

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физических проблем им. П. Л. Капицы
Российской академии наук

На правах рукописи

Васильев Андрей Михайлович

**Экспериментальное исследование
фрустрированных антиферромагнетиков
 CuCrO_2 и LiCu_2O_2**

01.04.09 – физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., вед. н. с.

Свистов Леонид Евгеньевич

Москва – 2014

Содержание

Список иллюстраций	4
Введение	7
Глава 1. Методика эксперимента	14
1.1. Введение	14
1.2. Конструкция спектрометра ЭСР	16
1.3. Схема квазиоптических измерений	20
1.4. Измерение электрической ёмкости	21
1.5. Другие методы исследований	23
Глава 2. Электронный спиновый резонанс квазидвумерного антиферромагнетика с треугольной решёткой CuCrO_2	24
2.1. Введение	24
2.2. Кристаллическая структура и магнитные свойства CuCrO_2	26
2.3. Образцы и методика эксперимента	29
2.4. Результаты экспериментов	30
2.5. Влияние условий охлаждения образца CuCrO_2 на его доменную структуру	40
2.6. Обсуждение результатов	44
2.7. Заключение	48
Глава 3. Фазовая диаграмма фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 ($S = 1/2$)	49
3.1. Введение	49
3.2. Кристаллографическая и магнитная структура LiCu_2O_2	51
3.3. Образцы и методика эксперимента	55

3.4.	Экспериментальные результаты	57
3.5.	Обсуждение результатов	66
3.6.	Заключение	69
Глава 4.	Магнитная структура LiCu_2O_2, допированного немаг-	
	нитной примесью	71
4.1.	Введение	71
4.2.	Образцы и методика эксперимента	72
4.3.	Экспериментальные результаты	75
4.4.	Обсуждение результатов экспериментов	92
4.5.	Заключение	95
Литература		99

Список иллюстраций

1.1	Схема экспериментальной установки	17
1.2	Фотография спектрометрической вставки	19
1.3	Схема экспериментальной ячейки	19
1.4	Принципиальная схема квазиоптического метода измерений . .	21
1.5	Принципиальная схема LCR-метра	22
2.1	Кристаллическая структура CuCrO_2 в проекции на плоскость ab	27
2.2	Частотно-полевая зависимость ЭСР при $\mathbf{H} \parallel [110]$	31
2.3	Частотно-полевая зависимость ЭСР при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$	32
2.4	Угловая зависимость резонансного поля при повороте магнитного поля в плоскости треугольной структуры	34
2.5	Угловые зависимости резонансных полей при повороте магнитного поля в плоскости $(\bar{1}10)$	35
2.6	Методика измерения при квазиоптическом методе исследования	37
2.7	Частотная зависимость мощности прошедшего через образец СВЧ-излучения	38
2.8	Полевые зависимости высокочастотной ветви ЭСР в CuCrO_2 . .	39
2.9	Влияние охлаждения в разных полях на относительные размеры доменов	41
2.10	Влияние охлаждения в поле от разных температур на относительные размеры доменов	43
2.11	Теоретические частотно-полевые зависимости мод ЭСР	46
3.1	Схема обменных взаимодействий в одномерной спиновой цепочке	50
3.2	Схема ожидаемой магнитной структуры LiCu_2O_2	53
3.3	Изображения образцов LiCu_2O_2 , полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа	56

3.4	Температурные зависимости кривых намагниченности $M(T)/\mu_0 H$	58
3.5	Температурные зависимости производных по температуре кривых намагниченности dM/dT	59
3.6	Кривые намагниченности $M(H)$, измеренные в импульсных магнитных полях вплоть до 52 Т	61
3.7	Температурные зависимости динамической диэлектрической проницаемости в нулевом магнитном поле	63
3.8	Магнитные фазовые диаграммы LiCu_2O_2	65
4.1	Зависимость параметров кристаллической решетки монокристаллов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ от концентрации цинка	74
4.2	Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/\mu_0 H$ в поле $\mu_0 H = 0.1$ Т	76
4.3	Температурные зависимости производной намагниченности dM/dT при $\mu_0 H = 0.1$ Т	77
4.4	Частотно-полевые зависимости ЭСР для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$	80
4.5	Частотно-полевые зависимости ЭСР для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$	81
4.6	Угловые зависимости положения резонансных особенностей “А” и “В” в плоскости ab	83
4.7	Записи линий поглощения при различных температурах при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$	85
4.8	Записи линий поглощения при различных температурах при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$	85
4.9	Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^7Li в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ для концентрации $x = 0.1$	87
4.10	Спектры ЯМР на ядрах ^7Li в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$	88

4.11	Схема конфигурации спинов, соответствующей экстремальным значениям дипольного поля	90
4.12	Влияние немагнитных дефектов на антиферромагнитно связанные цепочки со спиральной структурой	94

Введение

В работе обсуждаются экспериментальные исследования квазидвумерных фрустрированных антиферромагнетиков CuCrO_2 и LiCu_2O_2 . Магнитные свойства этих магнетиков определяются косвенным обменным взаимодействием спинов катионов через расположенные между ними анионы. Короткодействие обменного взаимодействия между спинами магнитной системы открывает возможность экспериментального исследования магнитных систем разных размерностей в трёхмерных объектах. Так, например, если магнитные ионы занимают кристаллографические позиции вдоль цепочек, разделённых немагнитными ионами, то обменное взаимодействие между ионами одной цепочки может существенно превосходить взаимодействия ионов разных цепочек. Можно ожидать, что свойства таких объектов будут близки к свойствам одномерных магнетиков, поэтому их принято называть квазиодномерными. Слоистые структуры, в которых обменные взаимодействия между магнитными ионами внутри одного слоя существенно превосходят магнитные взаимодействия ионов соседних слоев, называются квазидвумерными магнетиками. В исследуемых антиферромагнетиках (CuCrO_2 и LiCu_2O_2) межплоскостные обменные взаимодействия на два порядка меньше внутриплоскостных, поэтому они квазидвумерные.

В магнетиках может возникать состояние, при котором одновременная минимизация энергии всех главных обменных взаимодействий невозможна. Такое состояние называется фрустрированным. Известны разные примеры фрустрированных систем в одномерных, двумерных и трёхмерных магнетиках (см., например, обзоры [1, 2]). Для существования фрустрации в одномерных системах необходимо, чтобы в цепочках помимо обменного взаимодействия спинов ближайших ионов ($J_{n,n+1}$), существовали сравнимые по величине антиферромагнитные взаимодействия спинов ионов, следующих за

ближайшим ($J_{n,n+k}$). В двумерных магнетиках существует множество структур приводящих к фрустрированному состоянию. Примерами таких структур являются антиферромагнитно связанная система спинов магнитных ионов, находящихся в узлах треугольной решётки, решётки кагоме, квадратной решётки со сравнимыми по величине обменными взаимодействиями между спинами разных координационных сфер. Одним из примеров трёхмерного фрустрированного магнетика является антиферромагнетик с ионами, расположенными в узлах пирохлорной кристаллической решётки. Соединение CuCrO_2 является примером квазидвумерного фрустрированного антиферромагнетика с треугольной решёткой, в то время как в LiCu_2O_2 фрустрация связана с обменными взаимодействиями $J_{n,n+1}$, $J_{n,n+2}$ вдоль цепочек.

Первая часть работы посвящена исследованию магнитных свойств соединения CuCrO_2 . Основным состоянием антиферромагнетика с треугольной решёткой в рамках модели Гейзенберга и XY-модели, является планарная неколлинеарная спиновая структура, которая может быть описана тремя подрешётками, магнитные моменты которых развернуты друг относительно друга на угол 120° . Межплоскостные обменные взаимодействия в этом соединении не только малы, но и, благодаря геометрии обменных связей, фрустрированы. Это позволяет ожидать, что межплоскостные обменные взаимодействия в этом веществе будут мало влиять на магнитный порядок в плоскостях треугольной структуры. Ориентация спиновой плоскости в обменном приближении в рамках модели Гейзенберга произвольна. Магнитное поле в классическом случае не снимает вырождения такой системы, поэтому при выборе реализующейся структуры приобретают значение слабые взаимодействия и флуктуации [3–9]. В CuCrO_2 кристаллическая решётка слегка искажена. Благодаря этому в магнитоупорядоченной фазе реализуется несоизмеримая спиральная спиновая структура. Такая спиральная структура может возникнуть, например, в случае если обменное взаимодействие вдоль искажённой

стороны треугольной структуры (J_1) отлично от обменных взаимодействий вдоль двух других направлений ($J_2 = J_3$). Если различие обменных интегралов не слишком велико ($-1 \leq J_2/2J_1 \leq 1$), то, в приближении среднего поля, минимуму обменной энергии соответствует компланарное состояние, при котором угол φ между спинами ближайших ионов удовлетворяет уравнению: $\cos \varphi = J_2/2J_1$. В такой структуре для каждой тройки спинов соседних ионов выполняется условие минимума обменной энергии. Волновой вектор такой спиральной магнитной структуры определяется соотношением обменных интегралов: $k_{ic} = \varphi/a$, и направлен вдоль выделенной стороны треугольной структуры [10]. Магнитные фазовые диаграммы таких структур зависят от величины спина. Соединение CuCrO_2 является примером системы со спином $S = 3/2$. Можно ожидать, что квантовые и тепловые флуктуации будут влиять на фазовую диаграмму. Помимо этого, CuCrO_2 является мультиферроиком, то есть электрические свойства этого материала зависят от его магнитного состояния. Знание магнитной фазовой диаграммы важно для понимания электрических свойств этого соединения.

Во второй части настоящей работы исследуется $H - T$ фазовая диаграмма квазидвумерного антиферромагнетика LiCu_2O_2 со спином $S = 1/2$. В нём магнитные ионы меди образуют цепочки, антиферромагнитно связанные друг с другом. Фрустрация в цепочках объясняется близостью величин ферромагнитного обменного взаимодействия спинов ближайших ионов ($J_{n,n+1}$) и антиферромагнитного – спинов ионов, следующих за ближайшим ($J_{n,n+2}$). Согласно теоретическим исследованиям одномерной цепочки спинов $S = 1/2$ со значениями обменных констант характерных для LiCu_2O_2 , при намагничивании можно ожидать ряд фазовых переходов (см., например, [11, 12]). В области малых полей ожидается дальний нематический киральный порядок, в больших полях ожидается фаза с ближними корреляциями типа волны спиновой плотности. Вблизи поля насыщения ожидается фаза с ближними

корреляциями нематического типа. В LiCu_2O_2 в малых полях реализуется спиральная несоизмеримая магнитная структура. Эта структура обладает киральными корреляциями, ожидаемыми для одномерной модели. В отличие от одномерного случая средние значения спинов на узле в этой структуре отличны от нуля. Поиск соединений с тензорным параметром порядка (нематический дальний порядок) делает такие объекты привлекательными для исследования.

Третья часть работы посвящена исследованию соединения LiCu_2O_2 с допированием магнитной меди немагнитными ионами цинка. Введение немагнитных примесей, замещающих магнитные ионы, является удобным инструментом для плавного изменения свойств магнетика. Введение примеси влияет на стабильность магнитных фаз, а иногда приводит к образованию новых. При допировании $J_{n,n+1}$, $J_{n,n+2}$ фрустрированной структуры немагнитными ионами, разрыва обменной цепочки не происходит, поскольку сильное обменное взаимодействие спинов ионов, следующих за ближайшим, при таком замещении сохраняется. Это приводит к тому, что вблизи немагнитной примеси будет наблюдаться фазовый сдвиг спиновой структуры. Поскольку положения примеси в цепочках случайное, то междоцепочечное взаимодействие становится фрустрированным. Такая фрустрация внутрицепочечных и междоцепочечных взаимодействий может приводить к тому, что дальний магнитный порядок в таких веществах будет отсутствовать, в то время как ближние статические корреляции будут сохраняться. Такое состояние наблюдалось ранее во фрустрированном квазиодномерном соединении LiCuVO_4 , где такие дефекты имели неконтролируемый характер [13, 14]. В третьей части настоящего исследования обсуждается влияние немагнитной примеси, количество которой задавалось при синтезировании образцов, на магнитную структуру LiCu_2O_2 .

Основные результаты диссертации докладывались на международных

симпозиумах по спиновым волнам Spin Waves 2011 (Санкт-Петербург, июнь 2011) и Spin Waves 2013 (Санкт-Петербург, июнь 2013), международном симпозиуме по магнетизму MISM 2011 (Москва, август 2011), всероссийском совещании по физике низких температур НТ-XXXVI (Санкт-Петербург, июль 2012), международной молодежной научной школе Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений (Казань, октябрь 2013), конференциях МФТИ, научных семинарах и учёных советах в ИФП им. П. Л. Капицы РАН.

Материалы диссертации опубликованы в работах:

1. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, K. Omura, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, A. Zheludev
Magnetic phase diagram of the frustrated $S = \frac{1}{2}$ chain magnet LiCu_2O_2
Physical Review B **85** 054421 (2012)
2. A. A. Bush, N. Büttgen, A. A. Gippius, V. N. Glazkov, W. Kraetschmer, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, A. Zheludev
Magnetic structure of the frustrated $S = \frac{1}{2}$ chain magnet LiCu_2O_2 doped with nonmagnetic Zn
Physical Review B **88**, 104411 (2013)
3. A. M. Vasiliev, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, V. Tsurkan, V. Dziom, A. Shuvaev, Anna Pimenov, A. Pimenov
ESR of the quasi-two-dimensional antiferromagnet CuCrO_2 with a triangular lattice
Physical Review B **88**, 144403 (2013)

Диссертация состоит из Введения, четырёх глав, Заключение и Библиографии. Общий объём диссертации составляет 110 страниц, включая 36 рисунков. Библиография включает 70 наименований.

В первой главе обсуждается методика эксперимента, даны описания экспериментальных установок. Основным методом исследования образцов в настоящей работе является электронный спиновый резонанс (ЭСР). В этой главе подробно описываются экспериментальные установки для исследования ЭСР. Область низких частот исследовалась с помощью спектрометра с использованием набора резонаторов проходного типа. Высокочастотная область спектра была изучена с помощью квазиоптической схемы измерений. Далее в тексте дано описание методики измерения диэлектрической проницаемости образцов.

Во второй главе обсуждается экспериментальное исследование низкочастотных магнитных возбуждений квазидвумерного фрустрированного антиферромагнетика CuCrO_2 . Результаты низкотемпературных экспериментов по исследованию ЭСР описываются в рамках феноменологической модели планарной спиральной спиновой структуры с двухосной анизотропией. Теоретические зависимости, рассчитанные с экспериментально определёнными параметрами, хорошо описывают наблюдаемые частотно-полевые зависимости ЭСР. Наблюдаемые линии поглощения ЭСР от доменов с различными искажениями треугольной структуры наблюдаются в разных магнитных полях, что позволило получить информацию об относительных размерах упругих доменов. Обнаружено, что размерами упругих доменов можно управлять отжигом образца в магнитном поле. Охлаждение и отжиг в поле уменьшают объём доменов, энергетически менее выгодно ориентированных по отношению к внешнему магнитному полю, за счёт объёма энергетически выгодно ориентированного домена.

В третьей главе диссертации обсуждаются результаты экспериментального исследования магнитных и электрических свойств кристаллов фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 , на основе которых построена фазовая $H - T$ диаграмма. Магнитный фазовый переход, наблюдаемый в кри-

сталлах LiCu_2O_2 без двойникования, в поле H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$, может быть объяснен спин-переориентационным переходом спиральной спиновой структуры. Наблюдаемые фазовые переходы находятся в согласии с сильной анизотропией типа лёгкая плоскость bc для вектора $\mathbf{n}$, нормального спиновой плоскости спиральной структуры LiCu_2O_2 . Обнаружен новый высокополевого переход при всех изученных ориентациях внешнего магнитного поля. Критическое поле этого магнитного перехода близко к значению поля перехода из спиральной фазы в фазу волны спиновой плотности, предсказанному теоретически для одномерной модели с параметрами обменного взаимодействия LiCu_2O_2 .

В четвертой главе приведены результаты исследований кристаллических образцов LiCu_2O_2 , допированных немагнитными ионами Zn^{2+} . Результаты исследований показывают, что немагнитные ионы цинка при допировании занимают позиции магнитных ионов меди. Образцы в диапазоне концентраций цинка в начальной смеси $0 \leq x < 0.12$ остаются однофазными. Спектры ЭСР допированных образцов могут быть объяснены в рамках модели планарной спиновой структуры с сильной анизотропией вдоль оси a кристалла. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) сильно допированного монокристалла $\text{Li}(\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_2\text{O}_2$ объясняются планарной магнитной структурой типа “спиновое стекло” с ближними статическими спиральными корреляциями. Значение магнитного момента на ионах Cu^{2+} в этой структуре близко к значению, полученному для образцов без допирования.

В Заключении диссертации кратко сформулированы основные результаты и выводы работы.

Глава 1

Методика эксперимента

1.1. Введение

Если к магнетику приложить переменное магнитное поле, то на определённых частотах можно наблюдать пики на кривых зависимостей мнимой компоненты восприимчивости от частоты. Это явление называется электронным спиновым резонансом (ЭСР).

В классическом представлении свободный магнитный момент можно рассматривать как волчок, обладающий механическим и магнитным моментом. Уравнение движения такого волчка в магнитном поле $\mathbf{H}$ определяется уравнением Ландау–Лифшица:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}], \quad (1.1)$$

где $\mathbf{M}$ – магнитный момент, γ – гиромагнитное отношение. При этом магнитный момент будет прецессировать вокруг оси, параллельной направлению приложенного магнитного поля, с частотой:

$$\omega = \gamma H. \quad (1.2)$$

Приложение к такой системе переменного магнитного поля с частотой ω приведёт к резонансному поглощению энергии. При этом мнимая часть восприимчивости, определяющая потерю энергии при взаимодействии с этой системой, будет иметь пик на частоте γH . Энергия, поглощённая системой, рассеивается в тепло.

В квантовомеханическом представлении явление ЭСР происходит из-за резонансного поглощения радиочастотного излучения. Это явление происходит за счёт переходов между расщеплёнными в магнитном поле уровнями

энергии Зеемана. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = (\hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mu}^z \mathbf{H}) - \hat{\mu}^x \mathbf{h} \cos \omega t, \quad (1.3)$$

где $\mathbf{H}$ – внешнее статическое поле, приложенное вдоль оси z , $\mathbf{h}$ – высокочастотное магнитное поле, направленное вдоль оси x , ω – частота переменного поля, а $\hat{\mu}$ – оператор магнитного момента системы. При малой амплитуде переменного магнитного поля $\mathbf{h}$ третий член гамильтониана $\hat{\mu}^x \mathbf{h} \cos \omega t$ можно рассматривать как малое возмущение. Тогда вероятность перехода между состояниями $|i\rangle$ и $|j\rangle$ в рамках теории возмущений можно рассчитать по формуле:

$$p_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \hat{\mu}^x | j \rangle|^2 \cdot \delta(\Delta E_{ij} - \hbar\omega), \quad (1.4)$$

где ΔE_{ij} – энергия расщепления в магнитном поле.

В простейшем случае энергия расщепления системы невзаимодействующих $S = 1/2$ спинов равна:

$$\Delta E_{ij} = g\mu_B \mathbf{H}. \quad (1.5)$$

Таким образом система может поглощать фотоны со спином $S = 1$ и энергией:

$$\hbar\omega = g\mu_B H. \quad (1.6)$$

Амплитуда поглощения пропорциональна квадрату матричного элемента оператора $\hat{\mu}^x$.

В данной работе большинство экспериментов проводилось при низких температурах. Исследуемые образцы – антиферромагнетики в упорядоченном состоянии. Основным методом исследования магнитных свойств этих соединений является электронный спиновый резонанс. Этот метод позволяет определять частоту однородных колебаний магнитной структуры $\omega_{k=0}$. Резонансная спектроскопия чувствительна к различным видам анизотропии

и особенностям упорядоченной структуры, которые проявляются в частотно-полевых зависимостях.

1.2. Конструкция спектрометра ЭСР

На рисунке 1.1 представлена принципиальная схема спектрометра ЭСР. Основной частью установки является резонатор проходного типа (1), в которой размещен исследуемый образец. Резонатор расположен в установке таким образом, чтобы образец находился в геометрическом центре соленоида (2), то есть в области наиболее сильного и однородного магнитного поля. Резонатор в вакуумной рубашке и сверхпроводящий соленоид погружены в сосуд Дьюара с жидким гелием (3), остальные приборы, изображенные на рисунке 1.1, работают при комнатной температуре.

Сигнал СВЧ-генератора (4) модулируется по амплитуде меандром (периодическая последовательность прямоугольных импульсов) с частотой около 1 кГц с помощью генератора (5). Также модулируется и частота излучения — “пилой” (периодическая последовательность треугольных импульсов) или синусоидой (генератор (6)). Частотная модуляция, хотя и уменьшает мощность сигнала, но зато частично нивелирует эффекты, связанные со случайными изменениями частоты СВЧ-генератора и расстройкой частоты резонатора из-за изменения магнитной восприимчивости образца. СВЧ-сигнал по волноводу (7) через отверстие связи попадает в резонатор с образцом. При этом частоты подаваемого сигнала подбираются в соответствии с собственными частотами резонатора. Прошедший через резонатор сигнал выходит из резонатора по волноводу (8) и детектируется полупроводниковым детектором (9), который выдаёт напряжение, пропорциональное мощности СВЧ-излучения. Напряжение подаётся на синхронный фазочувствительный усилитель (10) с опорным сигналом амплитудной модуляции. Для настройки резонансной частоты по-

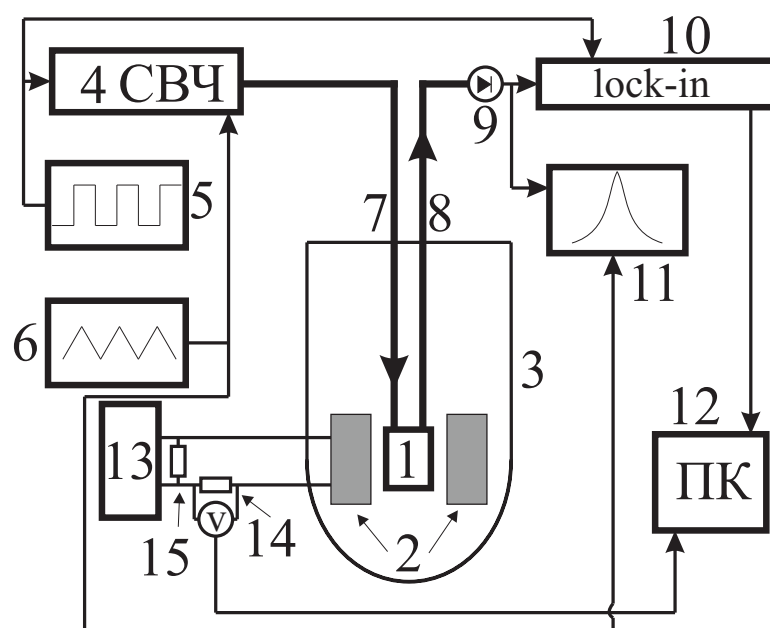


Рис. 1.1. Схема экспериментальной установки. (1) – резонатор проходного типа; (2) – сверхпроводящий соленоид; (3) – сосуд Дьюара; (4) – СВЧ-генератор; (5) – генератор амплитудной модуляции; (6) – генератор частотной модуляции; (7) – входной волновод; (8) – выходной волновод; (9) – полупроводниковый детектор; (10) – синхронный фазочувствительный усилитель; (11) – осциллограф; (12) – управляющий компьютер; (13) – источник постоянного тока; (14) – калибровочное сопротивление; (15) – шунт.

даваемого сигнала напряжение с детектора подаётся на осциллограф (11), развертка которого задаётся сигналом частотной модуляции. На компьютер (12) подаётся сигнал пропорциональный СВЧ-мощности с фазочувствительного усилителя. При этом исследуется прошедшая через резонатор СВЧ-мощность в зависимости от величины статического магнитного поля при постоянной частоте высокочастотного излучения.

Соленоид с критическим полем 8 Т при температуре жидкого гелия ($T = 4.2$ К) подключен к источнику постоянного тока (13) СТС-300 или TDK-Lambda. В приборе СТС-300 предусмотрено плавное изменение тока со скоростью 0.1 – 20 А/мин до величины 300 А. Источник тока TDK-Lambda управляется с компьютера и может генерировать ток вплоть до 100 А. Величина магнитного поля в соленоиде определяется по напряжению на калибро-

вочном сопротивлении (14), последовательно включенного в цепь. Первоначальная калибровка и дальнейший контроль за величиной поля проводится при помощи измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) соединения дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), g-фактор которого равняется 2 [15]. ДФПГ расположен в резонаторе рядом с исследуемым образцом.

На рисунке 1.2 представлена фотография спектрометрической вставки с прямоугольным СВЧ-резонатором, рассчитанным на максимальную длину волны $\lambda = 1.5$ см (минимальная рабочая частота ≈ 18 ГГц). Максимальная частота в наших экспериментах достигала значений до 150 ГГц. На рисунке 1.3 представлена схема спектрометрической вставки. В резонаторе (1) на шестеренке (2) закреплен исследуемый образец. С помощью длинного штока с червячной передачей (3) во время эксперимента для изменения ориентации образца относительно постоянного магнитного поля можно поворачивать шестеренку с образцом извне сосуда Дьюара. Резонатор находится внутри вакуумной рубашки (4), погруженной в жидкий гелий. В вакуумную рубашку напускается теплообменный газ (гелий). Минимальная температура эксперимента определяется откачкой паров над поверхностью ^4He в сосуда Дьюара и составляет 1.2 К. На резонатор приклеены термометр (5) и нагреватель (6), что позволяет проводить эксперименты при разных температурах образца. Эксперименты проводились при температурах от 1.2 К до 30 К. Передача СВЧ-сигнала происходит по прямоугольным волноводам. Сигнал от генератора возбуждает резонатор через входное отверстие связи (7). Сигнал из резонатора через выходное отверстие связи попадает в выходной волновод и затем на детектор.

Источниками СВЧ-мощности служат несколько генераторов разного типа. Г4-155 и Г4-156 на диодах Гана, с частотами 18 — 26 ГГц и 26 — 37 ГГц, соответственно. Г4-141, Г4-142, РГ4-14 и Г4-161 на лампах обратной волны: 36 — 56 ГГц, 56 — 80 ГГц, 78 — 117 ГГц и 120 — 145 ГГц, соответственно. Во всех

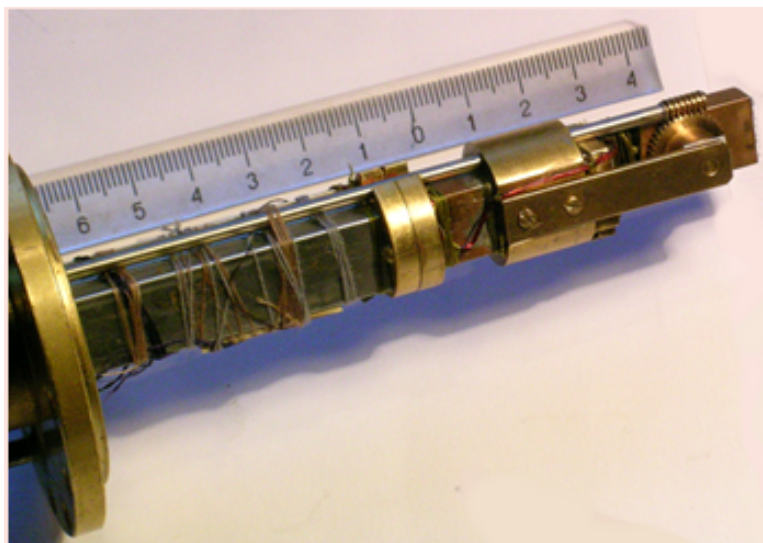


Рис. 1.2. Фотография спектрометрической вставки.

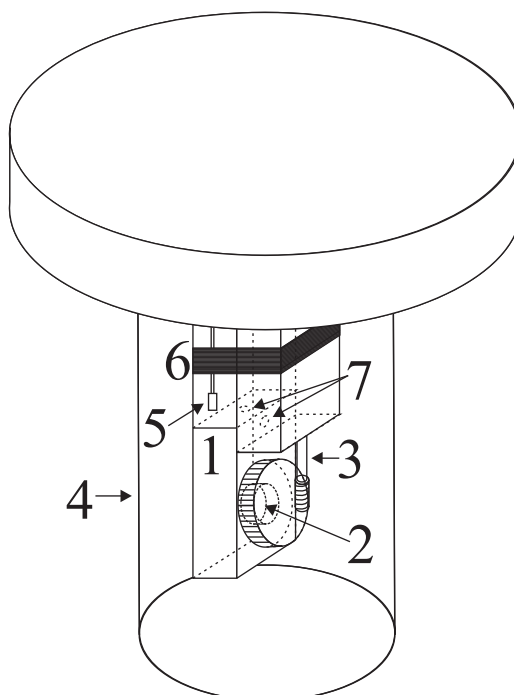


Рис. 1.3. Схема экспериментальной ячейки. (1) – резонатор проходного типа; (2) – вращающаяся подставка с образцом; (3) – шток с червячной передачей; (4) – вакуумная рубашка; (5) – термометр; (6) – нагреватель; (7) – отверстия связи.

генераторах имеется внешняя амплитудная модуляция выходной мощности, встроенный измеритель частоты и регулятор мощности выходного сигнала.

1.3. Схема квазиоптических измерений

Высокочастотная ветвь спектра была исследована квазиоптическим методом. На рисунке 1.4 показана принципиальная схема установки. Высоко-частотное излучение генерируется миллиметровым генератором типа лампы обратной волны (ЛОВ) (1). Для формирования квазиоптического пучка излучение проходит через диэлектрическую линзу (2). Вдоль тракта установлены поглощающие диафрагмы (3) для уменьшения паразитного сигнала от рассеиваемой в окружающее пространство мощности. Амплитудный модулятор (4) используется для синхронного детектирования сигнала. Для изменения мощности проходящего сигнала используется магазин плёночных аттенюаторов (5). В миллиметровом диапазоне коэффициент пропускания каждой из плёнок не зависит от частоты и составляет соответственно 30%, 10%, 3% и 1%. Для создания поляризованного пучка СВЧ-излучение проходит через сетчатый поляризатор (6). Поляризованное излучение фокусируется в камере с образцом (7). Образец помещён в вакуумную рубашку, омываемую жидким гелием. Для создания постоянного магнитного поля используется сверхпроводящий соленоид, два возможных положения которого задают две геометрии эксперимента: высокочастотное излучение направлено перпендикулярно плоскости образца (геометрия Фойгта) и в плоскости (геометрия Фарадея). Прошедшее через образец излучение вновь преобразовывается в квазиоптический пучок и проходит через анализатор (8). Для детектирования прошедшей через образец СВЧ-мощности используется болометр (9). Прошедшая через образец интенсивность излучения определённой поляризации может измеряться как функция температуры, частоты и внешнего магнит-

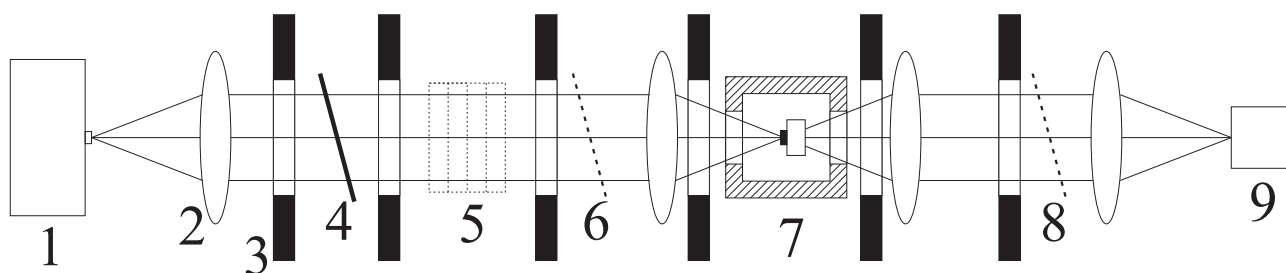


Рис. 1.4. Принципиальная схема квазиоптического метода измерений. (1) – лампа обратной волны; (2) – диэлектрическая линза; (3) – поглощающая диафрагма; (4) – амплитудный модулятор; (5) – набор аттенюаторов; (6) – поляризатор; (7) – вакуумная рубашка с образцом; (8) – анализатор; (9) – болометр.

ного поля. В наших экспериментах эти величины изменялись в пределах: $300 < \omega/2\pi < 450$ ГГц, $0 < H < 7$ Т, и $2 < T < 30$ К. Исследования CuCrO_2 квазиоптическим методом были проведены в группе А. Пименова в техническом университете Вены.

1.4. Измерение электрической ёмкости

Для исследования диэлектрической проницаемости используется специальная вставка, подключаемая к LCR-метру. В эту вставку помещается конденсатор, образованный двумя проводящими пластинами, прикрепленными к образцу. Вакуумная рубашка с образцом помещается в сверхпроводящий соленоид так же, как в экспериментах по исследованию ЭСР. Такая конфигурация установки позволяет исследовать ёмкость этого конденсатора в зависимости от величины внешнего магнитного поля или температуры. В наших экспериментах использовался четырёхточечный метод вольтметра-амперметра, принципиальная схема измерений которого представлена на рисунке 1.5.

В методе вольтметра-амперметра в качестве генератора измерительного сигнала используется источник переменного тока (F) с изменяемой частотой f . Для дополнительного изменения условий измерений параллельно источнику (F) подключается изменяемое сопротивление (R). Четырёхточечное

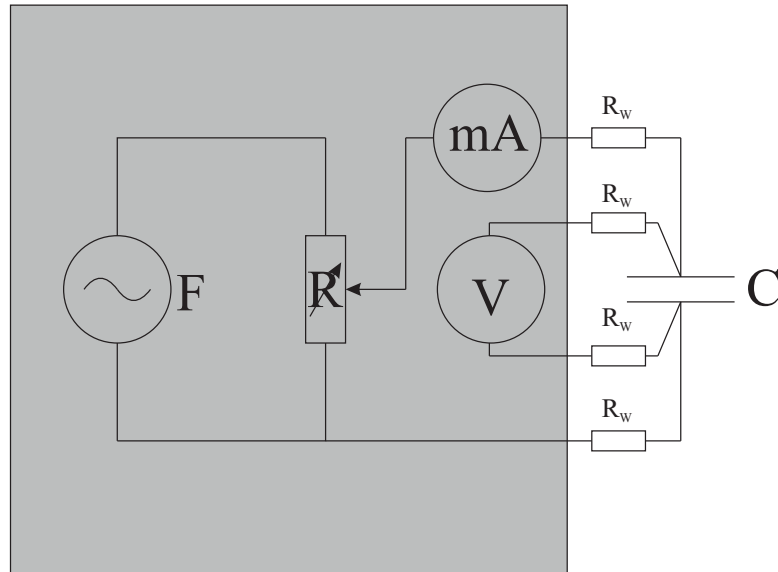


Рис. 1.5. Принципиальная схема LCR-метра. (F) – источник переменного тока; (R) – переменное сопротивление; (V) – вольтметр; (mA) – миллиамперметр; (C) – конденсатор с образцом; (R_w) – сопротивление подводящих проводов.

подключение вольтметра (V) и миллиамперметра (mA) к конденсатору (C) позволяет исключить из результатов измерений сопротивление подводящих проводов (R_w). По показаниям вольтметра и амперметра можно рассчитать полное сопротивление конденсатора: $Z = \sqrt{(r^2 + X^2)} = U/I$, где r - его активная компонента, а $X = 1/(2 \cdot \pi \cdot f \cdot U)$ - пассивная компонента. Если потери малы ($r \ll X$), то измеряемая ёмкость будет определяться формулой: $C = 1/(2 \cdot \pi \cdot f \cdot U)$.

В наших экспериментах использовался LCR-метр gwINSTEK LCR-821, работающий на частоте равной $f = 10$ кГц.

1.5. Другие методы исследований

Рентгеновские дифрактограммы были сняты автором на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (фильтрованное $\text{CuK}(\alpha)$ излучение) в геометрии $\theta - 2\theta$ в МИРЭА в группе А. А. Буша. Измерения намагниченности LiCu_2O_2 в полях вплоть до 7 Т были проведены на коммерческом SQUID магнетометре (Quantum Design MPMS-XL7) в университете города Цюрих В. Н. Глазковым. Данные по намагниченности в сильных импульсных полях вплоть до 52 Т были получены импульсным методом в университете города Осака в группе М. Хагивары. Спектры ядерного магнитного резонанса были выполнены в университете города Аугсбург А. А. Гиппиусом, Н. Бюттгеном и В. Кречмером с помощью импульсного ЯМР-спектрометра. Я благодарен всем своим соавторам.

Глава 2

Электронный спиновый резонанс квазидвумерного антиферромагнетика с треугольной решёткой CuCrO_2

2.1. Введение

Эта глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию низкочастотных магнитных возбуждений квазидвумерного фрустрированного антиферромагнетика CuCrO_2 . Магнитные ионы Cr^{3+} ($3d^3, S = 3/2$) в этом соединении расположены в узлах слабо искаженной правильной треугольной решётки, расположенной в плоскости ab кристалла. Такие плоскости отделены друг от друга немагнитными ионами, что приводит к малости обменных взаимодействий между спинами ионов, принадлежащих соседним плоскостям. Межплоскостные обменные взаимодействия не только малы, но и, благодаря геометрии обменных связей, фрустрированы, что позволяет ожидать что межплоскостные обменные взаимодействия в этом веществе будут мало влиять на магнитный порядок в плоскостях треугольной структуры. Согласно результатам исследования спектра магнитных возбуждений методом неупругого рассеяния нейтронов [16] обменное взаимодействие в плоскости треугольной структуры на два порядка превосходит межплоскостное обменное взаимодействие. Таким образом, можно ожидать, что CuCrO_2 является хорошим объектом для проверки теории, построенной для двумерного антиферромагнетика с треугольной решёткой. В пользу квазидвумерности этого вещества также свидетельствует согласие экспериментально измеренных восприимчивости и температуры Нееля с рассчитанными в рамках двумерной

XY модели.

Интерес к таким объектам обусловлен тем, что магнитные фазы, реализующиеся в таких системах сильно вырождены, то есть энергии обменных взаимодействий разных фаз различаются только при учёте квантовых и термических флуктуаций [4, 8, 17]. Флуктуационные поправки зависят от величины спинов магнитных ионов, поэтому магнитные фазовые диаграммы для систем с разным спином существенно различаются. Так для спина $S = 1/2$ ожидается, что дальний магнитный порядок установится только при нулевой температуре [18, 19]. Для 2D треугольных структур с бóльшим спином ожидается магнитное упорядочение в компланарную 120-градусную структуру при температуре $T_N = 0.35JS(S + 1)$ [3]. При этом среднее значение магнитного момента на узле в упорядоченном состоянии из-за флуктуаций ожидается меньше, чем $g\mu_B S$ [17].

Поскольку энергия обменного взаимодействия в CuCrO_2 велика по сравнению с энергией Зеемана в магнитных полях создаваемых в наших экспериментах, то можно ожидать, что магнитное поле, будет ориентировать спиновую плоскость относительно кристаллографических осей, в то время как магнитная структура останется близкой к 120-градусной.

В главе изложены результаты исследования магнитных свойств CuCrO_2 методом электронного спинового резонанса. Измеренные частотно-полевые зависимости электронного спинового резонанса (ЭСР) были объяснены в рамках феноменологической гидродинамической теории макроскопической динамики магнетиков с доминирующими обменными взаимодействиями [20]. Эта теория применима к описанию результатов полученных на образцах CuCrO_2 , поскольку обменная структура в диапазоне исследованных полей не меняется.

Согласно работам [21, 22] ориентация электрической поляризации зависит от направления и величины приложенного поля. Поэтому, информация о

магнитной структуре CuCrO_2 важна для понимания природы электрической поляризации, возникающей в упорядоченной фазе.

Мы пытались найти сигнал электронного спинового резонанса в родственных веществах LiCrO_2 , NaCrO_2 , AgCrO_2 , которые также упорядочиваются в планарные спиральные структуры и являются мультиферроиками [21]. В этих веществах линии поглощения на частотах вплоть до 140 ГГц не наблюдались. Из этого можно предположить, что константы анизотропии в этих веществах велики, то есть спин-переориентационные переходы и возможное изменение направления электрической поляризации в этих соединениях можно ожидать в полях гораздо больших, чем критическое поле переориентационного перехода в CuCrO_2 (5.3 Т).

2.2. Кристаллическая структура и магнитные свойства CuCrO_2

CuCrO_2 кристаллизуется в гексагональную структуру делафоссита (пространственная группа $R\bar{3}m$) со следующими параметрами решётки при комнатной температуре: $a = 2.98 \text{ \AA}$, $c = 17.11 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка CuCrO_2 содержит в себе три формульные единицы. Магнитные ионы хрома занимают позиции $(0; 0; 1/2)$, $(1/3; 2/3; 1/6)$, $(2/3; 1/3; 5/6)$ в кристаллической ячейке, а немагнитные ионы Cu^+ занимают позиции $(0; 0; 0)$, $(1/3; 2/3; 2/3)$, $(2/3; 1/3; 1/3)$ [23]. Базисные вектора $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ направлены под углом 120° (см. рисунок 2.1), вектор $\mathbf{c}$ перпендикулярен плоскости ab . Магнитные ионы Cr^{3+} ($S = 3/2$) формируют треугольную структуру в плоскостях ab . Соседние плоскости вдоль оси c отделены друг от друга немагнитными ионами меди и кислорода. При температурах выше температуры упорядочивания ($T > T_N \approx 24 \text{ K}$), треугольная решётка правильная. При переходе в магнитоупорядоченное состояние кристаллическая структура искажается таким

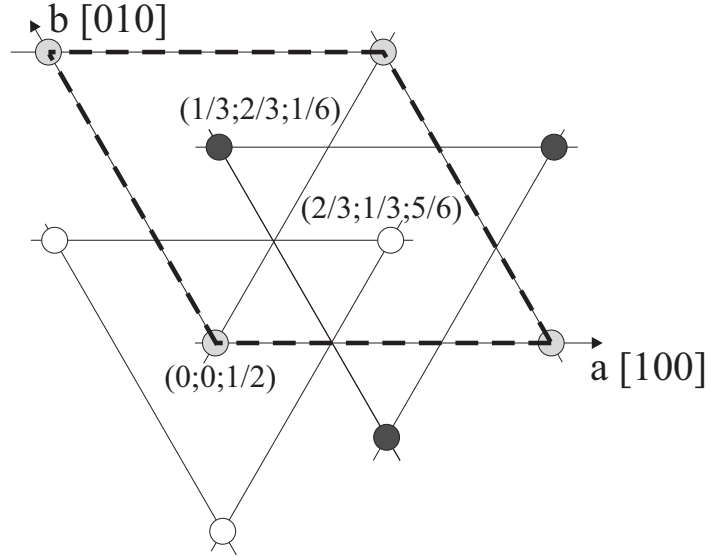


Рис. 2.1. Кристаллическая структура CuCrO_2 в проекции на плоскость ab . Положения ионов Cr^{3+} отмечены кругами. Кристаллическая ячейка выделена пунктирной линией. $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ – базисные вектора, использованные в тексте.

образом, что одна из сторон треугольной решётки становится слегка меньше двух других: $\Delta a/a \simeq 10^{-4}$ (см. работу [24]).

Согласно экспериментам по исследованию рассеяния нейтронов, описанным в работах [16, 25, 26] при $T < T_N$ устанавливается несоизмеримая спиральная спиновая структура с волновым вектором $\mathbf{q}_{ic} = (0.329, 0.329, 0)$. Такой волновой вектор соответствует повороту спинов соседних ионов примерно на 118° . Магнитная структура может быть описана как:

$$\mathbf{M}_i = M_1 \mathbf{e}_1 \cos(\mathbf{q}_{ic} \cdot \mathbf{r}_i + \psi) + M_2 \mathbf{e}_2 \sin(\mathbf{q}_{ic} \cdot \mathbf{r}_i + \psi), \quad (2.1)$$

где $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ – два взаимно перпендикулярных базисных вектора, определяющие ориентацию спиновой плоскости с вектором нормали $\mathbf{n} = \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$, ψ – произвольная фаза. В нулевом магнитном поле $\mathbf{e}_1$ параллелен $[1\bar{1}0]$, при этом $M_1 = 2.2(2) \mu_B$, а $\mathbf{e}_2$ параллелен $[001]$ и $M_2 = 2.8(2) \mu_B$, соответственно [26]. Неравенство M_1 и M_2 отражает эллиптичность спиральной структуры.

Согласно результатам неупругого рассеяния нейтронов, представленных в работе [16], наиболее сильным является взаимодействие в плоскости тре-

угольной структуры между спинами ближайших ионов Cr^{3+} с обменной константой $J_{ab} = 2.3$ мэВ. Межплоскостное взаимодействие фрустрировано и на два порядка слабее, чем внутриспоскостное взаимодействие [27]. Природа несоизмеримости магнитной структуры на данный момент не ясна. Отличие значения вектора несоизмеримости $(0.329, 0.329, 0)$ от значения вектора правильной треугольной структуры $(1/3, 1/3, 0)$ может быть объяснено слабыми взаимодействиями. Несοизмеримость также может быть вызвана малой разницей внутриспоскостных взаимодействий искаженного треугольника: $J_{ab}/J'_{ab} = -2 \cos(2\pi q_{ic}) \approx 1.05$. Здесь J'_{ab} является обменным взаимодействием вдоль искаженной стороны треугольной структуры. Ещё одно возможное объяснение несоизмеримости заключается в наличии обменных взаимодействий между спинами ионов следующих за ближайшим в плоскостях ab , а также обменных взаимодействий между соседними плоскостями (см. работы [16, 27]).

Согласно работе [28] в упорядоченной фазе ($T < T_N$) спиновая плоскость в CuCrO_2 перпендикулярна одной из сторон треугольника. Соответственно, в упорядоченном состоянии возможны три равновероятных ориентации спиновой плоскости. Такое расположение спиновой плоскости находится в согласии с сильной одноионной анизотропией типа “лёгкая ось”, направленной вдоль c , обнаруженной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов (см. работу [16]). Таким образом, магнитные домены характеризуются как искажением треугольной структуры в направлениях $[100]$, $[010]$, $[110]$, так и ориентацией спиновой плоскости с вектором нормали $\mathbf{n}_{1,2,3}$, направленным вдоль $[100]$, $[010]$, $[110]$ ($H = 0$), соответственно. Такие домены будем обозначать в дальнейшем как домены $[100]$, $[010]$ и $[110]$.

Ориентация спиновой плоскости по отношению к плоскости треугольной структуры, определяется слабой анизотропией внутри плоскостей ab и может быть изменена умеренным внешним магнитным полем. Так, при приложении

поля перпендикулярно одной из осей треугольной структуры ($\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$), спин-переориентационный переход наблюдался при 5.3 Т [29].

2.3. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы CuCrO_2 были выращены методом “из раствора в расплаве” с растворителем Bi_2O_3 . Дебаевское рассеяние рентгеновского излучения на порошке, изготовленном из выращенных монокристаллов, не выявило примесных фаз. Кристаллы имеют форму плоскопараллельных пластинок (примерно $3 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$) с развитой гранью перпендикулярной оси c .

Начальные поликристаллические образцы CuCrO_2 были приготовлены с помощью твердотельной реакции из стехиометрической смеси CuO и Cr_2O_3 , описанной в работе [21]. Смесь спрессовывалась в таблетки и спекалась на воздухе при 1000°C на протяжении 40 часов. Эта процедура повторялась после перемалывания несколько раз.

Исследование ЭСР было проведено с помощью спектрометра проходного типа, с использованием набора генераторов, в диапазоне частот $14 < \omega/2\pi < 140 \text{ ГГц}$ при температурах от 1.2 К до 30 К. Сверхпроводящий соленоид создавал магнитные поля вплоть до 8 Т.

Высокочастотная ветвь спектра была исследована квазиоптическим методом, описанным в работе [30]. В этих экспериментах измерялась прошедшая через образец интенсивность излучения определённой поляризации как функция температуры, частоты и внешнего магнитного поля. Частота, поле и температура изменялись в пределах: $300 < \omega/2\pi < 450 \text{ ГГц}$, $0 < H < 7 \text{ Т}$, и $2 < T < 30 \text{ К}$.

2.4. Результаты экспериментов

На нижних панелях рисунков 2.2 и 2.3 представлены полевые зависимости интенсивности СВЧ-сигнала прошедшего через резонатор с образцом при различных частотах электромагнитного поля. Эти кривые были получены при ориентации магнитного поля параллельной (рисунок 2.2, $\mathbf{H} \parallel [110]$) и перпендикулярной (рисунок 2.3, $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$) одной из сторон треугольной решётки, соответственно. Соответствующие частотно-полевые зависимости резонансных особенностей представлены на верхних панелях. При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [001]$ резонансные особенности не наблюдались. Так как искажение треугольника при температуре $T < T_N$ может произойти вдоль любой стороны, то можно ожидать наличия трёх линий поглощения от трёх доменов, показанных на вставках к рисункам. Для направлений приложенного поля параллельно и перпендикулярно одной из сторон треугольной структуры, два из трёх доменов будут находиться в эквивалентных резонансных условиях.

Красные символы на рисунках 2.2, 2.3, как мы считаем, соответствуют домену с искажением вдоль направления $[110]$. Чёрные и синие символы в этой главе соответствуют резонансам от доменов с искажениями вдоль направлений $[100]$ или $[010]$. На частотно-полевой зависимости $\omega/2\pi(H_{\text{res}})$, измеренной при направлении поля $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ для домена $[110]$ (красные символы на рисунке 2.3), видна аномалия при $H_c \approx 5.3$ Т. Это поле соответствует спин-переориентационному переходу, наблюдавшемуся в работе [29]. Переориентация спинов может наблюдаться при приложении статического магнитного поля вдоль одной из спиновых плоскостей. Если магнитное поле приложено в спиновой плоскости одного из доменов (как на рисунке 2.2), то спиновые плоскости двух других доменов поворачиваются монотонно.

На рисунке 2.4 представлена угловая зависимость резонансных полей, измеренная при $\omega/2\pi = 36.1$ ГГц. Магнитное поле поворачивается в плоскости

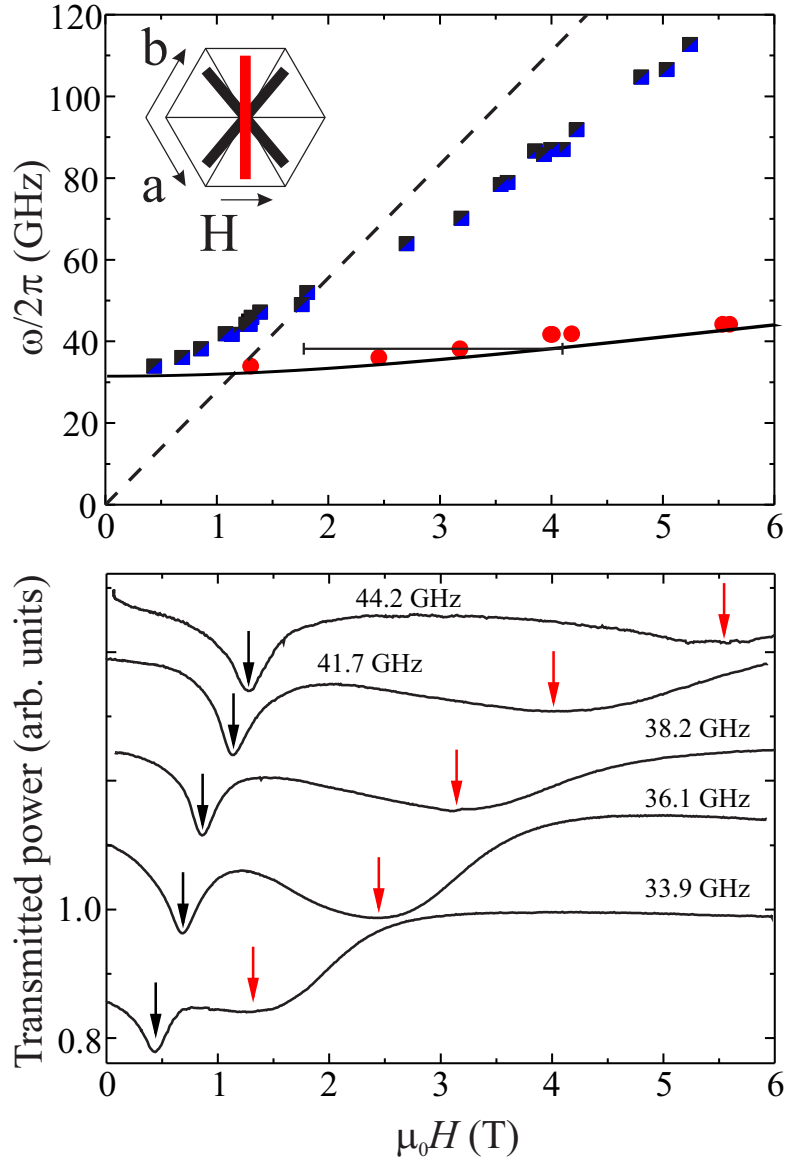


Рис. 2.2. Верхняя панель: Частотно-полевая зависимость ЭСР для монокристалла CuCrO_2 . Магнитное поле приложено параллельно одной из сторон треугольной структуры: $\mathbf{H} \parallel [110]$. Красные символы могут быть отнесены к ЭСР от доменов с искаженной стороной треугольника направленной вдоль $[110]$. Чёрно-синие квадраты соответствуют резонансам от доменов с искажениями соответственно вдоль $[100]$ и $[010]$. На вставке показано направление приложенного магнитного поля относительно образца. Сплошной линией показана вычисленная зависимость $\omega(H_{\text{res}})$ в рамках обсуждающейся в тексте модели. Пунктирная линия соответствует парамагнитной моде с g фактором равным 2. Нижняя панель: Примеры линий поглощения при $T = 4.2$ К. Чёрными и красными стрелками отмечены линии поглощения, соответствующие чёрным и красным символам на верхней панели.

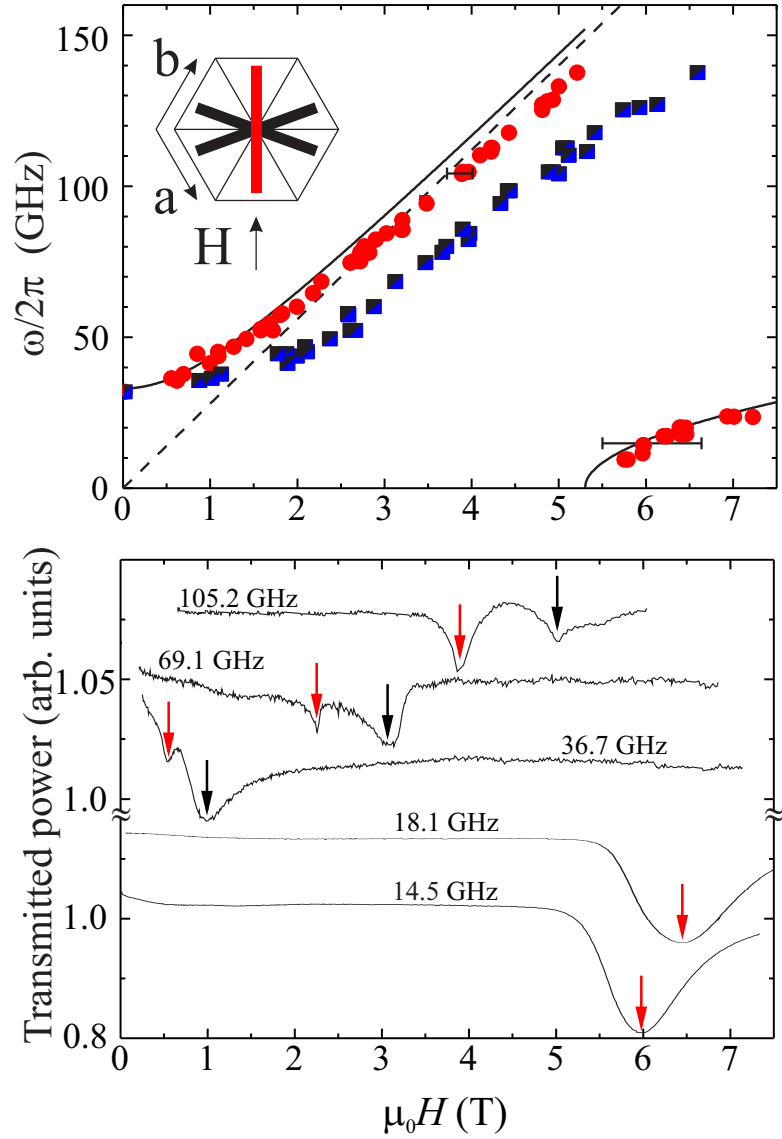


Рис. 2.3. Верхняя панель: Частотно-полевая зависимость ЭСР для монокристалла CuCrO_2 . Магнитное поле приложено перпендикулярно одной из сторон треугольной структуры: $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$. Красные символы могут быть отнесены к ЭСР от доменов с искаженной стороной треугольника направленной вдоль $[110]$. Чёрно-синие квадраты соответствуют резонансам от доменов с искажениями соответственно вдоль $[100]$ и $[010]$. На вставке показано направление приложенного магнитного поля относительно образца. Сплошной линией показана вычисленная зависимость $\omega(H_{\text{res}})$ в рамках обсуждающейся в тексте модели. Пунктирная линия соответствует парамагнитной моде с g -фактором равным 2. Нижняя панель: Примеры линий поглощения при $T = 4.2$ К. Чёрными и красными стрелками отмечены линии поглощения, соответствующие чёрным и красным символам на верхней панели.

треугольной структуры, то есть в плоскости (001). Красные круги, чёрные квадраты и синие треугольники на угловой зависимости и красные, чёрные и синие стрелки на линиях поглощения на нижней панели могут быть отнесены к резонансам от трёх разных магнитных доменов: $[\bar{1}10]$, $[100]$, $[010]$, соответственно. Угловая зависимость резонансного поля (H_{res}) для каждого домена имеет 180-градусную анизотропию.

На рисунке 2.5 представлена угловая зависимость резонансного поля при повороте $\mathbf{H}$ в плоскости перпендикулярной плоскости треугольной структуры. Сплошные символы на верхней панели соответствуют экспериментам, при которых поле поворачивается в плоскости $(\bar{1}10)$. Резонансное поле растёт с увеличением угла, и при $\varphi > 70^\circ$ выходит за пределы исследуемого диапазона. Так как частота в этих экспериментах была близка к щели низкочастотной ветви (≈ 33 ГГц), то мы можем заключить, что для поля, направленного перпендикулярно плоскости треугольной структуры, низкочастотная ветвь практически не зависит от H . Этот факт указывает на сильную анизотропию вдоль гексагональной оси.

Похожие угловые зависимости резонансных полей были получены при вращении поля в плоскости (110). Соответствующая угловая зависимость $H_{\text{res}}(\varphi)$ при $\omega/2\pi = 89.7$ ГГц для домена $[110]$, представлена на рисунке 2.5 красными пустыми символами. Мы можем ожидать, что для такого поворота поля при $H < H_c$ ориентация спиновой плоскости (110) не изменяется. Поэтому, в случае сильной анизотропии вдоль гексагональной оси, резонансное поле будет определяться проекцией поля на гексагональную плоскость: $H_{\text{res}} = H_{\text{res}}(\varphi = 0)/\cos(\varphi)$. Эта зависимость показана на рисунке 2.5 сплошной красной линией и находится в соответствии с результатами эксперимента.

Высокочастотная ветвь ЭСР спектров в CuCrO_2 была исследована с помощью квазиоптической техники. На нижней панели рисунка 2.6 представлены примеры частотных зависимостей прошедшей через тракт мощности

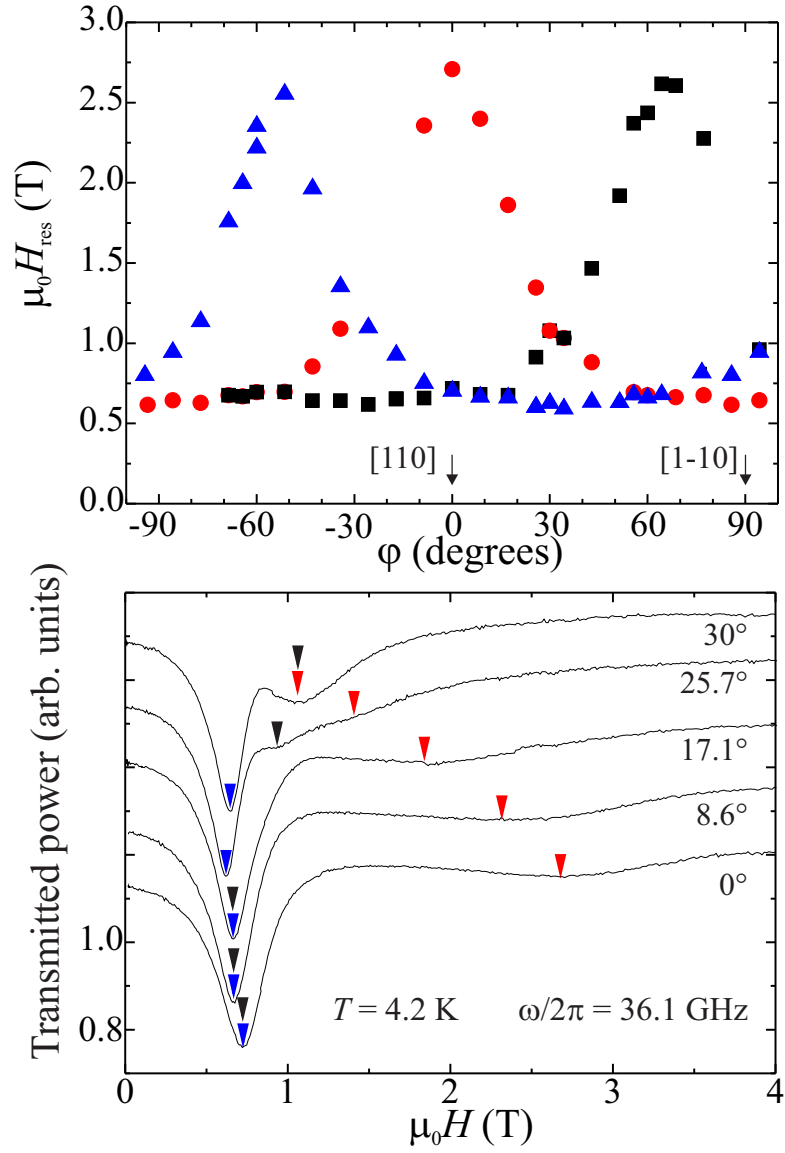


Рис. 2.4. Верхняя панель: угловая зависимость резонансного поля при повороте магнитного поля в плоскости треугольной структуры (001) и при $\omega/2\pi = 36.1$ ГГц. Красные круги, чёрные квадраты и синие треугольники соответствуют модам ЭСР от трёх доменов с искажениями направленными вдоль осей $[110]$, $[100]$ и $[010]$, соответственно. Нижняя панель: примеры записей линий поглощения при различных направлениях внешнего магнитного поля.

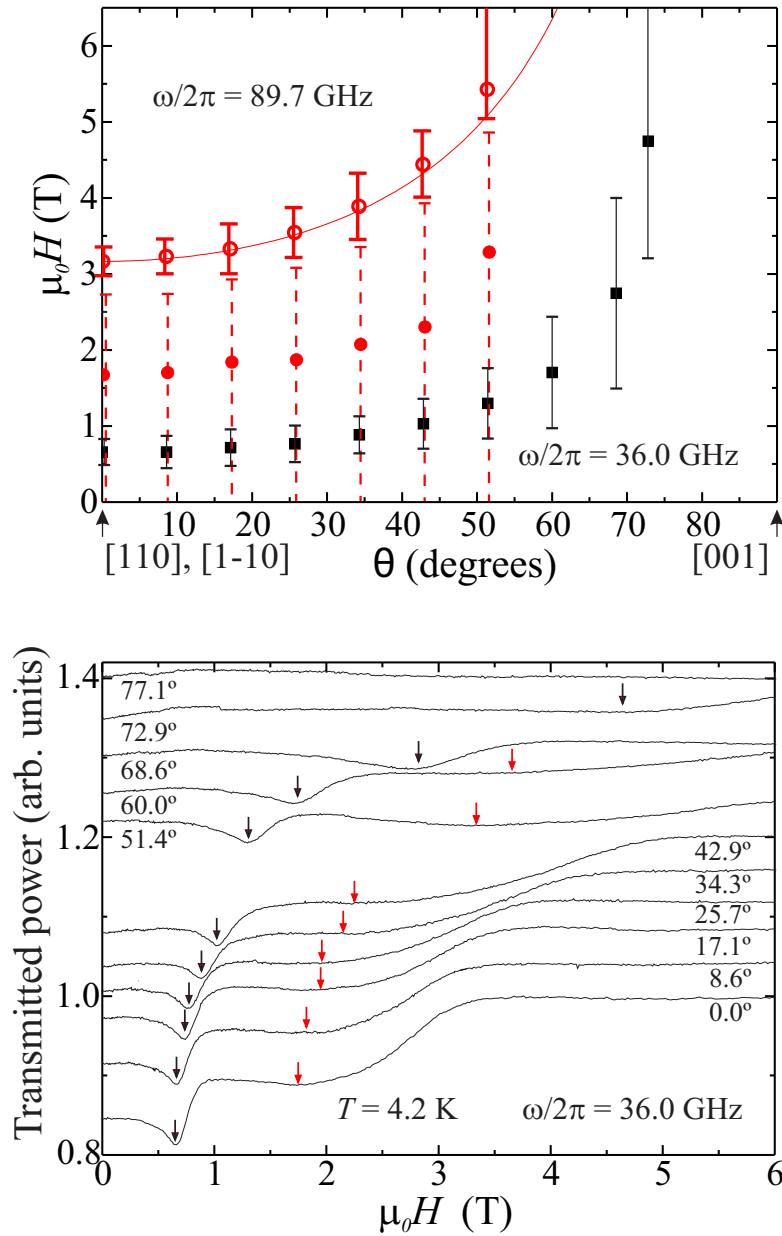


Рис. 2.5. Верхняя панель: Сплошные символы – угловые зависимости резонансных полей при повороте магнитного поля в плоскости $(\bar{1}10)$ и при $\omega/2\pi = 36.0$ ГГц; открытые символы – угловые зависимости (H_{res}) при повороте магнитного поля в плоскости (110) и при 89.7 ГГц. Углы отсчитываются по отношению к плоскости треугольной структуры. Красные символы соответствуют резонансам от доменов $[110]$, а чёрные – от доменов $[100]$ или $[010]$. Планками погрешности отмечены ширины линий, измеренные на половине высоты поглощённой мощности. Нижняя панель: примеры записей линий поглощения при различных направлениях приложенного магнитного поля. $T = 4.2$ К.

высокочастотного излучения при 3 К (красная линия) и 30 К (зелёная линия). Частотные зависимости сильно изрезаны из-за стоячих волн в образце и в тракте, а так же из-за изрезанности частотной зависимости генерируемой мощности лампы обратной волны. На фоне изрезанности поглощение, связанное с электронным спиновым резонансом, незаметно. В парамагнитном состоянии (30 К) в исследуемом диапазоне частот и полей резонансного поглощения не ожидается, поэтому, запись частотной зависимости проходящей мощности, измеренной при $T = 30$ К использовалась как калибровочная. Частотные зависимости были получены делением прошедшей мощности, измеренной при $T = 3$ К, на прошедшую мощность, измеренную при $T = 30$ К. Результат такого деления представлен на верхней панели рисунка 2.6. На кривой, полученной таким образом, частотная изрезанность существенно уменьшалась и можно было наблюдать линии поглощения, связанные с ЭСР. Измерения были проведены в геометрии Фойгта с $\mathbf{k} \perp \mu_0 \mathbf{H}$ при двух поляризациях высокочастотного излучения: $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$. Здесь $\mathbf{k} \parallel [001]$ – волновой вектор электромагнитного излучения.

На верхней панели рисунка 2.7 представлены зависимости прошедшей через образец мощности высокочастотного излучения с поляризацией $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ при различных величинах магнитного поля, направленного перпендикулярно одной из сторон треугольной структуры ($\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$). Результаты подгонки линий поглощения линией лоренцевой формы, показаны сплошными линиями. В поле ≈ 5 Т происходит резкое увеличение интенсивности линий поглощения. Зависимость интегральной интенсивности от приложенного магнитного поля показана на верхней панели рисунка 2.8 кругами. С ростом поля частота резонансного поглощения постепенно увеличивается (см. нижнюю панель рисунка 2.8). На нижней панели рисунка 2.7 представлены зависимости прошедшей через образец мощности сигнала от частоты при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$. В малых полях ($H < 5$ Т) интенсивность линий поглощения практически не

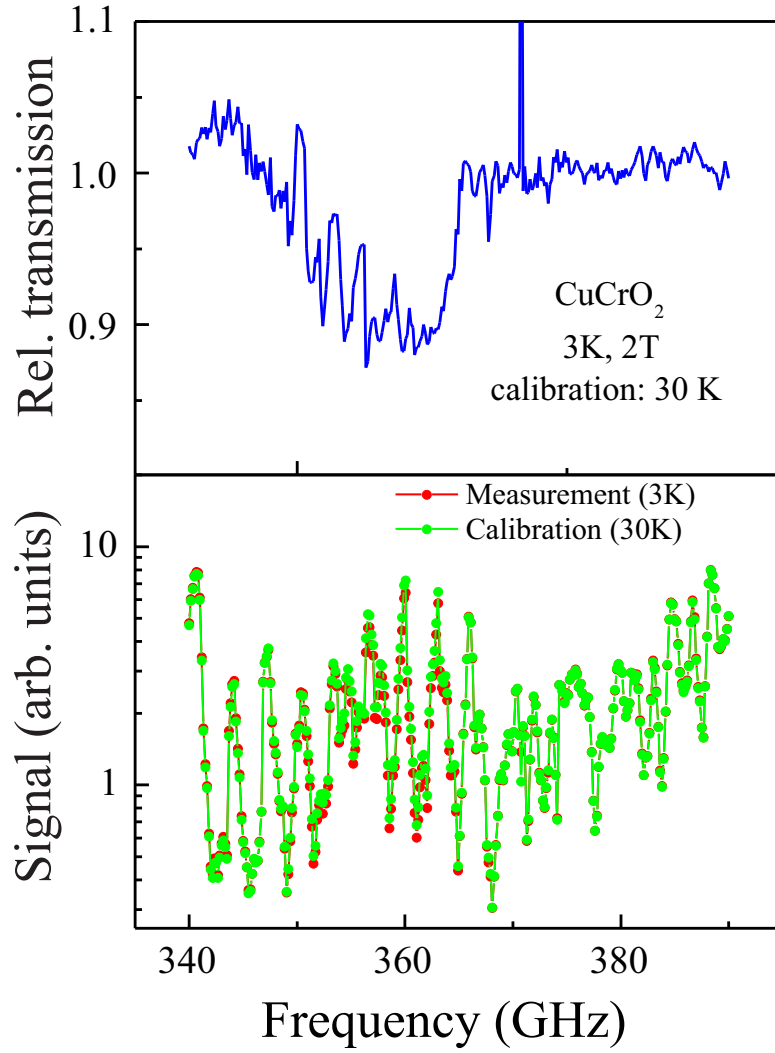


Рис. 2.6. Верхняя панель: результат деления прошедшей через тракт мощности, измеренной при $T = 3$ K, на прошедшую мощность, измеренную при $T = 30$ K. Нижняя панель: примеры записей линий, прошедших через образец при температуре 30 K (зелёные символы) и 3 K (красные символы).

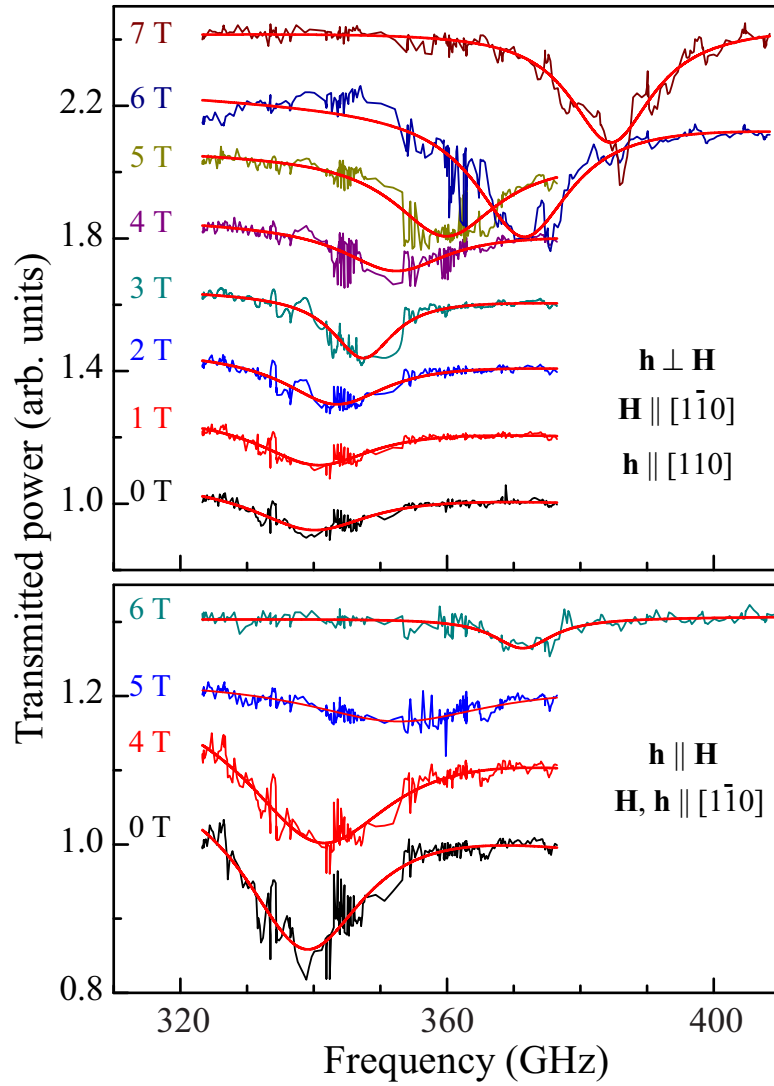


Рис. 2.7. Частотная зависимость мощности прошедшего через образец СВЧ-излучения при различных значениях магнитного поля, измеренная квазиоптическим методом при двух поляризациях электромагнитных волн: $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (верхняя панель) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (нижняя панель). СВЧ-волна распространяется вдоль кристаллографической оси $[001]$ перпендикулярно развитой грани образца. Сплошными линиями представлены результаты подгонки линиями лоренцевой формы. $T = 3$ K.

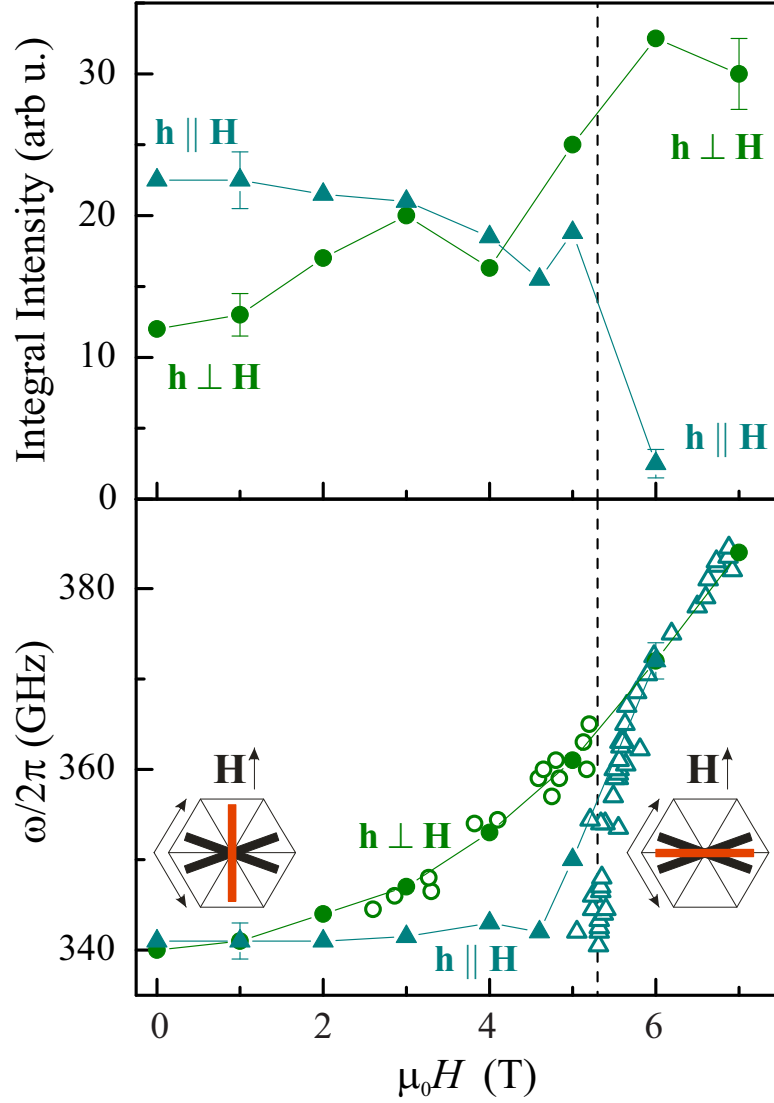


Рис. 2.8. Зависимости от поля резонансной частоты и интегральной интенсивности высокочастотной ветви ЭСР в CuCrO_2 . Данные были получены для двух разных направлений высокочастотного магнитного поля: $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (круги) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (треугольники). В обоих случаях излучение распространялось перпендикулярно гексагональной плоскости и переменное магнитное поле $\mathbf{h}$ находилось в плоскости. Верхняя панель: полевая зависимость интегральной интенсивности линий поглощения, нижняя панель: положения линий поглощения. Сплошные символы получены из исследований зависимостей от частоты, открытые – из сканов по магнитному поля при фиксированной частоте. Сплошные линии представлены для облегчения восприятия, пунктирная линия показывает положение критического поля спин-флопа. Вставки на нижней панели показывают предполагаемую ориентацию спиновых плоскостей доменов ниже и выше H_c . $T = 3$ К.

изменяется, а в поле ≈ 5 Т, резко уменьшается (см. верхнюю панель рисунка 2.8). В полях меньших ≈ 5 Т частота ЭСР не зависит от поля, а в поле ≈ 5 Т положение резонансного поглощения резко смещается в область более высоких частот (см. нижнюю панель рисунка 2.8).

Поле ≈ 5 Т находится в соответствии с полем спин-переориентационного перехода в домене $[110]$ ($H_c = 5.3$ Т). Из полученных зависимостей мы можем заключить, что в полях ниже спин-переориентационного перехода высокочастотная ветвь ЭСР более эффективно возбуждается поляризацией высокочастотного поля $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ при $H < H_c$ и $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ при $H > H_c$.

2.5. Влияние условий охлаждения образца CuCrO_2 на его доменную структуру

Как обсуждалось выше, линии поглощения ЭСР от разных доменов наблюдаются в разных полях. Поэтому, исследуя относительные интенсивности линий поглощения, можно изучать распределения доменов в образце при различных условиях охлаждения. Исследования были проведены при направлении поля $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$, температуре $T = 1.2$ К и частотах: $\nu = 36.1$ ГГц и $\nu = 17.1$ ГГц. Линии поглощения при $\nu = 17.1$ ГГц соответствуют линиям АФМР, наблюдаемым в домене $[110]$ в полях больших спин-переориентационного перехода. На записях прошедшего СВЧ-сигнала на частоте $\nu = 36.1$ ГГц наблюдаются резонансные особенности в полях 0.5 Т и 0.9 Т (то есть ниже поля спин-переориентационного перехода) и их можно отнести к сигналам от доменов $[110]$ и $([100] + [010])$, соответственно. Оказалось, что интегральные интенсивности линий поглощения зависят от условий охлаждения.

На рисунке 2.9 представлены результаты экспериментов, в которых образец охлаждался из парамагнитного состояния ($T = 30$ К) при различных значениях магнитного поля. Линии поглощения, измеренные при $\nu = 17.5$ ГГц

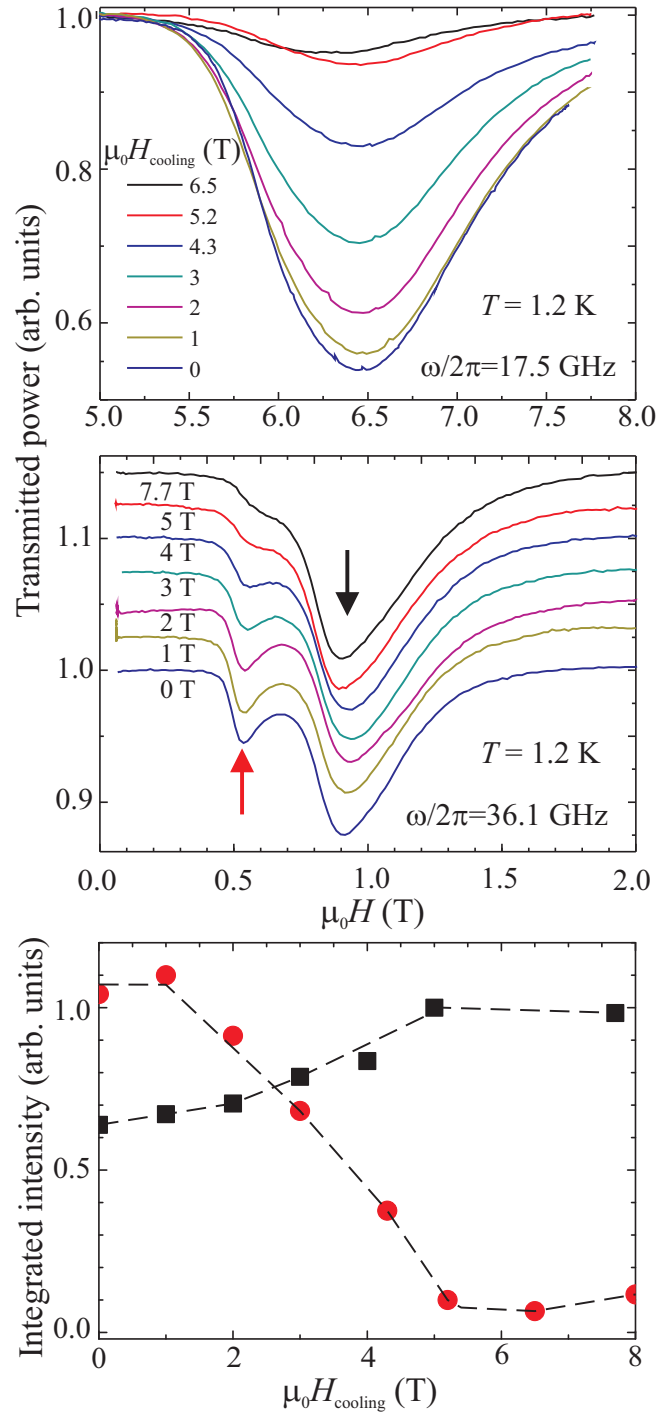


Рис. 2.9. Линии поглощения ЭСР, измеренные при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ и при $T = 1.2$ К. Верхняя панель: Линии поглощения, соответствующие доменам [110], измерены при 17.5 ГГц в полях $H > H_c$. Средняя панель: линии поглощения доменов [110] и доменов [100]+[010], измеренные при 36.1 ГГц, обозначены красными и чёрными стрелками, линии, измеренные при полях больше 1 Т, смещены по оси y для облегчения восприятия. Данные были получены на образце, охлаждённом в поле, при различных полях H_{cooling} . Нижняя панель: Функция интегральной интенсивности линий ЭСР от H_{cooling} для домена [110] (красные круги) и для доменов [100] + [010] (чёрные квадраты). Пунктирные линии представлены для облегчения восприятия.

и относящиеся к домену $[110]$, представлены на верхней панели рисунка 2.9. Интенсивность линий поглощения уменьшается при увеличении H_{cooling} . На средней панели рисунка 2.9 представлены записи прошедшей через резонатор мощности, измеренные на частоте $\nu = 36.1$ ГГц, большей чем щель нижней ветви спектра ЭСР ($\nu \approx 33$ ГГц). Мода, обозначенная красными стрелками, соответствует линии поглощения домена $[110]$. Такое поведение можно объяснить уменьшением размера домена $[110]$ при увеличении H_{cooling} . Вторая резонансная особенность связана с сигналом от двух других доменов ($[100]$ и $[010]$) и отмечена чёрными стрелками. Интенсивность этой линии растёт с увеличением H_{cooling} . Этот эксперимент показывает, что внешнее поле в котором производится охлаждение, подавляет энергетически менее выгодный домен и увеличивает интенсивность ЭСР двух других доменов. На нижней панели рисунка 2.9 приведена зависимость интегральных интенсивностей линий поглощения от разных доменов в зависимости от H_{cooling} .

На рисунке 2.10 приведены записи линий поглощения снятые при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$, температуре $T = 1.2$ К и частотах: $\nu = 36.1$ ГГц и $\nu = 17.1$ ГГц. Прежде чем проводить записи, образец охлаждённый в нулевом поле, нагревался до промежуточной температуры T_{heat} , после чего вводилось поле $H_{\text{heat}} = 7.7$ Т и образец охлаждался в этом поле до температуры $T = 1.2$ К. Отжиг при температуре T_{heat} в поле $\mu_0 H_{\text{heat}} = 7.7$ Т проводился две минуты. Такая обработка проводилась перед каждым полевым сканом, показанном на рисунке 2.10. Отжиг образца в магнитном поле приводит к уменьшению интенсивности поглощения от домена $[110]$ и увеличению интенсивности линии поглощения от двух других доменов. Оказалось, что сигнал от энергетически менее выгодного домена уменьшается даже при $T_{\text{heat}} \ll T_N$. Небольшое уменьшение интегральной интенсивности линии ЭСР от этого домена наблюдается даже после отжига при $T_{\text{heat}} = 5$ К. На нижней панели рисунка 2.10 показаны изменения интегральных интенсивностей линий поглощения от раз-

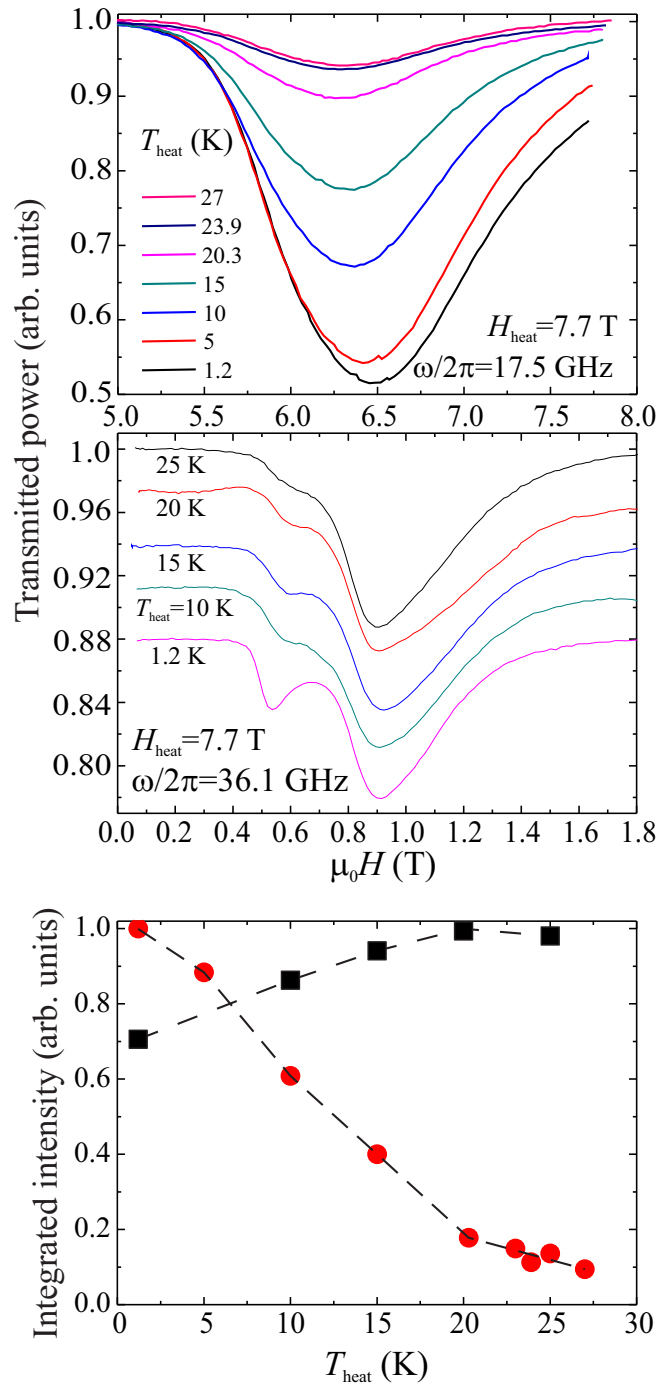


Рис. 2.10. Линии поглощения ЭСР, измеренные при магнитном поле $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ и при $T = 1.2$ К. Верхняя панель: Линии поглощения, соответствующие доменам $[110]$, измерены при 17.5 ГГц и $H > H_c$. Средняя панель: линии поглощения доменов $[110]$ и доменов $[100] + [010]$, измеренные при 36.1 ГГц, линии, измеренные при температурах меньше 25 К, смещены по оси y для облегчения восприятия. Данные были получены на образце после отжига при различных температурах T_{heat} и при $\mu_0 H_{\text{heat}} = 7.7$ Т. Нижняя панель: Функция интегральной интенсивности линий ЭСР от T_{heat} для домена $[110]$ (красные круги) и для доменов $[100] + [010]$ (чёрные квадраты). Пунктирные линии представлены для облегчения восприятия.

личных доменов как функция температуры отжига.

2.6. Обсуждение результатов

Полевые и угловые зависимости резонансных частот, наблюдаемые в CuCrO_2 при $T \ll T_N$ могут быть описаны в модели компланарной спиральной обменной спиновой структуры, ориентация в пространстве которой определяется слабыми релятивистскими взаимодействиями с внешним полем и кристаллическим окружением. Феноменологическая гидродинамическая теория макроскопической динамики магнетиков с доминирующими обменными взаимодействиями была описана в работе [31]. Приложение этой теории к планарным магнитным структурам было описано в [32] и будет использовано в дальнейшем обсуждении результатов. Анизотропная часть энергии магнитной структуры CuCrO_2 может быть записана как:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{2}(\mathbf{nH})^2 + \frac{1}{2}(An_x^2 + Bn_y^2) = \\ &= -\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{2}(\mathbf{nH})^2 + \frac{A}{2}(n_x^2 + n_y^2) + \frac{B - A}{2}n_y^2, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $\mathbf{n}$ – базисный вектор нормальный спиновой плоскости; $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ – параллельная и перпендикулярная к $\mathbf{n}$ восприимчивости компланарной структуры, определяемые обменными взаимодействиями; A и B – константы анизотропии. В случае CuCrO_2 : $\mathbf{z} \parallel [001]$, $\mathbf{y} \parallel [\bar{1}10]$, $\mathbf{x} \parallel [110]$, $A < B < 0$ и $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Минимум энергии при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ достигается в структуре с $\mathbf{n} \parallel \mathbf{x}$. При направлениях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ при критических полях $H_{cz}^2 = -A/(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$; $H_{cy}^2 = (B - A)/(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ происходят спин-переориентационные переходы. В полях меньших чем H_c ориентация спиновой плоскости определяется анизотропией кристалла: $\mathbf{n} \parallel \mathbf{x}$. При $H > H_c$ спиновая плоскость ориентируется перпендикулярно полю: $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$. Резонансные частоты акустических мод планарных спиновых структур могут быть получены в рамках формализ-

ма Лагранжа [31] с использованием потенциальной энергии в форме уравнения (2.2). Резонансные частоты в нулевом магнитном поле: $w_{10}^2 = \gamma(-A)/\chi_{\perp}$, $w_{20}^2 = \gamma(B-A)/\chi_{\perp}$ и $w_{30} = 0$, где γ – гиромагнитное отношение. Эти частоты соответствуют колебаниям спиновой структуры вокруг трёх осей, как схематически показано на вставке рисунка 2.11. Нулевая энергия колебаний (w_3) связана с вырождением основного состояния по отношению к повороту структуры вокруг вектора $\mathbf{n}$. Полученные в этой работе экспериментальные значения $w_{10}/2\pi = 340$ ГГц и $w_{20}/2\pi = 33$ ГГц и поле спин-флопа $H_{cy} = 5.3$ Т при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ находятся в соответствии с результатами работы [29]. Теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные точки. Небольшое отклонение (7%) экспериментальных точек, описывающих домен $[110]$ при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$, $H < H_c$, от теоретической зависимости (см. рисунки 2.3, 2.11), возможно, связано с анизотропными членами уравнения (2.2) высшего порядка, которые не рассматриваются в обсуждаемой модели.

Значения ω_{20} и H_{cy} позволяют определить анизотропию восприимчивости спиновой структуры: $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\perp} = (\omega_{20}/\gamma H_{cy})^2 = 0.045 \pm 0.003$. Такая небольшая анизотропия указывает на близость магнитной структуры CuCrO_2 к неискаженной треугольной структуре, для которой, без учёта флуктуаций, $\chi_{\parallel}$ равно $\chi_{\perp}$ [33].

Из представленных результатов можно определить величину поля спин-переориентационного перехода при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$: $H_{cz} = H_{cy}(w_{10}/w_{20}) \approx 55$ Т. Это значение сильно превосходит экспериментальную область полей, но все ещё сильно меньше, чем ожидаемое поле насыщения CuCrO_2 . Поле насыщения может быть оценено из значения молярной восприимчивости $\chi = 0.006$ emu/mol [34] как: $H_{sat} \approx M_{sat}/\chi = gS\mu_B N_A/\chi \approx 280$ Т.

На рисунке 2.11 сплошными линиями представлены теоретические полевые зависимости резонансных частот при направлениях поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$. Вычисленный спектр, определяется тремя параметрами, определён-

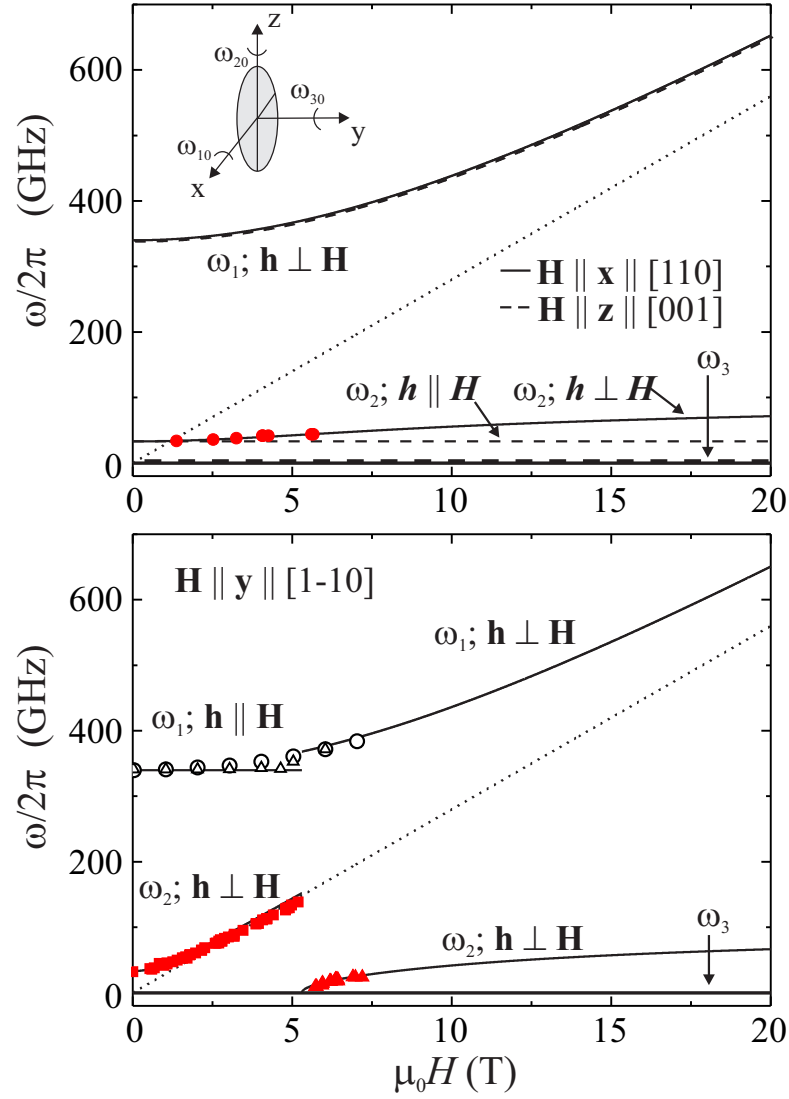


Рис. 2.11. Теоретические частотно-полевые зависимости мод ЭСР при направлениях поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$. Спектр был рассчитан с использованием результатов работы [32] с использованием трёх параметров $\omega_{10}/2\pi = 340$ ГГц, $\omega_{20}/2\pi = 33$ ГГц и $H_{cy} = 5.3$ Т. Условия поляризации необходимые для возбуждения ЭСР, представлены рядом с ветвями. Сплошными красными символами показаны экспериментальные резонансные частоты $\omega(H_{\text{res}})$ для доменов $[110]$. Открытые чёрные символы показывают ЭСР $\omega_{\text{res}}(H)$, полученные из квазиоптических экспериментов при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (круги) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (треугольники). Пунктирная линия соответствует парамагнитной моде с $g = 2$.

ными в эксперименте, ω_{10} , ω_{20} и H_{cy} . На том же рисунке красными символами обозначены экспериментальные резонансные частоты для доменов с искажением треугольной структуры вдоль направления $[110]$. Открытыми чёрными символами на рисунке 2.11 обозначены положения линий поглощения в области больших частот от всех трёх доменов.

Рядом с теоретическими кривыми рисунка 2.11 приведены ожидаемые условия возбуждения ЭСР. Для возбуждения ЭСР высокочастотное поле должно быть направлено вдоль оси, вокруг которой колеблется спиновая плоскость [31]. Высокочастотная ветвь при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ и $H < H_{cy}$ может быть возбуждена $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$, при $H > H_{cy}$: $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$. Такие условия возбуждения согласуются с результатами эксперимента, представленными на рисунке 2.7.

Изучение интенсивности линий поглощения ЭСР от разных доменов в монокристаллах CuCrO_2 показывает, что относительные объёмы доменов зависят от условий охлаждения образца. Образец, охлаждённый в нулевом магнитном поле состоит из трёх доменов, сравнимых по размеру. Охлаждение и отжиг в поле уменьшают объём доменов, энергетически менее выгодно ориентированных по отношению к внешнему статическому магнитному полю. Данные показывают, что перестройка доменов происходит даже при температурах сильно меньших, чем температура Нееля. Такое поведение указывает на большую подвижность стенок магнитных доменов в CuCrO_2 .

Отметим, что для каждого магнитного домена с определённой ориентацией спиновой плоскости существует два разных направления вектора $\mathbf{q}_{ic}$. Согласно работам [22, 24] и вследствие магнитоэлектрической связи в CuCrO_2 эти магнитные домены могут быть переключены с помощью внешнего электрического поля. Такая высокая чувствительность магнитной структуры в CuCrO_2 к внешним воздействиям делает систему интересной с экспериментальной и прикладной точек зрения.

2.7. Заключение

Были проведены исследования электронного спинового резонанса фрустрированного треугольного квазидвумерного антиферромагнетика CuCrO_2 . Результаты низкотемпературных экспериментов ЭСР хорошо описываются в рамках феноменологической модели планарной спиральной спиновой структуры с двухосной анизотропией. Теоретические кривые, рассчитанные с параметрами, определёнными в эксперименте, хорошо описывают наблюдаемые частотно-полевые зависимости ЭСР. Наблюдаемое расщепление мод связано с возбуждением ЭСР в разных доменах. Размерами доменов можно управлять отжигом образца в магнитном поле.

CuCrO_2 является примером фрустрированного слабо искаженного треугольного квазидвумерного антиферромагнетика со спином $S = 3/2$. Этот материал занимает промежуточное положение между системами с большим спином, которые интенсивно изучались как экспериментально, так и теоретически и системами со спином $S = 1/2$, экспериментальных реализаций которых пока мало.

Глава 3

Фазовая диаграмма фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 ($S = 1/2$)

3.1. Введение

В четвертой главе диссертации обсуждаются результаты экспериментального исследования магнитных и электрических свойств кристаллов фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 , на основе которых построена фазовая $H - T$ диаграмма.

Кристаллическая структура LiCu_2O_2 представляет из себя систему цепочек ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$) в кислородном окружении (см. рисунок 3.1). Косвенное обменное взаимодействие между спинами ионов меди в такой цепочке происходит через ионы кислорода и существенно зависит от угла Θ между связями Cu-O-Cu. В случае, если угол Θ больше 90 градусов, ожидается антиферромагнитное взаимодействие, в противном случае — ферромагнитное [35].

Вблизи угла 90 градусов, ожидается смена знака, то есть обменное взаимодействие между ближайшими ионами цепочки ($J_{n,n+1}$) будет малым, и может оказаться сравнимым по величине с обменным взаимодействием между следующими за ближайшими магнитными ионами цепочки ($J_{n,n+2}$). В случае если обменное взаимодействие спинов ионов, следующих за ближайшим, антиферромагнитно ($J_{n,n+2} > 0$), то такая магнитная цепочка будет обменно фрустрированной (см. рисунок 3.1).

Магнитная фазовая диаграмма фрустрированной цепочки бесконечно больших спинов исследовалась в работе Нагамии [36]. В зависимости от соотношения констант обменного взаимодействия и величины внешнего магнитного поля в такой системе ожидаются различные соизмеримые и несоизмери-

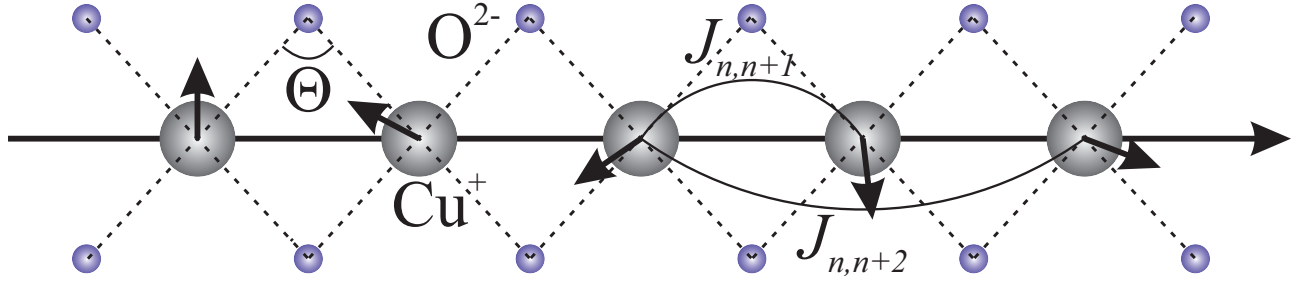


Рис. 3.1. Схема обменных взаимодействий в одномерной спиновой цепочке. $J_{n,n+1} < 0$ – ферромагнитное обменное взаимодействие, $J_{n,n+2} > 0$ – антиферромагнитное. Угол поворота спинов соседних ионов соответствует повороту спинов в LiCu_2O_2 ($\approx 62.3^\circ$).

мые, коллинеарные и компланарные магнитные структуры.

Особый интерес представляют $J_{n,n+1}$ - $J_{n,n+2}$ фрустрированные структуры с низкой размерностью и спином магнитных ионов $S = 1/2$. Такой интерес вызван тем, что, согласно теоретическим исследованиям $J_{n,n+1}$ - $J_{n,n+2}$ фрустрированной цепочки (1D), в магнитном поле ожидаются необычные магнитные фазы с тензорными параметрами порядка [12, 37–39]. Теоретические исследования магнитной фазовой диаграммы показывают, что магнитные фазы чувствительны к междоцепочечным взаимодействиям и анизотропным взаимодействиям внутри цепочки [40–44]. К настоящему моменту известен ряд $J_{n,n+1}$ - $J_{n,n+2}$ фрустрированных магнетиков со спином $S = 1/2$: LiCuVO_4 , $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$, CuCl_2 , Li_2CuO_2 , LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 (см., например, [45–49]). Некоторые из них, такие как: LiCuVO_4 , Li_2CuO_2 и $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$, являются квазиодномерными магнетиками, для которых междоцепочечное взаимодействие много меньше внутрицепочечных, в то время, как остальные — квазидвумерные. В этом случае обменные взаимодействия в плоскостях содержащих цепочки с фрустрированным взаимодействием много больше междоцепочечных взаимодействий.

В случае LiCu_2O_2 обменное взаимодействие спинов ближайших ионов цепочки ферромагнитно ($J_{n,n+1} < 0$), а более сильное взаимодействие следующих за ближайшими ионами — антиферромагнитно ($J_{n,n+2} > 0$). Согласно

теоретическому исследованию одномерной цепочки спинов $S = 1/2$ со значениями обменных констант $J_{n,n+1}$ и $J_{n,n+2}$ характерными для LiCu_2O_2 , при намагничивании можно ожидать ряд фазовых переходов. В области малых полей ожидается дальний нематический киральный порядок, в больших полях ожидается фаза с ближними корреляциями типа волны спиновой плотности. Вблизи поля насыщения ожидается фаза с ближними корреляциями нематического типа. В LiCu_2O_2 в малых полях реализуется спиральная несоизмеримая магнитная структура. Эта структура обладает киральными корреляциями, ожидаемыми для одномерной модели. В отличие от одномерного случая, средние значения спинов на узле в этой структуре отличны от нуля. В этой главе обсуждаются результаты исследования магнитной $H - T$ фазовой диаграммы LiCu_2O_2 в области магнитных полей до 52 Т. Это магнитное поле соответствует приблизительно половине поля насыщения ($H_{\text{sat}} \approx 110$ Т). В модели одномерной цепочки в таких полях ожидаются корреляции типа волны спиновой плотности. Таким образом, в LiCu_2O_2 можно ожидать наличие фазовых переходов, связанных с поворотом спиновой плоскости, аналогичные фазовым переходам, обсуждавшимся в предыдущей главе, и фазовых переходов, связанных с изменением обменной структуры магнетика.

3.2. Кристаллографическая и магнитная структура

LiCu_2O_2

LiCu_2O_2 кристаллизуется в орторомбическую решётку (пространственная группа $Pnma$) с параметрами решётки $a = 5.73$ Å, $b = 2.86$ Å и $c = 12.42$ Å [50]. Параметр решётки a примерно в два раза больше, чем параметр решётки b . Поэтому образцы, как правило, задвойникованы, при этом кристаллографическая ось a одного домена совпадает с осью b соседнего домена.

Элементарная ячейка кристалла LiCu_2O_2 содержит четыре одновалент-

ных немагнитных катиона Cu^+ и четыре двухвалентных катиона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$. Четыре эквивалентные кристаллографические позиции магнитных ионов Cu^{2+} в элементарной ячейке кристалла LiCu_2O_2 показаны на рисунке 3.2.(b), на котором они обозначены как α , β , γ и δ . Цепочки состоящие из магнитных ионов Cu^{2+} находящихся в позиции α (β , γ или δ) схематично представлены на рисунке 3.2.(a).

Переход в магнитоупорядоченную фазу происходит в два этапа при температурах $T_{c1} = 24.6$ К и $T_{c2} = 23.2$ К [51]. Эксперименты по упругому рассеянию нейтронов, а также исследование ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали, что в упорядоченном состоянии ($T < T_{c1}$) в LiCu_2O_2 реализуется несоизмеримая магнитная структура [52–54]. Вектор несоизмеримости направлен вдоль цепочки ($\mathbf{k}_{ic} \parallel \mathbf{b}$), а его величина при $T < 17$ К практически не зависит от температуры и равняется $0.827 \times 2\pi/b$. Главные внутрицепочечные и междцепочечные обменные константы определены методом неупругого рассеяния нейтронов в работе [49]. Обменное взаимодействие спинов ближайших вдоль цепочки b ионов ферромагнитно и равно $J_{n,n+1} = -7.00$ мэВ, а обменное взаимодействие спинов ионов, следующих через один, антиферромагнитно и равно $J_{n,n+2} = 3.75$ мэВ. Эти конкурирующие взаимодействия приводят к несоизмеримой магнитной структуре. В плоскостях ab соседние цепочки антипараллельны вследствие антиферромагнитного обменного взаимодействия $J = 3.4$ мэВ (см. рисунок 3.2.(a)). Обменные взаимодействия между спинами ионов Cu^{2+} , находящихся в разных ab плоскостях на два порядка слабее и ферромагнитны [49, 53]. Таким образом, структура LiCu_2O_2 может быть рассмотрена как квазидвумерная. Квазидвумерный характер магнитных взаимодействий в LiCu_2O_2 также был подтвержден методом мягкого резонансного рентгеновского магнитного рассеяния [55, 56].

Магнитная структура LiCu_2O_2 в нулевом магнитном поле изучалась несколькими группами методом упругого рассеяния нейтронов [51, 52, 54]. Авторы

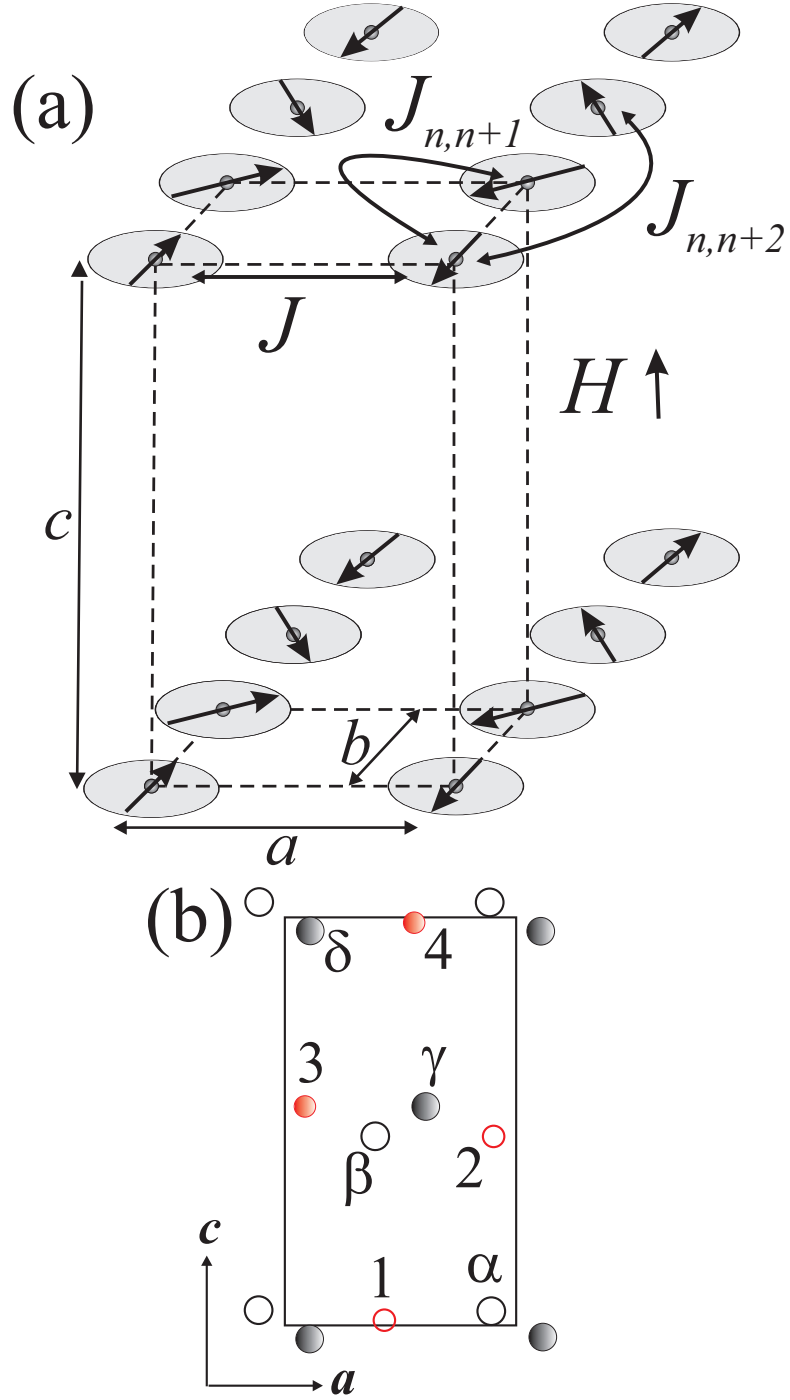


Рис. 3.2. (а). Схема ожидаемой магнитной структуры LiCu_2O_2 . Показана только одна из четырёх позиций Cu^{2+} (α , β , γ , δ). Стрелки соответствуют направлениям спинов при температурах ниже T_{c2} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. $J_{n,n+1}$, $J_{n,n+2}$ и J – главные обменные интегралы. (б). Схема расположения ионов Cu^{2+} и Li^+ в проекции кристаллической решётки на плоскость ac [32]. Большие круги соответствуют ионам Cu^{2+} , а малые – ионам Li^+ . Сплошные и открытые круги соответствуют ионам с координатами равными $0.25b$ и $0.75b$ вдоль оси b .

работы [52] считают, что спиновая плоскость лежит в плоскости ab . В работе [51] методом рассеяния поляризованных нейтронов обнаружили спиновую компоненту вдоль направления c . Авторы предположили, что спиральная магнитная структура лежит в плоскости bc . Авторы же работы [54] предположили, что спиральная спиновая структура лежит в плоскости (110) . В работах [51, 57] была сделана попытка получить информацию о магнитной структуре LiCu_2O_2 из исследований электрической поляризации, появляющейся в упорядоченной фазе. К сожалению, к настоящему времени природа этой поляризации не ясна (см. например [58]), что не даёт возможности получить из экспериментов такого типа точную информацию о магнитной структуре. В работе [59] LiCu_2O_2 был изучен методом ЯМР на ядрах $^{63,65}\text{Cu}$ и ^7Li . Результаты этой работы описываются авторами в рамках модели планарной спиновой структуры, при этом спиновые спирали не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , ac или bc .

Согласно работе [32] в полях больших, чем 3 Т при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и $T < T_{c2}$ данные электронного спинового резонанса (ЭСР) и ЯМР могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели планарной спиральной магнитной структуры, спиновая плоскость которой ориентирована перпендикулярно приложенному полю. Магнитные моменты, находящиеся в позиции элементарной ячейки кристалла α (β , γ или δ) с координатами x , y , z (измеренные вдоль осей a , b и c , соответственно) определяются как:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_\alpha = & \mu \cdot \mathbf{l}_1 (-1)^{x/a} \cdot \cos(k_{ic} \cdot y + \phi_\alpha) + \\ & + \mu \cdot \mathbf{l}_2 (-1)^{x/a} \cdot \sin(k_{ic} \cdot y + \phi_\alpha), \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ – два взаимно перпендикулярных базовых вектора, $\mathbf{k}_{ic}$ – вектор несоизмеримости, параллельный направлению цепочки (ось b) и μ – магнитный момент иона Cu^{2+} . В упорядоченном состоянии при температурах $T \lesssim 10$ К

магнитный момент равен: $\mu = 0.85 \mu_B$ [32, 52]. Фазы ϕ_α , ϕ_β , ϕ_γ и ϕ_δ определяют взаимную ориентацию спинов α , β , γ и δ цепочек сформированных ионами в разных кристаллографических позициях. Значения фаз определены в работе [32].

3.3. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы LiCu_2O_2 с характерным размером в несколько кубических миллиметров были изготовлены методом “из раствора в расплаве”, как описано в работе [32]. Образцы имели форму пластинок, с развитой гранью ab . Доменная структура образцов изучалась с помощью оптической поляризационной микроскопии. На рисунке 3.3 представлены типичные изображения ab плоскости образцов. Тёмные и светлые области на фотографиях соответствуют доменам с разными направлениями оси a . В большинстве случаев образцы были задвойникованными, с характерным размером домена в несколько микрон (см. рисунок 3.3.(с)). Тем не менее было возможно отобрать образцы с большими доменами (см. рисунок 3.3.(b)) и даже монодоменные образцы (рисунок 3.3.(a)).

Отсутствие двойникования структуры в образцах, отобранных для исследований, было подтверждено методом рентгеновской дифракции (см. нижнюю панель рисунка 3.3). Рентгеновские дифрактограммы были сняты в геометрии $\theta - 2\theta$ с использованием излучения $\text{CuK}(\alpha)$. Образец без двойникования даёт хорошо различимые дифракционные рефлексy от плоскостей bc и ac кристалла (см. нижнюю панель рисунка 3.3). Спектры, полученные для образцов с двойникованием, имели форму суперпозиции спектров монодоменных образцов, повернутых друг относительно друга на 90° вокруг оси c . Исследования ЭСР также подтвердили отсутствие двойникования в использованных образцах (см. главу 4). Заметим, что с помощью оптического и рентгеногра-

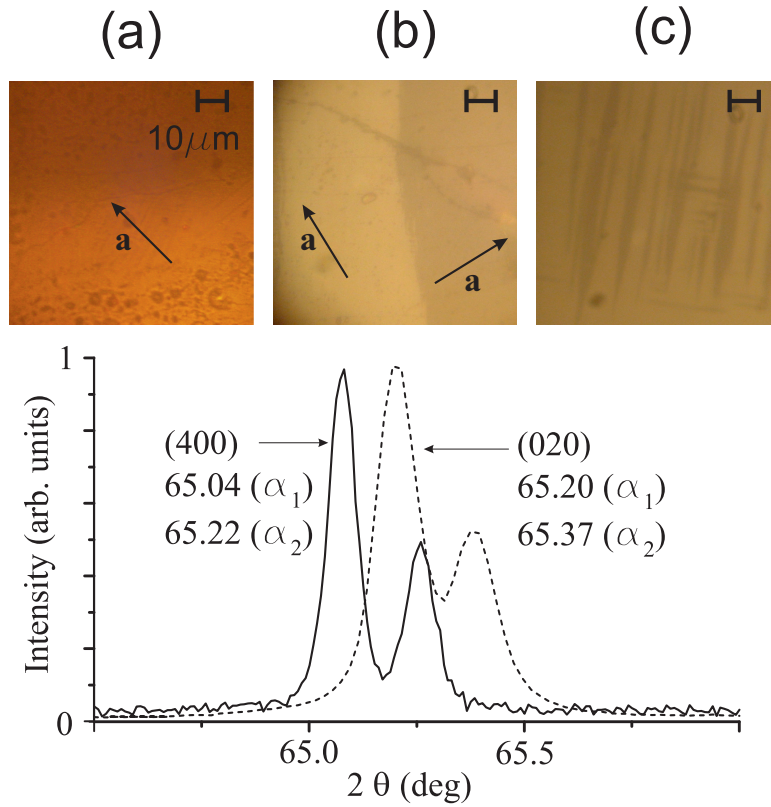


Рис. 3.3. Верхняя панель: Изображения плоскости ab образцов LiCu_2O_2 , полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа. (a) Образец без двойникования, (b) образец с большими двойниковыми доменами, (c) образец с микродвойникованием. Нижняя панель: Рентгеновские дифракционные картины, полученные в геометрии $\theta - 2\theta$ на монокристаллическом образце без двойникования. Спектры получены от плоскостей кристалла bc и ac .

фического метода исследуется только поверхность образцов, в то время как методом ЭСР исследуются объёмные свойства образца.

Кривые намагниченности в магнитных полях от 0 Т до 7 Т были сняты на коммерческом SQUID магнетометре (Quantum Design MPMS-XL7) в университете города Цюрих. Данные по намагниченности в сильных полях вплоть до 52 Т были получены с использованием импульсного магнита в университете города Осака [60].

Диэлектрическая постоянная ϵ определялась из величины ёмкости конденсатора с образцом. Электрическая ёмкость измерялась четырёхточечным методом на частоте 10 кГц на конденсаторе, между обкладками которого на-

ходилась исследуемый образец. Для измерения компоненты ε_c использовались образцы с естественной огранкой. Обкладки конденсатора изготавливались либо напылением платиновой плёнки, либо нанесением серебряной пасты на развитые ab -грани. Для измерения компонент ε_a и ε_b образцы нужной ориентации склеивались из нескольких десятков тонких пластинок. В этом случае, пластины конденсатора изготавливались из алюминиевой фольги, которая втиралась в bc или ac плоскости образца. Разные образцы из одной ростовой партии, использованные для исследования диэлектрической проницаемости и намагниченности, в дальнейшем обозначаются как "образец 1-5".

3.4. Экспериментальные результаты

3.4.1. Исследование намагниченности в области малых полей

На рисунках 3.4 и 3.5 представлены экспериментальные кривые намагниченности $M(T)/\mu_0 H$ и их производные по температуре при трёх направлениях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ при $\mu_0 H = 0.1$ Т. При всех направлениях поля виден широкий максимум $M(T)/\mu_0 H$ при $T = 38$ К. Такой максимум характерен для низкоразмерных антиферромагнетиков. В парамагнитной области магнитная восприимчивость при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ превышает восприимчивость при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$, что соответствует анизотропии g -фактора, измеренного в экспериментах по исследованию ЭПР [61] и в экспериментах проведённых нами на образцах, исследованных в этой работе ($g_{a,b} = 2.0$, $g_c = 2.2$). При температурах $T \ll T_N$ магнитные восприимчивости не зависят от температуры. Отсутствие значительного парамагнитного вклада при низких температурах указывает на низкую концентрацию неконтролируемых парамагнитных примесей.

Переходы в магнитоупорядоченное состояние при T_{c1} и T_{c2} сопровож-

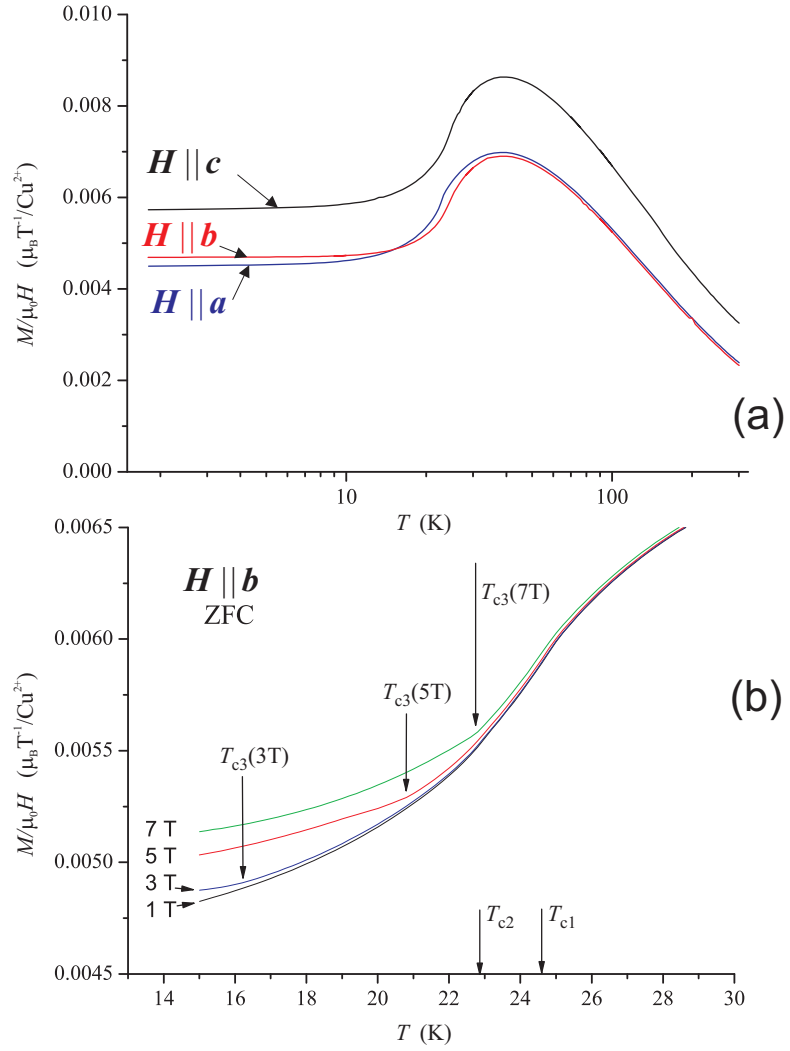


Рис. 3.4. Верхняя панель: Температурные зависимости кривых намагниченности $M(T)/\mu_0 H$ для трёх направлений магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ измеренные при $\mu_0 H = 0.1$ Т. Нижняя панель: Зависимости $M(T)/\mu_0 H$ вблизи температуры перехода в упорядоченное состояние измеренные в полях $\mu_0 H = 1$ Т, 3 Т, 5 Т и 7 Т, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

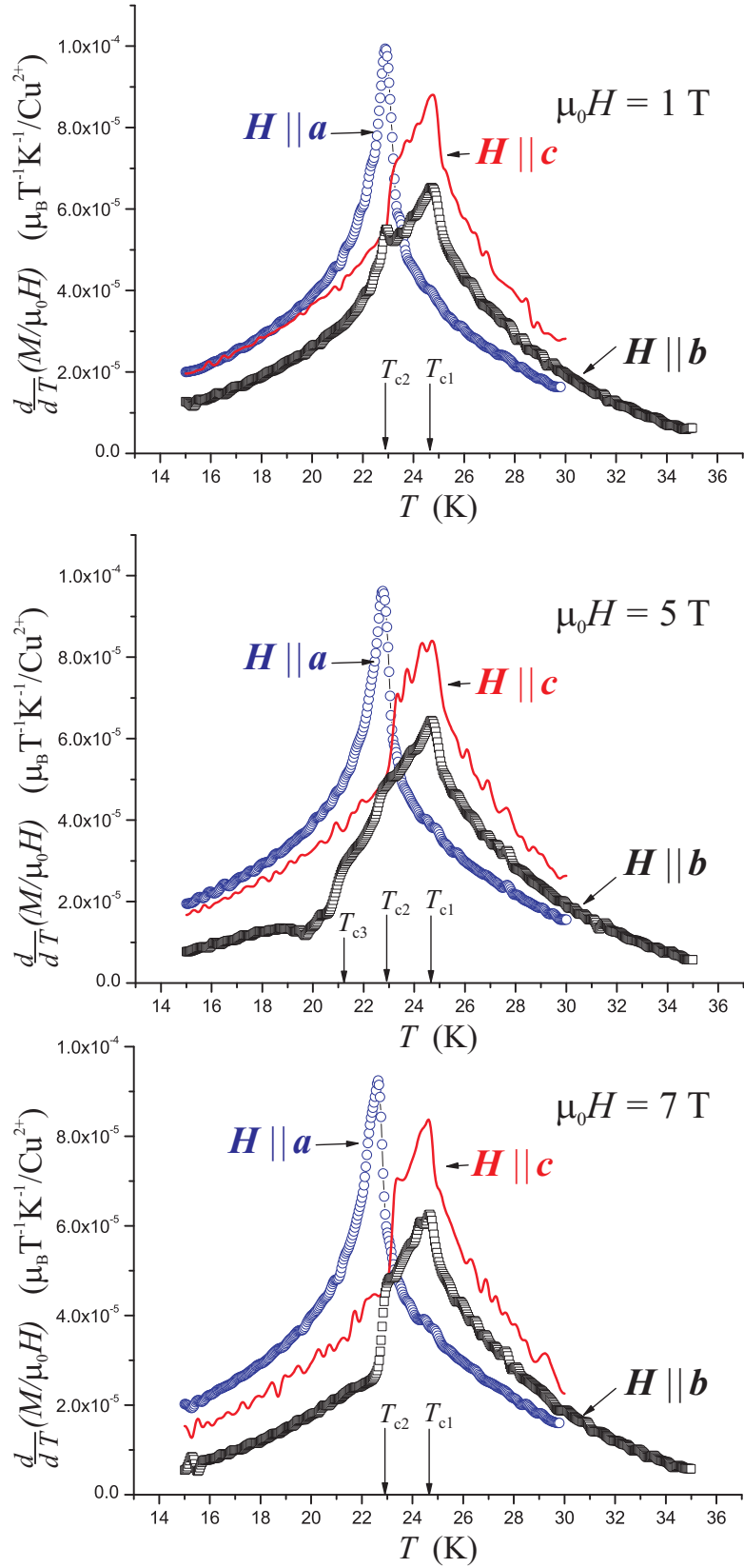


Рис. 3.5. Температурные зависимости производных по температуре кривых намагниченности dM/dT для трёх направлений поля в близости от температур T_{c1} и T_{c2} , полученные из данных $M(T)$ при $\mu_0 H = 1 \text{ T}$, 5 T и 7 T .

даются резким изменением наклона зависимости $M(T)$. Эти точки перегиба хорошо видны на производной $M/\mu_0 H$ по температуре (см. рисунок 3.5). Кривые $\frac{d}{dT}(M/\mu_0 H)$ сильно анизотропны. При направлениях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ видны две аномалии, соответствующие переходам, при T_{c1} и T_{c2} . На температурной зависимости $\frac{d}{dT}(M/\mu_0 H)$ при направлении $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ виден только один острый пик при температуре T_{c2} . При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mu_0 H \gtrsim 3$ Т на кривых $M(T)$ была обнаружена дополнительная аномалия, обозначенная как T_{c3} на нижней панели рисунка 3.4. При этой температуре наклон кривой $M(T)$ резко изменяется. Значение T_{c3} возрастает с увеличением магнитного поля и сливается с T_{c1} при $H \gtrsim 6$ Т.

3.4.2. Исследование намагниченности в импульсных полях

На верхней панели рисунка 3.6 представлены кривые намагниченности $M(H)$, полученные в полях вплоть до 52 Т при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Эти кривые были получены интегрированием экспериментальных кривых dM/dH , представленных на трёх нижних панелях рисунка 3.6.

На кривых dM/dH видны две аномалии, которые обозначены как H_{c1} и H_{c2} . Аномалия в H_{c1} наблюдалась при направлениях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. В поле H_{c1} наблюдается резкое увеличение дифференциальной восприимчивости $dM(H)/dH$, характерное для спин-переориентационного перехода. Вторая аномалия на кривых $dM(H)/dH$ наблюдается в поле H_{c2} . В этом поле производная намагниченности по полю уменьшается при всех трёх изученных ориентациях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

Положение критического поля H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ соответствует магнитному переходу при температуре T_{c3} , наблюдаемому на температурной зависимости намагниченности. Поле перехода H_{c1} сильно анизотропно: при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mu_0 H_{c1} = 15$ Т, при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ величина поля H_{c1} наблюдаемая при повышении поля на

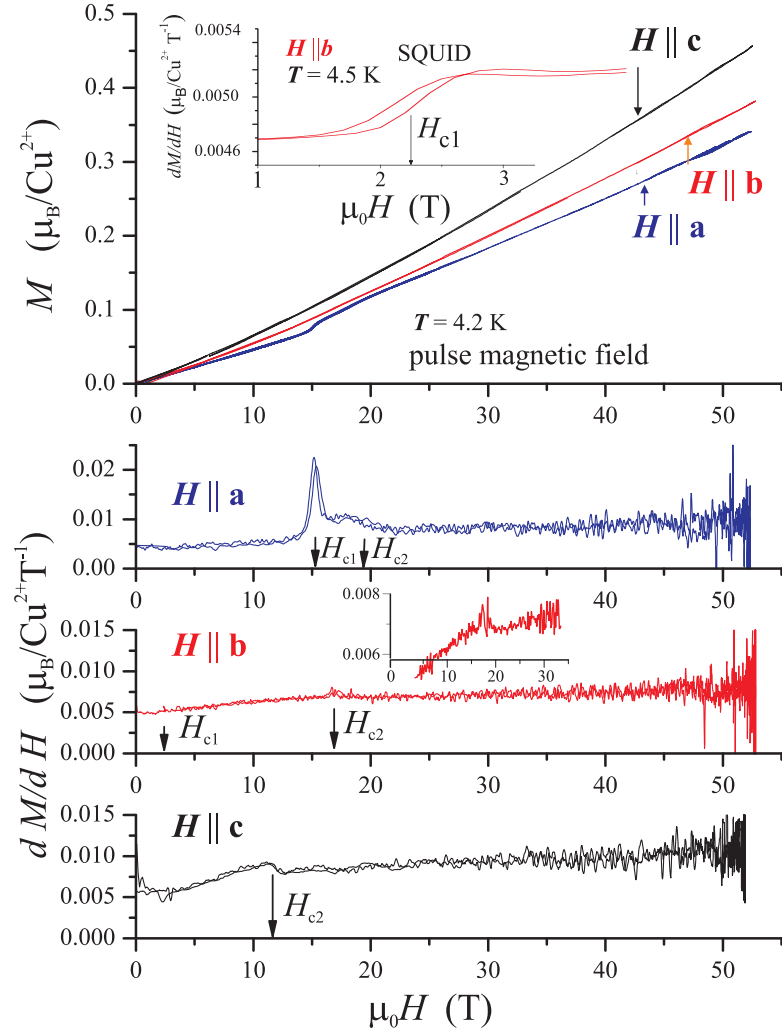


Рис. 3.6. Верхняя панель: Кривые намагниченности $M(H)$ при 4.2 K при трёх направлениях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, измеренные в импульсных магнитных полях вплоть до 52 Т. На вставке представлена полевая зависимость dM/dH при 4.5 K и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, измеренная на SQUID-магнетометре. Нижние панели: Измеренные полевые зависимости dM/dH для принципиальных направлений поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. На вставке показана увеличенная зависимость вблизи поля перехода H_{c2} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

≈ 0.2 Т больше, чем значения H_{c1} измеренное при уменьшении поля. Кроме того, значение поля H_{c1} изменяется от образца к образцу от 2 Т до 5 Т. Дифференциальная восприимчивость dM/dH скачкообразно увеличивается в поле перехода H_{c1} на 65 ± 5 % при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и на 10 ± 3 % при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

Переход, сопровождающийся уменьшением дифференциальной восприимчивости, наблюдается в полях $\mu_0 H_{c2} = 15.3$ Т, 16.7 Т и 11.5 Т при ориентациях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, соответственно. При этом переходе дифференциальная восприимчивость скачкообразно уменьшается на 25 ± 3 %, 3 ± 1 % и 11 ± 2 % при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, соответственно.

3.4.3. Исследование диэлектрической проницаемости

Магнитные и электрические свойства LiCu_2O_2 сильно связаны [51, 57]. Магнитные переходы сопровождаются аномалиями диэлектрической постоянной. Информация о диэлектрической проницаемости LiCu_2O_2 получена из измерений полевых и температурных зависимостей электрической емкости конденсатора с образцом. Примеры измеренных зависимостей $C(H)$ и $C(T)$ показаны на нижней панели и на вставке верхней панели рисунка 3.7. Зависимость электрической емкости в парамагнитной области температур зависит от способа нанесения контактов и приготовления образцов. Наиболее сильный температурный дрейф наблюдается для образцов склеенных из нескольких монокристаллов, которые мы использовали для измерений $\varepsilon_a, \varepsilon_b$.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ наблюдаются аномалии вблизи температур T_{c1} и T_{c2} . Монотонное изменение емкости конденсатора с образцом, измеренное в парамагнитной области температур, экстраполировано линейной зависимостью в область температур ниже T_N (см. вставку на верхней панели рисунка 3.7). Полученная линейная зависимость, по-видимому, не связанная с магнитными свойствами образца,

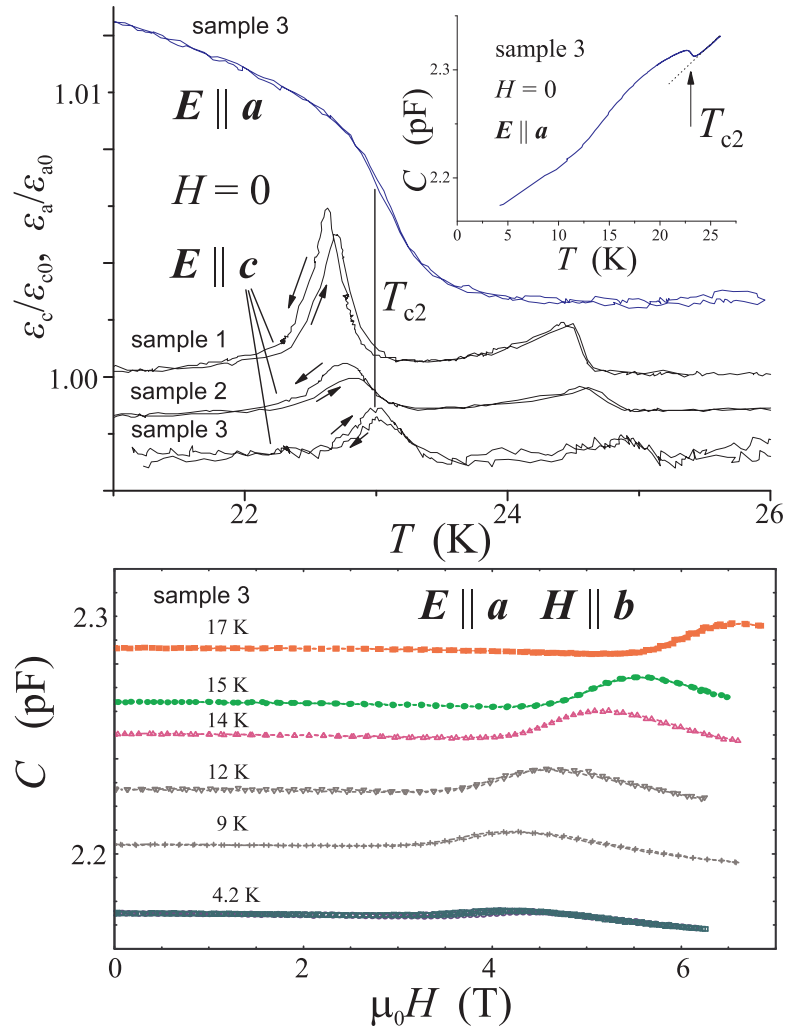


Рис. 3.7. Верхняя панель: Температурные зависимости динамической диэлектрической проницаемости для трёх образцов в нулевом магнитном поле при переменном электрическом поле $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{c}$. Кривые смещены вдоль оси ординат для наглядности. На вставке представлена температурная зависимость ёмкости $C(T)$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $H = 0$. Линейная экстраполяция зависимости $C(T)$ измеренной в парамагнитной фазе ($T > T_c$) в область температур $T \lesssim T_{c2}$ показана пунктирной линией. Нижняя панель: Полевые зависимости емкости при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при различных температурах. Данные на нижней панели построены без смещения вдоль оси ординат.

использовалась в качестве калибровочной кривой. Отношение измеренной кривой и калибровочной представлено на верхней панели рисунка 3.7. Полученные зависимости показывают относительные величины изменения диэлектрической проницаемости при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Положения пиков на кривой $\varepsilon_c(T)$ изменяются от образца к образцу в диапазоне 24.7 ± 0.2 К и 22.7 ± 0.2 К для T_{c1} и T_{c2} , соответственно. Величина аномалий диэлектрической постоянной изменяется от образца к образцу. На кривой $\varepsilon_a(T)$ видна только одна широкая, ступенеобразная аномалия вблизи T_{c2} . Положение пика $\varepsilon_c(T)$ и максимальный наклон $\varepsilon_a(T)$ при температуре $T = T_{c2}$ совпадают для одного и того же образца. На температурных и полевых зависимостях ε_b аномалии не наблюдались.

На полевой зависимости емкости с образцом $C(H)$ виден широкий максимум при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (см. нижнюю панель рисунка 3.7). Этот максимум соответствует переходу при T_{c3} и H_{c1} на соответствующих зависимостях $M(T)$ и $M(H)$ (см рисунки 3.4 и 3.6).

3.4.4. Фазовые диаграммы

На рисунке 3.8 представлены фазовые $H - T$ диаграммы LiCu_2O_2 для поля приложенного вдоль направлений $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ кристалла. В наших экспериментах наблюдается пять различных магнитных фаз. Низкополевая фаза (I), которая в результате спин-переориентационного перехода в поле H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, переходит в фазу II. В поле H_{c2} для всех трёх ориентаций магнитного поля наблюдается аномалия на кривой $dM(H)/dH$. По-видимому, эта аномалия связана с магнитным переходом при котором изменяется обменная структура LiCu_2O_2 (на диаграмме фаза III). Фаза IV реализуется в узкой области температур $T_{c1} < T < T_{c2}$ вблизи перехода в парамагнитное состояние. Фаза V на диаграмме соответствует поляризованной парамагнитной фазе. На

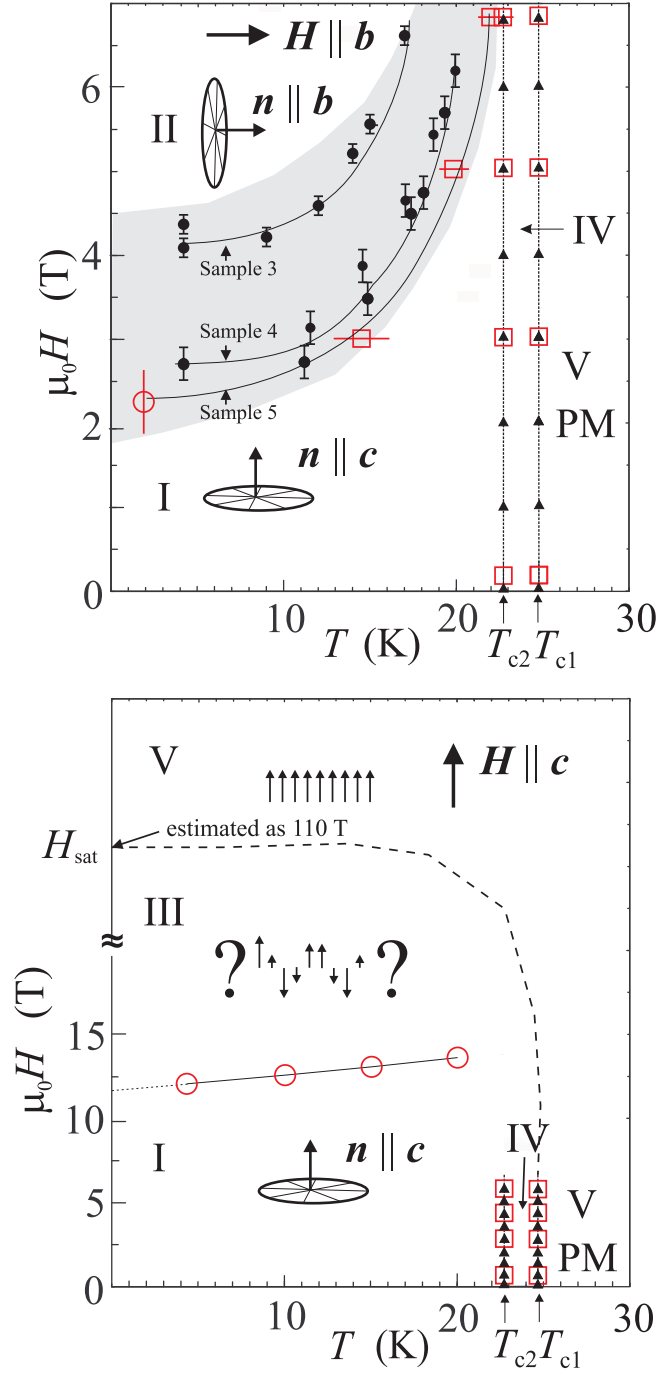


Рис. 3.8. Магнитные фазовые диаграммы LiCu_2O_2 при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (верхняя панель) и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (нижняя панель). Сплошные треугольники и круги соответствуют фазовым границам, полученным из измерений $\varepsilon_c(T)$ и $\varepsilon_a(H)$, соответственно. Открытые красные круги и квадраты представляют фазовые границы, полученные из измерений $M(H)$ и $M(T)$ соответственно. Сплошные линии проведены для наглядности. Затемнением на верхней панели показана $H-T$ область, в которой наблюдались фазовые переходы на различных образцах LiCu_2O_2 . Высокополевая спиновая структура (III) – новая магнитная фаза, переход в которую наблюдается при всех трёх исследованных ориентациях поля. Пунктирная линия – схематическая фазовая граница между поляризованной парамагнитной и упорядоченной фазами.

нижней панели рисунка 3.8 представлена фазовая диаграмма при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ в полях до 50 Т. При такой ориентации поля спин-переориентационный переход отсутствует, поскольку в этом случае поле направлено вдоль оси, вдоль которой восприимчивость спиновой структуры максимальна.

Спин-переориентационный переход из фазы I в фазу II наблюдался при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (см. верхнюю панель рисунка 3.8). Аномалии, обусловленные таким фазовым переходом, наблюдаются на температурных и полевых зависимостях намагниченности и диэлектрической проницаемости ($M(H)$, $M(T)$, $\varepsilon_a(T)$, $\varepsilon_a(H)$). В области низких температур этот переход является гистерезисным, что характерно для переходов первого рода. Величина поля спин-переориентационного перехода из фазы I в фазу II зависит от качества образца. На верхней панели рисунка символами представлены результаты исследований, проведённых на трёх разных образцах.

3.5. Обсуждение результатов

Для определения ориентации спиновой плоскости в пространстве, удобно ввести вектор нормали к спиновой плоскости $\mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2]$, где $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ – компоненты параметра порядка введённые в уравнении (3.1). Ориентация спиновой плоскости в магнитном поле, определяется анизотропией обменной восприимчивости и анизотропией кристалла. Энергия Зеемана и энергия магнитной анизотропии для планарной спиральной спиновой структуры могут быть записаны как:

$$E = -\frac{\chi_{\perp}}{2}H^2 - \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{2}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 + a_1n_x^2 + a_2n_y^2, \quad (3.2)$$

где $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ – обменные магнитные восприимчивости для полей приложенных соответственно параллельно и перпендикулярно к вектору $\mathbf{n}$ (или перпендикулярно и параллельно к спиновой плоскости). Константы анизотропии поло-

жительны и $a_1 > a_2 > 0$; оси x и y направлены вдоль осей a и b . Такой выбор параметров в нулевом магнитном поле обеспечивает планарную спиральную структуру с $\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}$, как было предложено в [52].

Переход из фазы I в фазу II в поле H_{c1} является спин-переориентационным, при направлениях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$: спиральная структура поворачивается в сильном поле так, что вектор $\mathbf{n}$ становится параллельным $\mathbf{H}$. Критические поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$ могут быть получены минимизацией энергии (см. уравнение (3.2)):

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{a} : \quad H_{c1} = \sqrt{\frac{2a_1}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}}, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} : \quad H_{c1} = \sqrt{\frac{2a_2}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}}, \quad (3.4)$$

здесь $a_1, a_2 > 0$, $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Значения $\mu_0 H_{c1}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ сильно различаются: 15 Т и $1.8 \div 4.2$ Т, соответственно (см. фазовую диаграмму на рисунке 3.8 и кривые намагниченности $M(H)$ на рисунке 3.6). Используя величины констант анизотропии a_1, a_2 и анизотропию обменной восприимчивости определённые в экспериментах по исследованию ЭСР [32, 62], можно оценить значение поля спин-переориентационного перехода как $\mu_0 H_{c1a} \approx 16$ Т. Оно хорошо согласуется с экспериментальным значением: $\mu_0 H_{c1} \approx 15$ Т (см. рисунок 3.6).

Переход из парамагнитной фазы в планарную спиральную фазу в два этапа, типичен для магнитных систем с сильной магнитной анизотропией типа “лёгкая плоскость” для вектора $\mathbf{n}$ нормального спиновой плоскости [63]. LiCu_2O_2 , с хорошей точностью можно считать одноосным, поскольку $a_1 \gg a_2$. Для таких структур характерен переход в упорядоченное состояние в два

этапа. При таком переходе сперва упорядочивается одна компонента ($\mathbf{l}_1 \parallel \mathbf{a}$), а затем при T_{c2} вторая (см. уравнение (3.1)).

На существование выделенной оси анизотропии $\mathbf{a}$ в кристаллах LiCu_2O_2 указывают также измеренные температурные зависимости намагниченности (см. рисунок 3.4). Температурные производные намагниченности (см. рисунок 3.5) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ похожи друг на друга и обе показывают острые аномалии при T_{c1} и T_{c2} . В то же время кривая dM/dT при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ демонстрирует аномалию только при T_{c2} .

При дальнейшем увеличении поля наблюдается ещё один фазовый переход в фазу III. При этом фазовом переходе восприимчивость при всех трёх направлениях приложенного поля скачком уменьшается. Такой фазовый переход наблюдался при всех трёх изученных ориентациях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Оба эти факта, позволяют полагать, что наблюдаемые особенности связаны с магнитным фазовым переходом при котором изменяется обменная структура LiCu_2O_2 .

Природа этого фазового перехода к настоящему моменту не известна и требует дополнительных экспериментальных исследований. Возможно, что наблюдаемый переход связан с переходом из спиральной магнитной структуры в структуру волны спиновой плотности. Согласно теоретическим исследованиям одномерной цепочки спинов с фрустрированными обменными взаимодействиями такими же как у LiCu_2O_2 корреляции продольных магнитному полю компонент спинов становятся предпочтительными при достижении критического поля H_c [12, 38, 39]. Согласно результатам теоретической работы [12] одномерная цепочка с соотношением обменных интегралов $J_{n,n+1}/J_{n,n+2} = -2$ в поле $H_c \approx 0.2H_{\text{sat}}$ испытывает кроссовер от наиболее развитых поперечных спиральных корреляций к продольным корреляциям типа волны спиновой плотности. Значение поля насыщения H_{sat} можно оценить используя значение восприимчивости $\chi = 0.05 \text{ emu/mol}$ (см. рисунок 3.4) и

значение магнитного момента образца в насыщенной фазе $M_{\text{sat}} = gS\mu_B$, как: $H_{\text{sat}} \approx M_{\text{sat}}/\chi = 130$ Т. Принимая во внимание 15-% редукицию спинов в области малых полей [32, 52], мы можем ожидать, что поле насыщения будет примерно на $\approx 15\%$ меньше, чем значение полученное из линейной экстраполяции: $H_{\text{sat}} \approx 110$ Т. В результате получаем значение $H_{c2} \approx 20 - 25$ Т, что близко к значению поля перехода H_{c2} , наблюдаемого в эксперименте. Теоретическое рассмотрение квазиодномерной модели в работе [38] предсказывает переход в фазу волны спиновой плотности при значении магнитного момента $0.12M_{\text{sat}}$, которое так же находится в согласии с экспериментально наблюдаемым значением $0.07 - 0.11M_{\text{sat}}$ (см. рисунок 3.6).

В заключение отметим, что несмотря на удовлетворительное соответствие поля H_{c2} с теоретическими значениями поля перехода в фазу волны спиновой плоскости, предложенной в одномерной модели, применимость этой модели к описанию магнитной структуры LiCu_2O_2 сомнительна, поскольку величина константы междоцепочечного обменного взаимодействия J (см. рисунок 3.2) сравнима со значениями $J_{n,n+1}$ и $J_{n,n+2}$.

3.6. Заключение

Магнитный фазовый переход, наблюдаемый в кристаллах LiCu_2O_2 без двойникования, в поле H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$, может быть объяснен спин-переориентационным переходом спиральной спиновой структуры. Наблюдаемые фазовые переходы находятся в согласии с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” bc для вектора $\mathbf{n}$, нормального спиновой плоскости спиральной структуры LiCu_2O_2 [32]. Этот результат находится в согласии с выводами работы [52] и находится в противоречии с выводами работ [51, 54, 59]. Происхождение такой сильной анизотропии вдоль оси a кристалла LiCu_2O_2 к настоящему моменту неясно. Был обнаружен новый высокополевой переход

для всех трёх принципиальных осей кристалла. Критическое поле этого магнитного перехода близко к значению поля перехода из спиральной фазы в фазу волны спиновой плотности, предсказанному теоретически для одномерной модели с параметрами обменного взаимодействия LiCu_2O_2 .

Глава 4

Магнитная структура LiCu_2O_2 , допированного немагнитной примесью

4.1. Введение

Введение немагнитных примесей, замещающих магнитные ионы, является удобным инструментом для плавного изменения свойств магнетика. Введение примеси влияет на стабильность магнитных фаз, а иногда приводит к образованию новых. Эффект допирования немагнитными примесями изучался в коллинеарных магнетиках (см., например, [64, 65]), квантовых магнетиках (см., например, [66, 67]). В этой главе приведены результаты исследований кристаллических образцов LiCu_2O_2 , допированных немагнитными ионами Zn^{2+} . Результаты наших исследований показывают, что немагнитные ионы цинка при допировании занимают позиции магнитных ионов меди. Интерес к таким объектам связан с тем, что замещение магнитного иона во фрустрированной цепочке с обменным взаимодействием приводит к образованию мультиспинового дефекта с необычными свойствами. В отличие от немагнитного дефекта в антиферромагнитной цепочке с обменным взаимодействием только между спинами ближайших ионов, такой дефект во фрустрированной цепочке не разрывает цепочку. Левая и правая части остаются связанными сильным антиферромагнитным взаимодействием спинов, следующих за ближайшим ионом. Такой дефект будет приводить к скачку фазы спиральных структур слева и справа от дефекта. Поскольку позиции дефектов случайны, то междоцепочечное взаимодействие оказывается фрустрированным. В случае если немагнитных дефектов много, и междоцепочечное взаимодействие мало, можно ожидать, что обычный дальний порядок в такой системе будет отсут-

ствовать, в то время как статические ближние корреляции могут сохраниться. Такая магнитная структура наблюдалась ранее в антиферромагнетике LiCuVO_4 [13, 14].

К моменту начала этой работы считалось, что различие магнитной структуры LiCu_2O_2 определённой разными авторами связано с разным стехиометрическим составом исследованных образцов [51, 52, 54, 59]. Целью этой работы являлось исследование влияния допирования LiCu_2O_2 немагнитными ионами цинка на стабильность магнитной структуры, а также исследование неустойчивости кристаллической структуры при уровне допирования образцов LiCu_2O_2 цинком: $x \approx 0.05$, обнаруженной авторами работы [68].

4.2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ были выращены методом “из раствора в расплаве” в потоке воздуха в алундовых тиглях и имеют размеры порядка нескольких кубических миллиметров [69]. Расплав смеси аналитической чистоты Li_2CO_3 , CuO и ZnO составленной в соотношении: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 4(1-x)\text{CuO} \cdot 4x\text{ZnO}$ кристаллизовался при охлаждении от температуры 1100°C до 930°C со скоростью $5.0^\circ\text{C}/\text{час}$. Затем тигель был вынут из печи и установлен на массивную медную подставку, для быстрого охлаждения до комнатной температуры. Такая закалка позволила избежать химического разложения образцов, которое происходит при их медленном охлаждении [69].

Образцы имеют форму тонких пластинок с развитой плоскостью ab . Двойникование образцов исследовалось с помощью оптической поляризационной микроскопии, как было описано в предыдущей главе. В большинстве случаев образцы имеют двойникование с характерным размером домена в несколько микрон. Исследование большого числа образцов позволило отобрать кристаллы без двойникования в ростовых партиях с концентрациями цин-

ка вплоть до $x = 0.1$. Отсутствие двойниковой структуры в образцах, отобранных для исследований, проверялось анализом рентгеновских спектров и исследованием угловых зависимостей электронного спинового резонанса (ЭСР) [32]. Мы использовали образцы без двойникования для большинства описанных ниже экспериментов.

Рентгеновские дифрактограммы были сняты в геометрии $\theta - 2\theta$, используя излучение $\text{CuK}\alpha$. Спектры имеют вид аналогичный представленным на нижней панели рисунка 3.3. С ростом уровня допирования параметры решетки монотонно изменяются вплоть до концентрации $x_c \approx 0.12$. Для образцов с концентрацией цинка в начальной смеси $x < 0.12$ дополнительных дифракционных рефлексов, связанных с примесными фазами, не наблюдается. При увеличении концентрации цинка выше 12% появляются дополнительные рефлексы, которые указывают на многофазность таких образцов. Дифракционные картины, соответствующие основной фазе, показывают, что параметры решетки в образцах с концентраций цинка $x > x_c$ не изменяются.

Концентрация цинка в монокристаллах $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ была измерена с помощью электронно-зондового микроанализа на спектрометре “Eagle II” (“EDAX”, США) в МИРЭА. Значения концентраций x определённые этим методом, совпадают со значениями x_0 концентрации цинка в начальной смеси с точностью лучшей, чем $x_0 \pm 0.03$ для всех образцов с концентрациями $x < x_c$.

На рисунке 4.1 представлены зависимости параметров кристаллической решетки a , b , c и объёма элементарной ячейки монокристаллов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ от концентрации цинка x в начальной смеси. Сплошными символами показаны результаты, полученные для образцов использованных в настоящей работе. В отличие от результатов, представленных в работе [68] (открытые символы), аномалии на этой зависимости при $x = 0.055$ не наблюдались.

Кривые намагниченности в магнитных полях до 7 Т были сняты на ком-

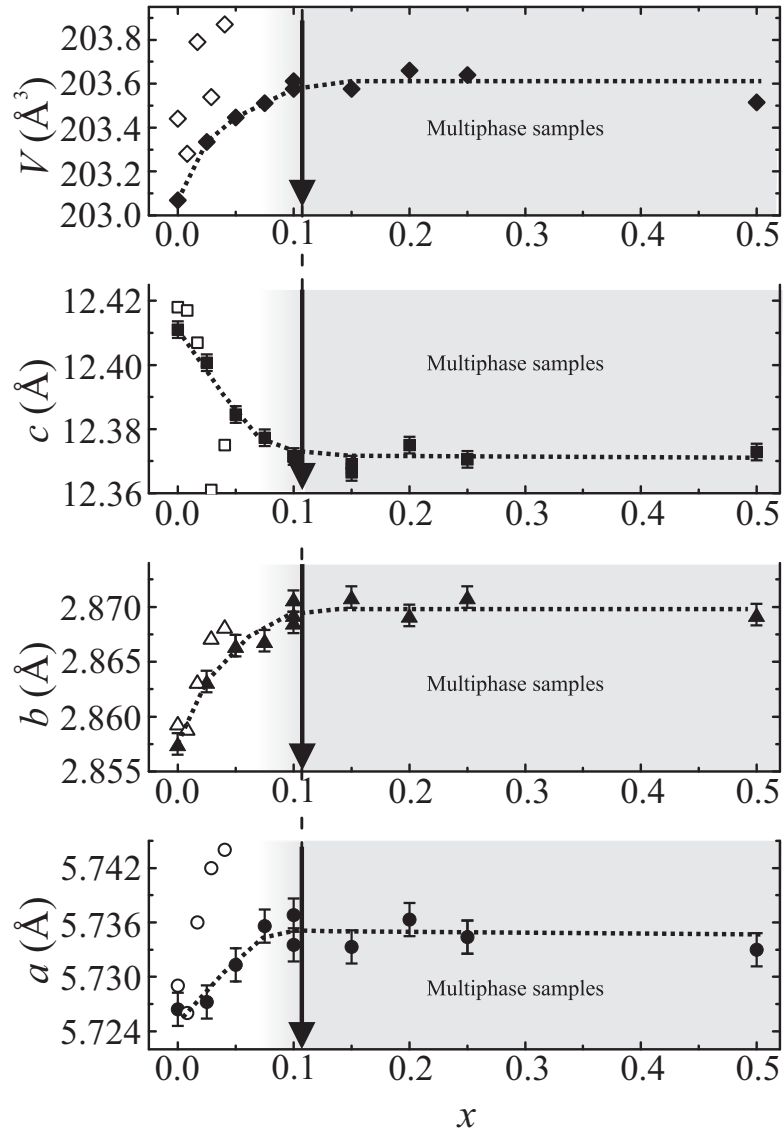


Рис. 4.1. Зависимость объёма кристаллографической решетки (верхняя панель) и параметров кристаллической решетки a, b, c (нижние панели) монокристаллов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ от концентрации цинка. x — концентрация цинка начальной смеси. Сплошными символами показаны результаты, полученные на наших образцах. Открытыми символами представлены данные, взятые из работы [68].

мерческом SQUID магнетометре (Quantum Design MPMS-XL7) в университете города Цюрих.

Эксперименты по исследованию ЭСР были проведены с помощью спектрометра проходного типа, с использованием набора резонаторов, в диапазоне частот $18 < \nu < 120$ ГГц. Магнитное поле сверхпроводящего соленоида изменялось от 0 Т до 8 Т. Температура изменялась от 1.2 К до 30 К.

Эксперименты по исследованию спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были выполнены в университете города Аугсбург с помощью импульсного спектрометра на фиксированной частоте $\nu = 61$ МГц на ядрах ионов ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$, $\gamma/2\pi = 16.5466$ МГц/Т). В экспериментах использовалась техника спинового эха с последовательностью импульсов $5 \text{ мкс} - \tau_D - 10 \text{ мкс}$, где время между импульсами τ_D равнялось 40 мкс. Спектры снимались при свипировании приложенного магнитного поля в диапазоне $3.5 < \mu_0 H < 3.9$ Т. Температура стабилизировалась с точностью лучшей, чем 0.02 К.

4.3. Экспериментальные результаты

4.3.1. Исследование намагниченности

На рисунках 4.2 и 4.3 представлены экспериментальные кривые температурных зависимостей восприимчивости $M(T)/\mu_0 H$ и их производные по температуре для различных направлений приложенного статического магнитного поля: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Эти температурные зависимости получены на монокристалле без допирования и на допированном образце ($x = 0.1$) с двойникованием. Для всех направлений приложенного магнитного поля наблюдаются широкие максимумы при $T = 38$ К для недопированного образца и при $T = 31$ К для допированного. Такие максимумы характерны для магнетиков с пониженной размерностью. Из этого эксперимента можно заключить, что

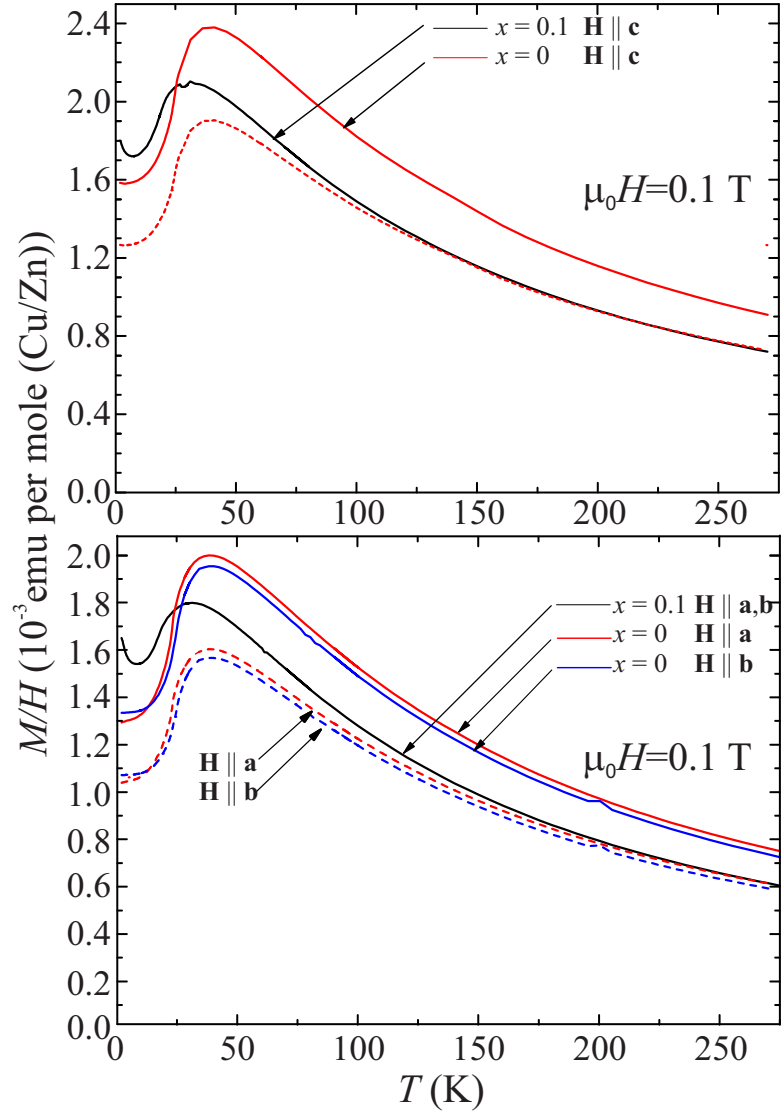


Рис. 4.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/\mu_0 H$ для направлений поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (верхняя панель) и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$ (нижняя панель) в поле $\mu_0 H = 0.1$ Т для двойникового монокристалла $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ $x = 0.1$ (чёрные линии) и для чистого образца без двойникования. Пунктирные линии показывают зависимости $M(T)/\mu_0 H$ для образцов без допирования, помноженные на коэффициент $(1 - 2 \cdot 0.1) = 0.8$.

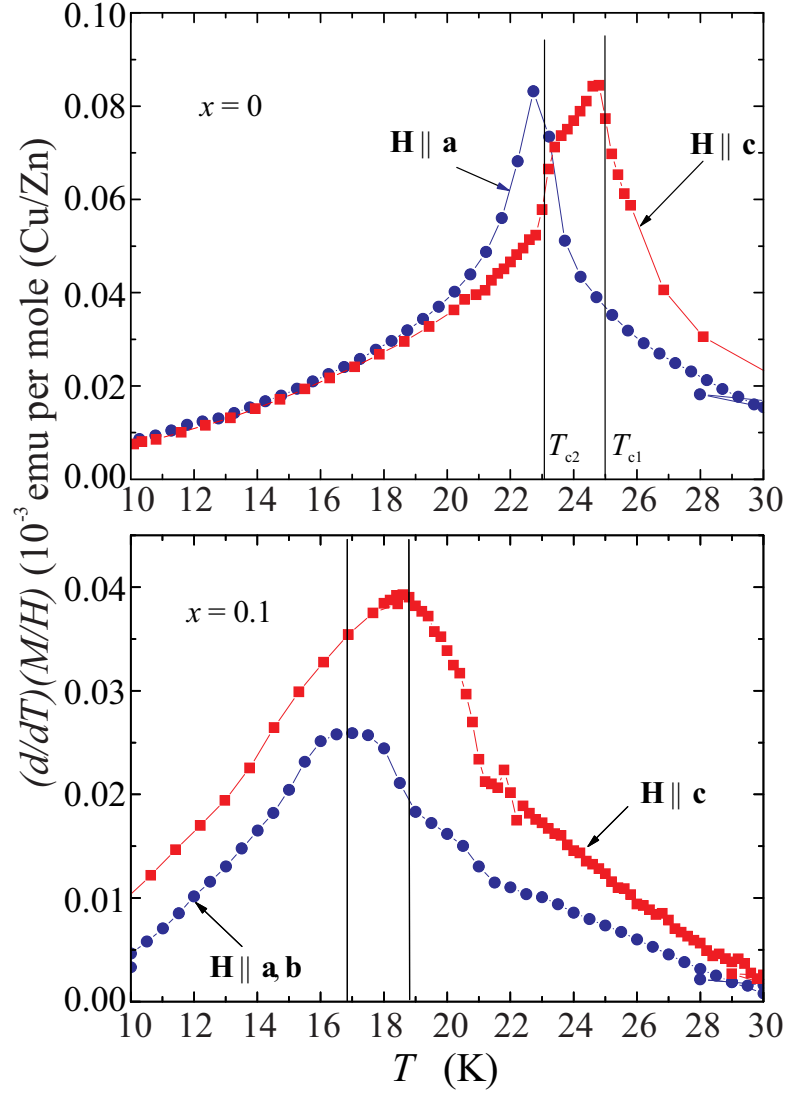


Рис. 4.3. Температурные зависимости производной намагниченности dM/dT для направлений приложенного магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ (круги) и $\mathbf{c}$ (квадраты) при $\mu_0 H = 0.1$ Т для монокристаллов LiCu_2O_2 без двойникового (верхняя панель) и для двойникованных монокристаллов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.1$ (нижняя панель). Данные получены дифференцированием кривых $M(T)/\mu_0 H$ при $\mu_0 H = 0.1$ Т, приведённых на рисунке 4.2.

магнитная структура даже сильно допированных образцов остается низко-размерной. В парамагнитной области магнитная восприимчивость измеренная при направлении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ превосходит восприимчивость при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$. Это различие объясняется анизотропией g -фактора, полученной из ЭПР экспериментов в работе [61] ($g_{a,b} = 2.0$, $g_c = 2.2$). При высоких температурах $T \gtrsim 150$ К восприимчивость допированного образца ($x = 0.1$) на $20 \pm 1.2\%$ меньше, чем восприимчивость образца без допирования. Такое уменьшение восприимчивости соответствует уменьшению числа магнитных ионов на $2x \cdot 100\% = 20\%$. Такое уменьшение можно ожидать в случае, если все ионы Zn^{2+} замещают магнитные ионы Cu^{2+} . Для того, чтобы продемонстрировать этот факт, на этом же рисунке пунктирной линией показана температурная зависимость восприимчивости чистого образца помноженная на коэффициент 0.8. Этот эксперимент свидетельствует в пользу того, что в образцах $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ немагнитные ионы Zn^{2+} замещают магнитные ионы Cu^{2+} . Такое замещение кажется естественным, поскольку магнитные ионы матрицы и немагнитные ионы цинка одинаковой валентности и их ионные радиусы близки по величине.

В чистом образце LiCu_2O_2 переход в магнитоупорядоченное состояние происходит в два этапа, при температурах T_{c1} и T_{c2} и проявляется в изменении наклона температурной зависимости восприимчивости $M(T)/\mu_0 H$. Эти точки перегиба хорошо видны на температурной зависимости производной магнитной восприимчивости $M(T)/\mu_0 H$ по температуре (см. рисунок 4.3). В случае образца LiCu_2O_2 без допирования на кривых $(d/dT)(M(T)/\mu_0 H)$, измеренные при направлении поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ видны две аномалии, соответствующие двум переходам при температурах T_{c1} и T_{c2} . На температурной зависимости $(d/dT)(M(T)/\mu_0 H)$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ виден только один острый пик при температуре вблизи T_{c2} . В случае допированного образца на кривых $(d/dT)(M(T)/\mu_0 H)$ также наблюдаются широкие максимумы на темпе-

ратурной зависимости восприимчивости. Максимум для направления $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ наблюдается при температуре примерно на 2 К большей, чем для направления $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$, так же как и в образцах без допирования (см. рисунок 4.3). При этом положения максимумов для допированного образца ($x = 0.1$) наблюдаются при температурах меньших, примерно, на 6 К, чем для чистого образца. Таким образом, в допированных образцах переход в магнитоупорядоченное состояние также происходит в два этапа. Заметим, что такой переход в два этапа характерен для планарной спиральной структуры с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” для вектора $\mathbf{n}$, нормального спиновой плоскости. Как было описано в предыдущей главе, для чистых образцов в магнитном поле $\mu_0 H_{c1} \approx 2$ Т для направления $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, наблюдается аномалия зависимости $M(H)$, которая связывается с переориентацией спиновой плоскости. На всех исследованных допированных образцах в исследованной области полей и температур на зависимостях $M(H)$ аномалии не наблюдаются.

Из экспериментов по исследованию намагниченности можно сделать вывод, что немагнитные ионы Zn^{2+} замещают именно магнитные ионы Cu^{2+} , а также, что даже образцы с сильным допированием остаются низкоразмерными и в них сохраняется анизотропия перехода в магнитоупорядоченное состояние, такая же как и в образцах без допирования.

4.3.2. Электронный спиновый резонанс

Электронный спиновый резонанс в монокристаллах $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ исследовался на образцах с концентрациями цинка $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$. Образцы с $x = 0$, $x = 0.025$ и $x = 0.1$ были без двойникования. Характерные линии поглощения ЭСР показаны на нижних панелях рисунков 4.4 и 4.5. На рисунках представлены линии записи прошедшей через резонатор СВЧ-мощности для образцов с концентрациями цинка $x = 0.075$, $x = 0.1$ и

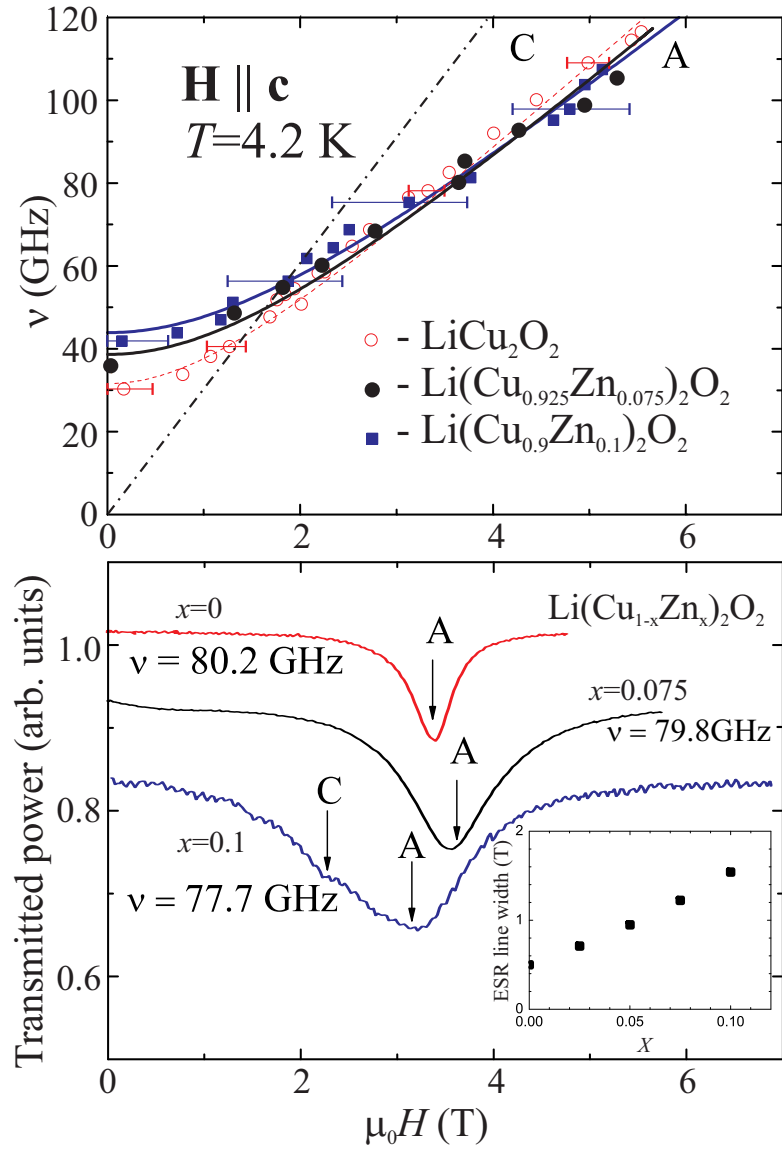


Рис. 4.4. Верхняя панель: частотно-полевые зависимости ЭСР ($\nu(H_{\text{res}})$) для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.075, x = 0.1$ (черные и синие сплошные символы) и $x = 0$ (красные окружности) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, $T = 4.2$ К. Сплошные и пунктирные линии показывают подгонку спектров уравнением, данным в тексте. Штрих-пунктирная линия показывает частотно-полевую зависимость для линии "С", которая совпадает с частотно-полевой зависимостью измеренной в парамагнитной области при $T > T_N$. Нижняя панель: примеры спектров поглощения ЭСР, измеренных на трёх образцах с $x = 0.1, x = 0.075$ и $x = 0$ и близких частотах ($\nu \approx 79$ ГГц), $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $T = 4.2$ К. Вставка на нижней панели: зависимость ширины линии поглощения "А" от концентрации цинка. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, $T = 4.2$ К, $\nu \approx 79$ ГГц.

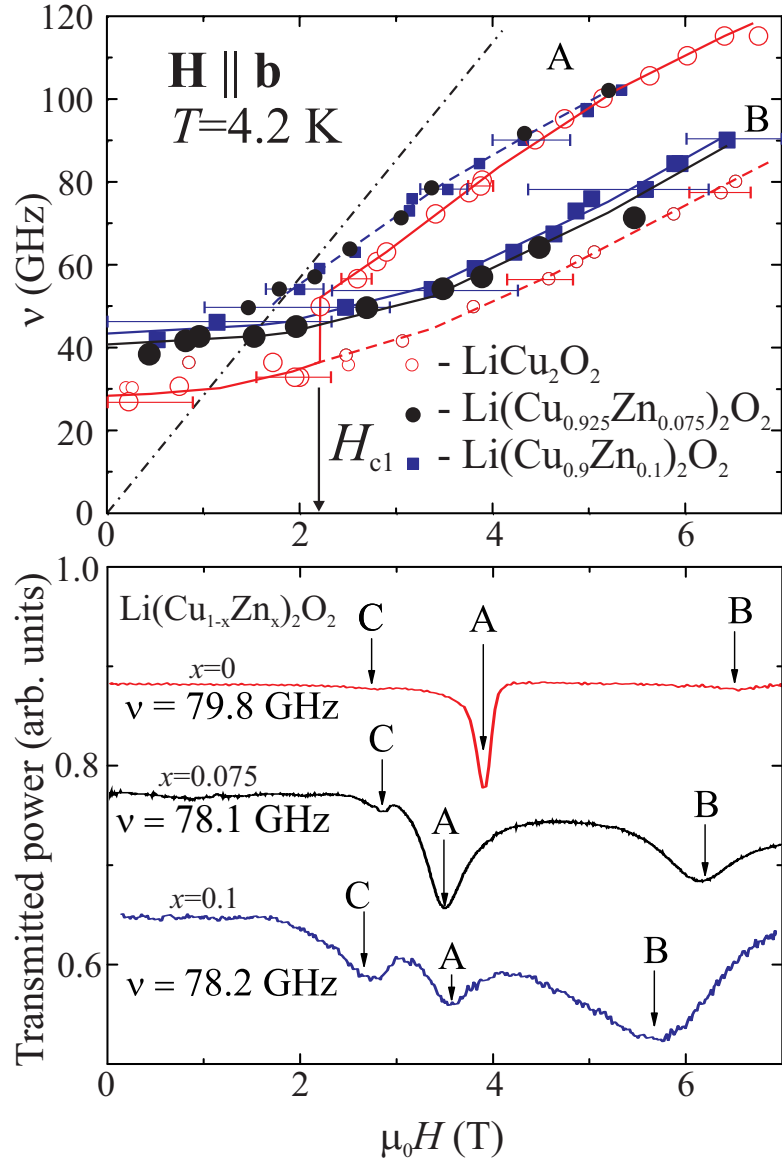


Рис. 4.5. Верхняя панель: частотно-полевые зависимости ЭСР ($\nu(H_{\text{res}})$) для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.075, x = 0.1$ (чёрные и синие сплошные символы) и $x = 0$ (красные окружности) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $T = 4.2$ К. Точки ($\nu(H_{\text{res}})$) соответствующие более интенсивной линии поглощения обозначены большими символами, а менее интенсивной линии поглощения — меньшими. Сплошные и пунктирные линии представлены для облегчения восприятия. Штрих-пунктирная линия показывает частотно-полевою зависимость положения линии поглощения “С”, которая совпадает с частотно-полевою зависимостью измеренной в парамагнитной области при $T > T_N$. Нижняя панель: Примеры спектров поглощения ЭСР, измеренных на трёх образцах с $x = 0.1, x = 0.075$ и $x = 0$ и близких частотах ($\nu \approx 79$ ГГц), $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $T = 4.2$ К.

недопированного образца ($x = 0$). Ширина линий поглощения ЭСР монотонно увеличивается с ростом концентрации Zn^{2+} . На вставке нижней панели рисунка 4.4 представлена зависимость ширины линии поглощения от концентрации для направления приложенного статического поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ при температуре $T = 4.2$ К. На верхних панелях рисунков 4.4 и 4.5 представлены частотно-полевые зависимости ЭСР ($\nu(H_{\text{res}})$) для направлений поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ соответственно, для образцов с $x = 0, 0.075$ и 0.1 . Образцы с концентрациями $x = 0.05, 0.075$ были задвойникованы, но, вследствие сильной анизотропии, можно было просто определить линии связанные с поглощением в домене для которого $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

Штрихпунктирные линии на верхних панелях рисунков 4.4 и 4.5 представляют частотно-полевые зависимости для электронного парамагнитного резонанса в LiCu_2O_2 : $\nu = (g\mu_B/h)H$ ($g_{a,b} = 2.0$; $g_c = 2.2$) [61]. Резонансные поля относительно слабой линии поглощения “С” хорошо описываются линейной зависимостью. Эти линии поглощения мы связываем с парамагнитными дефектами. Экспериментальные данные соответствующие линии поглощения “С” не представлены на верхних панелях рисунков 4.4 и 4.5.

Частотно-полевые зависимости ЭСР ($\nu(H_{\text{res}})$) промежуточных концентраций цинка $x = 0.025$, $x = 0.05$ (не показаны) и $x = 0.075$ занимают промежуточные положения между граничными концентрациями $x = 0$ и $x = 0.1$. Значения погрешностей на верхних панелях рисунков 4.4 и 4.5 соответствуют ширинам линий антиферромагнитного резонанса, измеренным на половине высоты поглощённой мощности.

Основные особенности поведения частотно-полевых зависимостей ЭСР ($\nu(H_{\text{res}})$) для различных концентраций цинка остаются такими же, как и в образце без допирования. Частотно-полевые зависимости состоят из одной ветви для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и из двух — для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. В случае чистого образца мода “А” описывается колебаниями спиновой плоскости вокруг оси a [32].

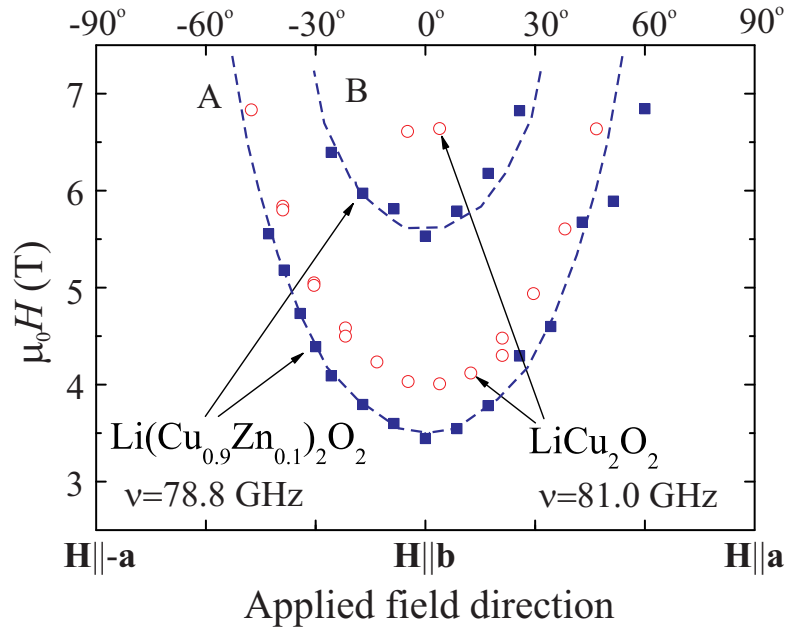


Рис. 4.6. Угловые зависимости положения резонансных особенностей “А” и “В” в плоскости ab , измеренные на образцах $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.1$ (сплошные символы) и $x = 0$ (открытые символы) при частоте ≈ 80 ГГц. $T = 4.2$ К. Пунктирные линии представлены для облегчения восприятия.

Щель в нулевом поле $\nu(H_{\text{res}} = 0)$ растет с увеличением концентрации цинка с 30 ± 2 ГГц для недопированных образцов до 42 ± 2 ГГц для образцов с $x = 0.1$. На рисунке 4.6 представлены угловые зависимости резонансных полей при повороте магнитного поля в плоскости ab для недопированного и допированного $x = 0.1$ образцов. Оба резонансных поля сдвигаются в область более высоких полей при повороте приложенного магнитного поля $\mathbf{H}$ к направлению кристаллографической оси a . Таким образом, поворот статического магнитного поля к направлению $\mathbf{a}$ уменьшает угол наклона частотно-полевой зависимости $\nu(H_{\text{res}})$, которая, в конце концов, становится независимой от приложенного поля при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ (такое же поведение наблюдалось в чистых образцах). Таким образом, в образцах с допированием и без допирования наблюдается сильная анизотропия типа “лёгкая bc -плоскость” для вектора нормали к спиновой плоскости $\mathbf{n}$.

Ветви обозначенные как “А” для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ квазилинейны по отношению

к приложенному полю: $\nu = k\sqrt{H^2 + \Delta^2}$. Коэффициент k заметно меньше, чем гиромагнитное отношение $g\mu_B/h$. Такая частотно-полевая зависимость характерна для планарной спиновой структуры с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” для вектора нормали к спиновой плоскости $\mathbf{n}$ и поля приложенного перпендикулярно оси анизотропии ($\mathbf{H} \perp \mathbf{a}$) [32]. Коэффициент k определяется анизотропией восприимчивости спиновой структуры: $k = (g\mu_B/h)\sqrt{(\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} - 1)}$ (здесь $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — обменные восприимчивости для поля параллельного и перпендикулярного вектору $\mathbf{n}$ спиральной спиновой структуры). Используя значение k как параметр подгонки можно получить, что анизотропия восприимчивости $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} - 1$ слегка уменьшается с 0.55 ± 0.02 до 0.5 ± 0.02 с увеличением концентрации цинка от $x = 0$ до $x = 0.1$.

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены примеры зависимости мощности сигнала прошедшего через резонатор при различных температурах при направлении поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ соответственно. С увеличением температуры при обоих направлениях приложенного поля, положение резонансного поглощения мощности смещается в область более высоких полей. Такое смещение может быть связано с уменьшением анизотропии обменной восприимчивости $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$.

При ориентации приложенного магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ магнитная структура недопированных образцов LiCu_2O_2 претерпевает спин-переориентационный переход в поле $\mu_0 H_{c1} \approx 2$ Т, при котором магнитная восприимчивость в этом поле скачкообразно увеличивается (см. рисунок 3.6). При этом переходе спиновая плоскость спиральной структуры поворачивается из плоскости ab в плоскость ac . Частотно-полевая зависимость ЭСР для этой ориентации показана на верхней панели рисунка 4.4. В полях меньших поля перехода $H < H_{c1}$ ветвь “В” является более интенсивной чем ветвь “А”. При высоких полях $H > H_{c1}$ ветвь “А” доминирует в спектре поглощения недопированного образца (см. рисунок 4.4).

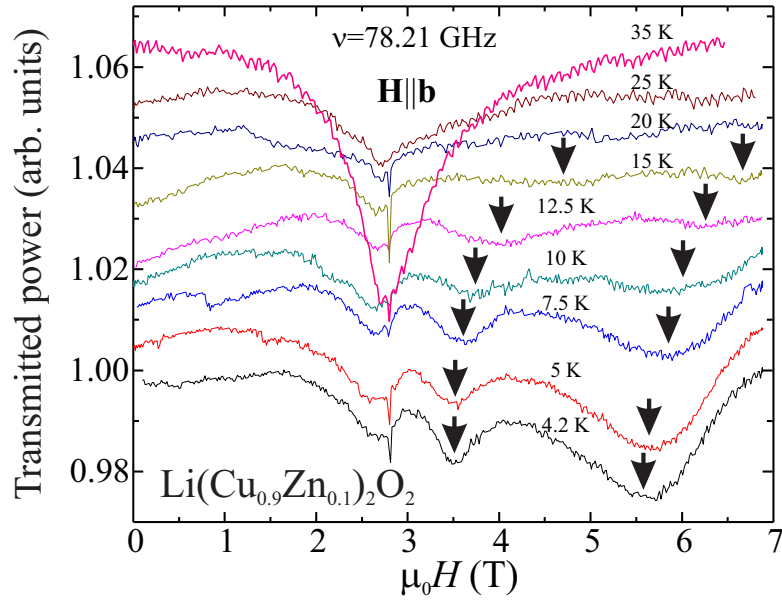


Рис. 4.7. Записи линий поглощения при различных температурах. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $x = 0.1$, $\nu = 78.2 \text{ ГГц}$. Стрелками обозначены линии резонансного поглощения.

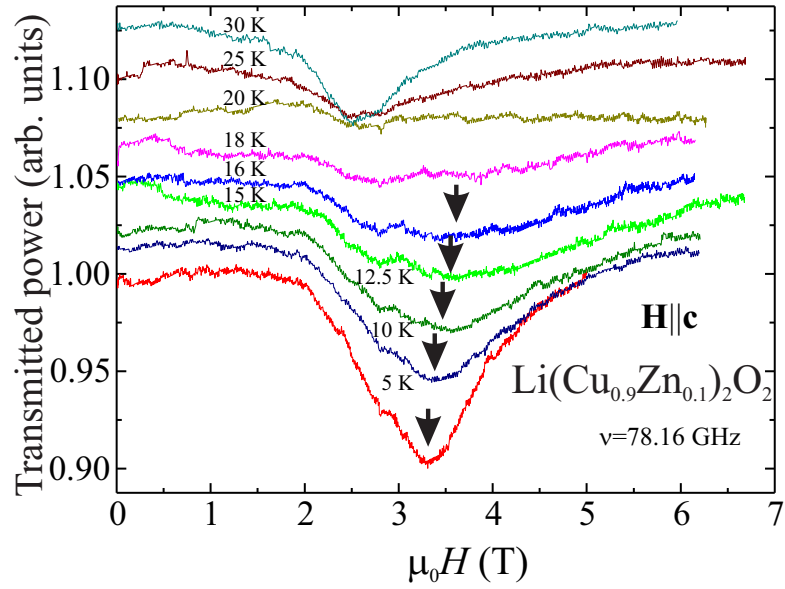


Рис. 4.8. Записи линий поглощения при различных температурах. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, $x = 0.1$, $\nu = 78.2 \text{ ГГц}$. Стрелками обозначены линии резонансного поглощения.

Для допированного образца с $x = 0.1$ линия поглощения “В” более чем в 10 раз интенсивнее, чем линия поглощения “А” во всей исследованной области полей. В случае допированных образцов никаких скачков интенсивности линии поглощения в частотно-полевой диаграмме не наблюдалось.

Из этих экспериментов можно заключить, что во всей исследуемой области полей и температур для допированных образцов магнитных переориентационных переходов не наблюдается, что находится в согласии с отсутствием аномалий на зависимостях $M(H)$. Заметим, что значение H_{c1} и ширина перехода сильно зависят от качества образцов даже для образцов без допирования.

4.3.3. Ядерный магнитный резонанс

Магнитная структура монокристаллов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.1$ была исследована с помощью техники ЯМР. На рисунке 4.9 представлены спектры ЯМР на ядрах ^7Li , полученные при свипировании магнитного поля в диапазоне $3.5 < \mu_0 H < 3.9$ Т, измеренные при различных температурах при направлении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и при фиксированной частоте $\nu = 61.0$ МГц. Форма ЯМР спектров изменяется от одиночного острого пика при высоких температурах $T > T_N$ до спектра с характерными плечами при температурах ниже $T_N \approx 18$ К (см. рисунок 4.9). Похожая эволюция спектров была представлена в работе [68] для образца с концентрацией цинка $x = 0.029$.

Сигнал спинового эха ЯМР при низких температурах наблюдался в широком диапазоне полей $\mu_0 \Delta H \approx 0.25$ Т, примерно таком же как и для LiCu_2O_2 без допирования (см. рисунок 4.10). При повышении температуры интенсивность центральной линии спектра постепенно увеличивается и при переходе в парамагнитную фазу остается единственная линия лоренцевой формы. Этот

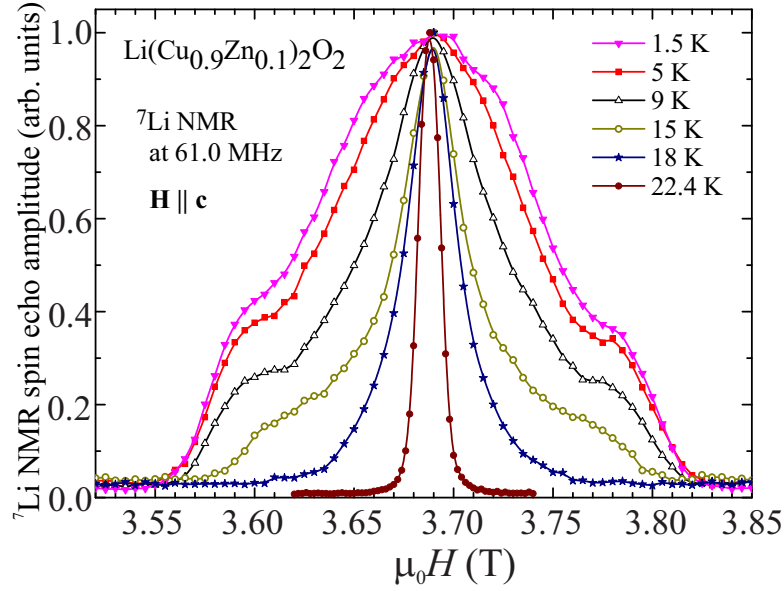


Рис. 4.9. Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$, $x = 0.1$. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, $\nu = 61.0$ МГц.

факт показывает, что при повышении температуры число ядер с парамагнитным окружением увеличивается.

На рисунке 4.10 линиями показаны вычисленные спектры ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$ для допированного и недопированного образцов с учётом дипольных полей, в рамках модели планарной спиральной магнитной структуры в плоскости ab ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}$) с вектором несоизмеримости $k_{ic} = 0.827 \times 2\pi/b$, направленном вдоль цепочки и эффективным магнитным моментом в позициях ионов Cu^{2+} равным $0.8\mu_B$. Заметим, что при ab -ориентации спиновой плоскости и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ вкладом контактных полей в эффективное поле на ядре ${}^7\text{Li}$ можно пренебречь, и оно определяется только дипольными полями. При моделировании мы предполагаем, что магнитная структура для образца без допирования описывается уравнением (3.1). Взаимная ориентация спинов соседних плоскостей ab , определяемая фазами $\phi_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$, определена в [32]. Ширина линии индивидуальных групп резонирующих ядер лития для этого расчёта взята равной $\delta H = 0.005$ Т, что значительно меньше, чем все особенности экспериментальных спектров. Это значение δH примерно соответствует значению квадрату-

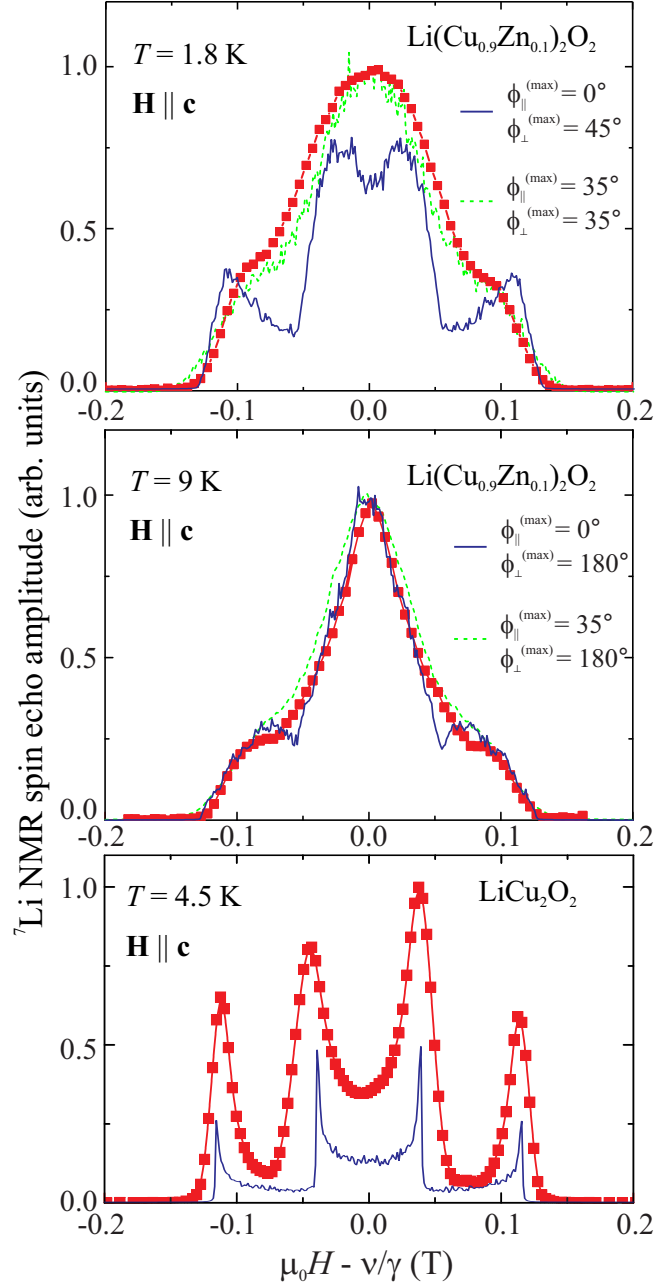


Рис. 4.10. Спектры ЯМР на ядрах ^7Li в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$, $x = 0.1$ (верхняя и средняя панели) и $x = 0$ (нижняя панель) (сплошные квадраты), измеренные при температурах $T < T_N$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $\nu = 61.0$ МГц. Сплошные линии показывают вычисленные спектры в моделях планарных спиновых структур в плоскости (ab) с дальним порядком в направлении $\mathbf{c}$ для образца без допирования (нижняя панель) и с отсутствием порядка в направлении $\mathbf{c}$ для допированного образца (верхняя и средняя панели). Пунктирные линии показывают спектры в модели случайно нарушенной планарной спиральной спиновой структуры (верхняя и средняя панели).

польного расщепления линии ЯМР на ядре ${}^7\text{Li}$ в LiCu_2O_2 ($\nu_q \approx 51.7$ кГц, см. работу [53]).

Для иллюстрации основных особенностей экспериментально наблюдаемых спектров ЯМР, рассмотрим эффективные поля создаваемые одной магнитной цепочкой ионов Cu^{2+} , на ядрах соседней цепочки ионов Li^+ (см. рисунок 4.11). Для простоты мы полагаем, что ионы Li^+ и Cu^{2+} , спиновая плоскость и приложенное статическое магнитное поле лежат в плоскости рисунка. Проекция дипольного поля от ближайших спинов на приложенное магнитное поле $\mathbf{H}$ синусоидально изменяется вдоль цепочки. Поэтому в случае несоизмеримой структуры сигнал ЯМР можно ожидать в области полей $\nu/\gamma \pm H_{extr}$. На краях спектра ЯМР следует ожидать максимумы. Так как ионы Li^+ расположены симметрично между двумя ионами Cu^{2+} , экстремальные поля следует ожидать при симметричном расположении спинов в цепочке ионов меди по отношению к выбранному иону Li^+ (отмеченному индексом i на рисунке 4.11). При таком симметричном расположении спинов противоположные волновые вектора k_{ic} (сплошные стрелки) и $-k_{ic}$ (пунктирные стрелки) дают разные дипольные вклады в эффективное поле. Таким образом, для такой простой модели структуры мы можем ожидать широкий спектр ЯМР с четырьмя характерными максимумами. Внешние и внутренние пары максимумов соответствуют спектрам двух магнитных доменов с противоположными волновыми векторами.

Для магнитной структуры LiCu_2O_2 при произвольной ориентации приложенного статического магнитного поля можно ожидать спектр ЯМР с 8 максимумами соответствующими четырём экстремальным полям на ядрах лития от различных позиций лития: Li1, Li2, Li3, и Li4 (см. структуру на рисунке 3.2.(b)). Для ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ число максимумов сокращается до четырёх (см. нижнюю панель рисунка 4.10).

Для интерпретации спектров ЯМР допированных образцов, использу-

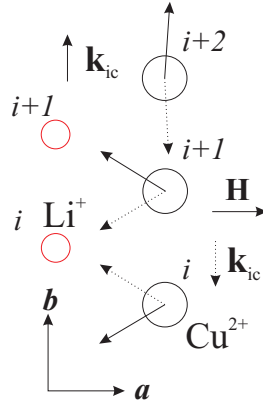


Рис. 4.11. Схема конфигурации спинов, соответствующей экстремальным значениям дипольного поля на позициях ионов Li^+ для двух доменов с противоположно направленными векторами распространения магнитной структуры ($\pm k_{ic}$) (сплошные и пунктирные стрелки, соответственно). Все спиновые вектора и внешние поля находятся в плоскости рисунка.

ется модель в которой предполагается, что направление спинов магнитной структуры отличается от направления, определяемого уравнением (3.1) в пределах $\pm \delta\phi^{(max)}$ случайным образом. Учитывая, что обменные взаимодействия между плоскостями слабее чем в плоскостях, мы используем разные амплитуды случайного отклонения $\delta\phi_{\parallel}^{(max)}$ для спинов в плоскости ab и $\delta\phi_{\perp}^{(max)}$ для спинов из разных плоскостей. Форма линии ЯМР допированных образцов при 9 К согласуется со спектром вычисленным в предположении, что внутри ab -плоскостей магнитная структура та же, что и в чистом LiCu_2O_2 , а направление спинов в соседних плоскостях произвольно. Отметим, что спектр ЯМР, полученный в этой модели слабо чувствителен к беспорядку внутри одиночной спиновой плоскости. Сплошная синяя линия показывает вычисленный спектр ЯМР в предположении, что спины внутри каждой плоскости ab упорядочены: ($\delta\phi_{\parallel}^{(max)} = 0^\circ$). Пунктирная зелёная линия представляет спектр ЯМР, полученный в предположении, что направления спинов ионов, лежащих в плоскости ab , ориентированы беспорядочно относительно направлений чистого LiCu_2O_2 в пределах $\phi_0 \pm \delta\phi_{\parallel}^{(max)}$, где $\delta\phi_{\parallel}^{(max)} = 35^\circ$. Наилучшее

соответствие с экспериментом получено при значении величины магнитных моментов ионов Cu^{2+} равном $0.8\mu_B$. При уменьшении температуры центральный максимум становится шире (см. рисунок 4.9). Такая трансформация может быть объяснена увеличением корреляции спинов между ионами соседних плоскостей ab при охлаждении. На верхней панели рисунка 4.10 представлен спектр ЯМР измеренный при 1.8 К (квадраты) и результаты моделирования (линии). Сплошная линия показывает вычисленный спектр ЯМР в модели упорядоченных спинов внутри каждой плоскости ab ($\delta\phi_{\parallel}^{(max)} = 0^\circ$) и случайными отклонениями ближайших спинов ионов лежащих в соседних плоскостях ab на максимальный угол $\delta\phi_{\perp}^{(max)} = 45^\circ$. Наилучшее соответствие между нашей моделью и экспериментальным спектром ЯМР при $T = 1.8$ К получается в случае магнитной структуры с ближними статическими спиральными корреляциями как для внутриспоскостных, так и для межспоскостных корреляций, представленным зелёной штриховой линией. Этот спектр получен в предположении, что случайные отклонения спинов находятся в пределах $\delta\phi_{\parallel}^{(max)} = \delta\phi_{\perp}^{(max)} = 35^\circ$. Спектры вычислены с использованием значения магнитных моментов Cu^{2+} равным $0.8\mu_B$.

Отметим, что локальные поля на ядрах ^7Li определяются в основном магнитными моментами ионов четырёх ближайших координационных сфер. Это означает, что спектры ЯМР определяются ближними статическими корреляциями. Эти корреляции должны быть постоянными как минимум в течение характерного времени получения сигнала спинового эха, равного в наших экспериментах ≈ 0.1 с. Таким образом, не смотря на то, что наши вычисления были сделаны в модели с дальним порядком, те же результаты будут и в модели, учитывающей только ближние статические спиральные корреляции.

4.4. Обсуждение результатов экспериментов

Рентгеновское рассеяние и электронно-зондовый микроанализ однофазных кристаллов показали, что допирование ионами цинка не нарушает кристаллическую структуру LiCu_2O_2 , в широком диапазоне концентраций $0 \leq x \lesssim 0.12$. Температурная зависимость восприимчивости образца без допирования помноженная на коэффициент $(1 - 2x)$, представленная на рисунке 4.2, в области высоких температур близка к температурной зависимости восприимчивости образца с допированием ($x = 0.1$). Этот факт показывает, что ионы цинка замещают ионы Cu^{2+} . Немагнитная примесь должна также воздействовать на эффективные межспиновые взаимодействия (то есть температуру Кюри-Вейса). Температурная зависимость восприимчивости в области температур 150 К–300 К описывается законом Кюри-Вейса со значениями температуры Кюри-Вейса 61 ± 3 К в образце без допирования до (51 ± 5) К в образце с 10% допированием. Такое 20% уменьшение температуры Кюри-Вейса допированного кристалла ($x = 0.1$) соответствует значению $(2x * 100\%)$, описывающему уменьшение среднего числа соседей с магнитным моментом в образцах. Кривые $M(T)$ для всех концентраций допирования демонстрируют такой же характерный широкий максимум при температуре примерно 31 К как и для чистого соединения. Таким образом, $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ остается низкоразмерным магнетиком вплоть до концентрации немагнитных ионов $x = 0.1$.

Наиболее сильными обменными взаимодействиями для недопированного LiCu_2O_2 являются взаимодействия между ионами меди в плоскостях ab : взаимодействие между спинами ближайших ионов в цепочке $J_{n,n+1}$, взаимодействие между спинами ионов следующих за ближайшими в цепочке $J_{n,n+2}$ и междоцепочечные взаимодействия J (см. верхнюю панель рисунка 4.12). Эти взаимодействия приводят к спиральной магнитной структуре с дальним по-

рядком с несоизмеримым волновым вектором, направленным вдоль кристаллографической оси b . Одиночный дефект, образованный немагнитным ионом Zn^{2+} в отдельной цепочке, нарушает эту спиральную магнитную структуру только в его окрестности. Так как немагнитный дефект разрывает обменные взаимодействия между ближайшими ионами вдоль цепочки, но оставляет обменные взаимодействия между ионами, следующими за ближайшими, то одиночный дефект приводит к фазовому сдвигу спиральных структур с разных сторон от позиции дефекта. Обмен между цепочками восстанавливает относительные фазы спиральной структуры вдали от одиночного дефекта. Для малых концентраций x характерный размер нарушенной области вокруг немагнитного дефекта может быть оценён как $\frac{2(J_{n,n+1}, J_{n,n+2})}{J}$ параметров решётки, что соответствует значению $4b$ в случае LiCu_2O_2 . Для $x = 0.1$ среднее расстояние между дефектами внутри цепочки составляет ≈ 5 постоянных решетки и, таким образом, нарушенные области сильно перекрываются. Дефекты расположены в цепочках случайным образом, поэтому межцепочечное взаимодействие становится фрустрированным, то есть все межцепочечные связи не могут быть удовлетворены одновременно из-за фазового сдвига спиральной структуры в случайных позициях дефектов.

Таким образом, при большом уровне допирования дальний порядок в фрустрированной квазиодномерной структуре, наиболее вероятно, разрушается. В то же время ближние спиральные статические корреляции должны оставаться. Мы полагаем, что такое разупорядоченное состояние фрустрированной спиновой цепочки может быть реализацией новой фазы типа “спиновое стекло” с ближними статическими спиральными корреляциями в плоскости ab . Возможность такого состояния в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ допированным цинком была упомянута ранее в работе [68].

Эксперименты по исследованию ЭСР показывают, что основные особенности низкочастотных спектров возбуждений в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ не изменя-

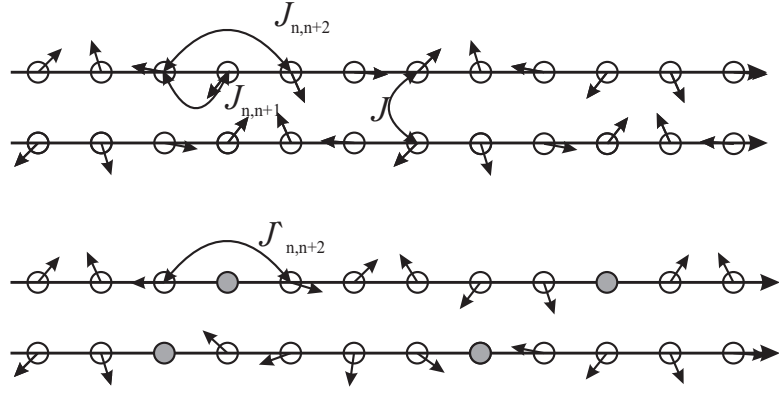


Рис. 4.12. Влияние немагнитных дефектов на антиферромагнитно связанные цепочки со спиральной структурой, образованной в результате конкурирующего взаимодействия ферромагнитного взаимодействия между спинами ближайших ионов и антиферромагнитного взаимодействия между спинами ионов, следующих за ближайшим.

ются при допировании $x \leq 0.1$. Спектры могут быть объяснены в рамках модели планарной спиновой структуры с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” bc для вектора $\mathbf{n}$, нормального спиновой плоскости. Ширина линии поглощения $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ сильно возрастает с увеличением концентрации цинка (см. вставку на рисунке 4.5) и линии поглощения сильно допированных образцов асимметричны: низкополевая часть линий поглощения шире высокополевой части. Возможно эта асимметрия происходит вследствие неоднородностей магнитной структуры допированного LiCu_2O_2 . Дефекты в магнитной структуре могут вызывать возбуждения магнонов с ненулевыми волновыми векторами (см., например, работу [70]). Следует ожидать, что магноны с $k \neq 0$ будут возбуждаться в полях меньших, чем поля антиферромагнитного резонанса ($k = 0$).

Эксперименты по исследованию ЯМР показывают, что значение магнитных моментов ионов Cu^{2+} при низкой температуре в допированных образцах практически такое же, как и в образцах без допирования при температурах ниже 15 К. Форма спектров ЯМР образцов, допированных цинком может быть объяснена в рамках модели, в которой сохранились ближние статиче-

ские корреляции, такие же как и в образцах без допирования. Эти корреляции появляются при температуре ≈ 18 К, при этой же температуре видна аномалия на кривой намагниченности и спектр ЭСР становится отличным от парамагнитного. Температурная эволюция формы спектров ЯМР допированных образцов может быть объяснена появлением ближних статических корреляций между спинами соседних плоскостей ab при уменьшении температуры от 9 К до 1.8 К. Используемая модель для описания спектров ЯМР естественна и одна из простейших. Однако мы не можем исключать другие модели, которые возможно также могут описать спектры ЯМР. Результаты экспериментов по ЯМР на сильно допированных образцах LiCu_2O_2 , находятся в согласии с магнитной структурой типа “спиновое стекло”, предложенной выше.

4.5. Заключение

Были выращены монокристаллические образцы $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ без двойникования с концентрациями примесного цинка $0 \leq x < 0.12$. Результаты исследований показывают что немагнитные ионы цинка в допированных образцах занимают позиции магнитных ионов меди и все образцы в диапазоне $0 \leq x < 0.12$ остаются однофазными. Спектры ЭСР для всех концентраций допирования в этом диапазоне, так же как и в образцах без допирования, могут быть объяснены в рамках модели планарной спиновой структуры с сильной анизотропией вдоль оси a . Спектры ЯМР сильно допированного монокристалла $\text{Li}(\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_2\text{O}_2$ объясняются планарной магнитной структурой типа “спиновое стекло” с ближними статическими спиральными корреляциями. Значение магнитного момента на ионах Cu^{2+} в этой структуре близко к значению, полученному для образцов без допирования: $(0.8 \pm 0.1) \mu_B$.

Заключение

В работе были изучены фрустрированные двумерные антиферромагнетики CuCrO_2 и LiCu_2O_2 .

1. Проведены исследования электронного спинового резонанса квазидвумерного фрустрированного антиферромагнетика с треугольной структурой CuCrO_2 .

- Результаты низкотемпературных экспериментов ЭСР описываются в рамках феноменологической модели планарной спиральной спиновой структуры с двухосной анизотропией.
- Исследуемые линии поглощения ЭСР от доменов с различными искажениями треугольной структуры наблюдаются в разных магнитных полях, что позволило получить информацию об относительных размерах упругих доменов. Обнаружено, что размерами упругих доменов можно управлять отжигом образца в магнитном поле.

2. Проведены исследования магнитных и диэлектрических свойств кристаллов J_N - J_{NN} фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 , на основе которых построена $H - T$ фазовая диаграмма.

- Магнитный фазовый переход, наблюдаемый в кристаллах LiCu_2O_2 без двойникования, в поле H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$, может быть объяснен спин-переориентационным переходом спиральной спиновой структуры. Наблюдаемые фазовые переходы находятся в согласии с сильной анизотропией типа лёгкая плоскость bc для вектора $\mathbf{n}$, нормального спиновой плоскости спиральной структуры LiCu_2O_2 .

- Обнаружен новый высокополевой переход при всех изученных ориентациях внешнего магнитного поля. Критическое поле этого магнитного перехода близко к значению поля перехода из спиральной фазы в фазу волны спиновой плотности, предсказанному теоретически для одномерной модели с параметрами обменного взаимодействия LiCu_2O_2 .

3. Проведены исследования монокристаллических образцов LiCu_2O_2 , допированных немагнитными ионами Zn^{2+} .

- Результаты исследований показывают, что немагнитные ионы цинка при допировании занимают позиции магнитных ионов меди. Образцы в диапазоне концентраций $0 \leq x < 0.12$ являются однофазными.
- Электронный спиновый резонанс показывает, что магнитная структура допированных образцов может быть объяснена в рамках модели планарной спиновой структуры с сильной анизотропией вдоль оси a кристалла, такой же, как и для образцов без допирования.
- Спектры ЯМР монокристалла $\text{Li}(\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_2\text{O}_2$ могут быть объяснены планарной магнитной структурой типа “спиновое стекло” с ближними статическими спиральными корреляциями. Значение магнитного момента на ионах Cu^{2+} в этой структуре близко к значению, полученному для образцов без допирования: $(0.8 \pm 0.1) \mu_B$.

Благодарности

Автор благодарит Леонида Евгеньевича Свистова за чуткое руководство и долготерпение. Также автор благодарит Василия Николаевича Глазкова, Людмилу Андреевну Прозорову, Александра Ивановича Смирнова и Сергея Сергеевича Сосина за внимание и интерес к работе. Отдельная благодарность Александру Андреевичу Бушу за синтез и предоставленную возможность исследовать структуру образцов в МИРЭА. Автор благодарен всем своим соавторам. Автор благодарит всех сотрудников ИФП за доброжелательность.

Литература

1. M. F. COLLINS, O. A. PETRENKO
Review/Synthese: Triangular antiferromagnets
Canadian Journal of Physics **75**, 605, (1997).
2. A. P. RAMIREZ
Geometrical Frustration
Handbook of Magnetic Materials **13**, 423, (2001).
3. H. KAWAMURA, S. MIYASHITA
Phase Transition of the Heisenberg Antiferromagnet on Triangular Lattice in a Magnetic Field
Journal of the Physical Society of Japan **54**, 4530, (1985).
4. S. E. KORSHUNOV
Phase diagram of the antiferromagnetic XY model with a triangular lattice in an external magnetic field
Journal of Physics C: Solid State Physics **19**, 5927, (1986).
5. P. W. ANDERSON
The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity
Science **235**, 1196, (1987).
6. M. L. PLUMER, A. CAILLE
Magnetic phase diagrams of the antiferromagnetic planar model on a stacked triangular lattice
Physical Review B **42**, 10388, (1990).
7. A. V. CHUBUKOV

- Chiral, nematic and dimer states in quantum spin chains*
Physical Review B **44**, 4693, (1991).
8. E. RASTELLI, A. TASSI
Quantum fluctuations in antiferromagnets of the BX_2 family
Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 1811, (1996).
9. S. R. WHITE, A. L. CHERNYSHEV
Neel Order in Square and Triangular Lattice Heisenberg Models
Physical Review Letters **99**, 127004, (2007).
10. M. E. ZHITOMIRSKY, O. A. PETRENKO, L. A. PROZOROVA
Magnetic transitions in triangular antiferromagnets with distorted exchange structure
Physical Review B **52**, 3511, (1995).
11. A. K. KOLEZHUK
Quantum chiral phases in frustrated easy-plane spin chains
Physical Review B **62**, R6057, (2000).
12. T. HIKIHARA, L. KECKE, T. MOMOI, A. FURUSAKI
Vector chiral and multipolar orders in the spin- $\frac{1}{2}$ frustrated ferromagnetic chain in magnetic field
Physical Review B **78**, 144404, (2008).
13. N. BÜTTGEN, W. KRAETSCHMER, L. E. SVISTOV, L. A. PROZOROVA, A. PROKOFIEV
NMR study of the high-field magnetic phase of $LiCuVO_4$
Physical Review B **81**, 052403, (2010).
14. M. MOURIGAL, M. ENDERLE, B. FÅK, R. K. KREMER, J. M. LAW, A. SCHNEIDEWIND, A. PROKOFIEV

Evidence of a Bond-Nematic Phase in LiCuVO_4

Physical Review Letters **109**, 027203, (2012).

15. C. P. POOLE

Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques

(1983).

16. M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, J. ROBERT, S. PETIT

Spin dynamics in the geometrically frustrated multiferroic CuCrO_2

Physical Review B **81**, 104411, (2010).

17. A. V. CHUBUKOV, D. I. GOLOSOV

Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field

Journal of Physics: Condensed Matter **3**, 69, (1991).

18. B. BERNU, P. LECHEMINANT, C. LHUILLIER, L. PIERRE

Exact spectra, spin susceptibilities, and order parameter of the quantum Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice

Physical Review B **50**, 14, (1994).

19. L. CAPRIOTTI, A. E. TRUMPER, S. SORELLA

Long-Range Néel Order in the Triangular Heisenberg Model

Physical Review Letters **83**, 19, (1999).

20. А. Ф. АНДРЕЕВ, И. А. ГРИЩУК

Спиновые нематики

Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **81**, 465, (1984).

21. S. SEKI, Y. ONOSE, Y. TOKURA

Spin-Driven Ferroelectricity in Triangular Lattice Antiferromagnets ACrO_2

($A = \text{Cu, Ag, Li, or Na}$)

Physical Review Letters **101**, 067204, (2008).

22. K. KIMURA, H. NAKAMURA, S. KIMURA, M. HAGIWARA, T. KIMURA
Tuning Ferroelectric Polarization Reversal by Electric and Magnetic Fields in CuCrO_2

Physical Review Letters **103**, 107201, (2009).

23. B. V. BEZNOSIKOV, K. S. ALEXANDROV
Predictions of compounds in the family of delafossites

Journal of Structural Chemistry **50**, 108-113, (2009).

24. K. KIMURA, T. OTANI, H. NAKAMURA, Y. WAKABAYASHI, T. KIMURA
Lattice Distortion Coupled with Magnetic Ordering in a Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO_2

Journal of the Physical Society of Japan **78**, 113710, (2009).

25. M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, V. HARDY, A. MAIGNAN, G. ANDRE

Structural and magnetic properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ by neutron powder diffraction

Physical Review B **79**, 014412, (2009).

26. M. FRONTZEK, G. EHLERS, A. PODLESNYAK, H. CAO, M. MATSUDA, O. ZAHARKO, N. ALIOUANE, S. BARILO, S. V. SHIRYAEV

Magnetic structure of CuCrO_2 : a single crystal neutron diffraction study

Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 016004, (2012).

27. M. FRONTZEK, J. T. HARALDSEN, A. PODLESNYAK, M. MATSUDA, A. D. CHRISTIANSON, R. S. FISHMAN, A. S. SEFAT, Y. QIU, R. D. COPLEY, S. BARILO, S. V. SHIRYAEV, G. EHLERS

- Magnetic excitations in the geometric frustrated multiferroic CuCrO₂*
Physical Review B **84**, 094448, (2011).
28. M. SODA, K. KIMURA, T. KIMURA, M. MATSUURA, K. HIROTA
Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO₂ with Proper-Screw Order
Journal of the Physical Society of Japan **78**, 124703, (2009).
29. H. YAMAGUCHI, S. OHTOMO, S. KIMURA, M. HAGIWARA, K. KIMURA, T. KIMURA, T. OKUDA, K. KINDO
Spiral-plane flop probed by ESR in the multiferroic triangular-lattice antiferromagnet CuCrO₂
Physical Review B **81**, 033104, (2010).
30. A. A. VOLKOV, YU. G. GONCHAROV, G. V. KOZLOV, S. P. LEBEDEV, A. M. PROKHOROV
Dielectric measurements in the submillimeter wavelength region
Infrared Physics **25**, 369, (1985).
31. А. Ф. АНДРЕЕВ, В. И. МАРЧЕНКО
Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков
Успехи Физических Наук **130**, 39, (1980).
32. Л. Е. СВИСТОВ, Л. А. ПРОЗОРОВА, А. М. ФАРУТИН, А. А. ГИППИУС, К. С. ОХОТНИКОВ, А. А. БУШ, К. Е. КАМЕНЦЕВ, Э. А. ТИЩЕНКО
Магнитная Структура Квазиодномерного Фрустрированного Антиферромагнетика LiCu₂O₂ со Спином S=1/2
Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **135**, 1151, (2009).
33. Р. С. ГЕХТ, И. Н. БОНДАРЕНКО
Треугольные антиферромагнетики со слоистой структурой в однородном

поле

Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **111**, 627, (1997).

34. K. KIMURA, H. NAKAMURA, K. OHGUSHI, T. KIMURA

Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet

Physical Review B **78**, 140401, (2008).

35. Д. ГУДЕНАФ

Магнетизм и химическая связь

Металлургия (1968).

36. T. NAGAMIYA, K. NAGATA, Y. KITANO

Magnetization Process of a Screw Spin System

Progress of Theoretical Physics **27**, 6, (1962).

37. F. HEIDRICH-MEISNER, A. HONECKER, T. VEKUA

Frustrated ferromagnetic spin-1/2 chain in a magnetic field: The phase diagram and thermodynamic properties

Physical Review B **74**, 020403(R), (2006).

38. J. SUDAN, A. LÜSCHER, A. M. LAUCHLI

Emergent multipolar spin correlations in a fluctuating spiral: The frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg chain in a magnetic field

Physical Review B **72**, 140402(R), (2009).

39. F. HEIDRICH-MEISNER, I. P. MCCULLOCH, A. K. KOLEZHUK

Phase diagram of an anisotropic frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$ chain in a magnetic field: A density matrix renormalization group study

Physical Review B **80**, 144417, (2009).

40. S. FURUKAWA, M. SATO, Y. SAIGA, S. ONODA
Quantum Fluctuations of Chirality in One-Dimensional Spin-1/2 Multiferroics: Gapless Dielectric Response from Phasons and Chiral Solitons
 Journal of the Physical Society of Japan **77**, 123712, (2008).
41. S. FURUKAWA, M. SATO, S. ONODA
Chiral Order and Electromagnetic Dynamics in One-Dimensional Multiferroic Cuprates
 Physical Review Letters **105**, 257205, (2010).
42. M. E. ZHITOMIRSKY, H. TSUNETSUGU
Magnon pairing in quantum spin nematic
 Europhysics Letters **92**, 37001, (2010).
43. S. NISHIMOTO, S. L. DRECHSLER, R. KUZIAN, J. BRINK
Quasi-1d quantum helimagnets: The fate of multipolar phases
 cond-mat, arXiv:1005.5500 (2010).
44. M. SATO, S. FURUKAWA, S. ONODA, A. FURUSAKI
Competing Phases in Spin-1/2 J_1 - J_2 Chain with Easy-Plane Anisotropy
 Modern Physics Letters B **25**, 901, (2011).
45. M. ENDERLE, C. MUKHERJEE, B. FÄK, R. K. KREMER, J. M. BROTO, H. ROSNER, S. L. DRECHSLER, J. RICHTER, J. MALEK, A. PROKOFIEV, W. ASSMUS, S. PUJOL, J. L. RAGGAZZONI, H. RAKOTO, M. RHEINSTÄDTER, H. M. RØNNOW
Quantum helimagnetism of the frustrated spin- $\frac{1}{2}$ chain LiCuVO_4
 Europhysics Letters **70**, 237, (2005).
46. M. HASE, H. KUROE, K. OZAWA, O. SUZUKI, H. KITAZAWA, G. KIDO, T. SEKINE

Magnetic properties of $Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$ including a one-dimensional spin-1/2 Heisenberg system with ferromagnetic first-nearest-neighbor and antiferromagnetic second-nearest-neighbor exchange interactions

Physical Review B **70**, 104426, (2004).

47. S. L. DRECHSLER, O. VOLKOVA, A. N. VASILIEV, N. TRISTAN, J. RICHTER, M. SCHMITT, H. ROSNER, J. MALEK, R. KLINGELER, A. A. ZVYAGIN, B. BÜCHNER

Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg Chains: Li_2ZrCuO_4 as a Missing Link near the Quantum Critical Point

Physical Review Letters **98**, 077202, (2007).

48. M. G. BANKS, F. HEIDRICH-MEISNER, A. HONNECKER, H. RAKOTO, J. M. BROTO, R. K. KREMER

High field magnetization of the frustrated one-dimensional quantum antiferromagnet $LiCuVO_4$

Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 145227, (2007).

49. T. MASUDA, A. ZHELUDEV, B. ROESSLI, A. BUSH, M. MARKINA, A. VASILIEV

Spin waves and magnetic interactions in $LiCu_2O_2$

Physical Review B **72**, 014405, (2005).

50. R. BERGER, A. MEETSMA, S. V. SMAALEN

The structure of $LiCu_2O_2$ with mixed-valence copper from twin-crystal data

Journal of the Less Common Metals **175**, 119, (1991).

51. S. SEKI, Y. YAMASAKI, M. SODA, M. MATSUURA, K. HIROTA, Y. TOKURA

Correlation between Spin Helicity and an Electric Polarization Vector in Quantum-Spin Chain Magnet LiCu_2O_2

Physical Review Letters **100**, 127201, (2008).

52. T. MASUDA, A. ZHELUDEV, A. BUSH, M. MARKINA, A. VASILIEV
Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in LiCu_2O_2

Physical Review Letters **92**, 177201, (2004).

53. A. A. GIPPIUS, E. N. MOROZOVA, A. S. MOSKVIN, A. V. ZALESSKY,
A. A. BUSH, M. BAENITZ, H. ROSNER, S. L. DRECHSLER
NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu_2O_2

Physical Review B **70**, 020406, (2004).

54. Y. KOBAYASHI, K. SATO, Y. YASUI, T. MOYOSHI, M. SATO, K. KAKURAI
Studies of Multiferroic System of LiCu_2O_2 : II. Magnetic Structures of Two Ordered Phases with Incommensurate Modulations

Journal of the Physical Society of Japan **78**, 084721, (2009).

55. A. RUSYDI, I. MAHNS, S. MÜLLER, M. RÜBHAUSEN, S. PARK, Y. J. CHOI, C. L. ZHANG, S. W. CHEONG, S. SMADICI, P. ABBAMONTE, M. ZIMMERMANN, G. A. SAWATZKY
Multiferroicity in the spin-1/2 quantum matter of LiCu_2O_2

Applied Physics Letters **92**, 262506, (2008).

56. S. W. HUANG, D. J. HUANG, J. OKAMOTO, W. B. WU, C. T. CHEN, K. W. YEH, C. L. CHEN, M. K. WU, H. C. HSU, F. C. CHOU
Magnetic order of LiCu_2O_2 studied by resonant soft x-ray magnetic scattering

Solid State Communications **147**, 234, (2008).

57. S. PARK, Y. J. CHOI, C. L. ZHANG, S.-W. CHEONG
Ferroelectricity in an $S = 1/2$ Chain Cuprate
 Physical Review Letters **98**, 057601, (2007).

58. A. S. MOSKVIN, YU. D. PANOV, S.-L. DRECHSLER
Nonrelativistic multiferrocity in the nonstoichiometric spin-1/2 spiral-chain cuprate $LiCu_2O_2$
 Physical Review B **79**, 104112, (2009).

59. А. Ф. САДЫКОВ, А. П. ГЕРАЩЕНКО, Ю. В. ПИСКУНОВ, В. В. ОГЛОВ-
 ЛИЧЕВ, А. Г. СМОЛЬНИКОВ, С. В. ВЕРХОВСКИЙ, А. Ю. ЯКУБОВСКИЙ,
 Э. А. ТИЩЕНКО, А. А. БУШ
*Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика $LiCu_2O_2$: иссле-
 дование методами ЯМР $^{63,65}Cu$, 7Li*
 Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **142**, 753, (2012).

60. M. HAGIWARA, S. KIMURA, H. YASHIRO, S. YOSHII, K. KINDO
*Present status and future plan of research in high magnetic fields at
 KYOKUGEN in Osaka University*
 Journal of Physics Conference Series **51**, 647, (2006).

61. А.М. ВОРОТЫНОВ, А.И. ПАНКРАЦ, Г.А. ПЕТРАКОВСКИЙ, К.А. САБ-
 ЛИНА, В. ПАШКОВИЧ, Г. ШИМЧУК
Магнитные и резонансные свойства монокристаллов $LiCu_2O_2$
 Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **113**, 1866, (1998).

62. D. HÜVONEN, S. ZHAO, M. MANSSON, T. YANKOVA, E. RESSOUCHE, C.
 NIEDERMAYER, M. LAVER, S. N. GVASALIYA, A. ZHELUDEV
Field-induced criticality in a gapped quantum magnet with bond disorder
 Physical Review B **85**, 100410, (2012).

63. M. MOCHIZUKI, N. FURUKAWA
Theory of Magnetic Switching of Ferroelectricity in Spiral Magnets
 Physical Review Letters **105**, 187601, (2010).

64. P. CARRETTA, A. RIGAMONTI, R. SALA
Spin dynamics in a two-dimensional disordered $S=$ Heisenberg paramagnet from ^{63}Cu NQR relaxation in Zn-doped La_2CuO_4
 Physical Review B **55**, 3734, (1997).

65. S. LIU, A. L. CHERNYSHEV
Impurity-induced frustration: Low-energy model of diluted oxides
 Physical Review B **87**, 064415, (2013).

66. A. OOSAWA, T. ONO, H. TANAKA
Impurity-induced antiferromagnetic ordering in the spin gap system TlCuCl_3
 Physical Review B **66**, 020405(R), (2002).

67. D. HÜVONEN, S. ZHAO, T. YANKOVA, C. NIEDERMAYER, M. LAVER, S. N. GVASALIYA, A. ZHELUDEV
Field-induced criticality in a gapped quantum magnet with bond disorder
 Physical Review B **85**, 100410, (2012).

68. H. C. HSU, W. L. LEE, J.-Y. LIN, H. L. LIU, F. C. CHOU
Disrupted long-range spin-spiral ordering and electric polarization in the Zn-substituted quantum helimagnet $\text{LiCu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$
 Physical Review B **81**, 212407, (2010).

69. A. A. BUSH, K. E. KAMENTSEV, E. A. TISHCHENKO
Crystal Growth, Thermal Stability, and Electrical Properties of LiCu_2O_2
 Inorganic Materials **40**, 44, (2004).

70. Х.-А. КРУГ ФОН НИДДА, Л. Е. СВИСТОВ, Л. А. ПРОЗОРОВА

Спин-волновые резонансы в антиферромагнетиках

Физика Низких Температур **36**, 926, (2010).