  показывает, что инвариант Лифшица мал по сравнению с внутриспоскостным взаимодействием.

Анизотропная часть энергии магнитной структуры  $\text{CuCrO}_2$  может быть записана в следующем виде [20]:

$$U = \frac{\beta_1}{2}n_z^2 + \frac{\beta_2}{2}n_y^2 - \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{2}(\mathbf{n}\mathbf{H})^2 - \lambda_1(n_x E_x + n_y E_y) - \lambda_2 n_z E_z, \quad (2.7)$$

где  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к спиновой плоскости,  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  – параллельная и перпендикулярная к  $\mathbf{n}$  магнитные восприимчивости структуры, которые определяются обменным взаимодействием,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – константы анизотропии. Первые два слагаемых описывают энергию анизотропии; третье слагаемое учитывает анизотропию магнитной восприимчивости  $\chi$  при приложении магнитного поля  $\mathbf{H}$  параллельно и перпендикулярно к спиновой плоскости. Последние два слагаемых описывают взаимодействие спонтанной электрической поляризации, связанной с магнитным параметром порядка,  $\mathbf{P} = (\lambda_1 n_x, \lambda_1 n_y, \lambda_2 n_z)$  с внешним электрическим полем  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ . Константа анизотропии вдоль оси  $\mathbf{c}$  для вектора  $\mathbf{n}$  на два порядка больше константы анизотропии в плоскости  $ab$ :  $\beta_1 = 355$  кДж/м<sup>3</sup>,  $\beta_2 = 3.05$  кДж/м<sup>3</sup>, что делает ось  $\mathbf{c}$  “трудной” осью для вектора  $\mathbf{n}$  (т.е., “лёгкой” осью для магнитных моментов) [31].

Приложение внешнего магнитного поля  $\mu_0 H = 5.5$  Тл перпендикулярно одной из сторон треугольной решётки ( $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ) приводит к спин-переориентационному переходу (спин-флоп) от  $\mathbf{n} \parallel [110]$  к  $\mathbf{n} \parallel [1\bar{1}0]$  в одном из кристаллографических доменов. Переориентация спиновой плоскости происходит благодаря наличию анизотропии магнитной восприимчивости:  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.045$ . Этот переход был обнаружен в экспериментах по измерению электрической поляризации [14], рассеянию нейтронов [27], и

электронному спиновому резонансу [31].

### 2.3 Электронный спиновый резонанс в $\text{CuCrO}_2$

Электронный спиновый резонанс в  $\text{CuCrO}_2$  в отсутствие внешнего электрического поля был ранее изучен, результаты измерений при приложении магнитного поля  $\mathbf{H}$  вдоль рациональных направлений ( $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ) представлены в работах [31, 34]. Для спиральной планарной структуры характерны три ветви в спектре антиферромагнитного резонанса, одна из которых имеет нулевую частоту:  $\nu_1(H) = 0$ ; эта ветвь соответствует повороту спиновой плоскости вокруг вектора  $\mathbf{n}$ ; равенство этой частоты нулю при малых значениях магнитного поля является следствием вырожденности основного состояния несоизмеримой структуры по отношению к повороту спиновой плоскости вокруг вектора нормали  $\mathbf{n}$ . Две другие ветви, соответствующие колебаниям спиновой плоскости вокруг осей  $[1\bar{1}0]$  и  $[001]$ , имеют отличное от нуля значение при  $H = 0$ . Экспериментально полученные значения резонансных частот в нулевом магнитном поле:  $\nu_2(H = 0) \equiv \nu_{20} = 340$  ГГц и  $\nu_3(H = 0) \equiv \nu_{30} = 31.5$  ГГц.

На Рис. 2.2 представлен спектр ЭСР для низкочастотной ветви  $\nu_3$ , вычисленный для магнитного поля  $\mathbf{H}$ , приложенного в различных направлениях в плоскости  $ab$ . Вычисления проводились в рамках феноменологической теории макроскопической динамики магнетиков Андреева-Марченко [35] для энергии, описываемой уравнением (2.7) при  $E = 0$ . Зависимость  $\nu_3(H_R)$  для  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$  претерпевает резкий скачок в поле спин-флопа  $H_{sf}$ . В полях много больших  $H_{sf}$  зависимости  $\nu_3(H_R)$  для всех направлений магнитного поля  $\mathbf{H}$  асимптотически стремятся к линейной зависимости с коэффициентом наклона  $\gamma\sqrt{\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} - 1}$ .

Экспериментальные значения резонансных полей  $H_R$  для различных частот также показаны на Рис. 2.2 символами. Внешнее магнитное поле

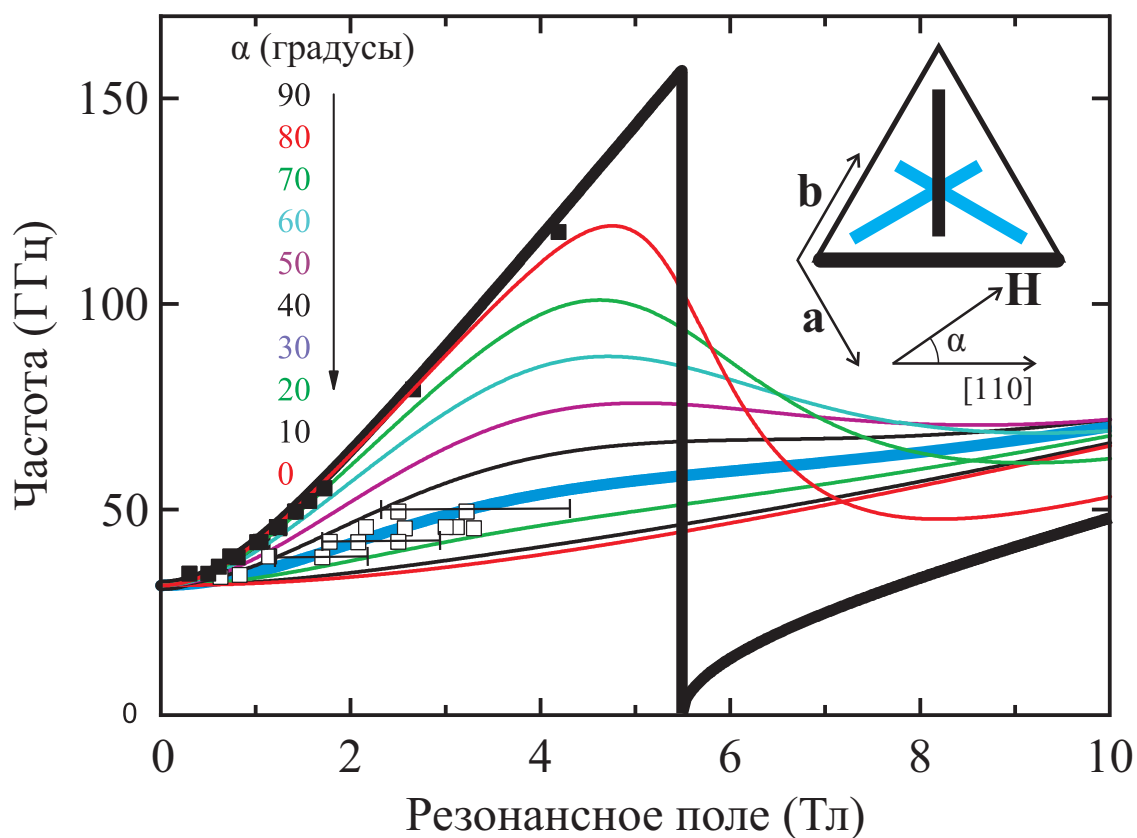


Рис. 2.2: Частотно-полевая диаграмма  $\nu_3(H_R)$ , вычисленная для различных углов  $\alpha$  между  $\mathbf{H}$  и осью  $[110]$  ( $\mathbf{H}$  лежит в плоскости  $ab$ ). Символами показаны экспериментальные значения  $\nu_3(H)$ , измеренные при  $\mathbf{H}$ , направленном перпендикулярно  $[110]$ : чёрные квадраты соответствуют кривым поглощения в домене “А” ( $\alpha = 90^\circ$ ), белые – в доменах “В”, “С” ( $\alpha = \pm 30^\circ$ ).  $T = 4.2$  К.

$\mathbf{H}$  в эксперименте было направлено перпендикулярно одной из сторон треугольной решётки. Чёрные символы соответствуют линиям поглощения, которые можно идентифицировать как линии поглощения в домене “А”, для которого  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$  (ориентация спиновой плоскости при  $H = 0$  в этом домене схематически показана на вставке к рисунку чёрным прямоугольником). Белые символы соответствуют линиям поглощения в доменах “В” и “С”, для которых  $\mathbf{H} \parallel [210]$  и  $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}\bar{2}0]$  (ориентации спиновой плоскости при  $H = 0$  в этих доменах схематически показаны на вставке к рисунку синими прямоугольниками). Теоретические зависимости для ориентаций поля  $\mathbf{H}$  под углом  $\alpha = 90^\circ$  и  $\alpha = 30^\circ$  к оси  $[110]$  показаны на рисунке чёрной и синей линиями соответственно; в вычислениях были использованы следующие параметры:  $\nu_{30} = 31.5$  ГГц,  $\nu_{20} = 340$  ГГц,  $\mu_0 H_{sf} = 5.5$  Тл,  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.042$ . Отметим, что при этой ориентации магнитного поля линии поглощения в домене “А” и в доменах “В”, “С” находятся достаточно далеко друг от друга по полю, что позволяет анализировать результаты измерений для доменов “А” и доменов “В”, “С” отдельно.

## 2.4 Подготовка образцов. Схема измерений в электрическом поле

Кристаллы  $\text{CuCrO}_2$ , которые использовались в далее описываемых экспериментах, были выращены методом “из раствора в расплаве” H.-D. Zhou (University of Tennessee, Knoxville, Tennessee, USA). Образцы были распилены на пластинки толщиной 0.3 мм, размеры развитых граней, перпендикулярных оси  $[110]$  (т. е. одной из сторон треугольной решётки), были около  $1 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Образцы приклеивались к стенке прямоугольного резонатора проходного типа, таким образом, эта стенка использовалась как один из электродов. Противоположная грань образца покрывалась серебряной проводящей пастой и использовалась как второй электрод. Схематическое изображение резонатора с образцом, электродами и волноводами показано

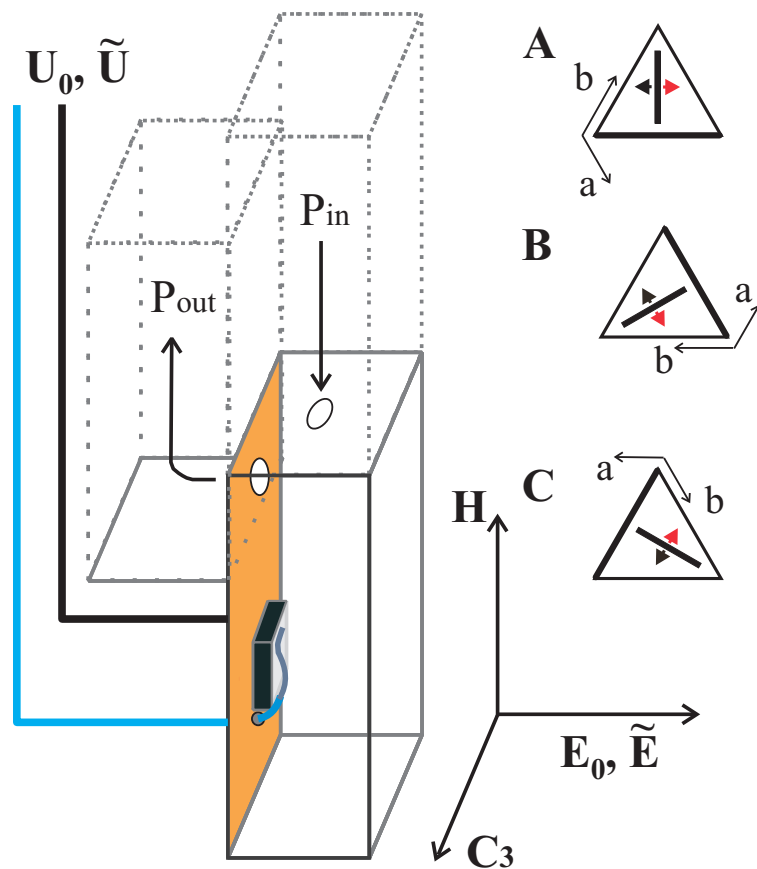


Рис. 2.3: Левая панель: схематическое изображение прямоугольного резонатора проходного типа с отверстиями связи и волноводами и образца в форме пластины с электродом. Правая панель: шесть возможных магнитных доменов, обозначенных как “А”, “В” и “С” и противоположными ориентациями спиновой плоскости; представлена взаимная ориентация магнитного и электрического полей  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$  и кристаллографических осей в образце. Жирные линии, направленные вдоль высот треугольников, отображают проекции спиновых плоскостей в этих доменах при  $H = 0$ . Жирные линии вдоль сторон треугольников показывают направление волнового вектора  $\mathbf{k}$  магнитной структуры для каждого домена. Развитая грань образца перпендикулярна одной из сторон треугольной структуры. Красные и чёрные стрелки показывают два возможных направления вектора электрической поляризации в доменах “А”, “В” и “С”.



на Рис. 2.3. Справа на рисунке показана взаимная ориентация приложенных внешних магнитного и электрического полей и кристаллографических осей образца, а также ориентации спиновых плоскостей в доменах “А”, “В” и “С” при  $H = 0$ .

Сдвиг линий поглощения в постоянном электрическом поле довольно мал по сравнению с шириной линии электронного спинового резонанса, поэтому в эксперименте его трудно измерить непосредственно. Для обнаружения и измерения сдвига линии использовался модуляционный метод (см. раздел 1.3). В описанных далее экспериментах частота  $\omega$  модуляции электрического поля  $\tilde{\mathbf{E}}$  составляла от 100 до 300 ГГц, экспериментальные результаты не зависели от  $\omega$ .

Так как ниже температуры упорядочения в образце присутствуют шесть доменов (см. раздел 2.1) с противоположными направлениями вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , помимо  $\tilde{\mathbf{E}}$  к образцу также прикладывалось постоянное электрическое поле  $\mathbf{E}_0$ . После приложения  $\mathbf{E}_0$  достаточно большой амплитуды в образце остаются только энергетически более выгодные домены. Электрическое поле в образце определяется как  $U/d$ , где  $U$  – напряжение, подаваемое с источника напряжения,  $d$  – расстояние между электродами. Направления  $\mathbf{P}$  в этих доменах показаны на Рис. 2.3 красными стрелками. Амплитуда  $\tilde{\mathbf{E}}$  была меньше, чем модуль величины  $\mathbf{E}_0$ , чтобы избежать деполяризации образца.

## 2.5 Экспериментальные результаты

В далее описываемых экспериментах магнитное поле  $\mathbf{H}$  прикладывалось вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ , температура образца составляла  $T = 4.2$  К.

На верхней панели Рис. 2.4 представлена зависимость мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}$  от внешнего магнитного поля  $H$  при  $T = 4.2$  К и частоте электромагнитного поля  $\nu = 42.2$  ГГц. Линия

поглощения в меньших полях соответствует резонансному поглощению в домене “А”, широкая линия поглощения в больших полях соответствует поглощению в доменах “В”, “С”. На средней панели Рис. 2.4 представлена зависимость осциллирующей части СВЧ-сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$  от внешнего магнитного поля  $H$ , измеренная с помощью синхронного детектирования на частоте модуляции электрического поля  $\tilde{E}$ . Опорный сигнал находился в фазе с  $\tilde{E}$ . Форма сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$  повторяет форму производной резонансной кривой –  $d\mathcal{P}/dH$  – измеренной на той же частоте. Положительный знак  $\tilde{\mathcal{P}}$  соответствует колебаниям  $\mathcal{P}$  в фазе с  $\tilde{E}$ , в то время как отрицательный – колебаниям  $\mathcal{P}$  в противофазе с  $\tilde{E}$ . Чёрная и красная кривые на средней панели рисунка соответствуют  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренному при противоположных знаках магнитного поля  $\mathbf{H}$ . С точностью, доступной в эксперименте, красная и чёрная кривые совпадают, что показывает, что  $\tilde{\mathcal{P}}$  не зависит от знака внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Нижняя панель Рис. 2.4 демонстрирует пропорциональность сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$ , измеренного в точках экстремумов  $\mu_0 H = 1.02$  Тл и  $\mu_0 H = 1.66$  Тл, амплитуде переменного электрического поля  $\tilde{E}$ .

Полевые зависимости  $\mathcal{P}$  и  $\tilde{\mathcal{P}}$ , измеренные при противоположных знаках  $E_0$ , показаны на Рис. 2.5 на верхней и нижней панелях соответственно. Отклики мощности прошедшего через резонатор излучения на переменное электрическое поле  $\tilde{E}$  были записаны в следующем порядке: в нулевом магнитном поле к образцу было приложено электрическое поле  $E_0 = +500$  кВ/м, и при увеличении магнитного поля была записана линия “I”. В поле  $\mu_0 H = 7$  Тл знак  $E_0$  был изменён, и линия “II” была записана при понижении магнитного поля. Линия “III” была записана при увеличении магнитного поля,  $E_0 = -500$  кВ/м. Далее знак  $E_0$  был ещё раз изменён при  $\mu_0 H = 7$  Тл, и линия “IV” была записана при уменьшении магнитного поля.

Из данных, представленных на Рис. 2.5, следует, что знак  $\tilde{\mathcal{P}}$  определяется направлением  $\mathbf{P}$ . Наблюдаемые знаки  $\tilde{\mathcal{P}}$  соответствуют сдвигу линии

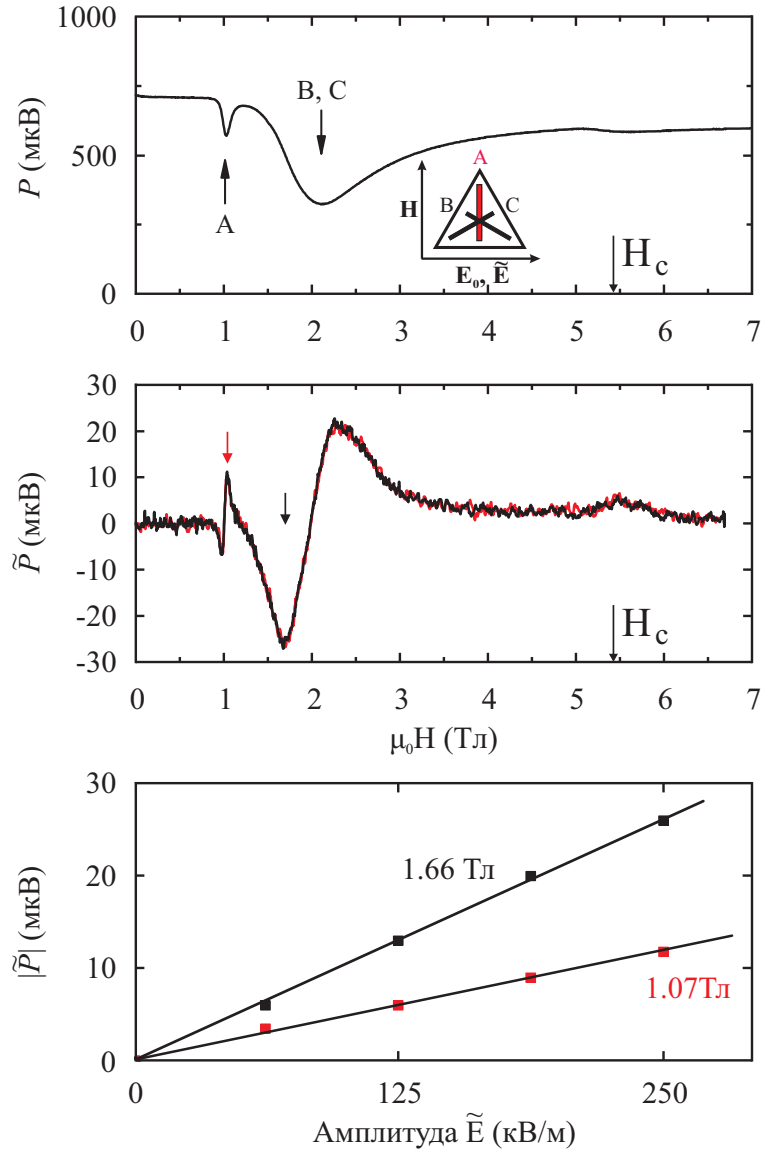


Рис. 2.4: Верхняя панель: полевая зависимость мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}$ . Средняя панель: полевые зависимости амплитуды осцилляций прошедшего СВЧ-сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$ , измеренные методом синхронного детектирования на частоте модуляции  $\tilde{\mathbf{E}}$ . Величина постоянного электрического поля  $E_0 = +500$  кВ/м, амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{\mathbf{E}} = 250$  кВ/м. Красная и чёрная кривые соответствуют противоположным направлениям магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Нижняя панель: зависимости  $|\tilde{\mathcal{P}}|$  от амплитуды переменного электрического поля ( $\tilde{E}$ ), измеренные в экстремумах  $\mu_0 H = 1.02$  Тл и  $\mu_0 H = 1.66$  Тл,  $E_0 = +500$  кВ/м.  $\mathbf{H} \parallel |1\bar{1}0|$ ,  $\nu = 42.2$  ГГц,  $T = 4.2$  К.

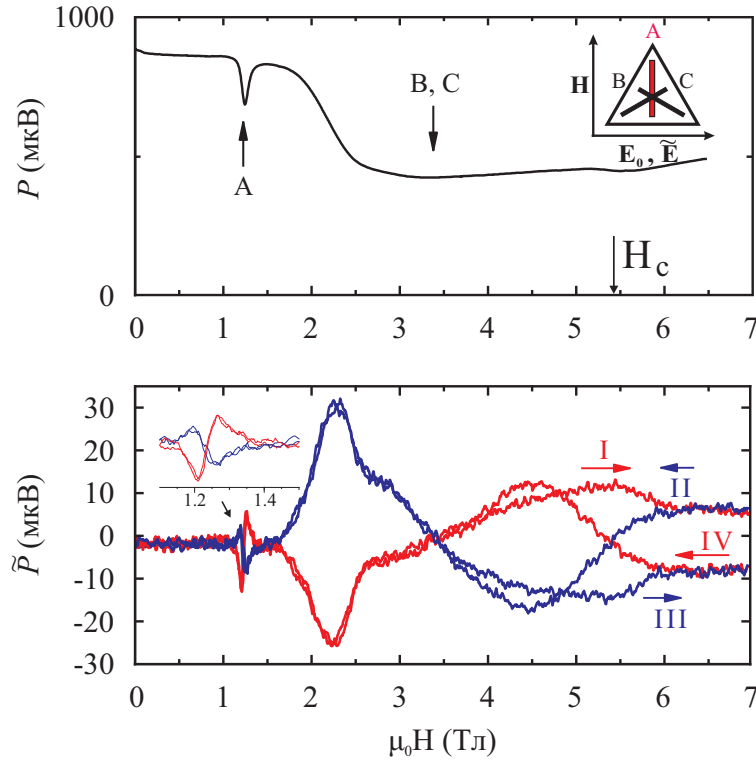


Рис. 2.5: Верхняя панель: полевая зависимость  $\mathcal{P}$ . Нижняя панель: последовательные записи  $\tilde{\mathcal{P}}$  при амплитуде переменного поля  $\tilde{E} = 125$  кВ/м. Записи ‘I’ и ‘IV’ (красные линии) сделаны при  $E_0 = +500$  кВ/м, записи ‘II’, ‘III’ (чёрные линии) сделаны при  $E_0 = -500$  кВ/м. Направления записей показаны стрелками. На вставке к нижней панели показана область резонансного поглощения в домене “A” в увеличенном масштабе.  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $\nu = 45.6$  ГГц,  $T = 4.2$  К.

поглощения  $\mathcal{P}$  в меньшие поля в моменты времени, когда  $\tilde{\mathbf{E}}$  сонаправлено с  $\mathbf{P}$ , и в большие поля, когда  $\tilde{\mathbf{E}}$  антипараллельно  $\mathbf{P}$ . Гистерезисное поведение  $\tilde{\mathcal{P}}$  в области полей  $H = 4 - 6$  Тл находится в согласии с гистерезисом, наблюдаемым в экспериментах по измерению электрической поляризации [14]: чем больше магнитное поле  $H$ , тем большее электрическое поле  $E_0$  требуется для смены направления поляризации в образце. Смена направления вектора электрической поляризации в образце при приложении электрического поля  $|E_0| = 500$  кВ/м, таким образом, происходит только в магнитных полях меньше 5 Тл.

Амплитуды откликов прошедшего сигнала на электрическое поле  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные в области поглощения в домене “А” при разных значениях  $E_0$ , представлены на верхней панели Рис. 2.6, частота СВЧ-излучения составляла  $\nu = 42.2$  ГГц, амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{E} = 125$  кВ/м. В этих экспериментах отогрев образца с последующим охлаждением в постоянном электрическом поле не производился. На нижней панели рисунка представлена зависимость амплитуды откликов от постоянного электрического поля  $E_0$  в точках экстремумов  $H = 1.01$  Тл,  $1.07$  Тл. Результаты, продемонстрированные на этом рисунке, показывают, что при значениях поля  $E_0 > 500$  кВ/м амплитуда отклика выходит на насыщение, что означает, что величина электрического поля  $E_0 = 500$  кВ/м является достаточной для полной поляризации образца в данной области магнитных полей.

На верхней панели Рис. 2.7 представлена полевая зависимость  $\mathcal{P}(H)$ . Полевые зависимости  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$  в области низкополевого поглощения в домене “А”, измеренные при величинах постоянного электрического поля  $E_0 = 0$  (зелёная кривая),  $E_0 = +500$  кВ/м (красная кривая) и  $E_0 = -500$  кВ/м (синяя кривая), показаны на средней панели рисунка.

Форма линии, полученной как полусумма  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = +500$  кВ/м) и  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = -500$  кВ/м), повторяет форму отклика  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренного при

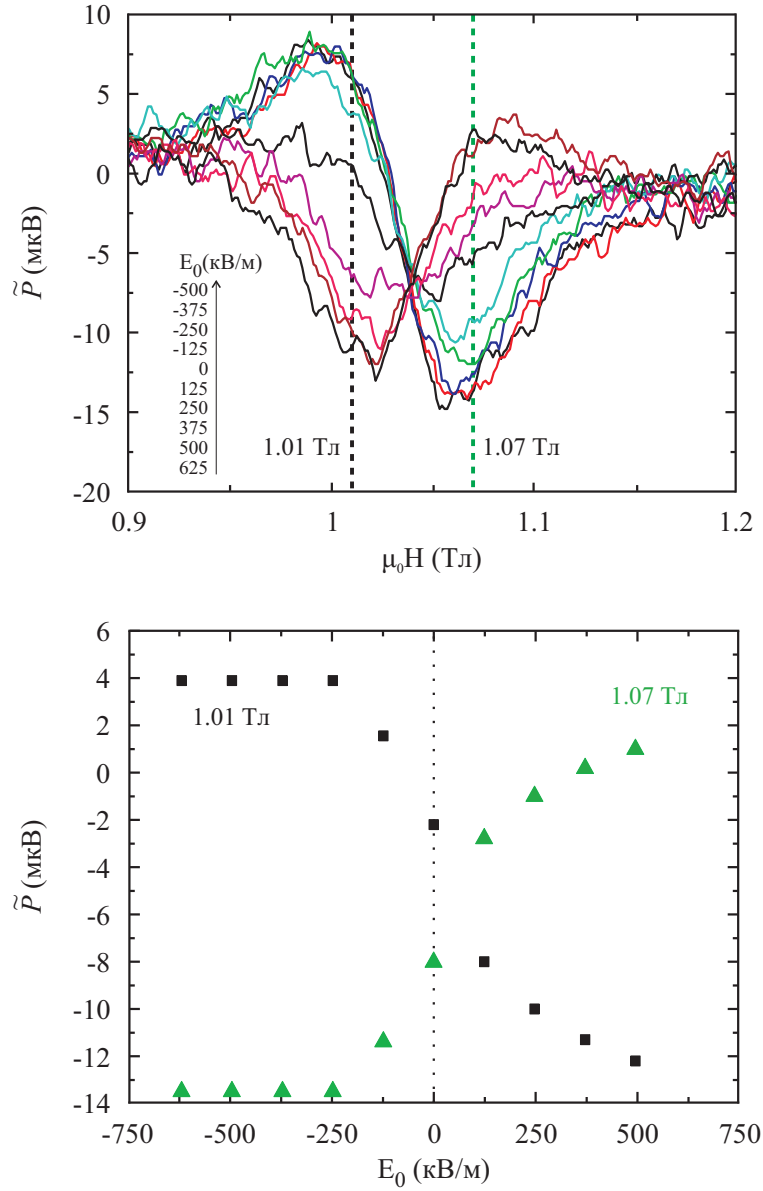


Рис. 2.6: Верхняя панель: зависимости  $\tilde{P}(H)$ , измеренные для различных значений постоянного электрического поля  $E_0$  при  $\nu = 42.2$  ГГц,  $T = 4.2$  К и амплитуде переменного электрического поля  $\tilde{E} = 125$  кВ/м. Нижняя панель: зависимости  $\tilde{P}$  от  $E_0$  в точках  $H = 1.01$  Тл и  $H = 1.07$  Тл.

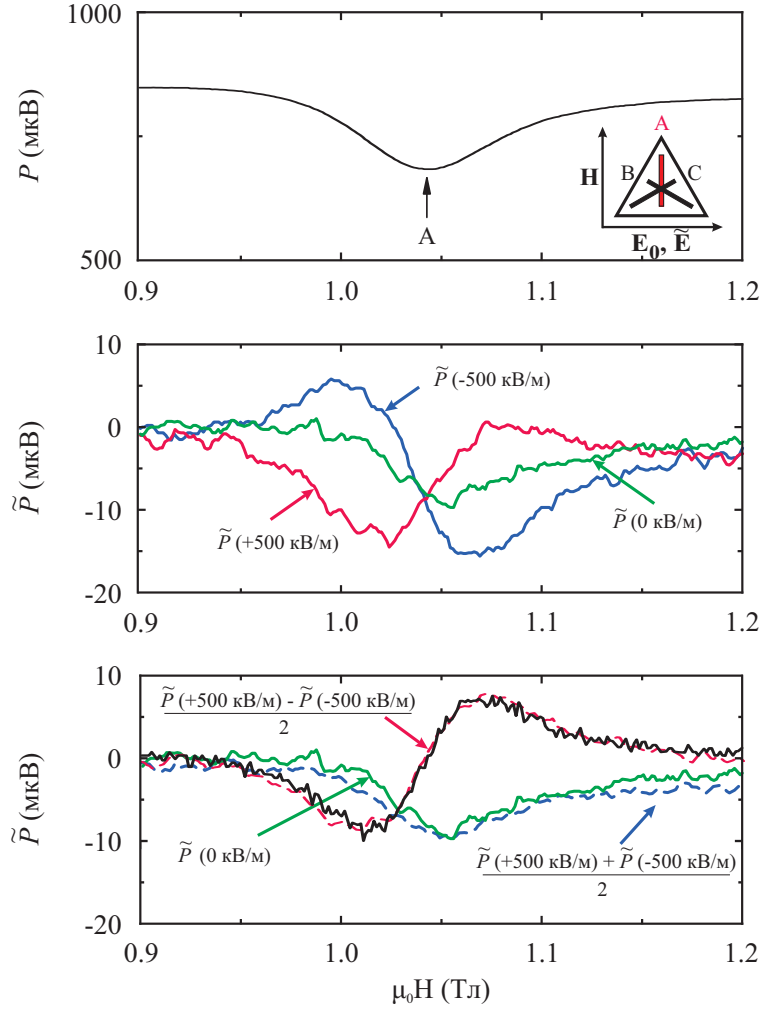


Рис. 2.7: Верхняя панель: полевая зависимость  $\mathcal{P}(H)$ . Средняя панель: отклики резонансной кривой на переменное электрическое поле  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при  $E_0 = 0$  и  $E_0 = \pm 500 \text{ кВ/м}$ ,  $\tilde{E} = 125 \text{ кВ/м}$ . Нижняя панель: полевые зависимости алгебраических полусуммы и полуразности  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = +500 \text{ кВ/м})$  и  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = -500 \text{ кВ/м})$  (синяя и красная линии соответственно). Алгебраическая полусумма повторяет форму  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = 0 \text{ кВ/м})$  (зелёная кривая). Чёрной кривой показана масштабированная производная резонансной кривой, коэффициент масштабирования составляет  $29 \times 10^{-4} \text{ Тл}$ .  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $\nu = 42.2 \text{ ГГц}$ ,  $T = 4.2 \text{ К}$ .

$E_0 = 0$  кВ/м, что продемонстрировано на нижней панели рисунка; оба этих сигнала зависели от истории охлаждения образца. Возможная причина возникновения ненулевого отклика  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = 0$  кВ/м) заключается в изменении интенсивности линии поглощения при перераспределении доменов в образце под действием переменного электрического поля. В то же время полуразность откликов  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = +500$  кВ/м) и  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = -500$  кВ/м) описывается масштабированной производной резонансной кривой с масштабировующим коэффициентом  $\alpha = 29 \times 10^{-4}$  Тл.

На верхней и средней панелях Рис. 2.8 показаны полевые зависимости  $\mathcal{P}(H)$  и  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при  $E_0 = \pm 500$  кВ/м,  $\nu = 38.6$  ГГц,  $T = 4.2$  К. В данном случае, полусумма сигналов  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = +500$  кВ/м) и  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = -500$  кВ/м) оказалась малой по сравнению с полученной в предыдущем эксперименте. На нижней панели представлены полуразность сигналов  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = +500$  кВ/м) и  $\tilde{\mathcal{P}}(H, E_0 = -500$  кВ/м) и масштабированная производная резонансной кривой  $\partial\mathcal{P}(H)/\partial H$ . Здесь использовались два масштабировующих коэффициента  $\alpha$  – один для области поглощения в домене “А” ( $\mu_0 H < 0.85$  Тл,  $\alpha = 35 \times 10^{-4}$  Тл), другой – для области поглощения в доменах “В” и “С” ( $\alpha = 75 \times 10^{-4}$  Тл).

## 2.6 Обсуждение результатов

Отклик прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$  на переменное электрическое поле может быть разделён на две части: одна часть пропорциональна производной мощности прошедшего сигнала, вторая часть повторяет форму резонансной кривой. Первая часть связана с откликом, вызванным линейным сдвигом резонансной кривой в электрическом поле; эта часть воспроизводима в различных экспериментах и может быть описана в рамках теоретической модели [20]. Вторая часть зависела от истории охлаждения образца и, вероятно, связана с изменением интенсивности ли-



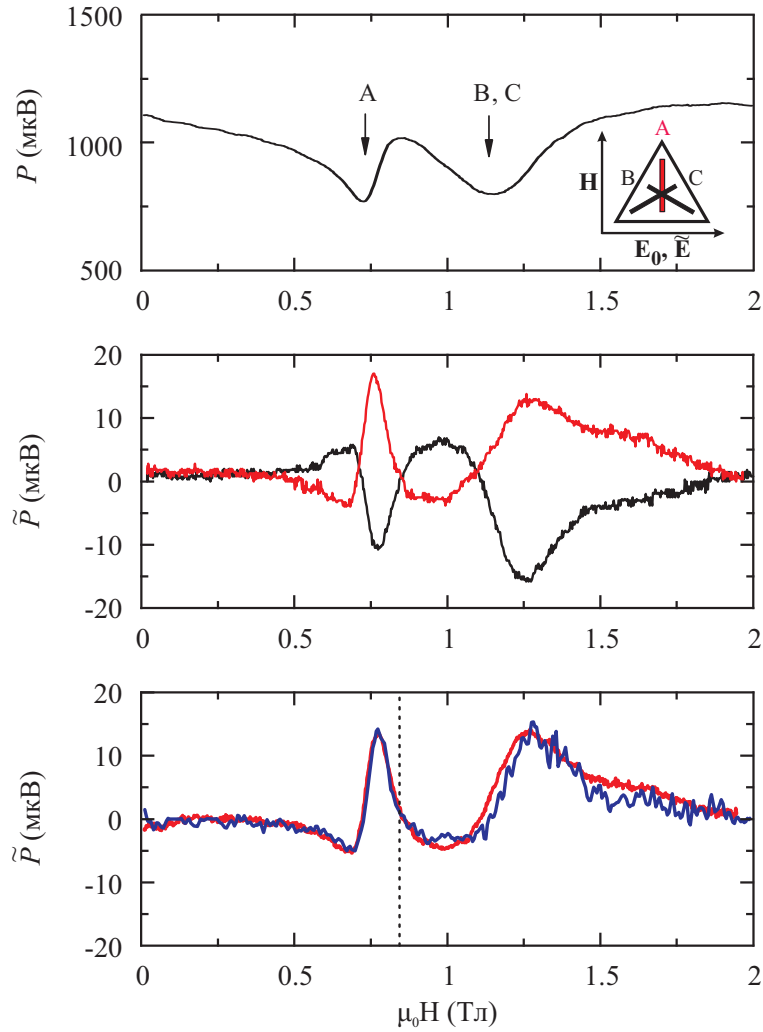


Рис. 2.8: Верхняя панель: полевая зависимость  $\mathcal{P}(H)$ . Средняя панель: отклики резонансной кривой на переменное электрическое поле  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при  $E_0 = +500$  кВ/м и  $E_0 = -500$  кВ/м,  $\tilde{E} = 125$  кВ/м (красная и чёрная кривая соответственно). Нижняя панель: полевая зависимость алгебраической полуразности  $\mathcal{P}(H, E = \pm 500$  кВ/м). Синей кривой показана масштабированная производная резонансной кривой. Для областей полей  $\mu_0 H < 0.85$  Тл (слева от штриховой линии) и  $\mu_0 H > 0.85$  Тл (справа от штриховой линии) использовались два разных масштабирующих коэффициента:  $\alpha = 35 \times 10^{-4}$  Тл и  $\alpha = 75 \times 10^{-4}$  Тл соответственно.  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $\nu = 38.6$  ГГц,  $T = 4.2$  К.

нии поглощения при изменении доменной структуры образца в переменном электрическом поле. Далее мы будем обсуждать только первую часть, так как именно она связана с непосредственным сдвигом резонансной кривой в приложенном электрическом поле.

Низкочастотная ветвь электронного спинового резонанса (с частотой  $\nu_3(H = 0) = 31.5$  ГГц) в рамках феноменологической гидродинамической теории [35] для потенциальной энергии в виде (2.7), описывается следующими выражениями:

$$H < H_{sf} : \nu = \gamma \sqrt{\frac{\beta_2 + \lambda_1 E}{\chi_{\perp}} + H^2}, \quad (2.8)$$

$$H > H_{sf} : \nu = \gamma \sqrt{-\frac{\beta_2 + \lambda_1 E}{\chi_{\perp}} + \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_{\perp}} H^2}. \quad (2.9)$$

Положительный знак  $E$  здесь соответствует электрическому полю  $\mathbf{E}$ , направленному с электрической поляризацией  $\mathbf{P}$ .

Из уравнений (1.1) и (2.8) следует, что осциллирующая часть мощности прошедшего через резонатор излучения имеет следующий вид:

$$\tilde{\mathcal{P}}(H, \tilde{E}) = \frac{\partial \mathcal{P}(H)}{\partial H} \cdot \frac{\lambda_1}{2\chi_{\perp} H_R} \tilde{E}. \quad (2.10)$$

Данные, представленные на Рис. 2.4, 2.7, 2.8 позволяют определить амплитуду осцилляций резонансного поля  $\Delta H_R$  в каждом случае: при приложении электрического поля величиной  $E = 125$  кВ/м для  $\nu = 42.2$  ГГц сдвиг резонансного поля составляет  $\mu_0 H = 29 \pm 3 \times 10^{-4}$  Тл, для  $\nu = 38.6$  ГГц –  $\mu_0 H = 35 \pm 2 \times 10^{-4}$  Тл. С помощью уравнения (2.10) и величин откликов кривых поглощения для различных частот в домене “А” можно вычислить величину электрической поляризации в образце:  $P \equiv \lambda_1 = 110 \pm 15$  мкКл/м<sup>2</sup>. Наблюдаемое значение близко к значению  $P = 120$  мкКл/м<sup>2</sup>, полученному в результате непосредственных измере-

ний [14]. Для откликов кривых поглощения в доменах “В”, “С”, однако, вычисление даёт значение  $P = 60$  мкКл/м<sup>2</sup>, что в два раза меньше экспериментально наблюдаемого значения. Такой результат может быть связан с гистерезисным поворотом спиновой плоскости в переменном электрическом поле. Если допустить, что равновесное положение спиновой плоскости определяется только постоянным электрическим полем и не меняется в переменном электрическом поле (т. е., имеет место пиннинг спиновой плоскости), величина поляризации составляет  $P = 160$  мкКл/м<sup>2</sup>. Экспериментально полученные результаты для доменов “В”, “С” находятся между значениями, полученными для моделей полностью пиннигованной спиновой плоскости и свободно вращающейся плоскости.

## 2.7 Заключение

Было проведено исследование влияния электрического поля на спектр ЭСР в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$ . Было обнаружено, что сдвиг линий резонансного поглощения ЭСР пропорционален величине приложенного электрического поля, знак сдвига резонансного поля  $H_R$  зависит от направления электрической поляризации в образце. Независимость сдвига  $H_R$  от знака внешнего магнитного поля позволила исключить линейный магнито-электрический эффект в данном случае. Теоретическое предсказание хорошо описывает полученные экспериментально величины сдвига на разных частотах. Продемонстрирована возможность монодоменизации образца в экспериментально достижимых электрических полях. Показано, что магнитным полем можно контролировать ориентацию спиновой плоскости относительно кристаллографических осей, а электрическим – направление вращения спинов в спиновой плоскости (т.е. ориентацию вектора нормали к спиновой плоскости  $\mathbf{n}$ ).

# Глава 3. Влияние электрического поля на магнитную структуру и спиновую динамику $\text{LiCuVO}_4$

## 3.1 Введение

Эта глава посвящена экспериментальному и теоретическому изучению влияния электрического поля на магнитные свойства  $\text{LiCuVO}_4$ . В этой главе представлены оригинальные результаты, полученные в работе АЗ.

$\text{LiCuVO}_4$  является представителем семейства фрустрированных квазиодномерных магнетиков со спином  $S = 1/2$ . Магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в кислородном окружении формируют цепочки вдоль кристаллографической оси **b** кристалла. Конфигурация кислородного окружения магнитных ионов приводит к тому, что косвенные обменные взаимодействия между спинами ближайших ионов и следующих за ближайшими сопоставимы по величине. Такая иерархия взаимодействий может быть объяснена исходя из правил Гудэнафа-Канамори-Андерсона [36]. Взаимодействие между спинами ближайших ионов  $J_1$  – ферромагнитное, а между спинами следующих за ближайшими  $J_2$  – антиферромагнитное [37].

Измерения электрической поляризации в  $\text{LiCuVO}_4$  [15,16] показали, что одновременно с магнитным упорядочением в образце возникает электрическая поляризация, на величину и направление которой можно влиять приложением внешнего магнитного поля.

Целью этой работы являлось исследование влияния внешних магнит-

ного и электрического полей на магнитную структуру мультиферроика  $\text{LiCuVO}_4$ . Низкочастотная динамика в присутствии электрического поля была изучена экспериментально методом электронного спинового резонанса. Был обнаружен сдвиг резонансных кривых ЭСР. Установлено, что приложение электрического поля влияет на конфигурацию магнитной системы. Для описания статических свойств магнитной структуры был проведён симметричный анализ в низкополевой упорядоченной фазе. Магнитная динамика была описана в рамках феноменологической теории Андреева-Марченко [35].

### 3.2 Кристаллическая и магнитная структуры $\text{LiCuVO}_4$

Кристаллическая решётка  $\text{LiCuVO}_4$  принадлежит орторомбической пространственной группе  $Imma$  с параметрами решётки  $a = 5.662 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.809 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.758 \text{ \AA}$  [38]. Схематическое изображение кристаллической и магнитной структур, включающее только магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , представлено на Рис. 3.1. В одной кристаллографической ячейке содержится четыре магнитных иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , находящиеся в октаэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ , формируют цепочки вдоль оси **b**. На рисунке обозначены основные обменные взаимодействия между магнитными моментами ионов. В результате экспериментов по упругому рассеянию нейтронов [21] было обнаружено, что ниже температуры магнитного упорядочения ( $T < T_N = 2.3 \text{ K}$ ) в данном магнетике реализуется несоизмеримая планарная структура в полях  $\mu_0 H < 6.5 \text{ Тл}$  с волновым вектором  $\mathbf{k}_{ic} = (0, 0.532, 0)$ . Спиновая плоскость структуры при  $H = 0$  лежит в кристаллографической плоскости  $ab$ .

Согласно результатам экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [37], такая структура может реализовываться вследствие фрустрации внутрицепочечных обменных взаимодействий:  $J_1 \approx -19 \text{ K}$ ,  $J_2 \approx 45 \text{ K}$ ;

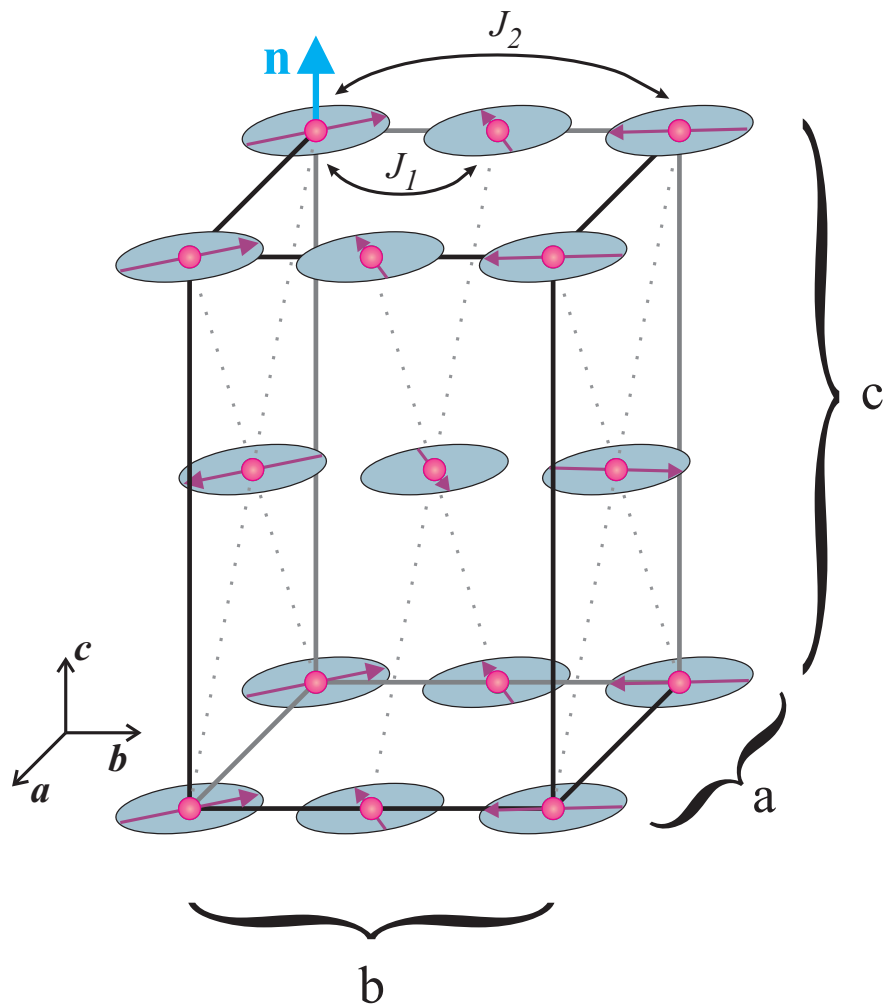


Рис. 3.1: Схематическое изображение расположения магнитных ионов меди (красные круги) в кристаллографической ячейке.  $J_1$  и  $J_2$  – основные обменные взаимодействия. Спиновая плоскость спиральной магнитной структуры в нулевом магнитном поле при  $T < T_N$  проиллюстрирована серыми эллипсами, фиолетовые стрелки иллюстрируют циклоидальное упорядочение магнитных моментов. Тройка ортогональных векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  – главные оси анизотропии. Трудная ось  $\mathbf{c}$  перпендикулярна спиновой плоскости.  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к спиновой плоскости.

межцепочечное взаимодействие на два порядка слабее внутрицепочечного, что позволяет идентифицировать систему как квазиодномерную.

В зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля в  $\text{LiCuVO}_4$  наблюдаются различные магнитные фазы. При  $\mu_0 H < 6.5$  Тл реализуется несоизмеримая планарная структура. При приложении магнитного поля в спиновой плоскости в поле  $\mu_0 H_{sf} \approx 2.5$  Тл происходит переход типа спин-флоп [39]. В полях выше 6.5 Тл наблюдаются экзотические фазы, предсказанные теоретически для квазиодномерного магнетика с фрустрированными взаимодействиями [39–42].

В данной работе представлены результаты изучения  $\text{LiCuVO}_4$  в полях  $\mu_0 H < 6.5$  Тл, где реализуется планарная спиральная структура и наблюдается спонтанная электрическая поляризация  $\mathbf{P}$ . Поляризация возникает ниже температуры Нееля  $T < T_N$ , величина и направление поляризации существенно зависят от величины и направления внешнего магнитного поля. При температуре  $T = 1.3$  К в нулевом магнитном поле электрическая поляризация  $\mathbf{P}$  направлена вдоль кристаллографической оси  $\mathbf{a}$ , экспериментальные данные, представленные в работах [15, 16], дают величину поляризации  $P \approx 25$  мкКл/м<sup>2</sup> при  $T = 2$  К.

Согласно феноменологической теории Андреева-Марченко [35], для  $\text{LiCuVO}_4$  ожидается три ветви электронного спинового резонанса, как и в случае  $\text{CuCrO}_2$ : одна ветвь, соответствующая колебаниям спиновой плоскости вокруг вектора нормали к ней  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}$  с нулевой частотой, и две целевые ветви, соответствующие колебаниям спиновой плоскости вокруг осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Согласно результатам экспериментов [39, 43], частоты этих колебаний в нулевом поле совпадают и имеют значение  $\nu_{10}(H = 0) \approx \nu_{20}(H = 0) = 30$  ГГц.

### 3.3 Образцы и экспериментальная установка

Монокристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  были выращены методом «из раствора в расплаве» [44, 45] Андреем Прокофьевым (TU Wien) и имели форму тонких пластин с развитой гранью, параллельной плоскости  $ab$ . Характерные размеры образцов были  $1 \times 3 \times 0.3$  мм<sup>3</sup>.

Образец был приклеен на стенку резонатора проходного типа. Схематическое изображение измерительной ячейки дано на Рис. 3.2. На образец были нанесены электроды из проводящей серебряной пасты, такая геометрия позволяла прикладывать к образцу электрическое напряжение  $U$  до 300 В. Приложение больших напряжений приводило к электрическому пробое.

Присутствие в резонаторе электродов и подводящих проводов существенно снижало добротность резонатора, в то же время электроды экранировали часть образца от СВЧ-поля. Тем не менее, наблюдавшиеся линии поглощения достигали 5 процентов от мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала. Значение электрического поля в образце может быть оценено как  $E \approx U/d$ , где  $d$  – расстояние между электродами. Электрическое поле в образце с электродами, изготовленными как показано на рис. 3.2(b) (так, чтобы  $\mathbf{E}$  было направлено вдоль оси  $\mathbf{c}$ ), однородно, в то время как электрическое поле в образце с электродами, изображённом на рис. 3.2(c) ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ),  $\mathbf{E}$  существенно неоднородно. В дальнейшем тексте величина  $E$  соответствует эффективному значению  $U/d$ .

Для измерения сдвигов резонансных кривых использовался модуляционный метод (см. раздел 1.3). В отсутствие внешнего электрического поля при магнитоупорядочении в образце возможно существование двух энергетически эквивалентных доменов с противоположными направлениями  $\mathbf{P}$ . Для электрической монодоменизации к образцу в парамагнитном состоянии ( $T > T_N$ ) прикладывалось постоянное электрическое поле  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}$ , после чего образец охлаждался до  $T < T_N$ . Для получения электрически моно-



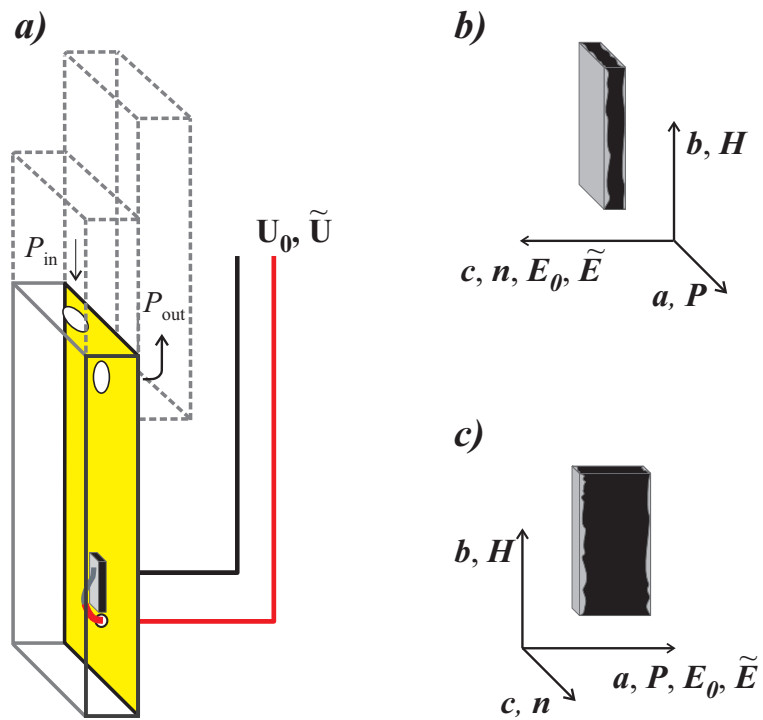


Рис. 3.2: Схематическое изображение прямоугольного резонатора проходного типа с отверстиями связи и волноводами и образцом с электродами. Справа: схематическое изображение образцов и взаимные ориентации приложенных магнитного и электрического полей  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$ , электрической поляризации  $\mathbf{P}$  и кристаллографических осей. (b) и (c) соответствуют ориентациям электрического поля  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \parallel a$ .

доменного образца оказалось достаточным приложить электрическое поле величиной  $E_0 > 100$  кВ/м, что соответствует результатам, полученным в работах [15, 16].

Поскольку наиболее сильное влияние электрического поля на частоты ЭСР в  $\text{LiCuVO}_4$  ожидается в малых полях, обсуждаемые далее эксперименты проводились в области частот 18-45 ГГц, близких к  $\nu_{10} = 30$  ГГц.

### 3.4 Экспериментальные результаты

Полевые зависимости прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$  представлены на верхних панелях Рис. 3.3 и Рис. 3.4. Измерения проводились при температуре  $T = 1.3$  К (ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N = 2.3$  К), постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  было направлено вдоль оси  $\mathbf{b}$ . Измерения, результаты которых представлены на этих рисунках, проводились на частотах  $\nu = 36.2$  ГГц и  $\nu = 41.8$  ГГц, то есть, выше  $\nu_{10}$ . Резонансные поля, полученные в этих экспериментах, находятся в согласии с результатами измерений спектра ЭСР, представленными в работе [43]. Зависимости осциллирующей части мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала –  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , – измеренной с помощью модуляционного метода, продемонстрированы на средних панелях этих рисунков; в качестве опорного сигнала использовался сигнал переменного напряжения  $\tilde{U}$ . Перед каждой записью образец нагревался до  $T = 10$  К (при этой температуре образец находится в парамагнитном состоянии) и затем охлаждался до  $T = 1.3$  К в постоянном электрическом поле  $E_0$ . В течение времени записи  $E_0$  не выключалось. Записи, полученные при  $E_0 = +625$  кВ/м и  $-625$  кВ/м, показаны на средних панелях Рис. 3.3 и Рис. 3.4 красными и синими кривыми соответственно. Амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{E}$  составляла 375 кВ/м.

Полусумма и полуразность записей  $\tilde{\mathcal{P}}$ , полученных при противополож-

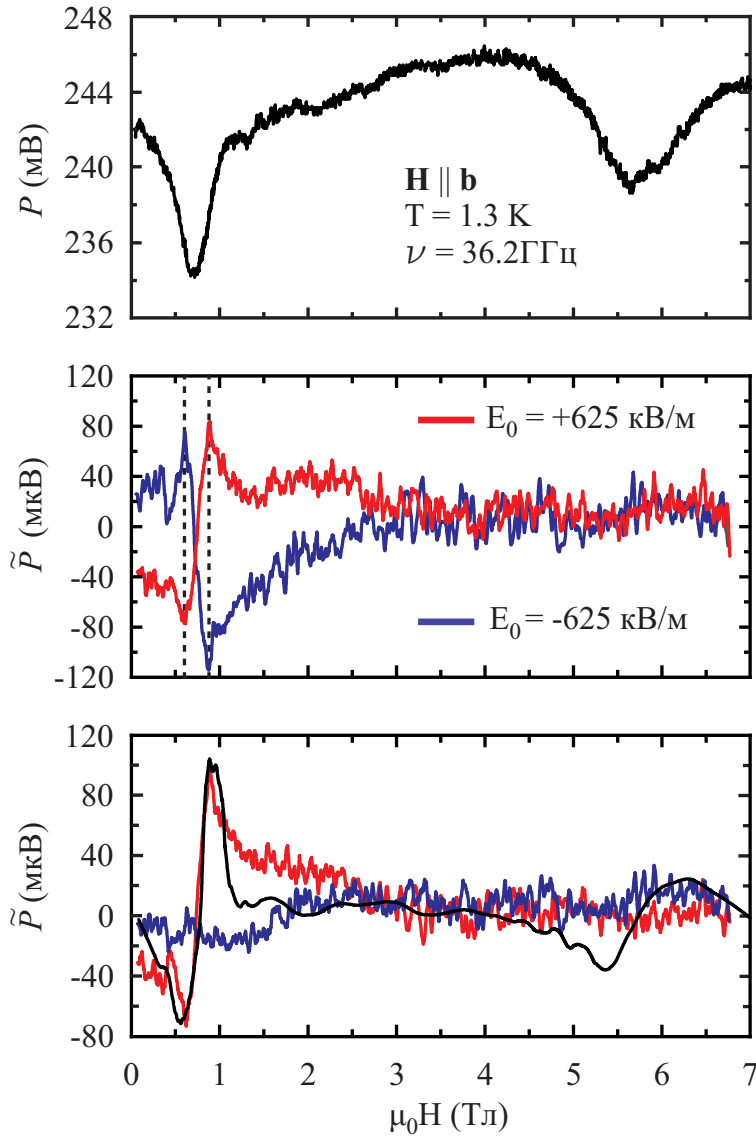


Рис. 3.3: Верхняя панель: полевая зависимость мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$ . Средняя панель: полевые зависимости  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при значениях постоянного электрического поля  $E_0 = +625 \text{ кВ/м}$  (красная кривая) и  $E_0 = -625 \text{ кВ/м}$  (синяя кривая). Амплитуда переменного электрического поля составляла  $\tilde{E} = 375 \text{ кВ/м}$ . Нижняя панель: Алгебраическая полусумма (синяя кривая) и полуразность (красная кривая) записей  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , представленных на средней панели. Чёрной сплошной кривой показана производная резонансной кривой  $\mathcal{P}(H)$ , умноженная на масштабирующий коэффициент  $\alpha = 36 \times 10^{-4} \text{ Тл}$ .  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\nu = 36.2 \text{ ГГц}$ ,  $T = 1.3 \text{ К}$ .

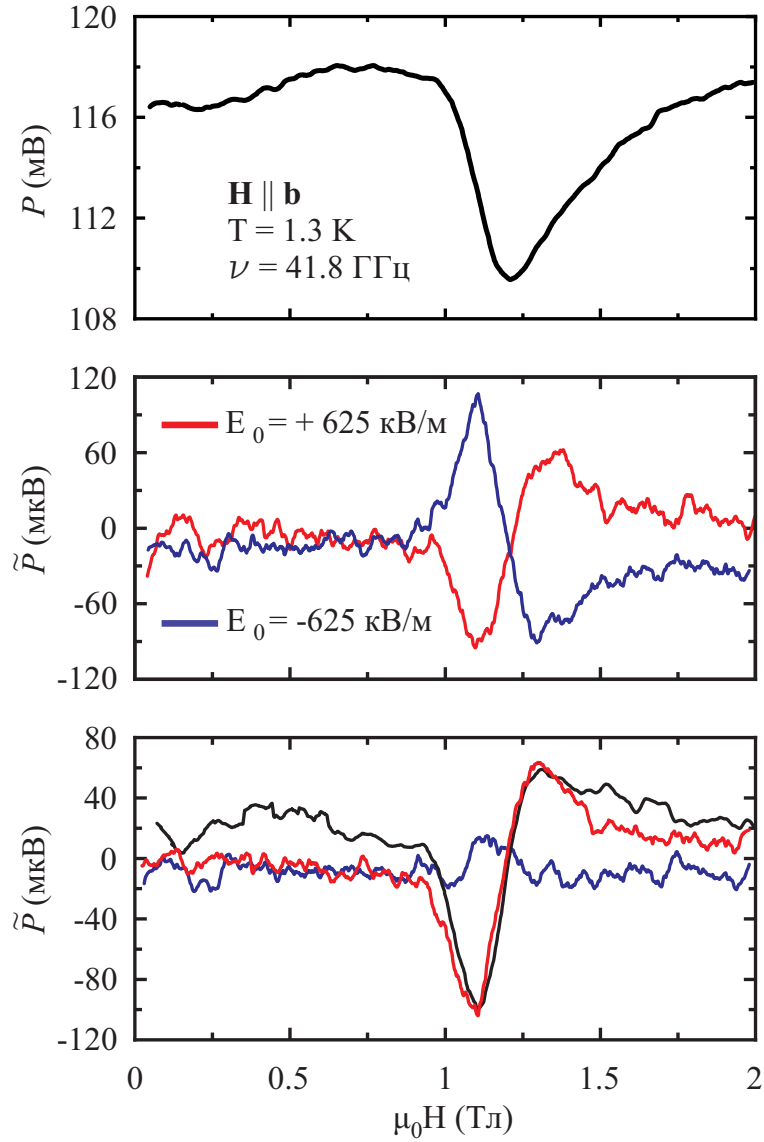


Рис. 3.4: Верхняя панель: полевая зависимость мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$ . Средняя панель: полевые зависимости  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при значениях постоянного электрического поля  $E_0 = +625$  кВ/м (красная кривая) и  $E_0 = -625$  кВ/м (синяя кривая). Амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{E} = 375$  кВ/м. Нижняя панель: Алгебраические полусумма (синяя кривая) и полуразность (красная кривая) записей  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , представленных на средней панели. Чёрной сплошной кривой показана производная резонансной кривой, умноженная на масштабирующий коэффициент  $\alpha = 20 \times 10^{-4}$  Тл.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\nu = 41.8$  ГГц,  $T = 1.3$  К.

ных знаках  $E_0$ , представлены на нижних панелях Рис. 3.3 и Рис. 3.4. Для случая, когда образец полностью электрически поляризован, полусумма с точностью до уровня шума равна нулю; полуразность в области низкополевого резонансного поглощения можно аппроксимировать производной резонансной кривой  $\mathcal{P}(H)$  с масштабирующими коэффициентами  $\alpha = 36 \times 10^{-4}$  Тл для  $\nu = 36.2$  ГГц и  $\alpha = 20 \times 10^{-4}$  Тл для  $\nu = 41.8$  ГГц (чёрные кривые на нижних панелях рисунков).  $\mathcal{P}(H)$  и  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$  приведены в относительных, но общих единицах, что позволяет определить величину амплитуды сдвига резонансной кривой при приложении переменного электрического поля в каждом случае. Как было показано в разделе 1.3, сдвиг резонансного поля  $\mu_0 \Delta H_R$  при приложении амплитудного значения электрического поля  $E = 375$  кВ/м эквивалентен коэффициенту пропорциональности между  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$  и  $\partial \mathcal{P} / \partial H$ . При приложении электрического поля величиной 375 кВ/м на частоте  $\nu = 36.2$  ГГц сдвиг резонансного поля составляет  $\mu_0 \Delta H_R = 36 \times 10^{-4}$  Тл, а на частоте  $\nu = 41.8$  ГГц сдвиг составляет  $\mu_0 \Delta H_R = 20 \times 10^{-4}$  Тл. В высокополевого области ( $H > H_{sf}$ ) отклик мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала на переменное электрическое поле не наблюдался.

Зависимость величин  $\tilde{\mathcal{P}}$  от величин постоянного и переменного электрических полей  $E$  и  $\tilde{E}$  на частоте 36.2 ГГц, измеренных при  $\mu_0 H = 0.57$  Тл, т.е., в точке экстремума, представлены на Рис. 3.5. Повышенная точность измерения  $\tilde{\mathcal{P}}$  достигалась увеличением времени интегрирования ( $\tau = 10$  с) синхронного усилителя. На верхней панели показана зависимость  $\tilde{\mathcal{P}}$  от величины постоянного электрического поля  $E_0$ , амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{E}$  при этом составляла 375 кВ/м. В этих экспериментах отогрев образца с последующим охлаждением в постоянном электрическом поле не производился. Порядок переключения постоянного электрического поля  $E_0$  показан на графике стрелками. Из графика видно, что величина  $\tilde{\mathcal{P}}$  насыщается при  $|E_0| > 400$  кВ/м, что означает, что при полях, больших

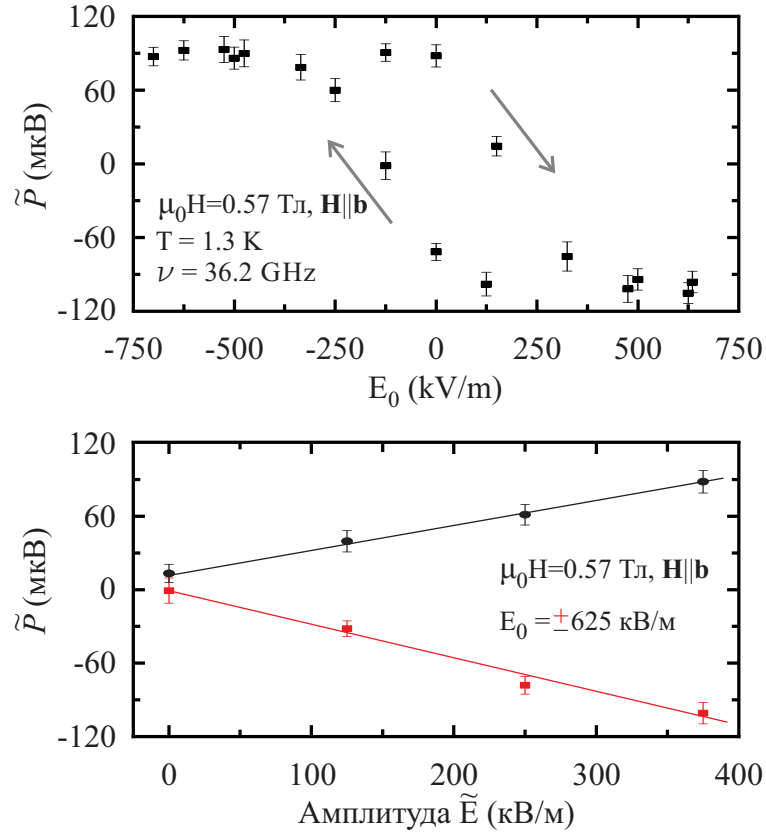


Рис. 3.5: Верхняя панель: зависимость  $\tilde{P}$  от  $E_0$ . Стрелки указывают направление, в котором менялась величина  $E_0$ . Амплитуда  $\tilde{E} = 375$  кВ/м. Нижняя панель: зависимость  $\tilde{P}$  от амплитуды  $\tilde{E}$ , измеренная при  $E_0 = \pm 625$  кВ/м.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mu_0 H = 0.57$  Тл,  $\nu = 36.2$  ГГц,  $T = 1.3$  К.

400 кВ/м, образец в основном монодоменный. Нижняя панель рисунка демонстрирует линейность  $\tilde{\mathcal{P}}$  по амплитуде переменного электрического поля при  $E_0 = \pm 625$  кВ/м, т.е., в полностью монодоменном образце. Наблюдаемые отклики мощности прошедшего через резонатор сигнала на переменное электрическое поле не менялись при смене знака внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ , что позволяет исключить в данном случае линейный магнитоэлектрический эффект, который обсуждался в работах [46, 47].

Полевые зависимости  $\mathcal{P}$  и  $\tilde{\mathcal{P}}$ , измеренные на частоте  $\nu = 17.2$  ГГц (ниже  $\nu_{10}$ ) при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , представлены на Рис. 3.6. Резонансная кривая представлена на верхней панели рисунка: на этой частоте наблюдаются две резонансные кривые (отмечены стрелками). Первая кривая соответствует падающей ветви на частотно-полевой диаграмме, вторая – растущей ветви [43].

Зависимости  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , показанные линиями ‘I’ и ‘III’ на средней и нижней панелях Рис. 3.6, были измерены при  $E_0 = -500$  кВ/м и  $E_0 = +500$  кВ/м соответственно при повышении магнитного поля  $\mu_0\mathbf{H}$  от 0 до 5 Тл. Постоянное электрическое поле прикладывалось при  $H = 0$  и не переключалось во время записи. Амплитуда переменного электрического поля составляла 250 кВ/м. Наблюдаемые знаки записей соответствуют сдвигу резонансного поля  $H_{R2}$  в меньшие поля, когда постоянное электрическое поле  $E_0$  направлено вдоль вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$ . Линии ‘II’ и ‘IV’ были записаны при понижении магнитного поля; при  $\mu_0 H = 5$  Тл знак постоянного электрического поля  $E_0$  менялся на противоположный. Из приведённых на рисунке графиков видно, что пары линий ‘I’-‘II’ и ‘III’-‘IV’ совпадают в области полей  $\mu_0 H$  от 3.5 до 5 Тл; в полях  $\mu_0 H < 3.5$  Тл линии ‘II’ и ‘IV’ стремятся к нулю. Таким образом, деполяризация образца в электрическом поле противоположного знака происходит только в полях  $H$  вблизи  $H_{sf}$ . Такое поведение кривых иллюстрирует тот факт, что при  $H > H_{sf}$  величина электрической поляризации мала, и взаимодействие между по-

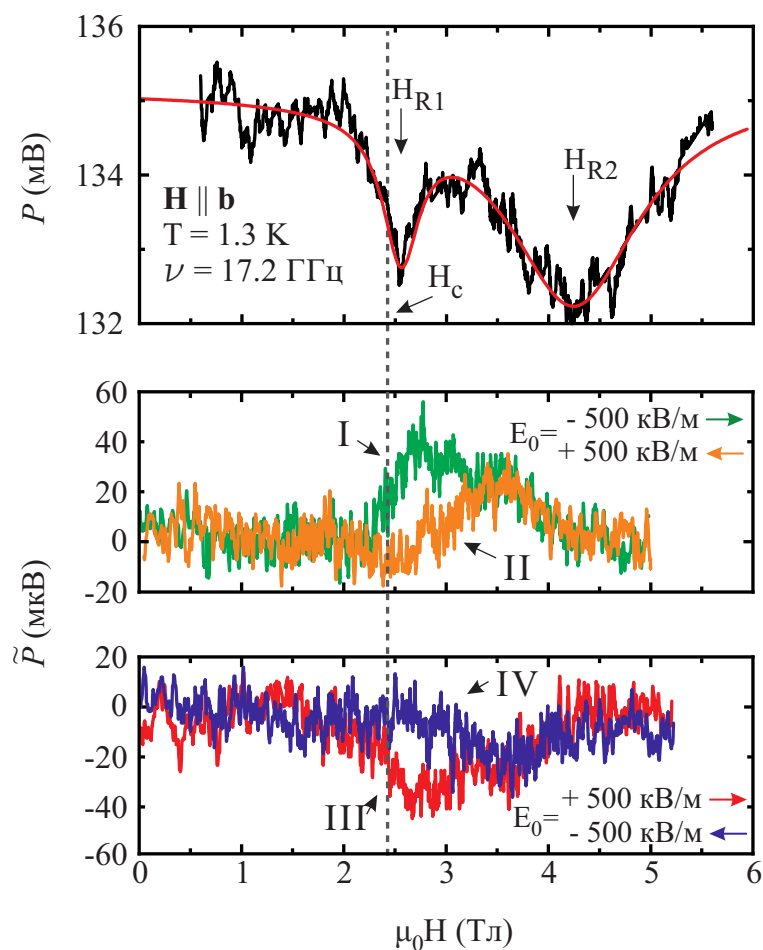


Рис. 3.6: Верхняя панель:  $\mathcal{P}(H)$  (чёрная кривая) и интерполяция двумя кривыми Лоренцевой формы (красная кривая). Средняя и нижняя панели:  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при амплитуде переменного электрического поля  $\tilde{E} = 250 \text{ кВ/м}$ . Направления записи и величины постоянного электрического поля  $E_0$ , при которых проводились измерения линий, указаны на рисунке стрелками соответствующих цветов. Штриховой линией показано поле  $H_c$ .  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\nu = 17.2 \text{ ГГц}$ ,  $T = 1.3 \text{ К}$ .



ляризации и электрическим полем недостаточно для смены направления поляризации.

На Рис. 3.7 представлены зависимости  $\mathcal{P}$  и  $\tilde{\mathcal{P}}$ , измеренные при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и частоте  $\nu = 42$  ГГц. Для этой ориентации полей отклик прошедшего через резонатор сигнала наблюдался только в низкополевой фазе. Амплитуда наблюдаемого отклика соответствует сдвигу резонансного поля  $\mu_0 H_R$  на величину  $14 \pm 5 \times 10^{-4}$  Тл при приложении электрического поля  $E = 375$  кВ/м.

Эксперименты, проведённые для ориентаций полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , не выявили отклика прошедшего сигнала на приложенное электрическое поле.

### 3.5 Симметричный анализ магнитной структуры $\text{LiCuVO}_4$

В данном разделе представлены результаты симметричного анализа магнитной структуры  $\text{LiCuVO}_4$ . Был определен параметр порядка структуры, идентифицированной в результате экспериментов по упругому рассеянию нейтронов [21], установлена связь между магнитным порядком и возникающей в  $\text{LiCuVO}_4$  электрической поляризацией. В рамках феноменологической теории Андреева-Марченко [35] была рассмотрена низкочастотная динамика магнитной системы во внешних магнитном и электрическом полях. Установлен характер влияния электрического поля на конфигурацию магнитной системы.

Волновой вектор магнитной структуры  $\text{LiCuVO}_4$   $\mathbf{k}_{ic} = (0, 0.532, 0)$  [21] близок к волновому вектору соизмеримой структуры  $\mathbf{k} = (0, 1/2, 0)$ . Поэтому можно рассматривать магнитную структуру в  $\text{LiCuVO}_4$  как соизмеримую, считая, что несоизмеримость (как будет показано далее) обусловлена наличием малого инварианта Лифшица.

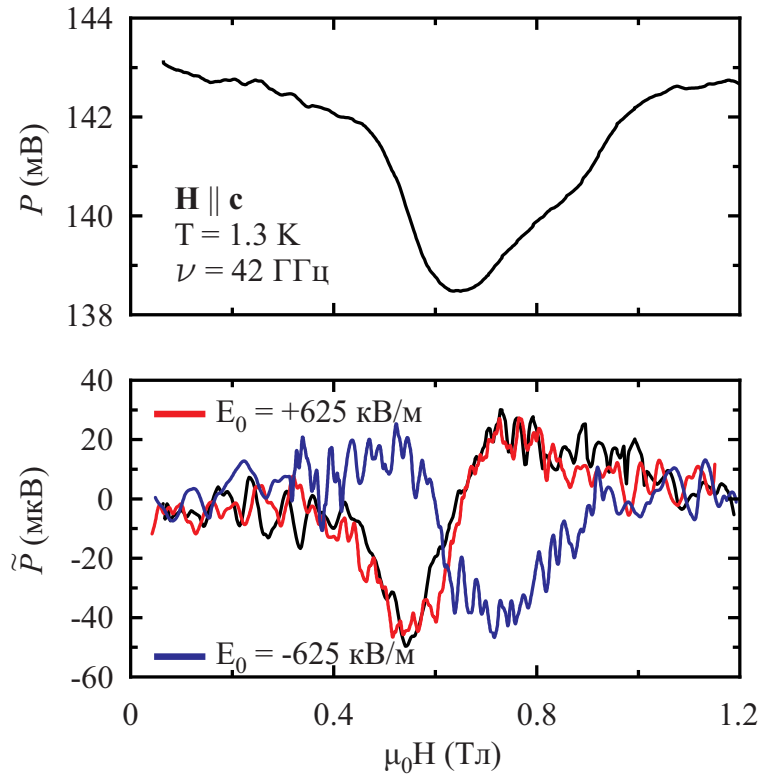


Рис. 3.7: Верхняя панель: Полевая зависимость мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$ . Нижняя панель: полевые зависимости  $\tilde{\mathcal{P}}(H)$ , измеренные при  $E_0 = +625 \text{ кВ/м}$  (красная кривая) и  $E_0 = -625 \text{ кВ/м}$  (синяя кривая);  $\partial\mathcal{P}(H)/\partial H$ , умноженная на масштабирующий коэффициент  $\alpha = 14 \times 10^{-4} \text{ Тл}$ , показана чёрной кривой. Амплитуда переменного электрического поля  $\tilde{E} = 375 \text{ кВ/м}$ .  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\nu = 42 \text{ ГГц}$ ,  $T = 1.3 \text{ К}$ .

Выделим восемь магнитных подрешёток, спины магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  этих подрешёток имеют следующие позиции в единицах параметров решётки (согласно [38]):

$$\mathbf{s}_1(0, 0, 0.25), \quad \mathbf{s}_2(0.5, 0, -0.25), \quad (3.11)$$

$$\mathbf{s}_3(0.5, 0.5, -0.25), \quad \mathbf{s}_4(0, 0.5, 0.25), \quad (3.12)$$

$$\mathbf{s}_5(0, 1, 0.25), \quad \mathbf{s}_6(0.5, 1, -0.25), \quad (3.13)$$

$$\mathbf{s}_7(0.5, 1.5, -0.25), \quad \mathbf{s}_8(0, 1.5, 0.25). \quad (3.14)$$

Направления введённых здесь осей  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  и  $\mathbf{z}$  совпадают с кристаллографическими осями  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  соответственно.

Кристаллы  $\text{LiCuVO}_4$  принадлежат группе симметрии  $Im\bar{3}m$ . Эта группа состоит из следующих преобразований:

1) трансляции:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1(x, y, z) &= (x + 0.5, y + 0.5, z + 0.5); \\ \mathbf{a}_2(x, y, z) &= (x + 0.5, y - 0.5, z + 0.5); \\ \mathbf{a}_3(x, y, z) &= (x + 0.5, y + 0.5, z - 0.5); \end{aligned} \quad (3.15)$$

2) вращения:

$$\begin{aligned} u_1(x, y, z) &= (x, -y, -z + 0.5); \\ u_2(x, y, z) &= (-x + 0.5, y, -z); \\ C_2(x, y, z) &= (-x, -y + 0.5, z); \end{aligned} \quad (3.16)$$

3) инверсия:

$$I(x, y, z) = (-x, -y, -z + 0.5). \quad (3.17)$$

Эти кристаллографические преобразования совершают следующие перестановки подрешёток:

$$\begin{aligned}
u_1 : \mathbf{s}_1 &\rightarrow \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2 \rightarrow \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3 \rightarrow \mathbf{s}_7 \rightarrow \mathbf{s}_3, \\
&\mathbf{s}_4 \rightarrow \mathbf{s}_8 \rightarrow \mathbf{s}_4, \mathbf{s}_5 \rightarrow \mathbf{s}_5; \mathbf{s}_6 \rightarrow \mathbf{s}_6; \\
u_2 : \mathbf{s}_1 &\rightarrow \mathbf{s}_2 \rightarrow \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_3 \rightarrow \mathbf{s}_4 \rightarrow \mathbf{s}_3, \\
&\mathbf{s}_5 \rightarrow \mathbf{s}_6 \rightarrow \mathbf{s}_5, \mathbf{s}_7 \rightarrow \mathbf{s}_8 \rightarrow \mathbf{s}_7; \\
C_2 : \mathbf{s}_1 &\rightarrow \mathbf{s}_4 \rightarrow \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2 \rightarrow \mathbf{s}_3 \rightarrow \mathbf{s}_2, \\
&\mathbf{s}_5 \rightarrow \mathbf{s}_8 \rightarrow \mathbf{s}_5, \mathbf{s}_6 \rightarrow \mathbf{s}_7 \rightarrow \mathbf{s}_6; \\
I : \mathbf{s}_1 &\rightarrow \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2 \rightarrow \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3 \rightarrow \mathbf{s}_7 \rightarrow \mathbf{s}_3, \\
&\mathbf{s}_4 \rightarrow \mathbf{s}_8 \rightarrow \mathbf{s}_4, \mathbf{s}_5 \rightarrow \mathbf{s}_5, \mathbf{s}_6 \rightarrow \mathbf{s}_6; \\
\mathbf{a}_1 : \mathbf{s}_1 &\rightarrow \mathbf{s}_3 \rightarrow \mathbf{s}_5 \rightarrow \mathbf{s}_7 \rightarrow \mathbf{s}_1, \\
&\mathbf{s}_2 \rightarrow \mathbf{s}_4 \rightarrow \mathbf{s}_6 \rightarrow \mathbf{s}_8 \rightarrow \mathbf{s}_2.
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Введём следующие линейные комбинации векторов  $\mathbf{s}_{1-8}$ :

$$\begin{aligned}
\mathbf{s} &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4 + \mathbf{s}_5 + \mathbf{s}_6 + \mathbf{s}_7 + \mathbf{s}_8, \\
\mathbf{l}_1 &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4 + \mathbf{s}_5 + \mathbf{s}_6 - \mathbf{s}_7 - \mathbf{s}_8, \\
\mathbf{l}_2 &= \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4 + \mathbf{s}_5 - \mathbf{s}_6 + \mathbf{s}_7 - \mathbf{s}_8, \\
\mathbf{l}_3 &= \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4 + \mathbf{s}_5 - \mathbf{s}_6 - \mathbf{s}_7 + \mathbf{s}_8, \\
\mathbf{l}_4 &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_5 - \mathbf{s}_6, \\
\mathbf{l}_5 &= \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_4 - \mathbf{s}_7 - \mathbf{s}_8, \\
\mathbf{l}_6 &= \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_5 + \mathbf{s}_6, \\
\mathbf{l}_7 &= \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4 - \mathbf{s}_7 + \mathbf{s}_8.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Согласно правилам преобразований (3.18) ферромагнитный вектор  $\mathbf{s}$  и антиферромагнитные вектора  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$  переходят сами в себя или меняют знак. В парах антиферромагнитных векторов  $(\mathbf{l}_4, \mathbf{l}_5)$  и  $(\mathbf{l}_6, \mathbf{l}_7)$  происхо-

дят перестановки между векторами в каждой из пар (с сохранением или сменой знака). Обе пары соответствуют структуре с волновым вектором  $\mathbf{k} = (0, 0.5, 0)$ . Согласно результатам экспериментального изучения магнитной структуры [21], именно пара векторов  $(\ell_6, \ell_7)$  должна рассматриваться в случае  $\text{LiCuVO}_4$  в теории антиферромагнитных фазовых переходов второго рода Дзялошинского-Ландау.

Для удобства сделаем замену  $(\ell_6, \ell_7) \rightarrow (\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu})$ . Эти вектора преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned}
u_1 : \boldsymbol{\mu} &\rightarrow \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu} \rightarrow -\boldsymbol{\nu}; \\
u_2 : \boldsymbol{\mu} &\rightarrow -\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu} \rightarrow -\boldsymbol{\nu}; \\
C_2 : \boldsymbol{\mu} &\rightarrow -\boldsymbol{\nu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}; \\
I : \boldsymbol{\mu} &\rightarrow \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu} \rightarrow -\boldsymbol{\nu}; \\
a_1 : \boldsymbol{\mu} &\rightarrow \boldsymbol{\nu} \rightarrow -\boldsymbol{\mu}.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Рассмотрим обменные инварианты. Инварианты 4-ого порядка, определяющие структуру фаз в случае представления (3.20) имеют следующую форму:

$$B_1(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\nu})^2 + B_2(\boldsymbol{\mu}^2 - \boldsymbol{\nu}^2)^2. \tag{3.21}$$

Представленная в работе [21] планарная спиновая структура  $\boldsymbol{\mu} \perp \boldsymbol{\nu}$ ,  $\boldsymbol{\mu}^2 = \boldsymbol{\nu}^2$  возникает при условии  $B_1 > 0$ ,  $B_2 > 0$ . Далее векторы  $\boldsymbol{\mu}$ ,  $\boldsymbol{\nu}$  рассматриваются как единичные векторы.

Обменный инвариант Лифшица:

$$C_L(\boldsymbol{\mu}\partial_y\boldsymbol{\nu} - \boldsymbol{\nu}\partial_y\boldsymbol{\mu}), \tag{3.22}$$

где  $C_L$  – произвольный коэффициент. Тот факт, что наблюдаемая магнитная структура близка к соизмеримой, указывает на то, что коэффициент  $C_L$  мал.

Основные релятивистские инварианты:  $\mu_x^2 + \nu_x^2$  и  $\mu_y^2 + \nu_y^2$ . Введём новый единичный вектор  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\nu}$ . Вследствие тождества  $n_i n_k + \mu_i \mu_k + \nu_i \nu_k = \delta_{ik}$  энергия анизотропии может быть записана в виде

$$U = \frac{\beta_1}{2} n_x^2 + \frac{\beta_2}{2} n_y^2. \quad (3.23)$$

Такой вид энергии анизотропии определяет ориентацию вектора  $\mathbf{n}$ , но ориентация векторов  $(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu})$  внутри спиновой плоскости остаётся свободной. Поэтому в данном приближении конкуренция между инвариантом Лифшица и энергией анизотропии не возникает. Наблюдаемое равновесное состояние соответствует случаю  $\beta_1, \beta_2 > 0$ .

Во внешнем электрическом поле возникают следующие релятивистские инварианты:

$$(\mu_x \nu_y - \mu_y \nu_x) E_x \equiv n_z E_x, \quad (\mu_y \nu_z - \mu_z \nu_y) E_z \equiv n_x E_z.$$

Соответственно, необходимо добавить следующие слагаемые к энергии анизотропии:

$$U_{aE} = -\lambda_1 n_z E_x - \lambda_2 n_x E_z, \quad (3.24)$$

что означает, что в антиферромагнитной фазе возникают две компоненты спонтанной электрической поляризации:

$$P_x = \lambda_1 n_z, \quad P_z = \lambda_2 n_x. \quad (3.25)$$

Используя уравнения низкочастотной спиновой динамики [35], мы получаем три ветви магнитного резонанса в планарном антиферромагнетике  $\text{LiCuVO}_4$ , соответствующие осцилляциям вектора  $\mathbf{n}$  и вращению спиновой плоскости вокруг  $\mathbf{n}$ . Последняя ветвь является бесщелевой. Две частоты динамики вектора  $\mathbf{n}$  при  $k = 0$  в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$  могут быть опреде-

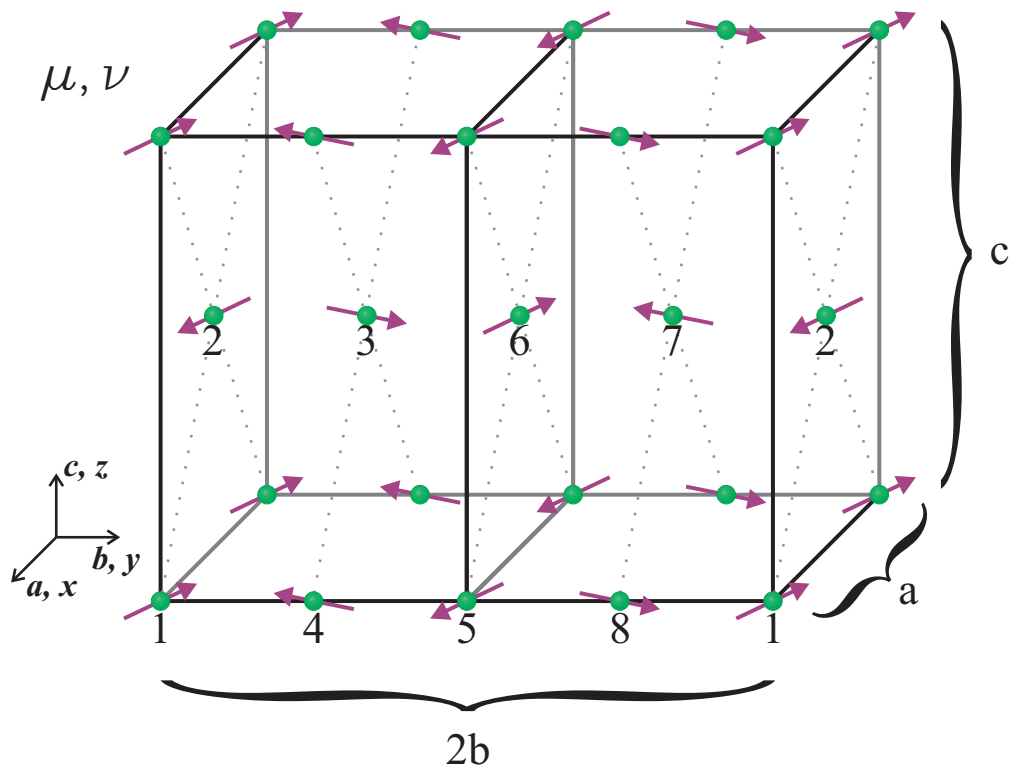


Рис. 3.8: Магнитная ячейка  $\text{LiCuVO}_4$ . Показаны только магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (зелёные круги). Восемь магнитных подрешёток пронумерованы числами от 1 до 8. Ориентации магнитных моментов соответствуют представлению (3.20) и показаны стрелками.

лены из биквадратного уравнения:

$$\begin{aligned} & \nu^4 - \nu^2 \{ (3 \cos^2 \alpha - 2) \nu_{10}^2 + \nu_{20}^2 + (1 + \eta^2 \sin^2 \alpha) \gamma^2 H^2 + 2\epsilon \cos \alpha \} + \\ & + \{ \nu_{10}^2 \cos 2\alpha + (\eta \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \gamma^2 H^2 + \epsilon \cos \alpha \} \times \\ & \times \{ \nu_{20}^2 - \nu_{10}^2 \sin^2 \alpha + \eta \sin^2 \alpha \gamma^2 H^2 + \epsilon \cos \alpha \} = 0. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Здесь  $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\perp}$ ,  $\alpha$  – угол между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{z}$ ,

$$\nu_{10} = \gamma \sqrt{\frac{\beta_1}{\chi_{\perp}}}, \quad \nu_{20} = \gamma \sqrt{\frac{\beta_2}{\chi_{\perp}}}, \quad \epsilon = \gamma^2 \frac{\lambda_1 E_x}{\chi_{\perp}}, \quad \gamma = g \frac{\mu_B}{h},$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $h$  – постоянная Планка и  $g = 2$  –  $g$ -фактор свободного электрона.  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  – магнитные восприимчивости для магнитного поля, направленного параллельно и перпендикулярно  $\mathbf{n}$  соответственно. Необходимо отметить, что в рамках феноменологической теории [35] поправки к  $g$ -фактору должны описываться с использованием специальных релятивистских инвариантов.

Величина угла  $\alpha$  определяется следующими выражениями:

$$\begin{aligned} H < H^* &= \sqrt{H_{sf}^2 + \frac{\lambda_1 E_x}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}} : \alpha = 0, \\ H > H^* &: \cos \alpha = \frac{\lambda_1 E_x}{\eta \chi_{\perp} (H^2 - H_{sf}^2)}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

где  $H_{sf} = \sqrt{\beta_2/\eta\chi_{\perp}}$ .

В случае, когда  $E = 0$ ,  $H < H_{sf}$ , уравнение (3.26) преобразуется в

$$\nu_1 = \sqrt{\nu_{10}^2 + \gamma^2 H^2}, \quad \nu_2 = \nu_{20}. \quad (3.28)$$

Согласно результатам экспериментов по ЭСР [39],  $\nu_{10} = \nu_{20} \equiv \nu_0$ .

При ориентации полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y}$ ,  $H > H_{sf}$ ,  $E = 0$  частоты ЭСР опреде-



ляются следующим выражением:

$$\begin{aligned} \nu_{1,2}^2 &= \frac{(1 + \eta^2)}{2} \gamma^2 H^2 - \frac{\nu_0^2}{2} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \sqrt{\nu_0^4 - 2\nu_0^2(\eta - 1)^2 \gamma^2 H^2 + (\eta^2 - 1)^2 \gamma^4 H^4}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

При ориентации полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y}$ ,  $H > H_{sf}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$  выражение для частот ЭСР может быть получено после численного решения уравнения (3.26).

При ориентации полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}, H > H_{sf}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$  частоты ЭСР описываются следующим выражением:

$$\begin{aligned} \nu_{1,2}^2 &= \frac{(1 + \eta^2)}{2} \gamma^2 H^2 - \frac{\nu_0^2}{2} + \gamma^2 \frac{\lambda_2 E_z}{\chi_\perp} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \sqrt{\nu_0^4 - 2 \left( \nu_0^2 - 2\gamma^2 \frac{\lambda_2 E_z}{\chi_\perp} \right) (\eta - 1)^2 \gamma^2 H^2 + (\eta^2 - 1)^2 \gamma^4 H^4}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Для ориентации полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$  спектр имеет следующий вид

$$\begin{aligned} \nu_{1,2}^2 &= \nu_0^2 + \gamma^2 \frac{1 + \eta^2}{2} H^2 + \epsilon \pm \\ &\pm (1 - \eta) \gamma H \sqrt{\nu_0^2 + \frac{(1 + \eta)^2}{4} \gamma^2 H^2 + \epsilon}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

### 3.6 Обсуждение результатов

В описанных выше экспериментах к образцам прикладывались постоянное и переменное электрические поля ( $E_0$  и  $\tilde{E}$ ). В экспериментах изучался переменный отклик прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\tilde{P}$  на электрическое поле. Зависимость  $\tilde{P}(E_0)$  от величины постоянного электрического поля выходит на насыщение при  $E_0 > 400$  кВ/м (см. Рис. 3.5). Это означает, что при более высоких электрических полях образцы  $\text{LiCuVO}_4$  полностью электрически поляризованы, т.е., вследствие влияния электрического поля в образце присутствует только один магнитный домен.

Низкополевая ветвь  $\nu_1(H, E)$  при ориентации полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{E} \parallel \mathbf{x}, H < H^*$

определяется следующим выражением, которое может быть получено из уравнения (3.26):

$$\nu_1^2 = \nu_{10}^2 + \gamma^2 H^2 + \epsilon. \quad (3.32)$$

Напомним, что оси  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  направлены вдоль кристаллографических осей  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Полагая, что  $E_x$  мало ( $\lambda_1 E_x \ll \chi_\perp H^2$ ), получаем сдвиг резонансного поля  $H_R$  из уравнений (3.31) и (3.32) для ориентаций полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  для растущих ветвей:

$$\Delta H_R(\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}) = -\frac{\lambda_1 E_x}{2\chi_\perp H_R}, \quad (3.33)$$

$$\Delta H_R(\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}) = -\frac{\gamma^2 \lambda_1 E_x}{2\chi_\perp \eta \gamma_c^2 H_R + \chi_\perp \gamma_c (1 - \eta) \nu}. \quad (3.34)$$

В уравнениях (3.32)-(3.34), положительный знак  $\lambda_1 E_x$  соответствует случаю, когда внешнее электрическое поле сонаправлено с вектором электрической поляризации. Из уравнений (1.1) и (3.33), (3.34) получаем ожидаемое значение осциллирующей части прошедшего сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$  для растущих ветвей:

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}) = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial H} \frac{\partial H_R}{\partial E} \tilde{E} = -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial H} \frac{\lambda_1}{2\chi_\perp H_R} \tilde{E}, \quad (3.35)$$

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}) = -\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial H} \frac{\gamma^2 \lambda_1}{2\chi_\perp \eta \gamma_c^2 H_R + \chi_\perp \gamma_c (1 - \eta) \nu} \tilde{E}. \quad (3.36)$$

Частотно-полевая диаграмма, вычисленная в рамках модели, описываемой уравнением (3.26), при ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ , показана на Рис. 3.9. Для вычислений использовались следующие параметры:  $\chi_\parallel / \chi_\perp = 1.18$  и  $\nu_{10,20} = 30$  ГГц [39, 43]. Эти зависимости показаны на рисунке сплошными линиями. Зависимость  $\nu_2(H)$  испытывает скачок в поле спин-флопа  $H_{sf}$ . Зависимости  $\nu(H_R)$ , вычисленные для  $E = 50$  МВ/м ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ ),  $\lambda_1 = 20$  мкКл/м<sup>2</sup> представлены на рисунке штриховыми линиями. Такая величина электрического поля недостижима в условиях описываемых в данной работе экспериментов, и такое значение было выбрано для того,

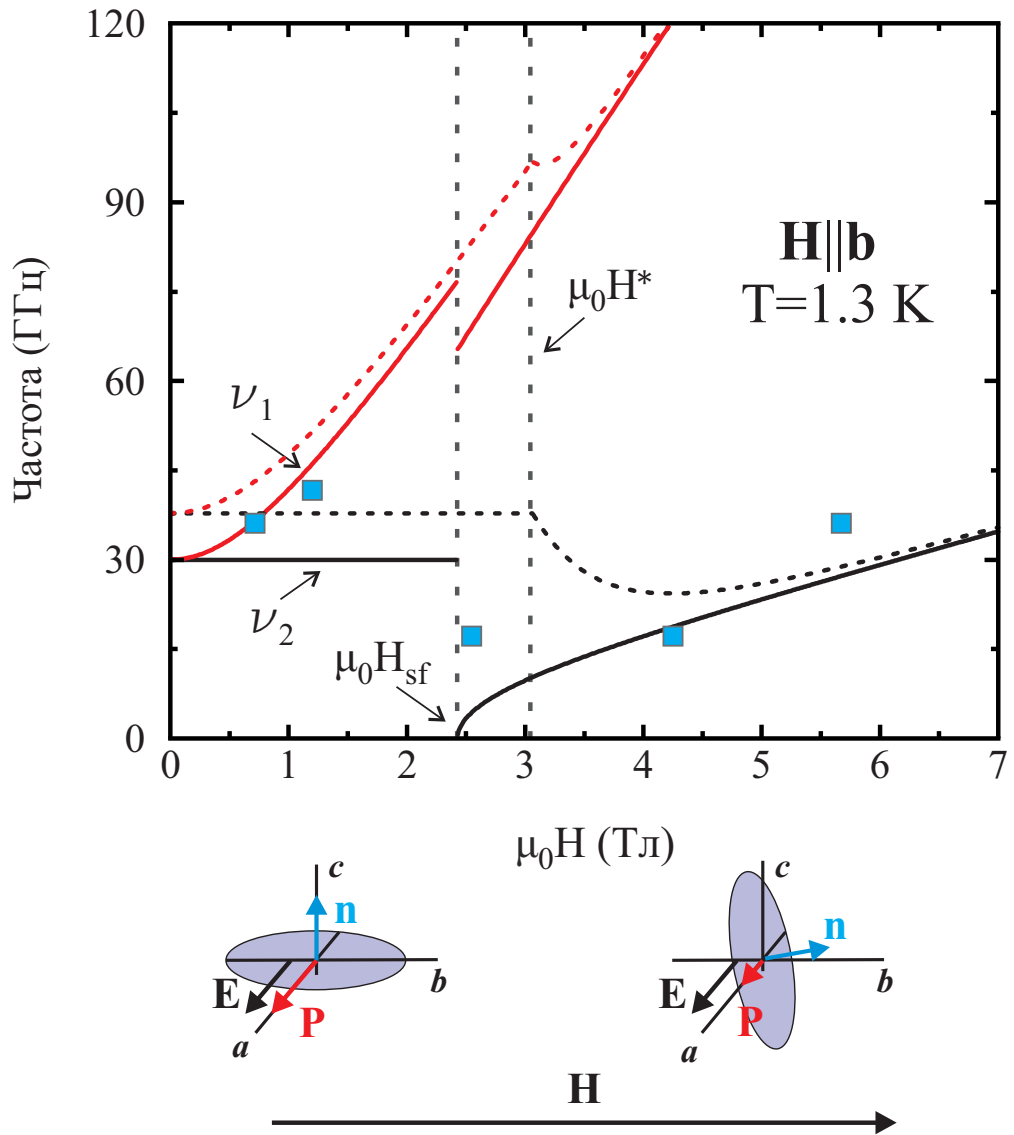


Рис. 3.9: Частотно-полевые диаграммы, рассчитанные для ориентаций магнитного и электрического полей  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  в магнитоупорядоченной фазе. Сплошными линиями показан результат для  $\nu_{1,2}(H_R)$  при  $E = 0$ , штриховыми линиями –  $\nu_{1,2}(H_R)$  при  $E_0 = 50 \text{ МВ/м}$ . Голубыми квадратами показаны экспериментальные значения  $\nu(H_R)$ , полученные в данной работе.

чтобы наглядно проиллюстрировать влияние  $E$  на спектр ЭСР (значение  $E_x$  в наших экспериментах не превосходило 750 кВ/м для избежания электрического пробоя). Из представленной диаграммы видно, что при приложении электрического поля происходит сдвиг спектра ЭСР, и для низкополевой части ветви  $\nu_1$  эффект тем больше, чем ближе частота измерений  $\nu$  к  $\nu_1(H = 0) = \nu_{10}$ .

Как следует из теоретической модели, в магнитных полях выше, чем  $H^*$  в отсутствие электрического поля магнитная структура претерпевает переориентационный переход типа спин-флоп со сменой ориентации  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}$  на  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{b}$ . В присутствии электрического поля в магнитных полях  $H > H^*$  спиновая плоскость начинает непрерывное вращение; угол между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{H}$  определяется уравнением (3.27). Приложение электрического поля сопровождается изменением  $\nu_{10}(H)$  и сдвигом  $H^*$  в более высокие поля. Несмотря на то, что влияние электрического поля на щель  $\nu_{10}$  и  $H^*$  аналогично изменению константы анизотропии, смягчение моды  $\nu_2$  в поле  $H^*$  происходит другим образом. Нижняя панель Рис. 3.9 иллюстрирует ориентации спиновой плоскости и вектора поляризации до и после спин-флопа в присутствии полей  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$ .

Из уравнений (3.35)-(3.36) получаем, что осциллирующая часть прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\tilde{\mathcal{P}}$  должна 1) быть независима от знака магнитного поля  $H$ , 2) зависеть от знака электрической поляризации  $P$  и 3) быть пропорциональной амплитуде переменного электрического поля  $\tilde{E}$ . Эти ожидания были экспериментально подтверждены (см. Рис. 3.3-3.6). Отсутствие отклика на электрическое поле, направленное вдоль оси  $\mathbf{c}$ , при  $H < H^*$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  (см. Рис. 3.2(b)) также находится в согласии с результатами симметричного анализа.

Полевые зависимости  $\mathcal{P}$  и  $\tilde{\mathcal{P}}$ , представленные на Рис. 3.3, 3.4, 3.7 были измерены в относительных, но одинаковых единицах, что позволяет определить сдвиг резонансного магнитного поля  $\Delta H_R$  и, с использованием урав-

нений (3.33), (3.34), оценить величину электрической поляризации в образце. Оценка величины спонтанной электрической поляризации вдоль кристаллографической оси  $\mathbf{a}$  даёт значение  $P = 18 \pm 4$  мкКл/м<sup>2</sup>. Это значение было получено для электрического поля, величина которого была оценена как  $E = U/d$ . Принимая во внимание неоднородность распределения  $E$  в образце, являющуюся следствием специфической геометрии образцов (см. Рис. 3.2(b)), полученное значение  $P$  является оценкой снизу. Результаты измерения температурных зависимостей спонтанной электрической поляризации, полученные в работе [16], дают значение  $P_x \approx 25$  мкКл/м<sup>2</sup> при  $T = 2$  К и нулевом магнитном поле.

Ненулевые отклики прошедшего сигнала на переменное электрическое поле, наблюдаемые при  $\nu = 17.2$  ГГц, были обнаружены в магнитных полях выше  $H_{sf}$  (см. Рис. 3.6). Этот результат показывает, что в присутствии электрического поля при  $H > H^*$  вектор  $\mathbf{n}$  отклоняется от направления магнитного поля (см. нижнюю панель Рис. 3.9), и один из двух магнитных доменов с противоположными направлениями  $\mathbf{n}$  становится более предпочтительным; таким образом, при приложении электрического поля можно создать монодоменное магнитное состояние в LiCuVO<sub>4</sub> в магнитных полях до и после перехода типа спин-флоп.

Наконец, необходимо отметить, что отклик прошедшего сигнала на электрическое поле не был обнаружен в той области фазовой диаграммы, где ожидается киральная магнитная фаза с нулевыми средними магнитными ионами на узле и упорядоченным  $\mathbf{n}$ . Такая фаза была предложена в работе [48] в результате измерений величины спонтанной электрической поляризации при  $T > T_N$ . Наши оценки показали, что чувствительность нашего метода недостаточно высока для обнаружения отклика в этой фазе.

### 3.7 Заключение

Был экспериментально обнаружен и изучен сдвиг спектра ЭСР в присутствии электрического поля в низкополевой ферроэлектрической магнитной фазе  $\text{LiCuVO}_4$ . Для описания статических свойств магнитной системы был проведён симметричный анализ магнитной структуры с волновым вектором, определённым в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов [21]. Низкочастотная динамика  $\text{LiCuVO}_4$  в магнитном и электрическом полях была рассмотрена в рамках феноменологической теории Андреева-Марченко [35], были рассчитаны частоты ЭСР в присутствии электрического поля. Теоретическое предсказание находится в согласии с экспериментальными результатами.

Было показано, что магнитная структура  $\text{LiCuVO}_4$  может контролироваться магнитным и электрическим полями. Магнитное поле управляет ориентацией спиновой плоскости относительно кристаллографических осей, а электрическое поле влияет на ориентацию спинов внутри спиновой плоскости (определяет ориентацию вектора  $\mathbf{n}$ ). В то же время состояние структуры образца может быть проверено методом ЭСР, что может быть привлекательно для технических приложений.

# Глава 4. Электронный спиновый резонанс в спиральном антиферромагнетике $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ (линарит)

## 4.1 Введение

В данной главе обсуждаются результаты экспериментального изучения и теоретического рассмотрения низкочастотного спектра ЭСР в магнитоупорядоченных фазах кристаллов линарита ( $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ ). Как уже отмечалось в предыдущей главе, фрустрированные цепочечные магнетики со спином  $S = 1/2$  с ферромагнитным взаимодействием  $J_1 < 0$  между магнитными моментами ближайших ионов и антиферромагнитным взаимодействием  $J_2 > 0$  между магнитными моментами ионов, следующими за ближайшими, вызывают большой интерес благодаря тому, что эти системы могут обладать экзотическими квантовыми свойствами. Линарит  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  особенно интересен тем, что отношение величин обменных взаимодействий в нём ( $|J_2/J_1| \approx 0.27$ ) близко к критическому  $1/4$  (при котором реализуется полностью поляризованное ферромагнитное состояние), что позволяет ожидать в этом соединении реализацию таких экзотических магнитных структур как фаза волны спиновой плотности, нематическая фаза и даже мультипольные фазы высоких порядков [4–12]. Относительно низкое поле насыщения ( $\mu_0 H_{sat} \approx 10$  Тл) позволяет экспериментально изучить это соединение во всей области фазовой диаграммы.

Помимо этого, в линарите представлена уникальная температурно-по-

левая диаграмма. Для магнитных полей, приложенных вдоль спиновой цепочки в полях от 0 до 10 Тл реализуется вплоть до пяти соизмеримых и несоизмеримых фаз [49–51], при этом в низкополевой несоизмеримой фазе в соединении также возникает спонтанная электрическая поляризация [17], что позволяет отнести это соединение к классу мультиферроиков.

Роль анизотропии в экспериментально наблюдаемых свойствах линарита велика [22, 51, 52]: действительно, фазовая диаграмма существенно зависит от направления магнитного поля. В работе [22] была предложена минимальная анизотропная модель с орторомбической симметрией, там же были приведены оценки соответствующих микроскопических параметров, полученные на основе результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в высокополевой насыщенной фазе.

В данной главе представлены экспериментальные результаты изучения низкочастотной спиновой динамики в линарите методом ЭСР и результаты теоретического анализа, основанного на феноменологической гидродинамической теории Андреева-Марченко и на микроскопической модели. Теоретическое рассмотрение низкочастотной динамики магнитной структуры линарита в рамках микроскопической модели было проведено М. Е. Житомирским, результаты приведены в Приложении А. Преимуществом метода ЭСР в случае изучения эффектов анизотропии является высокое энергетическое разрешение, что позволяет получить значения основных параметров анизотропии с высокой точностью. Результаты изучения методом ЭСР подтверждают, что в низких полях реализуется планарная спиральная структура, в промежуточных полях при ориентации поля вдоль спиновой цепочки реализуется соизмеримая скошенная антиферромагнитная фаза, а в высоких полях реализуется фен-фаза. Полученные в результате параметры двуосной анизотропии уменьшают область полей, в которой можно ожидать наблюдение нематической фазы. В этой главе представлены оригинальные результаты, полученные в работе А2.



## 4.2 Кристаллическая структура и магнитные свойства линарита

Кристаллическая решётка линарита принадлежит моноклинной пространственной группе  $P2_1/m$  с параметрами решётки  $a = 9.70 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.65 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.69 \text{ \AA}$  и  $\beta = 102.7^\circ$  [53]. Схематическое изображение кристаллической структуры, включающее только магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , представлено на Рис. 4.1. В одной кристаллографической ячейке содержится два магнитных иона меди. В нулевом магнитном поле при температуре  $T < T_N \approx 2.8 \text{ K}$  в линарите реализуется эллиптическая спиральная структура с волновым вектором  $\mathbf{k}_{ic} = (0, 0.189, 1/2)$  [49]. Спиновая спираль лежит в плоскости  $xy$ , где ось  $\mathbf{y}$  направлена вдоль кристаллографической оси  $\mathbf{b}$ , а ось  $\mathbf{x}$  лежит в кристаллографической плоскости  $ac$ , образуя угол  $27^\circ$  с осью  $\mathbf{a}$ . Таким образом, магнитный момент иона  $\text{Cu}^{2+}$  с координатой  $\mathbf{r}_{i,j}$  описывается следующим выражением [49]:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_{i,j}) = \mu_x \mathbf{x} \cos(2\pi \mathbf{k}_{ic} \mathbf{r}_{i,j} + \theta) + \mu_y \mathbf{y} \sin(2\pi \mathbf{k}_{ic} \mathbf{r}_{i,j} + \theta), \quad (4.37)$$

где  $\mu_x \approx 0.64 \mu_B$  и  $\mu_y \approx 0.83 \mu_B$  – две компоненты параметра порядка для такого спирального состояния,  $\theta$  – произвольная фаза.

При приложении внешнего магнитного поля в зависимости от его направления и величины в линарите реализуются магнитные структуры, схематические изображения которых продемонстрированы на Рис. 4.1. Магнитные фазы и поля переходов приведены в соответствии с результатами, представленными в работах [22, 54]. При приложении магнитного поля вдоль оси в спиральной плоскости вдоль лёгкой оси  $\mathbf{x}$  наблюдаемая последовательность фаз – спиновая циклоида - коническая фаза - фен-фаза – соответствует ожидаемой последовательности для магнитных спиральных структур в присутствии анизотропии [55]. При приложении магнитного поля в другом направлении в плоскости – вдоль оси  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ) –

вместо конической фазы реализуется соизмеримая скошенная антиферромагнитная фаза<sup>1</sup> с волновым вектором  $\mathbf{k}_c = (0, 0, 1/2)$ . Присутствие такой структуры на фазовой диаграмме объясняется в работе [22] наличием двухосной анизотропии, которая конкурирует с фрустрацией обменов внутри цепочек. Фен-фаза наблюдается при всех ориентациях поля вблизи поля насыщения. В работе [50] было высказано предположение, что вблизи поля насыщения реализуется фаза волны спиновой плотности, характерная для одномерных цепочек с фрустрированными взаимодействиями. Это предположение основано на специфической температурно-полевой зависимости волнового вектора в высоких полях. Тем не менее, в работе [22] было показано, что нетривиальное поведение полевой зависимости  $k_{ic}(H)$  может быть объяснено эффектом магнитной анизотропии в фен-фазе. Для разрешения этого спора было важно экспериментально изучить спектры ЭСР и определить параметры анизотропии в линарите.

Помимо приведённых на Рис. 4.1 фаз, в линарите возможно существование нематической фазы в узком диапазоне магнитных полей  $9.35 \text{ Тл} \leq H \leq 9.64 \text{ Тл}$  [52], согласно результатам высокополевых экспериментов по измерению ЯМР для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ . В наших экспериментах эта фаза не наблюдалась, поэтому на диаграмме она не приведена.

## 4.3 Экспериментальные результаты

### 4.3.1 Детали эксперимента

В экспериментах, описанных далее, изучался природный монокристалл линарита из месторождения Grand Reef Mine (Аризона, США). Кристалл был из одной партии с кристаллами, которые использовались для измерений диэлектрических и термодинамических свойств [51, 54]. Кристалл имел форму призмы с размерами  $2.7 \times 0.8 \times 0.8 \text{ мм}^3$ . В связи с особенностями

---

<sup>1</sup>В литературе такая структура часто называется “canted antiferromagnet”.

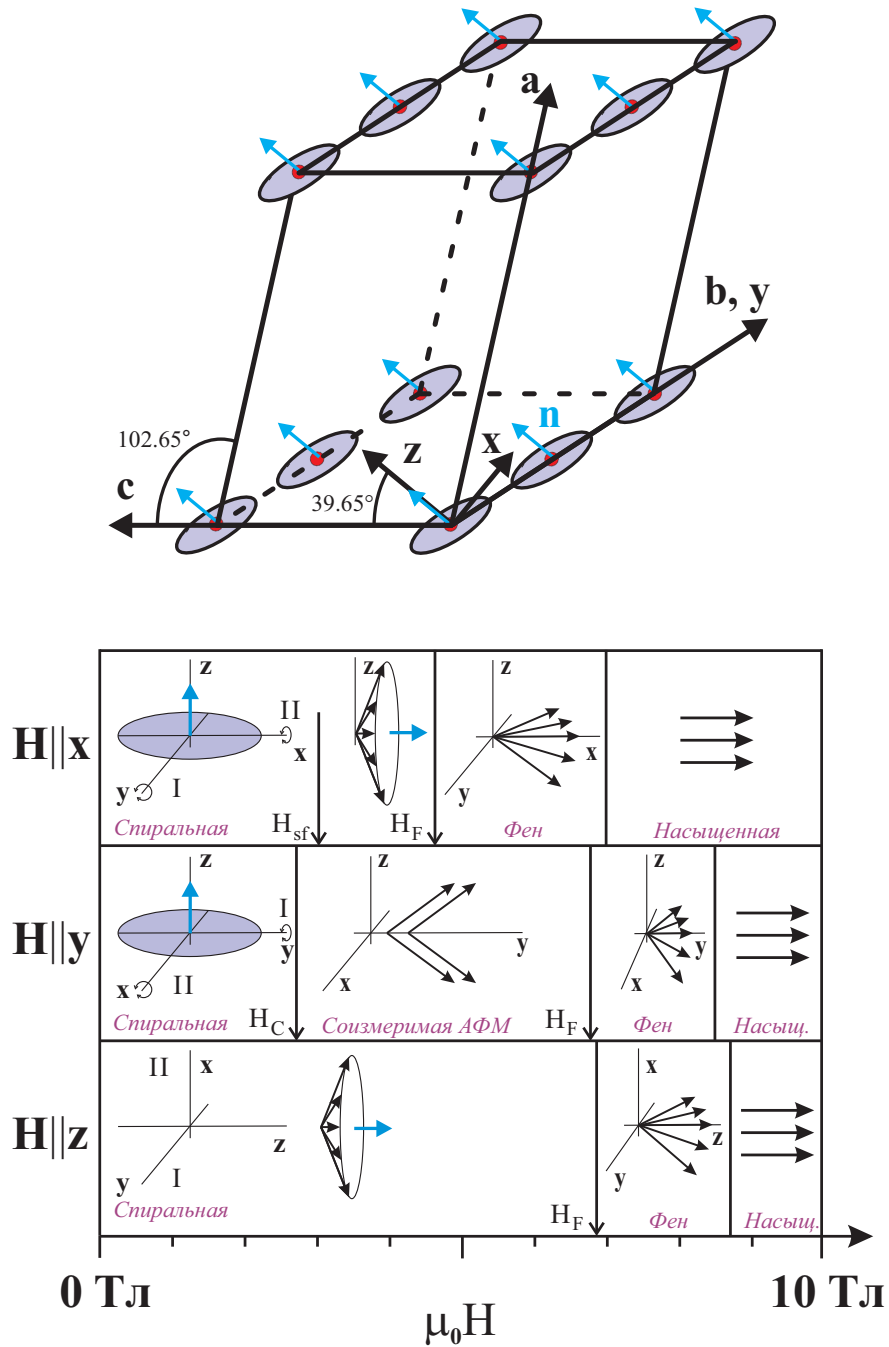


Рис. 4.1: Верхняя панель: Схематическое изображение расположения магнитных ионов меди (красные круги) в кристаллографической ячейке. Спиновая плоскость спиральной магнитной структуры в нулевом магнитном поле проиллюстрирована серыми эллипсами. Тройка ортогональных векторов  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  – главные оси анизотропии. Трудная ось  $\mathbf{z}$  перпендикулярна спиновой плоскости, ось  $\mathbf{y}$  совпадает с осью  $\mathbf{b}$ . Нижняя панель: Диаграмма, иллюстрирующая магнитные структуры, реализующиеся для трёх ориентаций магнитного поля  $\mathbf{H}$  при температуре  $T = 1.3$  К.

роста, длинная сторона природных монокристаллов линарита параллельна оси  $\mathbf{b}$ , что позволило сориентировать кристалл относительно кристаллографических осей.

Измерения в диапазоне частот  $18 < \nu < 140$  ГГц и при магнитных полях до 9 Т при температурах  $T = 1.3 - 25$  К проводились с помощью прямоугольного резонатора проходного типа. Образец закреплялся в резонаторе на вращающейся платформе, которую можно было вращать снаружи криостата, меняя таким образом ориентацию кристаллографических осей образца относительно внешнего магнитного поля. Дополнительное использование криостата с откачкой паров  $^3\text{He}$  позволило провести измерения при  $T = 0.5$  К для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ .

Измерения в высокочастотном диапазоне  $150 - 250$  ГГц для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  были проведены методом квазиоптической терагерцовой спектроскопии [56] в магнитных полях до 7 Тл при температуре  $T = 1.8$  К в группе А. Пименова (TU Wien). Стабильность значений температур составляла около 0.05 К.

Ориентации осей  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{z}$  были определены в ходе измерения угловых зависимостей спектров ЭСР: при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси  $\mathbf{x}$  в поле  $\mu_0 H_{\text{sf}}^x = 3$  Тл происходит спин-переориентационный переход типа спин-флоп [22], что в ЭСР экспериментах отражается на полевых зависимостях мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала как аномалия в виде ступеньки. Такая особенность позволила определить ориентацию оси  $\mathbf{x}$  с точностью не менее  $5^\circ$ .

### 4.3.2 Результаты экспериментов

Основные результаты представлены на частотно-полевых ( $\nu-H$ ) диаграммах (Рис. 4.2, 4.3 и 4.5) для трёх главных направлений магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Две низкочастотных ветви колебаний с разными значениями  $\nu(H = 0)$  были обнаружены во всех ориентациях поля, что свидетельствует о присутствии в системе двуосной анизотропии. Полевые зависимости

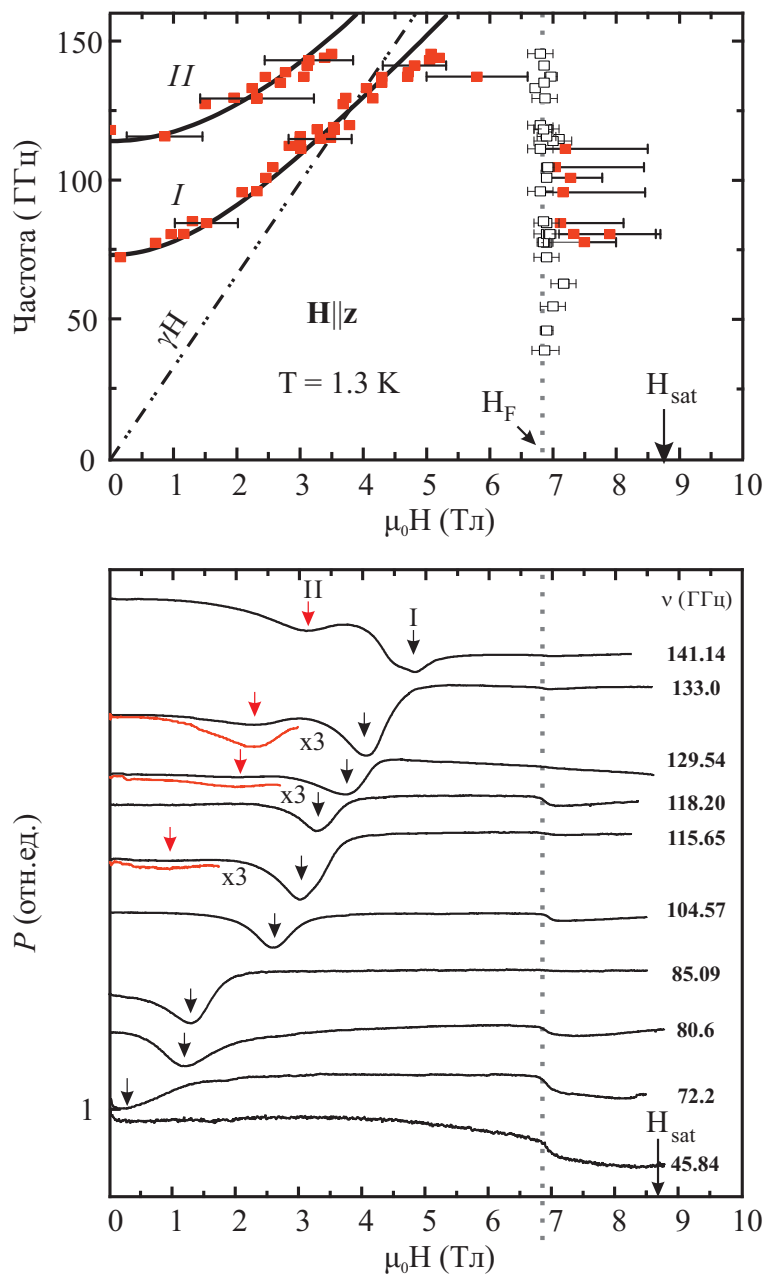


Рис. 4.2: Верхняя панель: частотно-полевая диаграмма для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ , измеренная при  $T = 1.3$  К. Частоты ЭСР отмечены сплошными символами, для некоторых резонансов планками погрешности отмечены ширины линий, измеренные на половине высоты. Открытые символы соответствуют фазовым переходам, которые были определены как аномалии на зависимостях  $\mathcal{P}(H)$ . Пунктирной линией показан фазовый переход в ферр-фазу. Теоретические зависимости  $\nu(H)$ , вычисленные для спиральной фазы, показаны сплошными линиями. Штрих-пунктирная линия показывает зависимость  $\nu(H)$  в парамагнитном состоянии. Нижняя панель: примеры зависимостей  $\mathcal{P}(H)$ , измеренных при  $T = 1.3$  К.

этих ветвей позволяют идентифицировать магнитные структуры, обнаруженные в экспериментах по рассеянию нейтронов, см. Рис. 4.1. Подробное сравнение теоретических предсказаний с результатами экспериментов проведено для циклоидальной и конической фаз, а также для индуцированной внешним магнитным полем соизмеримой скошенной антиферромагнитной фазы. В узком диапазоне полей, где реализуется фен-фаза, ширины резонансных линий не позволили провести количественный анализ.

### **Н вдоль оси $\mathbf{z}$**

На Рис. 4.2 представлены частотно-полевая диаграмма и примеры полевых зависимостей мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала  $\mathcal{P}(H)$ , измеренных при  $T = 1.3$  К для ориентации магнитного поля перпендикулярно спиновой плоскости:  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ . При такой ориентации поля в широком диапазоне полей реализуется коническая (“зонтичная”) фаза вплоть до поля  $H_F$ , при котором происходит переход в фен-фазу. Переход в фен-фазу отражается на зависимостях  $\mathcal{P}(H)$  как аномалия в виде ступеньки; поля, при которых была обнаружена такая аномалия на  $\mathcal{P}(H)$  для различных частот, показаны на частотно-полевой диаграмме открытыми символами. Полученное значение  $H_F$  находится в согласии со значением, полученным в работе [22].

Резонансные поля, полученные при различных частотах, показаны на диаграмме красными символами. На диаграмме отображены две ветви ЭСР в спиральной фазе, обозначенные как ‘I’ и ‘II’; эти ветви растут с магнитным полем. Для некоторых резонансов планками погрешностей проиллюстрированы характерные значения ширины линий поглощения на половине высоты поглощённой мощности. Асимптотический наклон низкочастотной ветви ‘I’,  $\nu_1(H) \rightarrow \gamma\eta H$ , определяемый анизотропией магнитной восприимчивости спиральной структуры, оказался меньше, чем наклон, соответствующий зависимости  $\nu(H)$  в парамагнитном состоянии  $\nu = \gamma H$ .

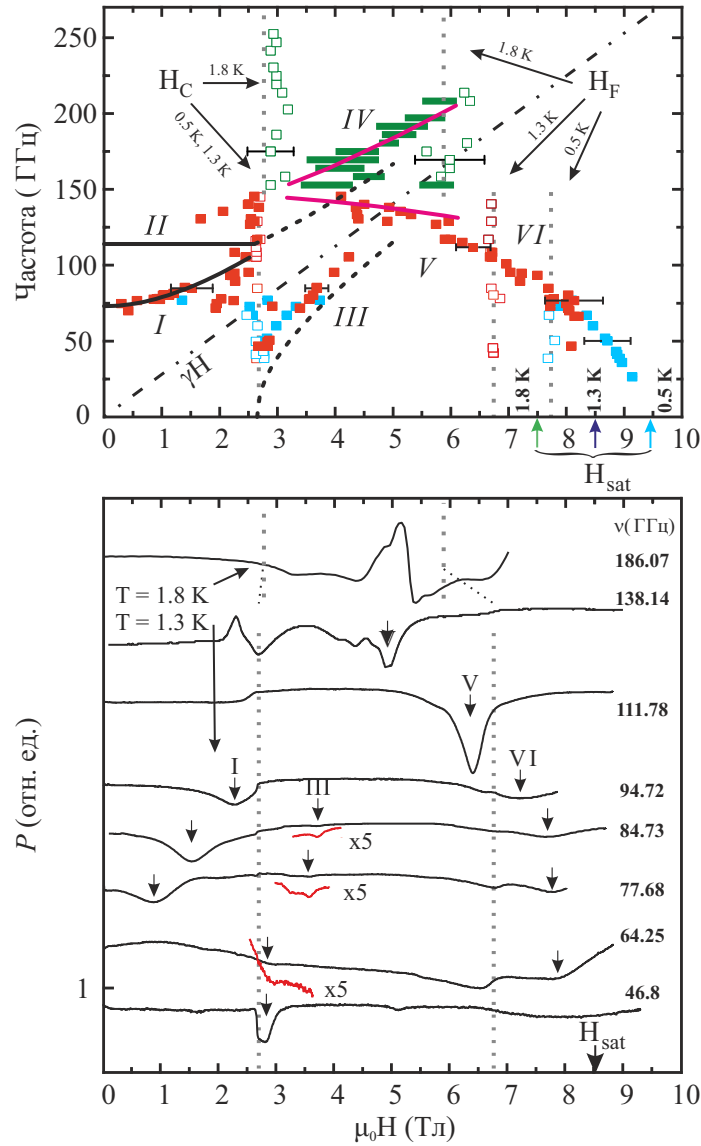


Рис. 4.3: Верхняя панель: частотно-полевая диаграмма для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ . Частоты ЭСР, соответствующие линиям поглощения, измеренным при разных температурах, показаны символами разных цветов (голубые символы –  $T = 0.5$  К, красные символы –  $T = 1.3$  К, зелёные символы –  $T = 1.8$  К). Для некоторых резонансов планками погрешности отмечены ширины линий, измеренные на половине высоты поглощённой мощности. Открытые символы соответствуют полям переходов, полученным в измерениях, вертикальные пунктирные линии – полям переходов, полученным в работе [54] для температур  $T = 0.5$  К ( $\mu_0 H_C = 2,7$  Тл,  $\mu_0 H_F = 8$  Тл),  $T = 1.3$  К ( $\mu_0 H_C = 2,7$  Тл,  $\mu_0 H_F = 6.7$  Тл) и  $T = 1.8$  К ( $\mu_0 H_C = 3$  Тл,  $\mu_0 H_F = 6$  Тл). Сплошные чёрные и фиолетовые кривые показывают теоретические зависимости  $\nu(H)$  для спиральной и соизмеримой скошенной антиферромагнитных фаз. Штрих-пунктирная линия показывает зависимость  $\nu(H)$  в парамагнитном состоянии. Нижняя панель: Примеры зависимостей  $\mathcal{P}(H)$ . Линия на частоте  $\nu = 186.07$  ГГц была измерена при  $T = 1.8$  К, остальные линии – при  $T = 1.3$  К.

Аппроксимация экспериментальных результатов теоретическими зависимостями (4.48) показана сплошными линиями. В результате аппроксимации получены следующие параметры:  $\nu_1(H = 0) \equiv \nu_{10} = 73 \pm 1$  ГГц,  $\nu_2(H = 0) \equiv \nu_{20} = 114 \pm 2$  ГГц и  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.85 \pm 0.10$ . Значения  $g$ -фактора, задействованные в вычислениях:  $g_y = 2.1$ ,  $g_x \approx g_z = 2.3$ , были взяты из работы [57]; эти же параметры использовались для аппроксимации данных, полученных в других геометриях (Рис. 4.3–4.7). Величина анизотропии восприимчивости  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.85 \pm 0.10$  близка к результату, полученному в измерениях статической намагниченности  $\nu = \chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.6 \pm 0.1$  [17]. Здесь  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  – восприимчивость магнитной структуры при приложении магнитного поля  $\mathbf{H}$  параллельно и перпендикулярно вектору нормали к спиновой плоскости  $\mathbf{n}$  соответственно.

### **H вдоль оси y**

На верхней панели Рис. 4.3 представлена частотно-полевая диаграмма для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ . Для получения данных использовались различные методы и экспериментальные установки, в связи с этим эти данные представлены для различных температур:  $T = 0.5$  К,  $T = 1.3$  К, и  $T = 1.8$  К. На нижней панели приведены примеры линий поглощения  $\mathcal{P}(H)$ . Аномалии, соответствующие фазовым переходам из спиральной в соизмеримую скошенную антиферромагнитную фазу и из антиферромагнитной фазы в фен-фазу хорошо видны на зависимостях  $\mathcal{P}(H)$  для различных частот. Поля, в которых эти аномалии были зафиксированы, показаны открытыми символами; из диаграммы видно, что поля фазовых переходов существенно зависят от температуры. Усреднённые на основе данных, полученных для различных частот и температур, поля переходов показаны на диаграмме вертикальными линиями. Переход из фен-фазы в насыщенную не отражается на зависимости  $\mathcal{P}(H)$  при этой ориентации поля. Значения полей насыщения, показанные на диаграмме, взяты из работы [54].



Резонансные поля для различных частот показаны на диаграмме сплошными символами. Резонансные линии, измеренные с помощью квазиоптического метода, имеют сложную форму, отличную от лоренцевой, так как в данном случае прохождение СВЧ-мощности через узкую диафрагму с образцом линарита нерегулярной формы зависит не только от мнимой части высокочастотной восприимчивости, но и от вещественной; по этой причине на диаграмме продолговатыми прямоугольниками отображены целые области, в которых наблюдались особенности на зависимостях  $\mathcal{P}(H)$ .

В области малых полей  $H < H_C$  в линарите реализуется несоизмеримая спиральная магнитная структура [50]. Для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  наблюдалась только одна ветвь, растущая с полем, обозначенная как ‘I’ на диаграмме. Энергетическая щель этой ветви  $\nu_{10} = 73$  ГГц при  $H = 0$ . Ветвь ‘II’ с щелью  $\nu_2(H = 0) \equiv \nu_{20} = 114$  ГГц, обнаруженная при ориентациях поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}, \mathbf{z}$ , не наблюдалась. Это связано с тем, что в ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  эта ветвь слабо зависит от поля.

В диапазоне полей  $H_C < H < H_F$ , где реализуется соизмеримая скошенная антиферромагнитная структура, были обнаружены две интенсивные линии резонансного поглощения: растущая с полем ветвь ‘IV’ и падающая ветвь ‘V’. Эти ветви соответствуют колебаниям с волновыми векторами  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  и  $(0, 0, \pi)$ , характерным для соизмеримой двухподрешёточной структуры. Спектр, вычисленный согласно уравнению (A26), показан на диаграмме сплошными красными линиями. В вычислениях были использованы следующие параметры:  $J_1 = -14.5$  мэВ и  $J_c = 0.7$  мэВ и значение  $\delta/\varepsilon = 2.4$ , полученное из величин щелей в спектре ЭСР  $\nu_{10}$  и  $\nu_{20}$  и варьированием параметра  $\varepsilon$ :  $\varepsilon = 0.006$ . Константы  $\delta$  и  $\varepsilon$  характеризуют поправки к гамильтониану (4.39), связанные с двуионной анизотропией. Для аппроксимации были выбраны величины обменных интегралов, полученные в результате экспериментов по упругому рассеянию нейтронов в насыщенной фазе [22]. В насыщенной фазе интерпретация результатов

упрощена из-за отсутствия квантовых флуктуаций.

Также в полях  $H > H_C$  были обнаружены дополнительные линии поглощения (ветвь ‘III’). Интенсивность этих линий уменьшается с полем, а при  $\mu_0 H \sim 4$  Тл эти линии пропадают. Предположительно, ветвь ‘III’ соответствует поглощению в части образца, в которой продолжает реализовываться спиральная фаза после перехода типа спин-флоп. Действительно, расчётное поле спин-переориентационного перехода для ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  составляет  $\mu_0 H_{sf}^y = 2.8 \pm 0.2$  Тл (см. уравнения (4.43), (4.49)), что близко к значению поля перехода в соизмеримую фазу  $\mu_0 H_C = 2.7$  Тл. Теоретическая зависимость  $\nu(H)$  для спиральной фазы в полях  $H > H_{sf}^y$  показана на рисунке 4.3 штриховой линией. Угловая зависимость резонансного поля ветви ‘III’ также удовлетворительно объясняется осцилляциями спиральной структуры (см. Рис. 4.7). Поэтому можно предположить, что переход в соизмеримую скошенную антиферромагнитную фазу осуществляется постепенно, и в полях  $2.5 \text{ Тл} < \mu_0 H < 4.5 \text{ Тл}$  соизмеримая и спиральная фазы сосуществуют.

Спадающая с полем ветвь ‘V’, наблюдаемая в соизмеримой фазе, плавно переходит в ветвь ‘VI’ в высоких полях, близких к полю насыщения  $H_{sat}$ . Частотно-полевая зависимость для линарита, измеренная при  $T = 0.5$  К (голубые символы на диаграмме  $\nu-H$ ) может быть экстраполирована к нулю в поле насыщения  $H_{sat}$ . Такое поведение частотной зависимости спектра ЭСР характерно для планарной магнитной структуры, в этом случае зануляющаяся ветвь соответствует колебаниям спиновой плоскости вокруг вектора  $\mathbf{H}$ . Такой фазой может быть фен-фаза, предложенная в работе [22]. Наблюдение спадающей ветви ‘VI’, зануляющейся в  $H = H_{sat}$  не может быть объяснено в рамках реализации коллинеарной фазы волны спиновой плотности, предложенной в работе [50].

Температурная эволюция зависимостей  $\mathcal{P}(H)$ , измеренных на частоте  $\nu = 77.72$  ГГц при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ , показана на Рис. 4.4. Зависимости  $\mathcal{P}(H)$  нор-

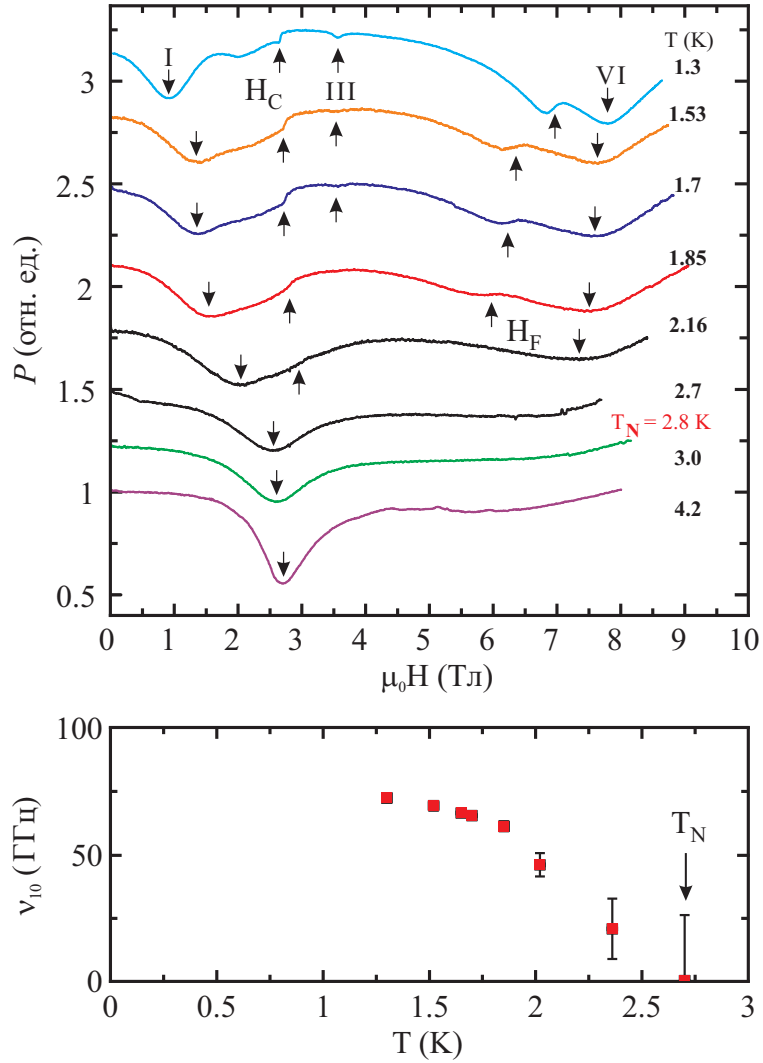


Рис. 4.4: Верхняя панель: Температурная эволюция линий резонансного поглощения  $\mathcal{P}(H)$ , измеренных на частоте  $\nu = 77.72$  ГГц при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ . Нумерация линий поглощения соответствует нумерации ветвей на Рис. 4.1 и 4.3. Нижняя панель: температурная зависимость щели  $\nu_{10}$ .

мированы к единице в поле  $H = 0$  и сдвинуты вдоль оси ординат для наглядности. Температурное поведение особенностей на этих зависимостях находится в согласии с  $H$ - $T$ -диаграммой, представленной в работе [54]. Сдвиг резонансной кривой 'Г' в более высокие поля с ростом температуры объясняется уменьшением щели в спектре  $\nu_{10}$ ; нижняя панель Рис. 4.4 иллюстрирует температурную зависимость  $\nu_{10}$ . Из графика видно, что  $\nu_{10}$  обращается в ноль вблизи температуры Нееля  $T_N = 2.8$  К.

## Н вдоль оси x

Частотно-полевая диаграмма, измеренная при  $T = 1.3$  К для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ , показана на верхней панели Рис. 4.5. На зависимостях  $\mathcal{P}(H)$  видны аномалии, соответствующие спин-переориентационному переходу, фазовому переходу из спиральной в фен-фазу и фазовому переходу из фен-фазы в насыщенную фазу. В спиральной фазе в полях  $H < H_{sf}^x$  видны две ветви ЭСР, обозначенные на рисунке как 'Г' и 'П'. Ветвь 'Г' соответствует колебаниям спиновой плоскости вокруг оси  $\mathbf{x}$  и поэтому ожидается, что эта ветвь не зависит от величины внешнего поля для этой ориентации (см. уравнение (4.50)). Тем не менее, в эксперименте наблюдался небольшой спад соответствующей частоты с ростом магнитного поля. Такое поведение может быть связано с искажениями спиновой плоскости или недостаточностью предложенной минимальной спиновой модели в магнитном поле. Возможное отклонение внешнего магнитного поля от оси  $\mathbf{x}$  как причина такого поведения вследствие явного наблюдения спин-переориентационного перехода исключается. Причиной расхождений между ожидаемым и наблюдаемым поведением ветви 'Г' может быть тот факт, что в предложенной теоретической модели не учитывается взаимодействие Дзялошинского-Мории между соседними ионами. Этот факт также может быть причиной расхождения между расчётным полем спин-переориентационного перехода  $\mu_0 H_{sf}^x = 4$  Тл и экспериментальным значением  $\mu_0 H_{sf}^x = 3$  Тл. В области

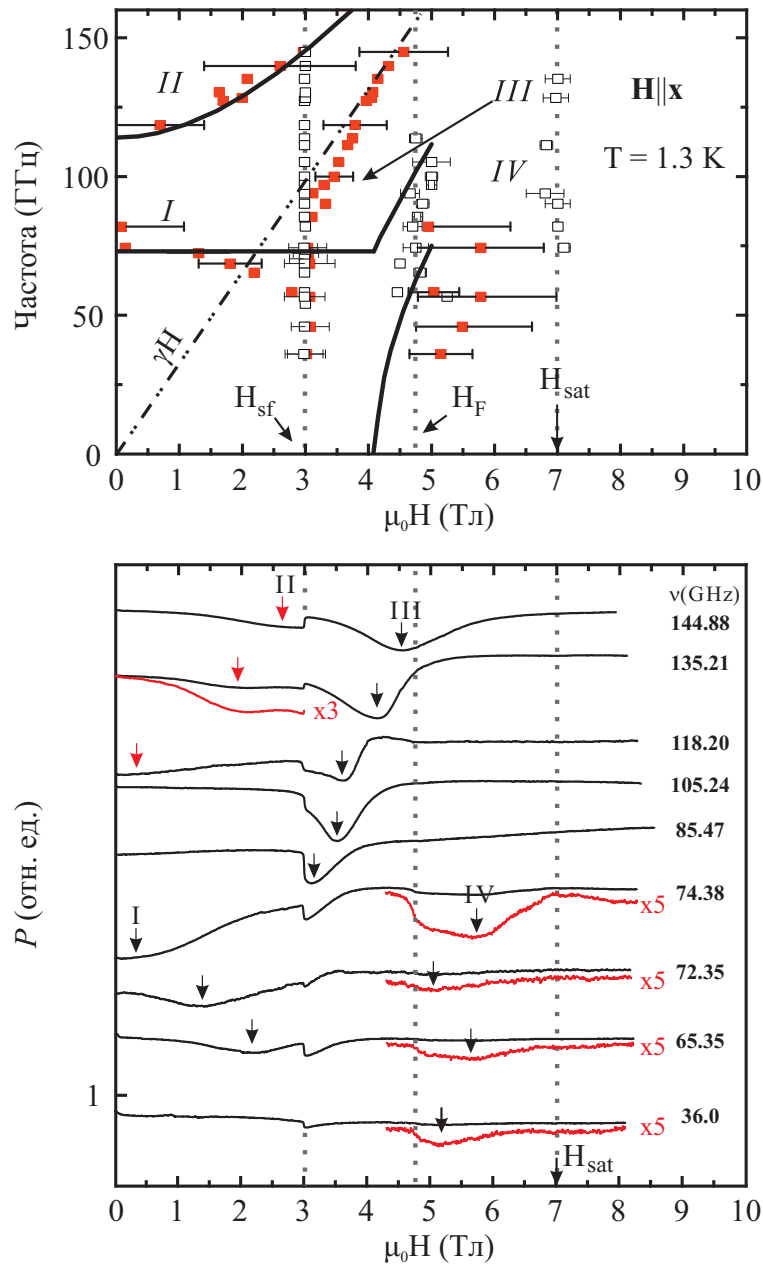


Рис. 4.5: Верхняя панель: частотно-полевая диаграмма для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ , измеренная при  $T = 1.3$  К. Частоты ЭСР показаны сплошными символами, для некоторых резонансов планками погрешности отмечены ширины линий, измеренные на половине высоты поглощённой мощности. Открытые символы соответствуют фазовым переходам, которые были определены как аномалии на зависимостях  $\mathcal{P}(H)$ . Сплошными линиями показаны теоретические зависимости  $\nu(H)$ , вычисленные для спиральной фазы до и после спин-переориентационного перехода. Поля фазовых переходов показаны пунктирными линиями. Парамагнитная линия  $\nu = \gamma H$  показана штрих-пунктирной линией. Нижняя панель: примеры записей  $\mathcal{P}(H)$ , полученных при  $T = 1.3$  К.

полей, где реализуется фен-фаза, наблюдаются широкие линии резонансного поглощения; соответствующая ветвь обозначена на  $\nu$ - $H$ -диаграмме как ‘IV’.

## **Н в плоскостях $xz$ и $yz$**

Угловые зависимости резонансных полей на частоте  $\nu = 80.6$  ГГц и полей фазовых переходов представлены на Рис. 4.6 и Рис. 4.7 для магнитного поля, поворачивающегося в плоскостях  $xz$  и  $yz$  соответственно. Измерения проводились при температуре  $T = 1.3$  К. Поля переходов в насыщенную фазу  $H_{sat}$  для ориентаций поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  отмечены ромбами, величины взяты из работы [22, 54]; для ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$   $H_{sat}$  получено в описанных выше экспериментах. Сплошные линии на угловых зависимостях показывают результаты вычислений, соответствующих ветвям ‘I’ и ‘III’ в спиральной фазе. Теоретические зависимости находятся в согласии с экспериментальными точками в области низких полей. В более высоких полях расхождение возрастает, что может объясняться существенным искажением спиновой плоскости магнитным полем. Необходимо отметить, что дополнительная ветвь ‘III’ совпадает со спектром осцилляций спиновой плоскости после спин-переориентационного перехода в области полей, где устанавливается соизмеримая скошенная антиферромагнитная фаза. Это наблюдение согласуется с утверждением, высказанным в работах [50, 54]: в полях выше  $H_C$  при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  соизмеримая скошенная антиферромагнитная фаза и спиральная фаза сосуществуют.

## **4.4 Теория**

### **4.4.1 Микроскопическая модель**

В соответствии с группой симметрии, которой принадлежат кристаллы линарита ( $P2_1/m$ ), теоретическое рассмотрение базируется на анизотроп-

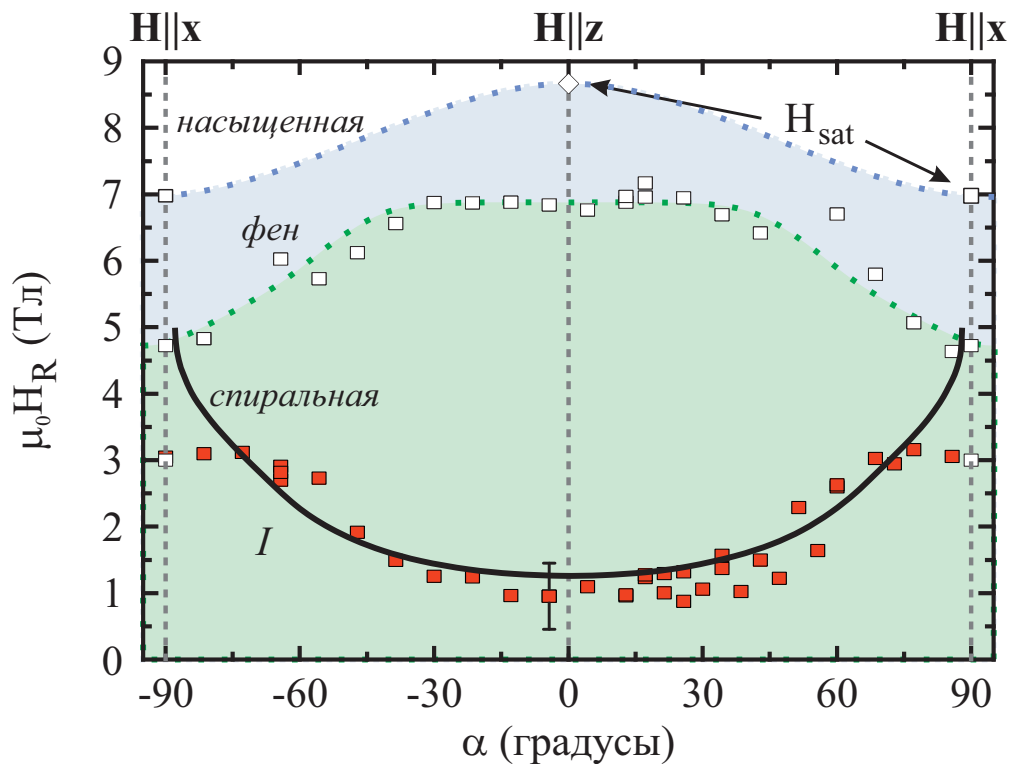


Рис. 4.6: Угловая зависимость резонансного поля (сплошные символы) и полей фазовых переходов (открытые символы) на частоте  $\nu = 80.6$  ГГц при повороте магнитного поля  $\mathbf{H}$  в плоскости  $xz$ , измеренная при  $T = 1.3$  К. Угол  $\alpha$  определяется как угол между  $\mathbf{H}$  и осью  $\mathbf{z}$ . Сплошной линией показана зависимость резонансного поля, вычисленная для спиральной магнитной структуры. Пунктирные линии проведены для удобства восприятия.

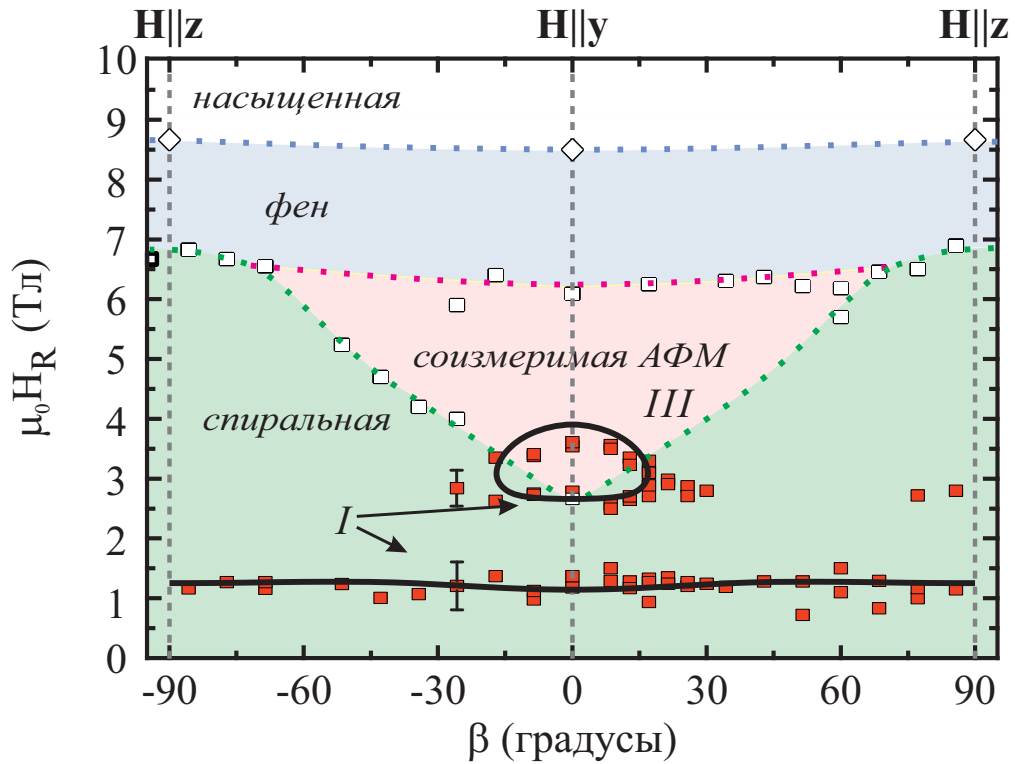


Рис. 4.7: Угловая зависимость резонансного поля (сплошные символы) и полей фазовых переходов (открытые символы) на частоте  $\nu = 80.6$  ГГц при повороте магнитного поля  $\mathbf{H}$  в плоскости  $yz$ , измеренная при  $T = 1.3$  К. Угол  $\beta$  определяется как угол между  $\mathbf{H}$  и осью  $y$ . Сплошными линиями показана зависимость резонансного поля, вычисленная для спиральной магнитной структуры. Пунктирные линии проведены для удобства восприятия.



ном обменном гамильтониане общего вида для спинов  $S = 1/2$ , записанном в глобальных координатах:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle ij \rangle} [J_{ij}^{xx} S_i^x S_j^x + J_{ij}^{yy} S_i^y S_j^y + J_{ij}^{zz} S_i^z S_j^z], \quad (4.38)$$

где ось  $\mathbf{y}$  направлена вдоль кристаллографической оси второго порядка  $\mathbf{b}$ , а оси  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{z}$  лежат в плоскости  $ac$ . Гамильтониан (4.38) описывает минимальную анизотропную спиновую модель в случае линарита. В минимальной модели не учитывается взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ), так как спектры, полученные в результате экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [22, 58] были успешно описаны без учёта ДМ-взаимодействия.

Магнитные свойства линарита определяются как конкурирующими ферромагнитным взаимодействием между спинами ближайших ионов  $J_1$  и антиферромагнитным взаимодействием ионов, следующих за ближайшими  $J_2$ , так и межцепочечным взаимодействием  $J_c$ . В литературе приводятся различные значения микроскопических параметров, см. Таблицу 4.1. В Таблице также приведены методы, с помощью которых эти значения были получены. Наиболее точные значения обменных параметров получены в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов (INS) в высоких магнитных полях, которые существенно подавляют квантовые флуктуации [22]. Доминирующим взаимодействием, согласно работе [22], между магнитными моментами ионов из разных цепочек является взаимодействие между моментами ближайших ионов в направлении оси  $\mathbf{c}$ . В то же время, в работе [58], в которой представлены результаты экспериментов по рассеянию нейтронов при  $H = 0$ , предполагается, что доминирующим межцепочечным взаимодействием является диагональное взаимодействие  $J'_c$ . Это заключение основывается на результатах спин-волновой аппроксимации низкоэнергетической области спектра, где квантовые флуктуации

Таблица 4.1: Микроскопические обменные параметры магнитной структуры линарита, полученные в различных работах и рассчитанные на основе этих величин значения  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  с использованием уравнений (A21) и (A24). В двух последних рядах представлены значение  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ , полученное из непосредственных измерений намагниченности [17], и значение, полученное из обсуждаемых в данной работе ЭСР экспериментов.

Метод	$J_1$ [K]	$J_2$ [K]	$J_c$ [K]	$\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$
$\chi(T)$ [17]	$-13 \pm 3$	$21 \pm 5$	—	2.7
$M(H), \chi(T)$ [57]	-100	36	—	6.7
INS ( $H = 0$ ) [58]				
LSWT	$-114 \pm 2$	$37 \pm 1$	$4 \pm 0.5$	2.2
DMRG	-78	28	7	1.7
INS ( $H > H_{\text{sat}}$ ) [22]	-168	46	8	2.2
$M(H), T = 2$ K [17]				$1.6 \pm 0.1$
ЭСР, $T = 1.3$ K				$1.85 \pm 0.10$

существенно влияют на спектр.

Далее  $J_2$  и  $J_c$  полагаются изотропными, в то время как поправки к гамильтониану, связанные с двухионной анизотропией, имеют следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} [(1 + \varepsilon)S_i^x S_j^x + (1 - \varepsilon)S_i^y S_j^y + (1 - \delta)S_i^z S_j^z], \quad (4.39)$$

где  $0 < \varepsilon < \delta$ , что делает  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{z}$  лёгкой и трудной осями соответственно.

Результаты, основанные на развитой различными авторами [55, 59–65] спин-волновой теории несоизмеримых геликоидальных магнитных структур были получены М. Е. Житомирским и приведены в Приложении А.

#### 4.4.2 Макроскопическая теория

Магнитная динамика в данном разделе рассматривается в рамках феноменологической теории Андреева-Марченко [35]. Приложение этой теории к планарным магнитным структурам было описано, например, в работе [66] и будет использовано в дальнейшем обсуждении результатов.

Магнитная система спирального антиферромагнетика может быть описана с помощью пары ортогональных единичных векторов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ , которые определяют циклоидальную плоскость:

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle \simeq \mathbf{l}_1 \cos \mathbf{Q}\mathbf{r}_i + \mathbf{l}_2 \sin \mathbf{Q}\mathbf{r}_i . \quad (4.40)$$

Дополнительно введём вектор  $\mathbf{n} = \mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2$ , перпендикулярный к спиновой плоскости. Плотность функции Лагранжа, удовлетворяющая симметрии кристалла:

$$\mathcal{L} = \sum_{k=1}^2 \frac{\chi_{\parallel}}{4\gamma^2} [\partial_t \mathbf{l}_k - \gamma(\mathbf{l}_k \times \mathbf{H})]^2 + \frac{2\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{4\gamma^2} [\partial_t \mathbf{n} - \gamma(\mathbf{n} \times \mathbf{H})]^2 - E_a , \quad (4.41)$$

где  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  – гиромагнитное отношение,  $E_a$  – энергия анизотропии, а  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  в рамках микроскопической теории определяются уравнениями (A21) и (A24) соответственно.

В случае линарита энергия двуосной анизотропии может быть представлена следующим образом:

$$E_a = -\frac{D}{2} n_z^2 - \frac{F}{2} (n_y^2 - n_x^2) , \quad (4.42)$$

где  $D > 0$  определяет ориентацию спиновой плоскости в нулевом магнитном поле, а  $F > 0$  устанавливает направление лёгкой оси внутри плоскости.

Для несоизмеримой спирали энергия анизотропии  $E_a$  не содержит слагаемых, описывающих предпочтительную ориентацию пары  $(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2)$  внутри

спиновой плоскости. Таким образом, одна из частот спектра ЭСР равна нулю независимо от внешнего магнитного поля. В нулевом магнитном поле две ненулевые частоты имеют следующий вид:

$$\frac{\omega_{1,2}^2}{\gamma^2} = \frac{D \pm F}{\chi_{\parallel}} . \quad (4.43)$$

Сравнение выражений (4.43) с уравнением (A19) даёт связь между феноменологическими константами и микроскопическими параметрами:

$$D = S^2 [J_{\mathbf{Q}}^{zz} - \frac{1}{2}(J_{\mathbf{Q}}^{xx} + J_{\mathbf{Q}}^{yy})], \quad F = \frac{S^2}{2}(J_{\mathbf{Q}}^{yy} - J_{\mathbf{Q}}^{xx}). \quad (4.44)$$

Для одноосной анизотропии ( $F = 0$ ) и магнитного поля, направленного перпендикулярно к спиновой плоскости частоты ЭСР имеют следующий вид:

$$\frac{\omega_{1,2}}{\gamma} = \sqrt{\frac{D}{\chi_{\perp}} + \frac{(1 + \eta)^2}{4} H^2} \pm \frac{1 - \eta}{2} H , \quad (4.45)$$

где  $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\perp}$ .

Для магнитного поля, приложенного параллельно спиновой плоскости, макроскопическая теория даёт следующий результат:

$$\frac{\omega_1^2}{\gamma^2} = \frac{D}{\chi_{\perp}} , \quad \frac{\omega_2^2}{\gamma^2} = \frac{D}{\chi_{\perp}} + H^2 . \quad (4.46)$$

Это выражение выполняется в случае, когда магнитное поле не превосходит поля спин-переориентационного перехода:

$$H_{sf} = \sqrt{\frac{D}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}} . \quad (4.47)$$

В полях выше  $H_{sf}$  спиновая плоскость меняет свою ориентацию и становится перпендикулярной внешнему магнитному полю.

В случае двуосной анизотропии резонансные частоты при ориентации

поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  определяются следующим выражением:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{1,2}^2}{\gamma^2} &= \frac{1 + \eta^2}{2} H^2 + \frac{D}{\chi_{\perp}} \\ &\pm \sqrt{\frac{F^2}{\chi_{\perp}^2} + \frac{D}{\chi_{\perp}} H^2 (1 - \eta)^2 + \frac{(1 - \eta^2)^2}{4} H^4}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Для поля, приложенного параллельно спиновой плоскости, поле спин-переориентационного перехода зависит от ориентации поля. Для двух главных направлений получаем:

$$H_{\text{sf}}^{x,y} = \sqrt{\frac{D \pm F}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}}. \quad (4.49)$$

Частоты ЭСР описываются следующими выражениями:

$$\frac{\omega_1^2}{\gamma^2} = \frac{D \mp F}{\chi_{\perp}}, \quad \frac{\omega_2^2}{\gamma^2} = \frac{D \pm F}{\chi_{\perp}} + H^2, \quad (4.50)$$

где верхние и нижние знаки соответствуют  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ .

## 4.5 Обсуждение результатов

Приведём параметры магнитной структуры, полученные в ходе аппроксимации результатов экспериментов по измерению ЭСР теоретическими зависимостями. Спиральная структура характеризуется анизотропной магнитной восприимчивостью: восприимчивостью при приложении магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n} - \chi_{\parallel}$  и восприимчивостью при приложении магнитного поля  $\mathbf{H} \perp \mathbf{n} - \chi_{\perp}$ ; для магнитной структуры линарита результаты эксперимента дают значение  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 1.85 \pm 0.10$ . Это значение можно сравнить со значениями, приведёнными в Таблице 4.1, полученными в рамках классической модели (A25) для различных наборов обменных параметров и для результатов измерения намагничённости [17]. Различие между резуль-

татом, полученным на основе работы [17], и результатом, полученным в наших экспериментах, объясняется тем, что эксперименты по измерению намагниченности проводились при более высокой температуре  $T = 2$  К. Сравнение с результатами модели показывает важность учёта междоупорядоченного взаимодействия в линарите.

Используя экспериментальные величины частот ЭСР при  $H = 0$  и значение  $\chi_{\parallel} = 0.068 \pm 0.004 \mu_B/\text{Cu}^{2+}/\text{Tл} = 4900 \pm 300 \text{ Дж}/\text{Tл}^2/\text{м}^3$  [22], можно определить макроскопические константы анизотропии (см. уравнение (4.42)):  $D = 30 \pm 2 \text{ кДж}/\text{м}^3$  и  $F = 12.6 \pm 1 \text{ кДж}/\text{м}^3$ . Двухосная анизотропия в линарите значительна и, следовательно, величина поля спин-переориентационного перехода зависит от ориентации поля в спиновой плоскости. Далее, используя минимальную микроскопическую модель двухосной анизотропии (4.39) и обменные параметры из работы [22], можно определить следующие параметры обменной анизотропии:  $\delta \approx 0.014$  и  $\varepsilon \approx 0.006$ . Полученные параметры анизотропии могут быть использованы в дальнейшем теоретическом изучении линарита.

Наблюдаемое несоответствие между теоретическими результатами для спирального антиферромагнетика и экспериментальным поведением резонансных частот для ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$  (см. раздел 4.3.2 и Рис. 4.5) может быть связано с необходимостью учёта дополнительных слагаемых в энергии анизотропии, описываемой уравнением (4.42). В микроскопической модели возможен учёт взаимодействия Дзялошинского-Мории между магнитными моментами ближайших ионов, которое было исключено из минимальной модели, описываемой уравнением (4.39).

Приведённые здесь результаты измерений не позволяют определить наличие или отсутствие экзотических мультипольных состояний в линарите, однако область их возможного существования существенно ограничивается. Также в результаты работы по измерению спектров ЯМР [52] ограничивают область полей, где могут наблюдаться мультипольные состояния,

до  $9.35 \text{ Тл} < \mu_0 H < 9.64 \text{ Тл}$  для ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ . Наблюдаемые спектры ЭСР свидетельствуют в пользу того, что состояние магнитной структуры вблизи поля насыщения может быть идентифицировано как фен-фаза, а не фаза волны спиновой плотности.

#### 4.6 Заключение

Спектр электронного спинового резонанса в линарите был изучен в магнитоупорядоченной фазе в полях вплоть до поля насыщения. Полученные в планарной спиральной и коллинеарной скошенной антиферромагнитной фазах спектры были проанализированы в рамках микроскопического и макроскопического подходов, была предложена минимальная модель анизотропии. Были получены параметры анизотропии магнитной структуры. Спектры, полученные в высокополевой фазе, характерны для фен-фазы, предложенной в работе [22] на основе результатов экспериментов по упругому рассеянию нейтронов. Результаты экспериментов существенно ограничивают область полей, где можно ожидать наблюдение нематической фазы. Предложенная в работе модель показывает удовлетворительное согласие с результатами экспериментов.

## Заключение

В работе методом электронного спинового резонанса были исследованы квазинизкоразмерные фрустрированные мультиферроики  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{LiCuVO}_4$  и  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (линарит) во внешних магнитном и электрическом полях. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Обнаружено влияние электрического поля на частоты магнитного резонанса в квазидвумерном антиферромагнетике  $\text{CuCrO}_2$ . Экспериментальные результаты подтверждают предсказания теоретического анализа, проведённого в рамках феноменологического макроскопического подхода в работе [20].
2. Экспериментально изучено влияние электрического поля на спектр ЭСР и магнитную структуру в  $\text{LiCuVO}_4$  в спиральной фазе. В области малых полей обнаружен сдвиг линий резонансного поглощения. В полях после поля спин-переориентационного перехода, где ожидается отсутствие электрической поляризации, обнаружен сдвиг спектра ЭСР, что свидетельствует о значительном влиянии электрического поля на характер спин-переориентационного перехода.
3. В квазиодномерном магнетике  $\text{LiCuVO}_4$  был проведён симметричный анализ магнитной структуры в рамках макроскопической модели. Была описана связь между электрической поляризацией в данном веществе и магнитным параметром порядка. Теоретически описан поворот структуры и рассчитан спектр ЭСР в присутствии внешних



электрического и магнитного полей в рамках теории спиновой динамики Андреева-Марченко [35].

4. Изучена связанная динамика магнитной системы и электрической поляризации в присутствии внешнего электрического поля для мультиферроиков  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$ .
5. Была продемонстрирована возможность управлять доменной структурой образцов  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{LiCuVO}_4$  в приложенных магнитном и электрическом полях. Было показано, что с помощью магнитного поля можно контролировать ориентацию спиновой плоскости в кристалле, а электрическим полем – направление вращения спинов в спиновой плоскости.
6. В квазиодномерном магнетике  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (линарит) впервые было проведено мультимчастотное исследование спектра ЭСР в области полей вплоть до поля насыщения. Был проведён теоретический анализ спектров ЭСР. Результаты теоретического описания спектров в рамках предложенной в работе модели согласуются с результатами экспериментов. Были получены основные параметры анизотропии. Полученные спектры ЭСР подтверждают, что в низких полях реализуется планарная спиральная структура, а в промежуточных полях при ориентациях полей, близких к направлению вдоль спиновой цепочки реализуется соизмеримая антиферромагнитная фаза. Спектры ЭСР в высоких полях могут быть интерпретированы в рамках фен-фазы, предложенной в работе [22].

## Благодарности

Автор благодарит Леонида Евгеньевича Свистова за научное руководство, поддержку и наставления, полученные знания и бесценный опыт работы с низкими температурами и СВЧ-техникой. Автор благодарит Владимира Ивановича Марченко за чуткое руководство при выполнении теоретического анализа магнитной структуры  $\text{LiCuVO}_4$  и поучительные обсуждения. Отдельная благодарность выражается Михаилу Евгеньевичу Житомирскому (Université Grenoble Alpes) за помощь в теоретическом анализе магнитных свойств и магнитной динамики в линарите и Андрею Пименову за возможность сотрудничества с лабораторией спектроскопии твёрдого тела (TU Wien), Н.-D. Zhou (University of Tennessee), Андрею Прокофьеву (TU Wien) и Кириллу Юрьевичу Поварову (ETH Zürich) за предоставленные образцы. Автор признателен Александру Ивановичу Смирнову, Сергею Сергеевичу Сосину, Тимофею Александровичу Солдатову и Василию Николаевичу Глазкову за практические советы.

## Публикации автора по теме диссертации

- A1 *S. K. Gotovko, T. A. Soldatov, L. E. Svistov, H. D. Zhou.* Multiferroicity of  $\text{CuCrO}_2$  tested by electron spin resonance//Physical Review B. – 2018. – Vol. 97, № 9. – P. 094425.
- A2 *S. K. Gotovko, L. E. Svistov, A. M. Kuzmenko, A. Pimenov, M. E. Zhitomirsky.* Electron spin resonance in spiral antiferromagnet linarite: Theory and experiment//Physical Review B. – 2019. – Vol. 100, № 17. – P. 174412.
- A3 *S. K. Gotovko, V. I. Marchenko, A. Prokofiev, L. E. Svistov.* Dynamics of the multiferroic  $\text{LiCuVO}_4$  influenced by electric field//Physical Review B. – 2021. – Vol. 104, № 21. – P. 214415.

## Литература

1. Kawamura H., Miyashita S. Phase transition of the Heisenberg antiferromagnet on triangular lattice in a magnetic field. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1985. – V. 54. – № 12. – P. 4530.
2. Chubukov A. V., Golosov D. I. Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – V. 3. – № 1. – P. 69.
3. Korshunov S. E. Phase diagram of the antiferromagnetic XY model with a triangular lattice in an external magnetic field. // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – V. 19. – P. 5927.
4. Chubukov A. V. Chiral, nematic, and dimer states in quantum spin chains. // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – № 9. – P. 4693.
5. Hikihara T., Kecke L., Momoi T., Furusaki A. Vector chiral and multipolar orders in the spin-1/2 frustrated ferromagnetic chain in magnetic field. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 14. – P. 144404.
6. Heidrich-Meisner F., Honecker A., Vekua T. Frustrated ferromagnetic spin-1/2 chain in a magnetic field: The phase diagram and thermodynamic properties. // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – № 2. – P. 020403(R).
7. Heidrich-Meisner F., McCulloch I. P., Kolezhuk A. K. Phase diagram of an anisotropic frustrated ferromagnetic spin-1/2 chain in a magnetic field: A

- density matrix renormalization group study. // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – № 14. – P. 144417.
8. Kecke L., Momoi T., Furusaki A. Multimagnon bound states in the frustrated ferromagnetic one-dimensional chain. // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – № 6. – P. 060407(R).
  9. Sudan J., Lüscher A., Läuchli A. M. Emergent multipolar spin correlations in a fluctuating spiral: The frustrated ferromagnetic spin-1/2 Heisenberg chain in a magnetic field. // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – № 14. – P. 140402(R).
  10. Shindou R., Momoi T. SU(2) slave-boson formulation of spin nematic states in S=1/2 frustrated ferromagnets. // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – № 6. – P. 064410.
  11. Zhitomirsky M. E., Tsunetsugu H. Magnon pairing in quantum spin nematic. // Europhysics Letters. – 2010. – V. 92. – № 3. – P. 37001
  12. Nishimoto S., Drechsler S.-L., Kuzian R., Richter J., van den Brink J. Interplay of interchain interactions and exchange anisotropy: Stability and fragility of multipolar states in spin-1/2 quasi-one-dimensional frustrated helimagnets. // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – № 21. – P. 214415.
  13. Kimura K., Nakamura H., Ohgushi K., Kimura T. Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 14. – P. 140401(R).
  14. Kimura K., Nakamura H., Kimura S., Hagiwara M., Kimura T. Tuning Ferroelectric Polarization Reversal by Electric and Magnetic Fields in CuCrO<sub>2</sub>. // Physical Review Letters. – 2009. – V. 103. – № 10. – P. 107201.

15. Schrettle F., Krohns S., Lunkenheimer P., Hemberger J., Büttgen N., Krug von Nidda H.-A., Prokofiev A. V., Loidl A. Switching the ferroelectric polarization in the  $S=1/2$  chain cuprate  $\text{LiCuVO}_4$  by external magnetic fields. // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – № 14. – P. 144101.
16. Yasui Y., Naito Y., Sato K., Moyoshi T., Sato M., Kakurai K. Relationship between Magnetic Structure and Ferroelectricity of  $\text{LiVCuO}_4$ . // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V. 77. – № 2. – P. 023712.
17. Yasui Y., Sato M., Terasaki I. Multiferroic Behavior in the Quasi-One-Dimensional Frustrated Spin-1/2 System  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  with  $\text{CuO}_2$  Ribbon Chains. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2011. – V. 80. – № 3. – P. 033707.
18. Schmid H.. Multi-ferroic Magnetoelectrics. // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 162. – P. 317.
19. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. // *Успехи Физических Наук*. – 2012. – Том 182. – № 6. – стр. 593.
20. Марченко В. И. Об антиферромагнитном переходе в  $\text{CuCrO}_2$ . // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2014. – Том 146. – Вып. 6. – стр. 1238.
21. Gibson B. J., Kremer R. K., Prokofiev A. V., Assmus W., McIntyre G. J. Incommensurate antiferromagnetic order in the  $S=1/2$  quantum chain compound  $\text{LiCuVO}_4$ . // *Physica B*. – 2004. – V. 350. – P. e253.
22. Cemal E., Enderle M., Kremer R. K., Fåk B., Ressouche E., Goff J. P., Gvozdkova M. V., Zhitomirsky M. E., Ziman T. Field-induced States and Excitations in the Quasicritical Spin- 1/2 Chain Linarite. // *Physical Review Letters*. – 2018. – V. 120. – № 6. – P. 067203.

23. Poienar M., Damay F., Martin C., Hardy V., Maignan A., Andre G. Structural and magnetic properties of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  by neutron powder diffraction. // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – № 11. – P. 014412.
24. Kimura K., Otani T., Nakamura H., Wakabayashi Y., Kimura T. Lattice Distortion Coupled with Magnetic Ordering in a Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ . // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – V. 78. – № 11. – P. 113710.
25. Kadowaki H., Kikuchi H., Ajiro Y. Neutron powder diffraction study of the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ . // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V. 2. – № 19. – P. 4485.
26. Soda M., Kimura K., Kimura T., Matsura M., Hirota K. Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  with Proper-Screw Order. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – V. 78. – № 12. – P. 124703.
27. Soda M., Kimura K., Kimura T., Hirota K. Domain rearrangement and spin-spiral-plane flop as sources of magnetoelectric effects in delafossite  $\text{CuCrO}_2$ . // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – № 10. – P. 100406(R).
28. Frontzek M., Ehlers G., Podlesnyak A., Cao H., Matsuda M., Zaharko O., Aliouane N., Barilo S. Shiryayev S. V. Magnetic structure of  $\text{CuCrO}_2$ : a single crystal neutron diffraction study. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – № 1. – P. 016004.
29. Aktas O., Quirion G, Otani T., Kimura T. First-order ferroelastic transition in a magnetoelectric multiferroic:  $\text{CuCrO}_2$ . // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – № 22. – P. 224104.
30. Poienar M., Damay F., Martin C., Robert J., Petit S. Spin dynamics in

- the geometrically frustrated multiferroic  $\text{CuCrO}_2$ . // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – № 10. – P. 104411.
31. Vasiliev A. M., Prozorova L. A., Svistov L. E., Tsurkan V., Dziom V., Shuvaev A., Pimenov Anna, Pimenov A. ESR of the quasi-two-dimensional antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  with a triangular lattice. // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – № 14. – P. 144403.
  32. Sakhratov Yu. A., Svistov L. E., Kuhns P. L., Zhou H. D., Reyes A. P. Magnetic Structure and Domain Conversion of the Quasi-2D Frustrated Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  Probed by NMR // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – V. 119. – № 5. – P. 880.
  33. Arima T. Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2007. – V. 76. – № 7. – P. 073702.
  34. Yamaguchi H., Ohtomo S., Kimura S., Hagiwara M., Kimura K., Kimura T., Okuda T., Kindo K. Spiral-plane flop probed by ESR in the multiferroic triangular-lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ . // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – № 3. – P. 033104.
  35. Андреев А. Ф., Марченко В. И. Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков. // *Успехи Физических Наук*. – 1980. – Том 130. – Вып. 1. – Стр. 39.
  36. Mizuno J., Tohyama T., Maekawa S., Osafune T., Motoyama N., Eisaki H., Uchida S. Electronic states and magnetic properties of edge-sharing Cu-O chains. // *Physical Review B*. – 1997. – V. 57. – № 9. – P. 5326.
  37. Enderle M., Mukherjee C., Fåk B., Kremer R. K., Broto J.-M., Rosner H., Drechsler S.-L., Richter J., Malek J., Prokofiev A., Assmus W., Pujol S., Raggazzoni J.-L., Rakoto H., Rheinstädter M., Rønnow, H. M. Quantum



- Helimagnetism of the Frustrated Spin-1/2 Chain  $\text{LiCuVO}_4$ . // *Europhysics Letters*. – 2005. – V. 70. – № 2. – P. 237.
38. Lafontaine M. A., Leblanc M., Ferey G. New refinement of the room-temperature structure of  $\text{LiCuVO}_4$ . // *Acta Crystallographica Section C – Crystal Structure Communications*. – 1989. – V. C45. – № 8. – P. 1205.
39. Büttgen N., Krug von Nidda H.-A., Svistov L. E., Prozorova L. A., Prokofiev A., Aßmus W. Spin-modulated quasi-one-dimensional antiferromagnet  $\text{LiCuVO}_4$ . // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – № 1. – P. 014440.
40. Büttgen N., Nawa K., Fujita T., Hagiwara M., Kuhns P., Prokofiev A., Reyes A. P., Svistov L. E., Yoshimura K., Takigawa M. Search for a spin-nematic phase in the quasi-one-dimensional frustrated magnet  $\text{LiCuVO}_4$  // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – № 13. – P. 134401.
41. Mourigal M., Enderle M., Kremer R. K., Law J. M., Fåk B. Evidence of a Bond-Nematic Phase in  $\text{LiCuVO}_4$  // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 109. – № 2. – P. 027203.
42. Svistov L. E., Fujita T., Yamaguchi H., Kimura S., Omura K., Prokofiev A., Smirnov A. I., Honda Z., Hagiwara M. New high magnetic field phase of the frustrated  $S=1/2$  chain compound  $\text{LiCuVO}_4$  // *JETP Letters*. – 2011. – V. 93. – № 1. – P. 24.
43. Prozorova L. A., Svistov L. E., Vasiliev A. M., Prokofiev A. ESR study of the frustrated  $S=1/2$  chain magnet  $\text{LiCuVO}_4$  in spiral and spin-modulated phases. // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94. – № 22. – P. 224402.
44. Prokofiev A. V., Vasilyeva I. G., Ikorskii V. N., Malakhov V. V., Asanov I. P., Assmus W. Structure, Stoichiometry and Magnetic Properties of

- the Low-Dimensional Structure Phase  $\text{LiCuVO}_4$ . // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – № 9. – P. 3131.
45. Prokofiev A. V., Vasilyeva I. G., Assmus W. Crystal growth of  $\text{LiCuVO}_4$ : influence of the flux composition and the growth temperature on the stoichiometry and perfection of the crystals. Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – № 1–2. – P. e2009.
46. Смирнов А. И., Хлюстиков И. Н. Исследование магнитоэлектрической активности антиферромагнитного  $\text{Nd}_2\text{Cu}_4$ . // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1994. – Том 105. – Вып. 4. – стр. 1040.
47. Vitebskii I. M., Lavrinenko N. M, Sobolev V. L. Magnetoelectric and Piezomagnetic Effects of Exchange Nature in Antiferromagnets. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – V. 97. – P. 263.
48. Ruff A., Lunkenheimer P., Krug von Nidda, H.-A., Widmann S., Prokofiev A., Svistov L., Loidl A., Krohns S. Chirality-driven ferroelectricity in  $\text{LiCuVO}_4$ . // NPJ Quantum Materials. – 2019. – V. 4. – P. 24.
49. Willenberg B., Schäpers M., Rule K. C., Süllo S., Reehuis M., Ryll H., Klemke B., Kiefer K., Schottenhamel W., Büchner B., Ouladdiaf B., Uhlarz M., Beyer R., Wosnitza J., Wolter A. U. B. Magnetic Frustration in a Quantum Spin Chain: The Case of Linarite  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – № 11. – P. 117202.
50. Willenberg B., Schäpers M., Wolter A. U. B., Drechsler S. L., Reehuis M., Hoffmann J. U., Büchner B., Studer A. J., Rule K. C., Ouladdiaf B., Süllo S., Nishimoto S. Complex Field-Induced States in Linarite  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  with a Variety of High-Order Exotic Spin-Density Wave States // Physical Review Letters. – 2016. – V. 116. – № 4. – P. 047202. (2016).

51. Feng Y., Povarov K. Yu., Zheludev A. Magnetic phase diagram of the strongly frustrated quantum spin chain system  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  in tilted magnetic fields. // *Physical Review B*. – 2018. – V. 98. – № 5. – P. 054419.
52. Heinze L., Bastien G., Ryll B., Hoffmann J.-U., Reehuis M., Ouladdiaf B., Bert F., Kermarrec E., Mendels P., Nishimoto S., Drechsler S.-L., Rößler U. K., Rosner H., Büchner B., Studer A. J., Rule K. C., Süllow S., Wolter A. U. B. Magnetic phase diagram of the frustrated spin chain compound linarite  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  as seen by neutron diffraction and  $^1\text{H-NMR}$ . // *Physical Review B*. – 2019. – V. 99. – № 9. – P. 094436.
53. Effenberger H. Crystal structure and chemical formula of schmiederite,  $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_4(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$ , with a comparison to linarite,  $\text{PbCu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$ . // *Mineralogy and Petrology*. – 1987. – V. 36. – № 1. – P. 3.
54. Povarov K. Yu., Feng Y., Zheludev A. Multiferroic phases of the frustrated quantum spin-chain compound linarite. // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94. – № 21. – P. 214409.
55. T. Nagamiya. Helical Spin Ordering. // *Solid State Physics*. – Vol. 20. – PP. 305–411. – New York: Academic Press, 1967.
56. Kuzmenko A. M., Mukhin A. A., Ivanov V. Yu., Komandin G. A., Shuvaev A., Pimenov A., Dziom V., Bezmaternykh L. N., Gudim I. A. Terahertz spectroscopy of crystal-field transitions in magnetoelectric  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94. – № 17. – P. 174419.
57. Wolter A. U. B., Lipps F., Schäpers M., Drechsler S. L., Nishimoto S., Vogel R., Kataev V., Büchner B., Rosner H., Schmitt M., Uhlarz M., Skourski Y., Wosnitza J., Süllow S., Rule K. C. Magnetic properties and exchange

- integrals of the frustrated chain cuprate linarite  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ . // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – № 1. – P. 014407.
58. Rule K. C., Willenberg B., Schäpers M., Wolter A. U. B., Büchner B., Drechsler S. L., Ehlers G., Tennant D. A., Mole R. A., Gardner J. S., Süllo S., Nishimoto S. Dynamics of linarite: Observations of magnetic excitations. // Physical Review B. – 2017. – V. 95. – № 2. – P. 024430.
59. Cooper B. R., Elliott R. J., Nettel S. J., Suhl H. Theory of Magnetic Resonance in the Heavy Rare-Earth Metals. // Physical Review. – 1962. – V. 127. – № 1. – P. 57.
60. Cooper B. R., Elliott R. J. Spin-Wave Theory of Magnetic Resonance in Spiral Spin Structures: Effect of an Applied Field. // Physical Review. – 1963. – V. 131. – № 3. – P. 1043. erratum: Physical Review. – 1967. – V. 153. – № 2. – P. 654.
61. Elliott R. J., Lange R. V. Theorem on Spin Waves in Helical Spin Structures Adapted from the Goldstone Theorem. // Physical Review. – 1966. – V. 152. – № 1. – P. 235.
62. Cooper B. R. Magnetic Properties of Rare-Earth Metals. // Solid State Physics. – V. 21. – PP. 393-490. – New York: Academic Press, 1968.
63. Zhitomirsky M. E., Zaliznyak I. A. Static properties of a quasi-one-dimensional antiferromagnet in a magnetic field. // Physical Review B. – 1996. – V. 53. – № 6. – P. 3428.
64. Chen H.-B., Li Y.-Q. Dynamical magnetoelectric effects in the distorted spiral multiferroic magnets. // The European Physical Journal B. – 2013. – V. 86. – № 9. – P. 376.
65. Milstein A. I., Sushkov O. P. Magnetic excitations in the spin-spiral state

of  $\text{TbMnO}_3$  and  $\text{DyMnO}_3$ . // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – № 9.  
– P. 094417.

66. Зализняк И. А., Марченко В. И., Петров С. В., Прозорова Л. А., Чубуков А. В. Магнитный резонанс в неколлинеарном антиферромагнетике  $\text{CsNiCl}_3$ . // *Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1988. – Том 47. – Вып. 3. – стр. 175.

## Приложение А

В данном приложении приведены основные результаты, основанные на развитой различными авторами [55, 59–65] спин-волновой теории несоизмеримых геликоидальных магнитных структур.

### А.1 Магнитное поле $H = 0$

Здесь предполагается, что спиральная магнитная структура в плоскости  $xy$  формируется благодаря конкурирующим обменным взаимодействиям. Первый шаг заключается в переходе от фиксированных глобальных координат к вращающимся локальным координатным осям  $(x_i, y_i, z_i)$  таким образом, что ось  $\mathbf{z}_i$  всегда направлена вдоль равновесного направления спинов на отдельном узле  $i$ , а ось  $\mathbf{y}_i$  перпендикулярна плоскости спирали. Спиновые компоненты в глобальных координатах (с индексом 0) связаны с компонентами во вращающемся локальном пространстве следующим образом:

$$\begin{aligned} S_i^{x_0} &= S_i^z \cos \theta_i - S_i^x \sin \theta_i, \\ S_i^{y_0} &= S_i^z \sin \theta_i + S_i^x \cos \theta_i, \quad S_i^{z_0} = S_i^y, \end{aligned} \tag{A1}$$

где  $\theta_i$  – угол поворота, который будет определён далее. Удобно сделать следующую замену:

$$J_{ij} = \frac{1}{2}(J_{ij}^{xx} + J_{ij}^{yy}), \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(J_{ij}^{xx} - J_{ij}^{yy}). \tag{A2}$$

Гамильтониан (4.38), записанный в локальных координатах:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle ij \rangle} \left[ J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) (S_i^z S_j^z + S_i^x S_j^x) + J_{ij}^{zz} S_i^y S_j^y + \varepsilon_{ij} \cos(\theta_i + \theta_j) (S_i^z S_j^z - S_i^x S_j^x) + \dots \right]. \quad (\text{A3})$$

В данном выражении опущены перекрёстные члены (вида  $S_i^z S_j^x$ ), так как они не играют роли в дальнейших вычислениях.

Классическое выражение для энергии при  $T = 0$  получается из уравнения (A3), если пренебречь флуктуациями. Тогда  $S_i^z \rightarrow S$ ,  $S_i^{x,y} \rightarrow 0$  и

$$E_{\text{cl}} = S^2 \sum_{\langle ij \rangle} [J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) + \varepsilon_{ij} \cos(\theta_i + \theta_j)]. \quad (\text{A4})$$

В случае одноосной анизотропии ( $\varepsilon_{ij} = 0$ ) спины равномерно поворачиваются в пространстве на угол  $\theta_i = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i$ , где  $\mathbf{Q}$  соответствует минимуму преобразования Фурье:

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_j J_{ij} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (\text{A5})$$

Для микроскопической модели магнитной структуры линарита получаем:

$$J_{\mathbf{q}} = -2|J_1| \cos q_y + 2J_2 \cos 2q_y + 2J_c \cos q_z, \quad (\text{A6})$$

здесь расстояния между соседними ионами полагаются равными 1. Минимум достигается при  $\mathbf{Q} = (0, Q, \pi)$ , где

$$\cos Q = \frac{|J_1|}{4J_2}. \quad (\text{A7})$$

Взаимодействие между магнитными моментами следующими за ближайшими ионами  $J_2 \sim 0.3|J_1|$  приводит к возникновению несоизмеримой спино-

вой спирали вдоль спиновых цепочек, в то время как  $J_c > 0$  отвечает за антиферромагнитное упорядочение спинов соседних цепочек (в направлении  $\mathbf{c}$ ).

Анизотропия в плоскости  $\varepsilon_{ij} \neq 0$  искажает однородное вращение спинов в пространстве [55, 63]

$$\theta_i = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i + \varphi_i, \quad \varphi_i = \varphi \sin(2\mathbf{Q}\mathbf{r}_i). \quad (\text{A8})$$

Минимизация (A4) по  $\varphi$  даёт следующее значение (в первом порядке малости по  $\varepsilon_{ij}$ ):

$$\varphi = \frac{2\varepsilon_{\mathbf{Q}}}{J_{3\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{Q}}}, \quad (\text{A9})$$

где  $\varepsilon_{\mathbf{Q}} = \sum_j \varepsilon_{ij} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}}$ . Спины слегка подворачиваются в направлении лёгкой оси в плоскости  $xy$ , что приводит к появлению дополнительных брэгговских пиков на  $\mathbf{q} = \pm 3\mathbf{Q}$  вместе с основными пиками на  $\mathbf{q} = \pm \mathbf{Q}$ . Подкос спинов также приводит к эллиптическому искажению спиральной структуры:

$$\frac{\langle S_{\mathbf{Q}}^{x_0} \rangle}{\langle S_{\mathbf{Q}}^{y_0} \rangle} = \frac{1-d}{1+d}, \quad d = \frac{\varepsilon_{\mathbf{Q}}}{J_{3\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{Q}}}. \quad (\text{A10})$$

Экспериментальное значение  $d \approx 0.13$  для линарита [49] можно связать с параметрами модели (4.39). Комбинируя выражения  $\varepsilon_{\mathbf{Q}} = -2\varepsilon|J_1| \cos Q$  и  $J_{3\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{Q}} = 8|J_1| \sin^3 Q \sin 2Q$  с обменными параметрами из работы [22], получаем  $d \approx 5.6\varepsilon$ , откуда получается значение  $\varepsilon \sim 0.02$ . Такое значение  $\varepsilon$  примерно в три раза превосходит значение, полученное из экспериментов по измерению ЭСР (см. раздел 4.3.2).

Спектр возбуждений был вычислен в гармоническом приближении без учёта квантовых поправок с использованием сокращённого преобразования Гольштейна-Примакова для спиновых компонент в локальном пространстве:  $S_i^z = S - a_i^\dagger a_i$ ,  $S_i^x \approx \sqrt{S/2} (a_i^\dagger + a_i)$  и  $S_i^y \approx i\sqrt{S/2} (a_i^\dagger - a_i)$ . Подставив эти выражения в уравнение (A3) и оставляя только квадратичные слага-



емые в бозонных операторах, получаем гармонический спин-волновой гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_2$ . После преобразования Фурье и разложения по малым  $\varphi_i$  гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_2$  принимает следующую форму:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_2 = & \sum_{\mathbf{k}} \left[ A_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} B_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger) \right. \\ & + C_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger a_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \\ & \left. + \frac{1}{2} D_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} a_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}} a_{-\mathbf{k}-\mathbf{Q}} + \text{h.c.}) \right], \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

где

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= \frac{S}{2} J_{\mathbf{k}}^{zz} + \frac{S}{4} (J_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + J_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}) - S J_{\mathbf{Q}}, \\ B_{\mathbf{k}} &= \frac{S}{2} J_{\mathbf{k}}^{zz} - \frac{S}{4} (J_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + J_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}), \quad C_{\mathbf{k}} = D_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{Q}} S, \\ D_{\mathbf{k}} &= -\frac{S}{4} \left\{ \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varphi \left[ J_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} (J_{\mathbf{k}+2\mathbf{Q}} + J_{\mathbf{k}-2\mathbf{Q}}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Последние два слагаемых в выражении (A11) пропадают в случае одноосной симметрии,  $\varepsilon_{ij} \equiv 0$ . В этом случае  $\hat{\mathcal{H}}_2$  диагонализуется стандартным преобразованием Боголюбова. Тогда энергия магнонов может быть выражена следующим образом:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{A_{\mathbf{k}}^2 - B_{\mathbf{k}}^2} \quad (\text{A13})$$

с коэффициентами  $A_{\mathbf{k}}$ ,  $B_{\mathbf{k}}$ , определяемыми уравнениями (A12).

При приложении к системе СВЧ-поля  $\mathbf{h}$  возникает добавочное слагаемое к гамильтониану (здесь мы считаем, что переменное СВЧ-поле в образце однородно):

$$\hat{V}(t) = - \sum_i \mathbf{h}(t) \cdot \mathbf{S}_i. \quad (\text{A14})$$

Во вращающихся координатах (A1)  $\hat{V}(t)$  принимает следующий вид:

$$\hat{V} = -\sum_i \{h_y(t)S_i^y + [h_x(t) \cos \mathbf{Q}\mathbf{r}_i - h_z(t) \sin \mathbf{Q}\mathbf{r}_i] S_i^x\}, \quad (\text{A15})$$

где были оставлены только поперечные компоненты  $\mathbf{S}$ , а  $\varphi_i$  (A8) положено равным нулю для удобства. Уравнение (A15) показывает, что приложение  $\mathbf{h}$  вызывает магнитные возбуждения с волновыми векторами  $\mathbf{k} = 0$  и  $\pm\mathbf{Q}$ , а поляризация  $\mathbf{h}$  определяет относительную интенсивность линий поглощения. Для однородного спирального спинового состояния магنون с  $\mathbf{k} = 0$  имеет нулевую энергию, и спектр в нулевом поле состоит из двух вырожденных частот, соответствующих магномам с волновым вектором  $\mathbf{k} = \pm\mathbf{Q}$ :

$$\Delta_0 = S\sqrt{(J_{\mathbf{Q}}^{zz} - J_{\mathbf{Q}})\left[\frac{1}{2}(J_0 + J_{2\mathbf{Q}}) - J_{\mathbf{Q}}\right]}. \quad (\text{A16})$$

Для определения частот ЭСР в случае двуосной анизотропии можно использовать метод приближённых вычислений, следуя работе [63]. Для несоизмеримой спиральной структуры магنون с  $\mathbf{k} = 0$  имеет нулевую энергию. Бесщелевая природа этой моды является следствием произвольности выбора фазы несоизмеримой спирали [61]. Дальнейшее упрощение заключается в том, что в гамильтониане  $\hat{\mathcal{H}}_2$  учитываются только слагаемые первого порядка малости по  $\varepsilon$ . Упрощённый гамильтониан (A11) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'_2 = & A_{\mathbf{Q}}(a_{\mathbf{Q}}^\dagger a_{\mathbf{Q}} + a_{-\mathbf{Q}}^\dagger a_{-\mathbf{Q}}) - B_{\mathbf{Q}}(a_{\mathbf{Q}} a_{-\mathbf{Q}} + a_{-\mathbf{Q}}^\dagger a_{\mathbf{Q}}^\dagger) \\ & + C_0(a_{\mathbf{Q}}^\dagger a_{-\mathbf{Q}} + a_{-\mathbf{Q}}^\dagger a_{\mathbf{Q}}) + \frac{1}{2}D_0(a_{\mathbf{Q}}^2 + a_{-\mathbf{Q}}^2 + \text{h.c.}). \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

Эта квадратичная форма диагонализуется введением симметричных и антисимметричных комбинаций  $a_{1,2} = (a_{\mathbf{Q}} \pm a_{-\mathbf{Q}})/\sqrt{2}$  и последующим преоб-

разованием Боголюбова. Полученные частоты имеют следующий вид:

$$\Delta_{1,2}^2 = (A_{\mathbf{Q}} \pm C_0)^2 - (B_{\mathbf{Q}} \mp D_0)^2. \quad (\text{A18})$$

Подставляя коэффициенты, определяемые уравнениями (A12) и сохраняя только слагаемые  $O(\varepsilon)$ , можно получить частоты ЭСР:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= S \sqrt{(J_{\mathbf{Q}}^{zz} - J_{\mathbf{Q}}^{xx}) \left[ \frac{1}{2}(J_0 + J_{2\mathbf{Q}}) - J_{\mathbf{Q}} \right]}, \\ \Delta_2 &= S \sqrt{(J_{\mathbf{Q}}^{zz} - J_{\mathbf{Q}}^{yy}) \left[ \frac{1}{2}(J_0 + J_{2\mathbf{Q}}) - J_{\mathbf{Q}} \right]}. \end{aligned} \quad (\text{A19})$$

Полученные выражения дают возможность определить параметры внутривекторной анизотропии. В случае линарита отношение частот ЭСР получается следующим:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \sqrt{\frac{J_1^{xx} - J_1^{zz}}{J_1^{yy} - J_1^{zz}}} = \sqrt{\frac{\delta + \varepsilon}{\delta - \varepsilon}}. \quad (\text{A20})$$

Это уравнение использовалось в разделе 4.3.2 для определения  $\delta/\varepsilon$  из экспериментальных данных.

## A.2 Конечные магнитные поля

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно спиновой плоскости ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ ). Спины образуют коническую структуру, вытягиваясь вдоль внешнего магнитного поля и в то же время сохраняя однородное вращение в плоскости. Детали произведённых вычислений могут быть найдены в работе [63]. Здесь будут представлены только окончательные результаты.

Магнитная восприимчивость на спин имеет следующий вид:

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{(J_0 - J_{\mathbf{Q}})}. \quad (\text{A21})$$

При приложении магнитного поля в спиновой плоскости происходит искажение однородного вращения спинов:

$$\theta_i = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - \alpha_i . \quad (\text{A22})$$

В первом порядке по малому полю  $H$ , искажение спирали может быть записано как [60, 63]

$$\alpha_i = \alpha \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) , \quad \alpha = \frac{H}{S[\frac{1}{2}(J_0 + J_{2\mathbf{Q}}) - J_{\mathbf{Q}}]} . \quad (\text{A23})$$

Соответственно, магнитная восприимчивость принимает следующий вид:

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{(J_0 + J_{2\mathbf{Q}} - 2J_{\mathbf{Q}})} . \quad (\text{A24})$$

Важной характеристикой спиновой геликоиды является анизотропия магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  или

$$\eta = \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\chi_{\perp}} = \frac{J_{2\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{Q}}}{J_0 - J_{\mathbf{Q}}} . \quad (\text{A25})$$

В общем случае  $\eta > 0$  ( $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} > 1$ ). Значения  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ , рассчитанные для различных значений обменных параметров, представлены в Таблице 4.1.

Особенностью фазовой диаграммы линарита является наличие области полей, в которых реализуется соизмеримая скошенная антиферромагнитная фаза при приложении поля вдоль оси  $\mathbf{y}$  [50]. Такое двухподрешёточное состояние описывается волновым вектором  $\mathbf{Q}_0 = (0, 0, \pi)$  и возникает в результате конкуренции между несоизмеримостью и внутриспоскостной анизотропией [22]. В рамках гармонической спин-волновой теории частоты

ЭСР, соответствующие магнонам с  $\mathbf{k} = 0$  и  $\mathbf{k} = \mathbf{Q}_0$ , имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= 2|J_1|S\sqrt{(2j_c + \delta + \varepsilon)(2j_c \sin^2 \beta + \delta \cos^2 \beta)}, \\ \Delta_2 &= 2|J_1|S\sqrt{(\delta + \varepsilon)(2j_c + \delta)} \cos \beta,\end{aligned}\tag{A26}$$

где  $j_c = J_c/|J_1|$ , а  $\beta$  – угол скоса:

$$\sin \beta = \frac{H}{2S|J_1|(\delta + 2j_c)}.$$

Сравнение экспериментальных значений щелей в спектре ЭСР с теоретическими значениями (A26) позволяет проверить значения микроскопических параметров в линарите, полученные в различных экспериментах.