

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте физических проблем им. П. Л. Капицы
Российской академии наук

Научный руководитель: д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник,
Свистов Леонид Евгеньевич

Официальные оппоненты: д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник,
Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау РАН
Коршунов Сергей Евгеньевич

д. ф.-м. н., начальник лаборатории,
Российский научный центр
“Курчатовский институт”
Якубовский Андрей Юрьевич

Ведущая организация: Казанский физико-технический
институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра РАН

Защита состоится 26 февраля 2014 г. в 11:30 на заседании диссертационного
совета Д.002.103.01 при Институте физических проблем им. П. Л. Капицы
РАН, расположенном по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физических
проблем им. П. Л. Капицы РАН.

Автореферат разослан 21 января 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
д. ф.-м. н., профессор,
член-корреспондент РАН



Прозорова Л. А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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, в слоистых структурах обменные взаимодействия между магнитными ионами внутри одного слоя существенно превосходят магнитные взаимодействия ионов соседних слоев, поэтому можно ожидать, что свойства таких объектов будут близки к свойствам двумерных магнетиков. Такие магнетики принято называть квазидвумерными. В исследуемых антиферромагнетиках (CuCrO_2 и LiCu_2O_2) межплоскостные обменные взаимодействия на два порядка меньше внутриплоскостных, поэтому их можно считать квазидвумерными.

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]). 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.

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° . Ориентация спиновой плоскости в обменном приближении в рамках модели Гейзенберга произвольна. Магнитное поле в классическом случае не снимает вырождения такой системы, поэтому при выборе реализующей-

ся структуры приобретают значение слабые взаимодействия и флуктуации (см., например, [3–9]). В CuCrO_2 кристаллическая решётка слегка искажена. Благодаря этому в магнитоупорядоченной фазе реализуется несоизмеримая спиральная спиновая структура. 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 также будут существенно влиять на фазовую диаграмму. 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.

В LiCu_2O_2 магнитные ионы меди образуют цепочки, антиферромагнитно связанные друг с другом. Фрустрация в этих цепочках объясняется близостью величин ферромагнитного обменного взаимодействия спинов ближайших ионов ($J_{n,n+1}$) и антиферромагнитного взаимодействия 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, [10, 11]). В упорядоченном состоянии в такой цепочке ожидается дальний магнитный порядок с тензорным параметром порядка. В LiCu_2O_2 при 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 LiCu_2O_2 отличны от нуля. Поиск соединений с тензорным параметром порядка делает такие объекты привлекательными для исследования.

В работе исследуется соединение LiCu_2O_2 с замещением 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 данной фрустрированной структуры немагнитными ионами разрыва обменной цепочки не происходит, поскольку сильное обменное взаимодействие спинов,

следующих за ближайшим ионов, при таком замещении сохраняется. Это приводит к тому, что вблизи немагнитной примеси будет наблюдаться фазовый сдвиг спиральной структуры. Поскольку положения примеси в цепочках случайное, то межцепочечное взаимодействие становится фрустрированным. Такая фрустрация внутрицепочечных и межцепочечных взаимодействий может приводить к тому, что дальний магнитный порядок в таких кристаллах 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 [12, 13].

Цель диссертационной работы

Цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании двумерных фрустрированных антиферромагнетиков: CuCrO_2 на треугольной решётке ($S = 3/2$) и LiCu_2O_2 с $J_{n,n+1}-J_{n,n+2}$ фрустрированными цепочками ($S = 1/2$), а также в исследовании влияния немагнитной примеси, количество которой контролировалось при синтезе образцов, на магнитную структуру LiCu_2O_2 .

Научная новизна и положения, выносимые на защиту

Перечисленные ниже положения выносятся на защиту:

- Проведены исследования электронного спинового резонанса квазидвумерного фрустрированного антиферромагнетика с треугольной структурой CuCrO_2 . Результаты низкотемпературных экспериментов, проведённых методом электронного спинового резонанса, описываются в рамках модели планарной спиральной спиновой структуры с двухосной анизотропией.
- Обнаружено, что размеры упругих доменов в CuCrO_2 зависят от условий охлаждения и отжига образцов в магнитном поле.
- Проведены исследования магнитных и диэлектрических свойств кристаллов $J_{n,n+1}-J_{n,n+2}$ фрустрированного антиферромагнетика LiCu_2O_2 , на основе которых построена Н-Т фазовая диаграмма. Обнаружен но-

вый высокополевой фазовый переход, связанный с изменением обменной структуры.

- Методами магнитного резонанса изучено влияние допирования LiCu_2O_2 немагнитными ионами Zn^{2+} на его магнитную структуру. Электронный спиновый резонанс показывает, что допированные образцы сохраняют свойства планарной спиновой структуры с сильной анизотропией вдоль оси a кристалла. Форма спектров ядерного магнитного резонанса указывает на то, что в допированных образцах в упорядоченном состоянии дальний порядок исчезает, в то время как ближние статические корреляции сохраняются.

Перечисленные выше результаты получены в ходе оригинальных исследований.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на:

1. Международных симпозиумах по спиновым волнам Spin Waves 2011 (Санкт-Петербург, июнь 2011) и Spin Waves 2013 (Санкт-Петербург, июнь 2013)
2. Международном симпозиуме по магнетизму MISM 2011 (Москва, август 2011)
3. Конференциях МФТИ (Москва, ноябрь 2011, ноябрь 2012)
4. Всероссийском совещании по физике низких температур НТ-XXXVI (Санкт-Петербург, июль 2012)
5. Международной молодежной научной школе Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений (Казань, октябрь 2013)
6. Семинарах и учёных советах в ИФП им. П. Л. Капицы РАН

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах:

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)

Структура и объём диссертации

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

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, дано представление о низкоразмерных фрустрированных антиферромагнетиках.

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 представлены результаты исследований квазидвумерного антиферромагнетика CuCrO_2 методом электронного спинового резонанса. CuCrO_2 кристаллизуется в гексагональную структуру делафоссита (пространственная группа $R\bar{3}m$). Магнитные ионы хрома (Cr^{3+}) со спином $S = 3/2$ в этом соединении находятся в узлах треугольной решётки, причём соседние плоскости отделены друг от друга немагнитными ионами меди (Cu^+) и кислорода (O^{2-}). Обменные взаимодействия между спинами магнитных ионов соседних плоскостей на два порядка слабее обменных взаимодействий спинов ионов в плоскости [14], поэтому CuCrO_2 является квазидвумерным магнетиком. Согласно работам по исследованию упругого рассеяния нейтронов [15, 16] в магнитоупорядоченном состоянии ($T_N \approx 24$ К) устанавливается несоизмеримая планарная спиральная структура с волновым вектором, направленным вдоль одной из сторон треугольника. Магнитный переход сопровождается искажением кристаллической структуры, приводящим к понижению симметрии кристалла: одна из сторон правильного треугольника при $T < T_N$ становится меньше двух других. Спиновая плоскость ориентирована перпендикулярно одной из сторон треугольной структуры [17]. Образцы CuCrO_2 при $T < T_N$ обычно содержат три кристаллографических домена, соответствующих трём возможным искажениям правильной треугольной структуры.

В работе обсуждаются результаты исследования ЭСР при различных ориентациях статического поля. В поле приложенном в плоскости треугольной структуры наблюдалось от одной до трёх линий поглощения. Исследование угловых зависимостей резонансного поля при разных частотах позволило поставить в соответствие наблюдаемые линии поглощения сигналам от трёх разных доменов. Угловые зависимости продемонстрировали двуосный характер анизотропии в CuCrO_2 . Ось сильной анизотропии направлена перпендикулярно треугольной плоскости кристалла. Ось слабой анизотропии направлена в плоскости треугольной структуры, перпендикулярно одной из сторон треугольника (см. рисунок 1). При рациональных ориентациях статического

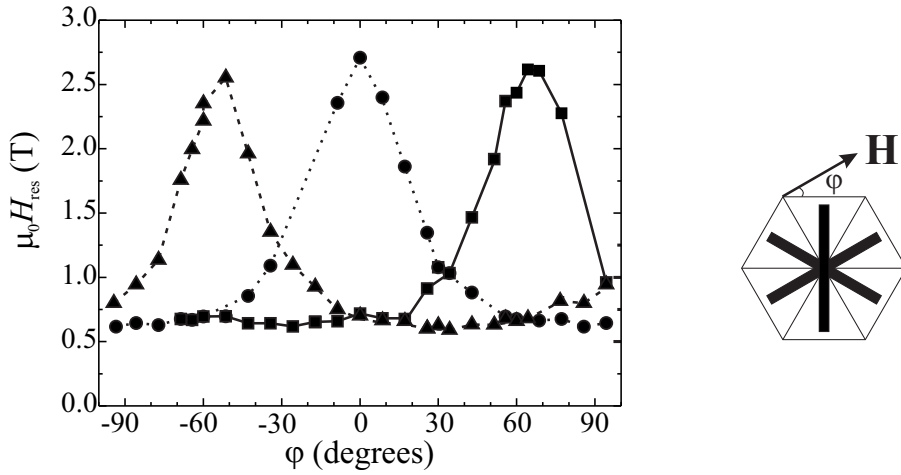


Рис. 1. Угловая зависимость резонансного поля при повороте магнитного поля в плоскости треугольной структуры и при $\omega/2\pi = 36.1$ ГГц. Круги, квадраты и треугольники соответствуют модам ЭСР от трёх доменов с искажениями, направленными вдоль трёх сторон треугольной структуры. На вставке схематически представлены ориентации спиновых плоскостей в разных доменах.

поля в плоскости треугольной структуры (поле направлено вдоль или перпендикулярно одной из сторон треугольной структуры) резонансные поля от двух доменов совпадают.

На рисунке 2 представлены частотно-полевые зависимости ЭСР для двух рациональных направлений статического поля. Сплошными символами обозначены положения резонансных особенностей от домена, для которого статическое поле параллельно или перпендикулярно уменьшенной стороне треугольника. При ориентации статического поля, перпендикулярно искаженной стороне треугольной структуры, наблюдается аномалия на частотно-полевой зависимости в поле $H_c \approx 5.3$ Т. Эта аномалия объясняется спин-переориентационным переходом, при котором спиновая плоскость ориентируется перпендикулярно приложенному магнитному полю. Величина H_c находится в соответствии с величиной, полученной в работе [18]. При ориентации поля вдоль искаженной стороны треугольника ветвь ЭСР слабо и монотонно зависит от поля.

Высокочастотная ветвь спектра ЭСР в CuCrO_2 исследовалась квазиоптическим методом. Измерения были проведены при двух поляризациях высокочастотного излучения: $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$. Постоянное магнитное поле было

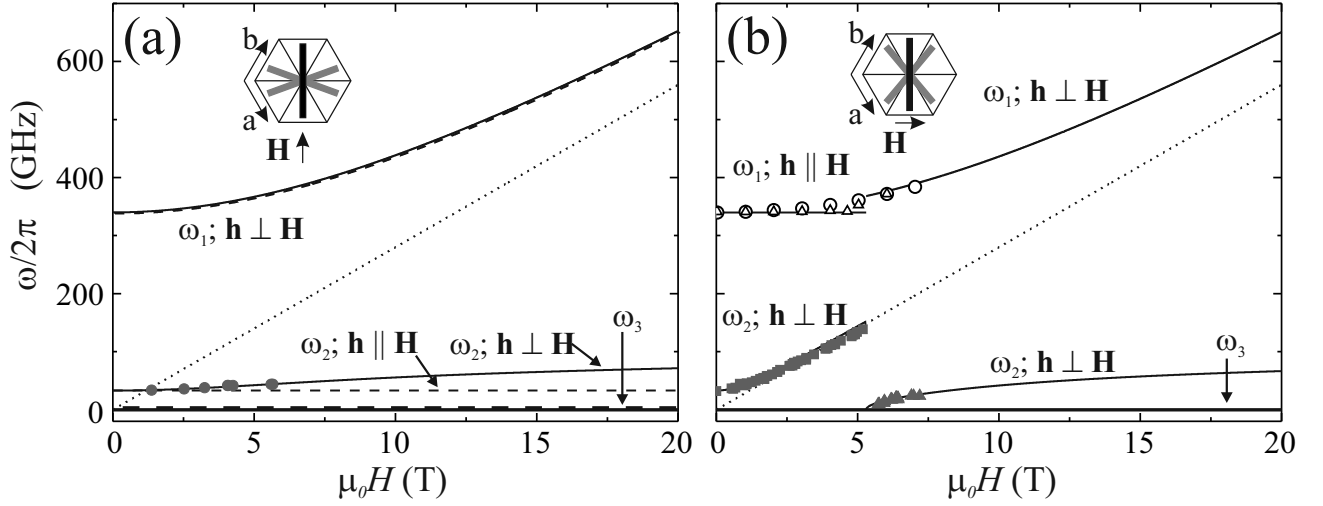


Рис. 2. Сплошными символами показаны частотно-полевые зависимости $\omega(H_{\text{res}})$ для домена в поле параллельном(а) и перпендикулярном(б) искаженной стороне треугольника. Открытые символы – частотно-полевые зависимости ЭСР $\omega_{\text{res}}(H)$, полученные из квазиоптических экспериментов при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (круги) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (треугольники). Пунктирная линия соответствует частотно-полевой зависимости в парамагнитной фазе с $g = 2$. Сплошные и пунктирные линии – теоретические частотно-полевые зависимости мод ЭСР. Условия поляризации, необходимые для возбуждения ЭСР, приведены рядом с ветвями.

направлено перпендикулярно одной из сторон треугольника. Было обнаружено, что в поле спин-переориентационного перехода интенсивности поглощения существенно меняются. В полях, меньших спин-переориентационного перехода, высокочастотная ветвь эффективно возбуждается компонентой высокочастотного поля, параллельной статическому полю, а в полях, больших спин-переориентационного перехода, – перпендикулярной компонентой.

Полевые и угловые зависимости резонансных частот, а также поляризационные условия возбуждения, наблюдаемые в CuCrO_2 при $T \ll T_N$, описываются в рамках модели компланарной спиральной обменной спиновой структуры, ориентация в пространстве которой определяется слабыми релятивистскими взаимодействиями с внешним полем и кристаллическим окружением. Спектры возбуждений были вычислены в рамках феноменологической гидродинамической теории макроскопической динамики магнетиков с доминирующими обменными взаимодействиями [19]. В результате были получены феноменологические константы магнитной структуры CuCrO_2 .

Исследуемые линии поглощения ЭСР от доменов с различными иска-

жениями треугольной структуры наблюдаются в разных магнитных полях, что позволяет получать информацию об относительных размерах упругих доменов. В работе обсуждаются исследования относительных объёмов доменов при различных условиях охлаждения образца. Оказалось, что при охлаждении образца из парамагнитного состояния ($T = 30$ К) в поле H_{cooling} интенсивность линий поглощения, относящихся к домену, для которого поле приложено перпендикулярно спиновой плоскости, уменьшается с увеличением этого поля, а интенсивность линий поглощения, относящихся к двум другим доменам, увеличивается. Этот эксперимент показывает, что при охлаждении в статическом поле подавляется энергетически менее выгодный домен, и увеличивается объём двух других доменов. В другой серии экспериментов охлаждение образца проводилось следующим образом: прежде чем проводить измерения, образец, охлаждённый в нулевом поле, нагревался до промежуточной температуры $T_{\text{heat}} \leq T_N$, после чего вводилось поле $H_{\text{heat}} = 7.7$ Т, и образец охлаждался в этом поле до температуры $T = 1.2$ К. Такая обработка проводилась перед каждым полевым сканом. На рисунке 3 представлены примеры линий поглощения ЭСР при $T = 1.2$ К, измеренные после описанной выше термической обработки образца. Линии поглощения, показанные на панели (а), и линии, отмеченные стрелкой на панели (б), соответствуют энергетически менее выгодному домену. Отжиг образца в магнитном поле приводит к уменьшению интенсивности поглощения от энергетически менее выгодного домена и увеличению интенсивности линии поглощения от двух других доменов. Небольшое уменьшение интегральной интенсивности линии ЭСР от этого домена наблюдается даже после отжига при $T_{\text{heat}} = 5$ К. Этот эксперимент показывает, что упругие доменные стенки в CuCrO_2 подвижны даже при температурах много меньших T_N , и размерами доменов можно управлять с помощью магнитного поля.

В третьей главе представлены результаты измерений намагниченности и диэлектрической проницаемости LiCu_2O_2 . Это соединение кристаллизуется в орторомбическую решётку (пространственная группа $Pnma$). Параметр решётки a примерно в два раза больше параметра b , поэтому образцы, как правило, задвойникованы, при этом кристаллографическая ось a одного до-

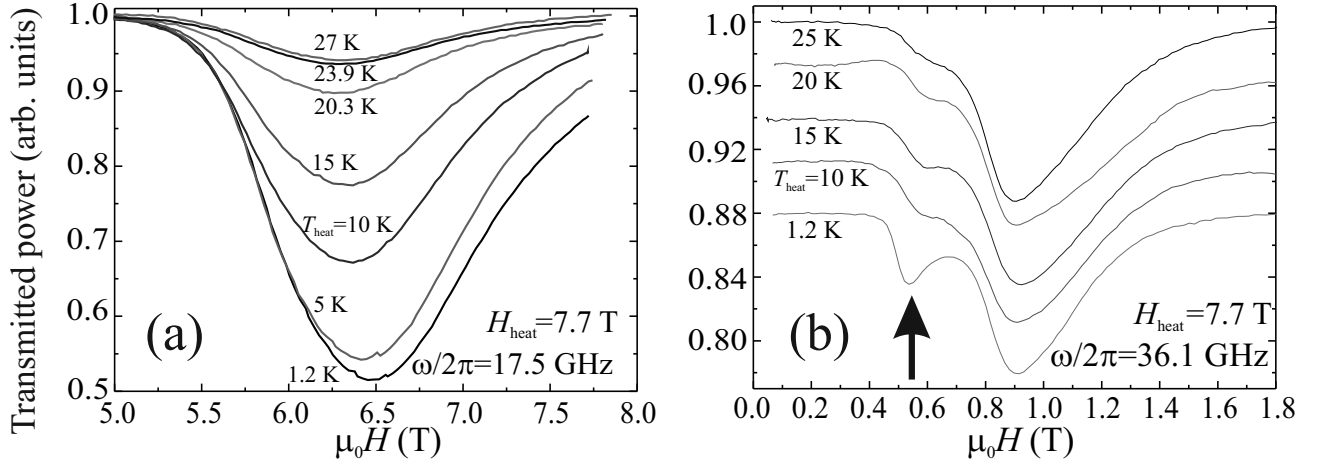


Рис. 3. Линии поглощения ЭСР, измеренные при магнитном поле, перпендикулярном одной из сторон треугольной структуры, и при $T = 1.2$ К. Левая панель: линии поглощения, соответствующие энергетически менее выгодному домену, измеренные при 17.5 ГГц и $H > H_c$. Правая панель: линии поглощения от энергетически менее выгодного домена (отмечены стрелкой) и двух других доменов, 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.

мена совпадает с осью b второго домена. В работе исследованы образцы без двойникования. Отсутствие двойникования проверялось методом оптической поляризационной микроскопии и методом рентгеновской дифракции. Отсутствие двойников в объёме образца проверялось методом ЭСР. Наличие монодоменных образцов позволило построить фазовую $H-T$ диаграмму LiCu_2O_2 , и получить информацию о реализующихся магнитных фазах. Согласно экспериментам по упругому рассеянию нейтронов и ЯМР [20, 21], в магнитоупорядоченном состоянии в LiCu_2O_2 реализуется несоизмеримая планарная спиральная спиновая структура. Ориентация спиновой плоскости относительно кристаллографических осей к моменту начала работы не была определена однозначно.

На рисунке 4 представлены фазовые диаграммы при направлениях приложенного статического поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. На диаграммах можно выделить пять различных магнитных фаз. Фазовые переходы определялись по аномалиям на температурных и полевых зависимостях намагниченности образца. Магнитный момент измерялся в постоянном поле до 7 Т с помощью SQUID-

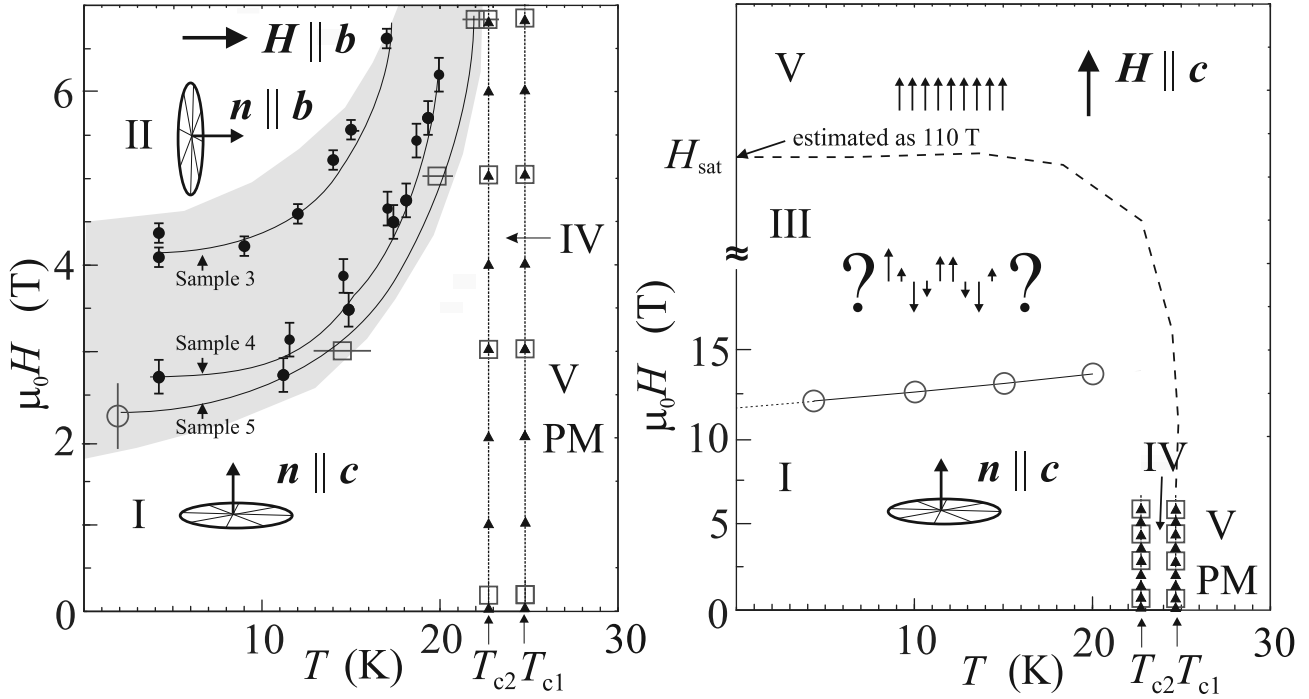


Рис. 4. Магнитные фазовые диаграммы LiCu_2O_2 при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (левая панель) и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (правая панель). Сплошные треугольники и круги соответствуют фазовым границам, полученным из измерений $\varepsilon_c(T)$ и $\varepsilon_a(H)$, соответственно. Открытые круги и квадраты представляют фазовые границы, полученные из измерений $M(H)$ и $M(T)$, соответственно. Затемнением на левой панели показана $H - T$ область, в которой наблюдались фазовые переходы на различных образцах LiCu_2O_2 . Штриховая линия – схематическая фазовая граница между поляризованной парамагнитной и упорядоченной фазами.

магнетометра. Производная магнитного момента образца по H измерялась в импульсных магнитных полях до 50 Т. Также наличие фазовых переходов определялось по аномалиям на температурных и полевых зависимостях диэлектрической постоянной.

В результате исследований были обнаружены фазовые переходы, связанные с переходом из парамагнитной фазы (V) в магнитоупорядоченную (I). Такой переход происходит в два этапа при температурах T_{c1} и T_{c2} . Первый переход является обратимым, в то время как второй демонстрирует гистерезис. Переход в магнитоупорядоченную фазу в два этапа можно ожидать при наличии сильной анизотропии типа “лёгкая ось” [22]. При первом фазовом переходе упорядочивается одна компонента спиральной структуры, направленная вдоль “лёгкой оси” (фаза IV), а при втором – вторая.

При увеличении магнитного поля при ориентациях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ наблю-

даются фазовые переходы в фазу II, при которых восприимчивость образца скачкообразно увеличивается. Такое поведение характерно для спин-переориентационных переходов. Наличие спин-переориентационных переходов указывает на то, что в малых полях спиновая плоскость совпадает с ab -плоскостью кристалла. Этот фазовый переход демонстрирует гистерезис по магнитному полю. Аномалия в H_{c1} наблюдается при ориентациях поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ при 15 Т и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при ≈ 3 Т. Различие в полях спин-переориентационных переходов показывает, что ориентация спиновой плоскости LiCu_2O_2 определяется сильной анизотропией типа “лёгкая ось”, направленной вдоль оси a кристалла, и более чем на порядок слабой анизотропией вдоль оси b . Такое соотношение анизотропий является причиной того, что вид спектров низкочастотных ветвей ЭСР в LiCu_2O_2 такой же, как и в, рассмотренном в предыдущей главе, другом планарном спиральном магнетике CuCrO_2 . Величина поля спин-переориентационного перехода H_{c1} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ сильно зависит от качества образца и изменяется в пределах, указанных на рисунке 4.

При дальнейшем увеличении поля наблюдается ещё один фазовый переход в фазу III при $\mu_0 H_{c2} \approx 15$ Т. 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 компонент спинов продольных магнитному полю становятся предпочтительными при достижении критического поля H_c [11, 23]. Величина критического поля H_c , полученная в [23] для одномерной модели, находится в согласии с экспериментальным значением поля H_{c2} .

В четвёртой главе обсуждаются результаты исследования влияния немагнитной примеси (Zn^{2+}) на магнитную структуру LiCu_2O_2 . Рентгеновское рассеяние показало, что допирование образцов ионами цинка не нарушает кристаллическую структуру в широком диапазоне концентраций. С ростом уровня допирования параметры решётки монотонно изменяются. Для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с концентрацией цинка в начальной смеси $x < 0.12$ дополнительных дифракционных рефлексов рентгеновского рассеяния, связанных с примесными фазами, не наблюдалось. При увеличении концентрации цинка больше 12% появляются дополнительные рефлекссы, которые указывают на неоднородность таких образцов. В большинстве экспериментов, также как и в предыдущей главе, были использованы образцы без двойникования. В работе исследованы магнитные свойства $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ методами ЭСР и магнитометрии на образцах со следующими уровнями допирования: $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$. Для прояснения магнитной структуры на микроскопическом масштабе сильно допированного образца ($x = 0.1$) были проведены исследования ядерного магнитного резонанса на ядрах немагнитного иона Li^+ .

Характер температурных зависимостей намагниченности в допированных образцах такой же, как и в образцах без допирования. Температурная зависимость восприимчивости в области температур 150 К – 300 К описывается законом Кюри-Вейса. При этом значения температуры Кюри-Вейса и постоянной Кюри в образцах с $x = 0.1$ на 20% меньше, чем в образцах без допирования. Такое уменьшение температуры Кюри-Вейса и постоянной Кюри допированного кристалла соответствует значению $(2x * 100\%)$. Это свидетельствует в пользу того, что немагнитные ионы Zn^{2+} занимают позиции магнитных ионов Cu^{2+} . Кривые $M(T)$ для всех концентраций допирования демонстрируют широкий максимум, характерный для низкоразмерных магнетиков. При допировании положение максимума смещается в область более низких температур: в образце без допирования $T \approx 38$ К, а в сильно допированном образце ($x = 0.1$) – $T \approx 31$ К. Таким образом, $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ остается низкоразмерным магнетиком вплоть до концентрации немагнитных ионов $x = 0.1$.

На температурных зависимостях дифференциальной восприимчивости в допированных образцах, так же, как и в образцах без допирования, наблюдаются две аномалии, соответствующие переходу из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу. При этом положения максимумов для сильно допированного образца ($x = 0.1$) наблюдаются при температурах меньших, примерно, на 6 К, чем для чистого образца. Эксперименты по исследованию частотно-полевых и угловых зависимостей ЭСР показали, что основные особенности низкочастотных спектров возбуждений в $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ не изменяются при допировании $x \leq 0.1$. Так же, как и для образцов без допирования, спектры могут быть объяснены в рамках модели планарной спиновой структуры с сильной анизотропией типа “лёгкая ось” вдоль оси a кристалла. В отличие от образцов без допирования, для которых при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ магнитная структура претерпевает спин-переориентационный переход в поле $\mu_0 H_{c1} \approx 2$ Т, в случае допированных образцов никаких скачков интенсивности линии поглощения в частотно-полевой диаграмме и аномалии на зависимости $M(H)$ не наблюдалось для всех исследованных концентраций примеси.

Интерес к исследованию LiCu_2O_2 , допированных немагнитными ионами цинка, связан с тем, что замещение магнитного иона во фрустрированной цепочке с обменным взаимодействием приводит к образованию мультиспинового дефекта с необычными свойствами. 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 межцепочечные взаимодействия J (см. верхнюю панель рисунка 6). Эти взаимодействия приводят к спиральной магнитной структуре с дальним порядком с несоизмеримым волновым вектором, направленным вдоль кристаллографической оси b . 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

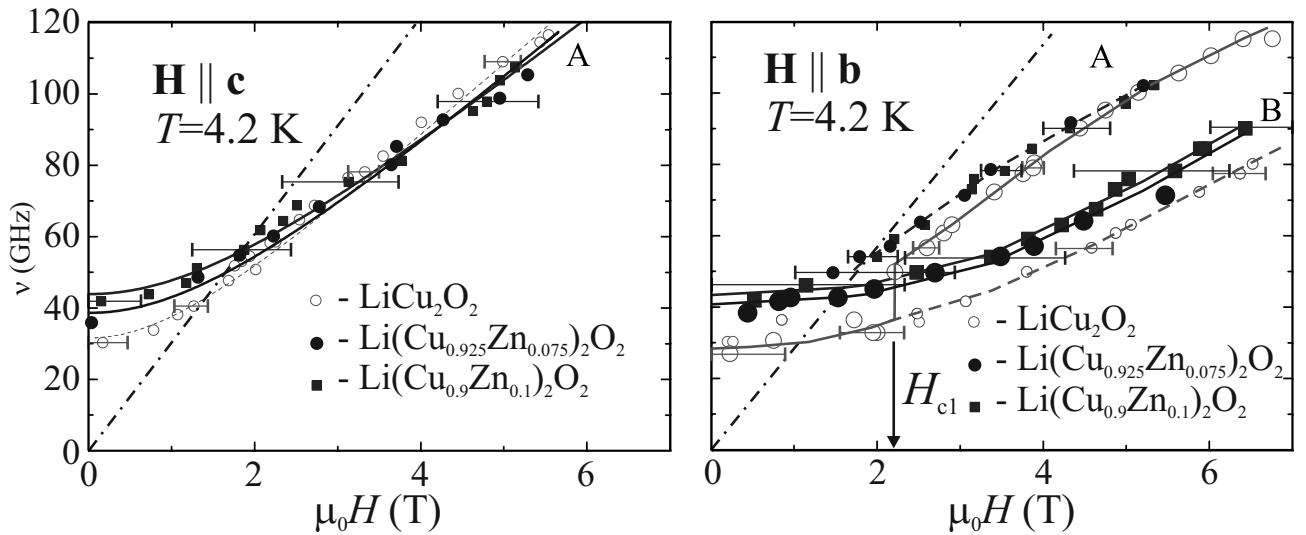


Рис. 5. Частотно-полевые зависимости ЭСР ($\nu(H_{res})$) для образцов $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ с $x = 0.075, x = 0.1$ (сплошные символы) и $x = 0$ (открытые символы) Левая панель: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, сплошные и пунктирные линии показывают подгонку спектров. Правая панель: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, сплошные и пунктирные линии представлены для облегчения восприятия. $T = 4.2$ К. Точки ($\nu(H_{res})$), соответствующие более интенсивной линии поглощения, обозначены большими символами, а менее интенсивной линии поглощения – меньшими. Штрих-пунктирная линия показывает частотно-полевую зависимость ЭПР.

восстанавливает относительные фазы спиральной структуры вдали от одиночного дефекта. В экспериментально исследованных сильно допированных образцах ($x = 0.1$) каждый пятый магнитный ион в цепочке замещен на немагнитный. При такой концентрации немагнитной примеси 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, можно ожидать, что при большом уровне допирования цинком в LiCu_2O_2 дальний порядок разрушается. В то же время ближние спиральные статические корреляции должны оставаться. Мы полагаем, что такое разупорядоченное состояние может быть реализацией новой фазы типа “спиновое стекло” с ближними статическими спиральными корреляциями в плоскости ab .

Для проверки гипотезы были проведены эксперименты по исследованию ЯМР на ядрах немагнитных ионов Li^+ в сильно допированных образцах

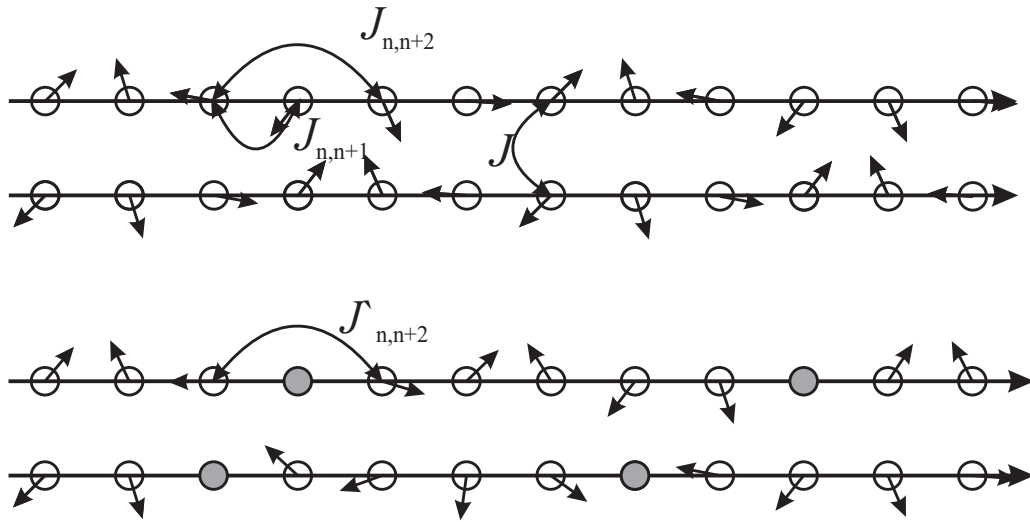


Рис. 6. Влияние немагнитных дефектов на антиферромагнитно связанные цепочки со спиральной структурой, образованной в результате конкурирующих взаимодействий: ферромагнитного между спинами ближайших ионов и антиферромагнитного между спинами ионов, следующих за ближайшим.

$\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$. Эксперименты показали, что значение магнитных моментов ионов Cu^{2+} при низкой температуре в допированных образцах практически такое же, как и в образцах без допирования. Форма спектров ЯМР образцов, допированных цинком, может быть объяснена в рамках модели, в которой сохранились ближние статические корреляции, такие же как и в образцах без допирования. Результаты экспериментов по ЯМР на сильно допированных образцах LiCu_2O_2 находятся в согласии с предложенной магнитной структурой типа “спиновое стекло”.

В Заключение перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

Цитированная литература

1. M. F. COLLINS, O. A. PETRENKO
Canadian Journal of Physics **75**, 605, (1997).
2. A. P. RAMIREZ
Handbook of Magnetic Materials **13**, 423, (2001).

3. H. KAWAMURA, S. MIYASHITA
Journal of the Physical Society of Japan **54**, 4530, (1985).
4. S. E. KORSHUNOV
Journal of Physics C: Solid State Physics **19**, 5927, (1986).
5. P. W. ANDERSON
Science **235**, 1196, (1987).
6. M. L. PLUMER, A. CAILLE
Physical Review B **42**, 10388, (1990).
7. A. V. CHUBUKOV
Physical Review B **44**, 4693, (1991).
8. L. CAPRIOTTI, A. E. TRUMPER, S. SORELLA
Physical Review Letters **83**, 19, (1999).
9. S. R. WHITE, A. L. CHERNYSHEV
Physical Review Letters **99**, 127004, (2007).
10. A. K. KOLEZHUK
Physical Review B **62**, R6057, (2000).
11. T. HIKIHARA, L. KECKE, T. MOMOI, A. FURUSAKI
Physical Review B **78**, 144404, (2008).
12. M. MOURIGAL, M. ENDERLE, B. FÄK, R. K. KREMER, J. M. LAW, A. SCHNEIDEWIND, A. PROKOFIEV
Physical Review Letters **109**, 027203, (2012).
13. N. BÜTTGEN, W. KRAETSCHMER, L. E. SVISTOV, L. A. PROZOROVA, A. PROKOFIEV
Physical Review B **81**, 052403, (2010).
14. M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, J. ROBERT, S. PETIT
Physical Review B **81**, 104411, (2010).

15. M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, V. HARDY, A. MAIGNAN, G. ANDRE
Physical Review B **79**, 014412, (2009).
16. M. FRONTZEK, G. EHLERS, A. PODLESNYAK, H. CAO, M. MATSUDA, O. ZAHARKO, N. ALIOUANE, S. BARILO, S. V. SHIRYAEV
Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 016004, (2012).
17. M. SODA, K. KIMURA, T. KIMURA, M. MATSUURA, K. HIROTA
Journal of the Physical Society of Japan **78**, 124703, (2009).
18. H. YAMAGUCHI, S. OHTOMO, S. KIMURA, M. HAGIWARA, K. KIMURA, T. KIMURA, T. OKUDA, K. KINDO
Physical Review B **81**, 033104, (2010).
19. А. Ф. АНДРЕЕВ, В. И. МАРЧЕНКО
Успехи Физических Наук **130**, 39, (1980).
20. T. MASUDA, A. ZHELUDEV, A. BUSH, M. MARKINA, A. VASILIEV
Physical Review Letters **92**, 177201, (2004).
21. A. A. GIPPIUS, E. N. MOROZOVA, A. S. MOSKVIN, A. V. ZALESSKY, A. A. BUSH, M. BAENITZ, H. ROSNER, S. L. DRECHSLER
Physical Review B **70**, 020406, (2004).
22. M. MOCHIZUKI, N. FURUKAWA
Physical Review Letters **105**, 187601, (2010).
23. J. SUDAN, A. LÜSCHER, A. M. LAUHLI
Physical Review B **72**, 140402(R), (2009).