

На правах рукописи

Тугаринов Василий Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО
СПЕКТРОМЕТРА С ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

01.04.01 — приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск — 2007

Работа выполнена в Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Петраковский Г. А.
кандидат физико-математических наук
Панкрац А. И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Патрин Г. С.
кандидат физико-математических наук,
доцент
Журавлев В. А.

Ведущая организация: Институт общей физики им. А. М. Прохорова
РАН

Защита состоится “14” декабря 2007 г. в 14 ч. 30 мин. в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан “10” ноября 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Метод магнитного резонанса является одним из самых мощных косвенных методов исследования магнитного состояния вещества. Этот метод обладает большой чувствительностью к макроскопической магнитной структуре кристалла, что позволяет успешно применять его для изучения фазовых переходов. В использованном в данной работе спектрометре большой диапазон магнитных полей реализуется с помощью импульсного метода. Этот метод обладает массой достоинств, но относительно короткая длительность импульса создает сложности при регистрации спектра магнитного резонанса. Нередко при использовании различных технических решений возникает задача: как при ограниченном быстродействии АЦП и небольшом объеме буферной памяти получить развёртку сигнала поглощения с максимальной точностью. Поэтому разработка систем автоматизации измерений в импульсном магнитном поле является весьма актуальной задачей экспериментальной физики.

Автоматизированный спектрометр с импульсным магнитным полем использован для изучения магнитного резонанса в оксидных соединениях меди. Их широкое изучение первоначально было стимулировано открытием ВТСП. Окисные соединения меди характеризуются широким разнообразием магнитных структур, которые к тому же обладают различной магнитной мерностью. Интересу к соединениям меди способствует также ещё одно свойство иона Cu^{2+} , который обладает спином $S = 1/2$, что позволяет изучать квантовые явления, характерные для такой величины спина, при низких температурах.

Все эти обстоятельства определили выбор объектов исследования в настоящей диссертации: тетрагональный кристалл метабората меди CuV_2O_4 и триклинный кристалл $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$. Исследования CuV_2O_4 в магнитном поле в базисной плоскости показали существование в области магнитного порядка нескольких фазовых границ I и II рода. В то же время магнитная фазовая диаграмма кристалла в поле вдоль тетрагональной оси была неизвестна, и её изучение вызывает большой интерес. Что касается $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$, то этот кристалл является новым соединением, впервые синтезированным в лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ (**РСМУВ**) Института физики **СО РАН**, поэтому исследование его магнитной структуры также является актуальной задачей.

Цели и задачи исследования. Целью работы является развитие экспериментальной методики магнитного резонанса и исследование с помощью этого метода магнитной структуры и фазовых переходов в двух кристаллах оксидных соединений меди, CuV_2O_4 и $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие кон-

кретные задачи:

1. Выполнить автоматизацию измерений на спектрометре магнитного резонанса с импульсным магнитным полем;
2. Провести измерения магнитного резонанса в новом кристалле $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ с целью определения магнитной структуры;
3. Провести измерения магнитного резонанса в кристалле CuV_2O_4 и изучить его магнитную фазовую диаграмму в поле, параллельном тетрагональной оси.

Монокристаллы CuV_2O_4 и $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$, выращены под руководством Саблиной К.А. в лаборатории **РСМУВ ИФ СО РАН** методом спонтанной кристаллизации в раствор-расплаве.

Научная новизна:

1. Автоматизирован спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем. В процессе автоматизации создана новая методика формирования развёртки магнитного поля для регистрации спектров магнитного резонанса, основанная на аппроксимации импульса тока математической моделью колебательной разрядной цепи.
2. Проведены исследования магнитного резонанса в кристалле CuV_2O_4 и впервые показано, что этот резонанс обусловлен слабоупорядоченной подсистемой метабората меди. Впервые с помощью магнитного резонанса исследован магнитный фазовый переход в слабоферромагнитное состояние, происходящий в поле, параллельном тетрагональной оси. Дано качественное объяснение механизма этого перехода.
3. Впервые выполнены исследования магнитного резонанса нового оксокупрата $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ триклинной симметрии. На основании резонансных и статических магнитных свойств установлено, что этот кристалл является ферримагнетиком. Определены направления основных магнитных осей. Показано, что большая часть экспериментальных данных хорошо описывается в рамках ромбического гамильтониана.

Научная и практическая ценность:

1. Проведена автоматизация спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем. Разработана методика определения мгновенного значения магнитного поля в любой точке импульса и построения полевых развёрток сигнала поглощения. Методика, не требующая применения быстродействующего **АЦП** и основанная на использовании математической модели импульса тока через соленоид, может быть применена

в любой научной или промышленной установке, использующей импульсные магнитные поля. Кроме того, практическую ценность представляет программа управления автоматизированным спектрометром;

2. Научную ценность представляют нетривиальные экспериментальные результаты, полученные с помощью спектрометра магнитного резонанса с импульсным полем. В частности, необычный результат — существование в метаборате меди CuB_2O_4 фазового перехода из спирального в соизмеримое состояние в магнитном поле, приложенном перпендикулярно плоскости спирали. Необычным также является ромбическая симметрия угловых зависимостей резонансных полей и намагниченности в кристалле $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ триклинной симметрии. Эти результаты являются оригинальными и стимулируют развитие новых теоретических представлений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Автоматизация спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем;
2. Методика измерения мгновенных значений импульсного магнитного поля с использованием математической модели импульса тока через соленоид;
3. Программа управления спектрометром. Программа просмотра, отбора и анализа спектров;
4. Для монокристалла метабората меди показано, что наблюдаемый магнитный резонанс в магнитном поле, параллельном тетрагональной оси, обусловлен колебаниями в слабоупорядоченной подсистеме ионов меди. По экспериментальным данным построена фазовая диаграмма в магнитном поле $\vec{H} \parallel \vec{c}$;
5. Для триклинного ферримагнетика $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ показано, что значительная часть экспериментальных данных может быть описана, исходя из ромбической магнитной симметрии кристалла. Из анализа спектров магнитного резонанса определены направления магнитных осей кристалла и эффективные поля магнитной кристаллографической анизотропии. Характер угловых зависимостей резонансного поля для исследованных плоскостей вращения объяснены особенностями расположения атомов меди в этих плоскостях.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на семинарах лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ Института

физики им. Л.В. Киренского СО РАН и докладывались на следующих конференциях: международная конференция "Moscow International Symposium of Magnetism" (Москва, 2002 и 2005 гг.), Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-9» (Красноярск, 2003 г.), международная конференция «EASTMAG» (Красноярск, 2004 г., Казань, 2007 г.), 34-ое совещание по физике низких температур (Сочи, 2006 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 12 работах в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, 4 работы в трудах международных конференций.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в автоматизации спектрометра магнитного резонанса, исследованиях магнитного резонанса в кристаллах $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ и CuV_2O_4 , проведении анализа и интерпретации полученных результатов, включая данные полученные другими экспериментальными методами. Автором самостоятельно создана программа управления спектрометром, а также программа просмотра и предварительной обработки спектров.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 135 страниц, включая 35 рисунков и список литературы из 181 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту и описана структура диссертации.

В первой главе приведен краткий обзор работ по магнитному резонансу. Приведены основные сведения из теории магнитного резонанса в ферро- и антиферромагнетиках, используемые при обсуждении оригинальной части. В обзоре рассмотрены основные черты магнитного резонанса в различных типах магнитоупорядоченных структур: классических антиферромагнетиках, одномерных магнетиках, магнетиках с несколькими подсистемами различной природы, фрустрированных системах и магнетиках с модулированными структурами. В конце главы сформулированы задачи диссертации.

Вторая глава посвящена автоматизации спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем. В начале главы приведены технические характеристики и описана схема спектрометра. Спектрометр дает возможность проводить измерения в диапазоне частот от 25 до 140 ГГц в полях до 100 кЭ и наблюдать магнитный резонанс в различных типах магнетиков, в том числе имеющих большое начальное расщепление в спектре.

На рис. 1 приведена блок-схема установки. Спектрометр построен по схе-

ме отражательного спектрометра прямого усиления. Весь частотный диапазон спектрометра перекрывается генераторами Ганна, стандартными генераторами СВЧ и набором ламп обратной волны. Требования необходимой широкополосности спектрометрической части удовлетворяются использованием закороченного волновода работающего в многомодовом режиме.

Ставились следующие задачи автоматизации:

- 1) разработать способ измерения магнитного поля без использования феррорезонансного датчика;
- 2) реализовать регистрацию температуры образца;
- 3) сохранять результаты измерения в файл с возможностью дальнейшей обработки в специализированных компьютерных программах. Файл должен содержать информацию об условиях эксперимента;
- 4) реализовать возможность накопления сигнала.

Автоматизация спектрометра выполнена в стандарте КАМАК с использованием стандартных модулей. Для связи ЭВМ с последовательным контроллером К16П используется интерфейсная плата на шине ISA. Нами были разработаны плата управления зарядом и разрядом конденсаторов и отдельный модуль управления запуском АЦП. Схема взаимодействия модулей и остальных узлов спектрометра приведена на рисунке (рис. 1).

Для регистрации спектра магнитного резонанса были выбраны АЦП-10/1, имеющие следующие характеристики: разрядность 10, время преобразования 1 мкс, объем буферной памяти 4096×10 слов.

Для развёртки магнитного поля по измерениям 10-ти разрядного АЦП необходимо применять какой-либо алгоритм сглаживания данных. По нашему мнению, наиболее эффективным в данном случае является нелинейная аппроксимация методом наименьших квадратов (МНК). В нашем случае импульс тока в соленоиде можно достаточно хорошо описать моделью колебательного

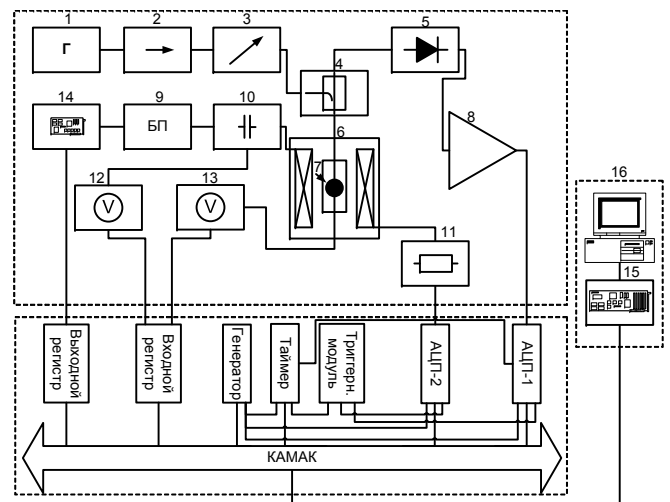


Рис. 1. Блок-схема спектрометра антиферромагнитного резонанса. 1 – генератор СВЧ миллиметрового и сантиметрового диапазона; 2 – вентиль; 3 – аттенуатор; 4 – направленный ответвитель; 5 – детекторная секция; 6 – соленоид; 7 – образец; 8 – широкополосный усилитель; 9 – блок питания импульсного магнита; 10 – батарея конденсаторов; 11 – безиндуктивное сопротивление; 12 – цифровой вольтметр для измерения сигнала термомпары; 13 – цифровой вольтметр для измерения напряжения заряда; 14 – плата управления зарядом/разрядом батареи конденсаторов; 15 – интерфейсная плата; 16 – ЭВМ.

контура из включенных последовательно активного сопротивления R , индуктивности L и емкости C . Сила тока в такой цепи, нормированная на величину начального напряжения заряда батареи конденсаторов (V_0), не зависит от величины V_0 и определяется выражением

$$\dot{I}(t) = \frac{I(t)}{V_0} = \frac{1}{\omega L} e^{-ut} \sin(\omega t), \quad (1)$$

где:

$$u = \frac{R}{L}; \quad \omega = \sqrt{\frac{1-d}{LC}}; \quad d = \frac{R^2 C}{4L} \quad (2)$$

Для определения параметров R , L , C записывались серии импульсов тока при различных значениях начального напряжения на конденсаторах.

При сопоставлении импульсов, записанных для разных значений V_0 , было обнаружено, что с увеличением начального напряжения заряда конденсаторной батареи происходит смещение максимума нормированного на напряжение V_0 импульса тока $\dot{I}(t)$ по времени и увеличение его амплитуды (рис. 2). По нашему мнению этот эффект связан, с различными факторами, например, увеличением емкости конденсаторов с ростом V_0 , деформацией соленоида в момент импульса, а также разогревом измерительного шунта. Точный учет этих факторов приводит к значительному усложнению модели и увеличению числа её параметров, и что самое важное, это не даёт заметного улучшения качества интерполяции.

Оказалось, что вполне удовлетворительные результаты можно получить с помощью поправок к параметрам R и L , линейно зависящими от начального напряжения заряда конденсаторной батареи V_0 , а также добавлением нормирующего коэффициента α перед правой частью выражения (1), также линейно зависящего от V_0 . Емкость конденсаторной батареи при этом можно считать постоянной. Полученная формула хорошо описывает ток в цепи соленоида для напряжений заряда до 1000 В со средней погрешностью аппроксимации менее 0,2 % для полей, меньших 0,8 амплитуды импульса, и менее 0,32 % для верхней части импульса, которая обычно не используется для наблюдения магнитного резонанса.

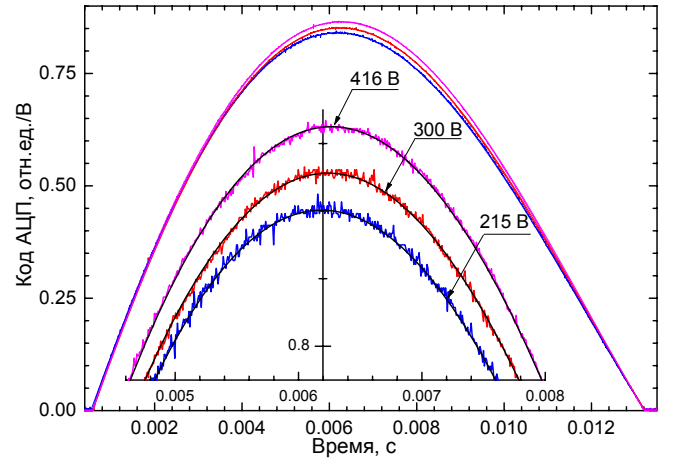


Рис. 2. Записи импульса тока через соленоид для различных напряжений V_0 , нормированные на V_0 , в единицах (код АЦП)/В. Гладкие линии — результат аппроксимации.

Программное обеспечение для работы со спектрометром было разработано на языке «Object Pascal» в среде разработки «Delphi» с использованием методики объектно-ориентированного программирования.

Программа управления спектрометром «AFMR32» обладает следующими основными возможностями: обеспечивает регистрацию спектров магнитного резонанса одновременно с регистрацией условий эксперимента, калибровка термодпары по фиксированным реперным точкам, автоматическое сохранение спектров магнитного резонанса, реализована возможность автоматической записи температурной зависимости резонансных спектров.

Кроме программы управления спектрометром, создана вспомогательная программа «SpectrumView» позволяющая производить отбор, первичный анализ и обработку спектров. Её основные возможности: просмотр спектров, сравнение спектров между собой, построение в полуавтоматическом режиме различных зависимостей магнитного резонанса, аппроксимация формы линии кривыми Гаусса или Лоренца, удаление шумов методом Фурье-анализа спектра.

Калибровка спектрометра производилась по **ФМР** в сферическом образце железо-иттриевого граната, ориентированного вдоль лёгкого направления. При калибровке средний разброс значений резонансного поля **ФМР** относительно теоретической зависимости составил 0,15 %.

На рис. 3 приведены спектры магнитного резонанса, полученные в кристалле $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$, и демонстрирующие возможности установки по разрешению узких линий. Как видно из рисунка, если общая ширина линии более 50 Э, то точек достаточно для того, чтобы выделить основную линию магнитного резонанса и сопутствующие ей магнитостатические пики существенно меньшей амплитуды.

Третья глава посвящена исследованиям магнитного резонанса в кристалле CuV_2O_4 (метабората меди) в поле, параллельном тетрагональной оси. CuV_2O_4 — тетрагональный кристалл, пространственная группа $I\bar{4}2d$ с параметрами решетки $a = 11,528 \text{ \AA}$, $c = 5,607 \text{ \AA}$ [1,2]. Двенадцать ионов меди занимают две неэквивалентные позиции. Четыре иона $\text{Cu}(A)$ находятся в квадратном кислородном окружении и образуют трехмерную магнитную подсистему, облада-

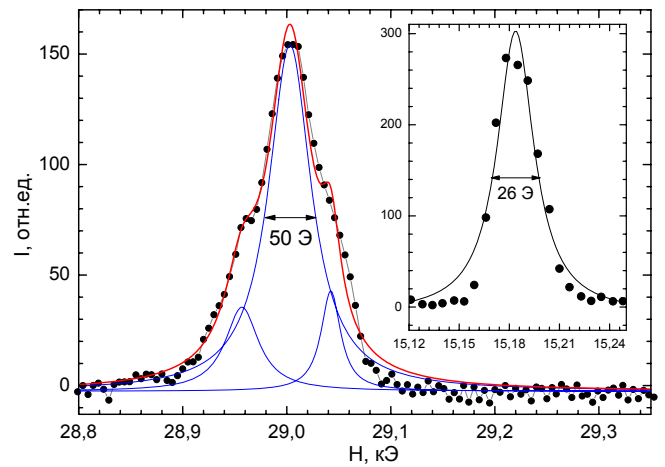


Рис. 3. Спектр магнитного резонанса в $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ на $\nu = 42,21$ ГГц, $T = 4,2$ К. На вставке: $\nu = 26,69$ ГГц, $T = 4,2$ К.

ющую магнитным порядком ниже температуры Нееля $T_N = 20$ К («сильная» подсистема **A**). Остальные восемь ионов Cu(B) занимают позиции в сильно искаженных кислородных октаэдрах и относятся к слабоупорядоченной подсистеме **B**, которая является квазиодномерной в магнитном отношении и при температурах вплоть до 2 К поляризована за счет обменного взаимодействия с ионами сильной подсистемы. Нейтронные исследования показали [1, 2, 3], что при $T < T_{spont} = 9,5$ К магнитное состояние кристалла является несоизмеримым и представляет собой спираль, в которой магнитные моменты вращаются в базисной плоскости, а волновой вектор модуляции структуры \vec{k} направлен вдоль тетрагональной оси. С уменьшением температуры от T_{spont} волновой вектор плавно увеличивается и достигает величины $\vec{k} = (0, 0, 0,15)$ при $T = 1,8$ К.

Магнитная фазовая диаграмма метабората меди в магнитном поле, перпендикулярном тетрагональной оси, приведена в работе [4]. Целью настоящей работы является изучение магнитного резонанса и фазовой диаграммы метабората меди в магнитном поле, приложенном вдоль тетрагональной оси кристалла (продольном поле).

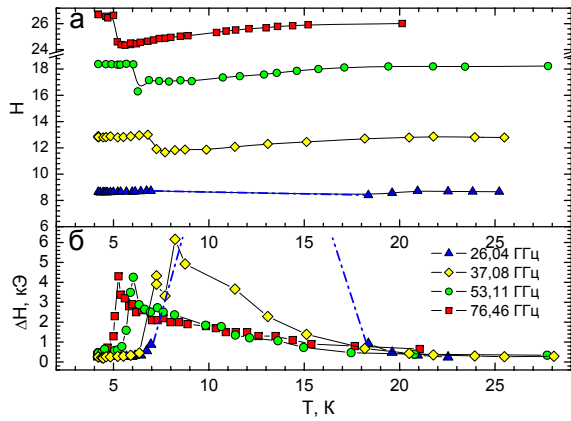
При исследовании температурных зависимостей резонансного поля и ширины линии магнитного резонанса при $\vec{H} \parallel \vec{c}$ в диапазоне частот от 25 до 80 ГГц обнаружены резкие аномалии (рис. 4(a)). Уширение линии (рис. 4(a), б) в области аномалии уменьшалось с ростом частоты и, соответственно, резонансного поля.

Интенсивность резонансной линии при этом также испытывает аномалию (рис. 4(b)), величина которой уменьшается с ростом частоты. Ни ширина линии, ни её интенсивность не испытывают никаких особенностей в районе температуры Нееля.

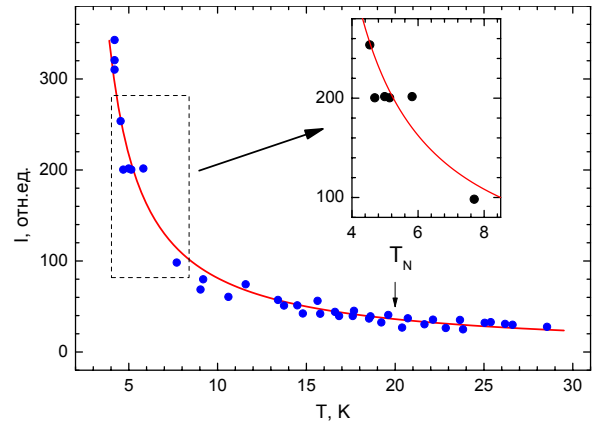
Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса для $\vec{H} \parallel \vec{c}$ (рис. 4(c)) при температуре 4,2 К практически линейна и характеризуется энергетической щелью $\nu_c \approx 1,5$ ГГц. В тоже время, после перехода в соизмеримое состояние частотно-полевая зависимость имеет вид, характерный для «спин-флоп» моды **AФМР**.

Для доказательства того, что наблюдаемые аномалии связаны с переходом из несоизмеримого в соизмеримое состояние, были измерены зависимости продольной и поперечной намагниченности от магнитного поля вдоль тетрагональной оси.

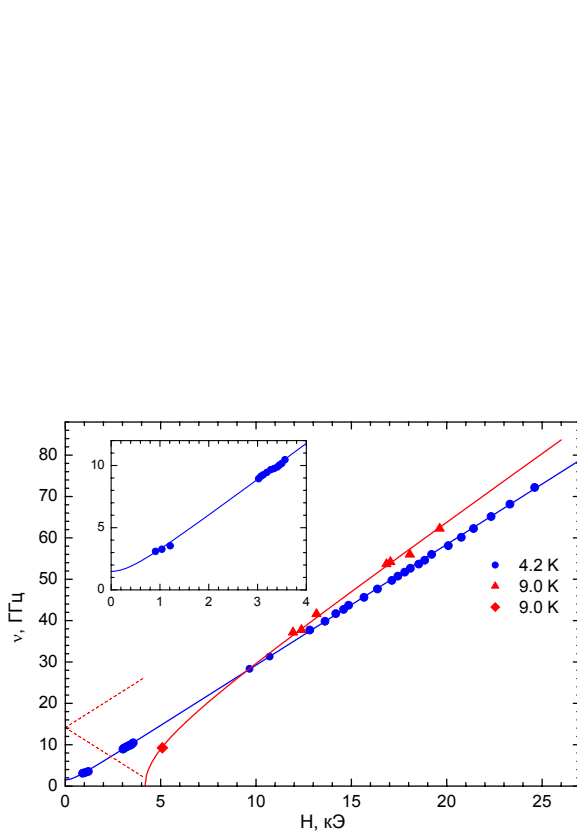
Полевые зависимости продольной намагниченности (рис. 4(d)) метабората меди, измеренные вдоль тетрагональной оси, подтверждают предположение о различной степени магнитного порядка в подсистемах **A** и **B**. Эти зависимости нелинейны, особенно при низких температурах. Насыщение происходит на уровне, соответствующем намагниченности слабой подсистемы 27,07 emu/g,



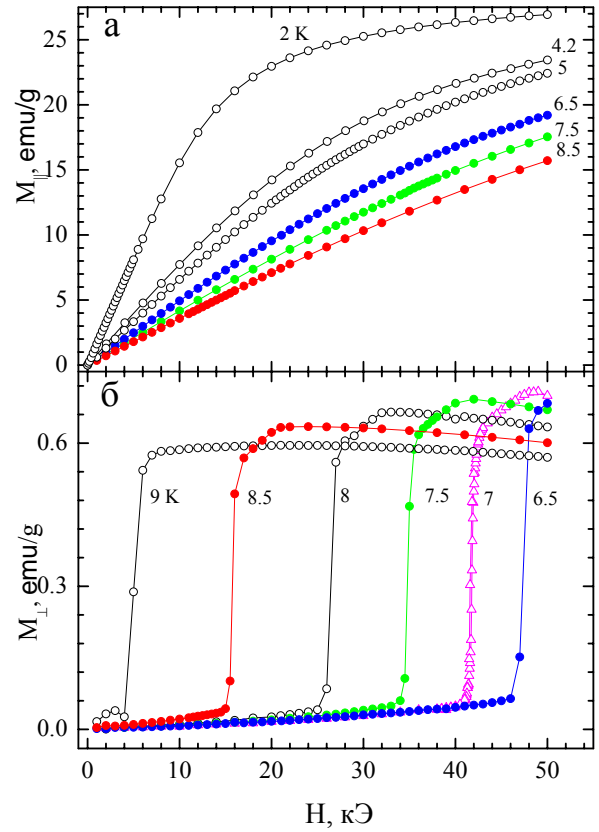
(a) Температурные зависимости резонансного поля и ширины линии для $\vec{H} \parallel \vec{c}$.



(b) Интенсивность линии магнитного резонанса на частоте 41,4 ГГц, $\vec{H} \parallel \vec{c}$.



(c) Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса при температурах 4,2 и 9,7 К, $\vec{H} \parallel \vec{c}$.



(d) Полевые зависимости параллельной и перпендикулярной намагниченности, $T < T_{spont}$.

Рис. 4. Экспериментальные данные магнитного резонанса и статических магнитных измерений в CuV_2O_4 .

следовательно, именно эта подсистема насыщается в относительно небольших полях.

Очевидно, что скачок поперечной намагниченности в базисной плоскости при $T < T_{spont} = 9,5$ К (рис. 4(d), а) на величину 0,6 етл/г вызван фазовым переходом в индуцированное слабоферромагнитное состояние. В области скачка поперечной намагниченности при прямом и обратном проходе по магнитному полю наблюдается гистерезис, следовательно, что $T < T_{spont}$ фазовый переход по полю вдоль тетрагональной оси, как и при перпендикулярной ориентации поля [5], является переходом первого рода.

Несмотря на то, что подсистема **В** является слабоупорядоченной, она играет важную роль в образовании модулированного состояния, образуя вместе с подсистемой **А** спиральную магнитную структуру. При насыщении подсистемы **В** вдоль тетрагональной оси, её магнитные моменты подворачиваются к направлению магнитного поля, при этом поперечные компоненты моментов с приближением к критическому значению поля уменьшаются и в точке фазового перехода скачком обращаются в нуль. Таким образом, спиральное состояние существует до тех пор, пока сохраняются поперечные компоненты намагниченности подсистемы **В**. Границы между состояниями при $T < T_{spont}$ определялись также по скачкам магнитострикции, а выше T_{spont} — по аномалиям поперечной намагниченности и резонансного поглощения, измеренного в 3-см диапазоне. Фазовая диаграмма метабората меди в магнитном поле вдоль тетрагональной оси приведена на рис. 5.

Анализ резонансных свойств метабората меди наводит на мысль, что резонансное поглощение в этом кристалле при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси связано именно со слабой подсистемой ионов меди. В пользу такого объяснения говорят следующие аргументы:

- Температурная зависимость интенсивности резонанса хорошо описывается законом Кюри-Вейсса с $\theta = 2$ К, что характерно для магнитных систем при температурах выше температуры магнитного упорядочения.
- Резонансные параметры не испытывают аномалий при температуре упорядочения сильной подсистемы $T_N = 20$ К.
- Частотно-полевая зависимость резонанса в соизмеримом состоянии имеет

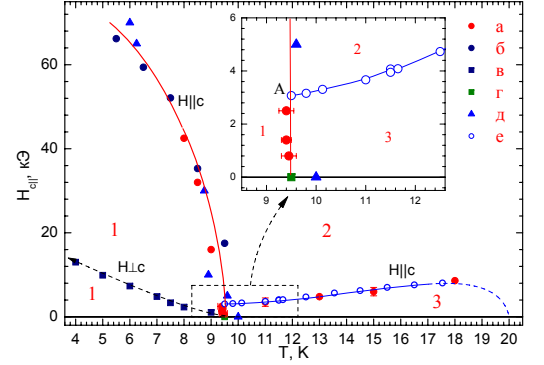


Рис. 5. Фазовая диаграмма. Состояния: 1 — несоизмеримая спиральная структура, 2 — соизмеримое состояние со слабым ферромагнетизмом, 3 — фаза с большим периодом модуляции (предположительно).

нелинейный вид, характерный для спин-флоп моды антиферромагнетиков с ЛО анизотропии и параметрами $H_A = 1,26$ кЭ и $H_E = 8,67$ кЭ. Такое поведение согласуется с нейтронными данными [2], в соответствии с которыми в соизмеримом состоянии магнитные моменты **B**-подсистемы ориентированы преимущественно вдоль тетрагональной оси, а моменты **A**-подсистемы лежат в базисной плоскости.

- Частотно-полевая зависимость резонанса в спиральном состоянии почти линейна и близка к зависимости $\omega = \gamma H$, а энергетическая щель близка к нулю. По-видимому, малые значения щели, наблюдаемые в спектре магнитного резонанса для соизмеримого и несоизмеримого состояний, обусловлены малостью обменного поля, действующего на ионы меди подсистемы **B** со стороны сильной подсистемы, а собственное обменное поле слабой подсистемы еще меньше.

Следует сказать, что в CuV_2O_4 в несоизмеримом состоянии не наблюдаются особенности, характерные для резонанса в спиральных структурах. К числу таких особенностей относятся постепенное исчезновение резонансного поглощения, соответствующего акустической ветви соизмеримой фазы, по мере удаления от фазовой границы вглубь несоизмеримого состояния, а также гистерезисная зависимость резонансного поля и формы линии от направления развёртки поля. В метаборате меди в спиральном состоянии магнитный резонанс наблюдается при уменьшении частоты до 3,5 ГГц (фазовой границе при $T = 4,2$ К соответствует частота 37 ГГц) и при температурах до 1,3 К, при этом интенсивность резонансного поглощения с понижением температуры растет. А форма резонансной линии и её положение не зависят от направления развёртки поля. Кроме того, теоретические и экспериментальные работы по магнитному резонансу в спиральных магнетиках [6, 7, 8] говорят об очень слабой зависимости резонансной частоты от магнитного поля, а в метаборате меди в спиральном состоянии наблюдается зависимость, близкая к $\omega = \gamma H$ и характерная скорее для лёгкоплоскостного антиферромагнетика.

Таким образом, магнитный резонанс, наблюдаемый в метаборате меди в интервале частот 3,5 – 80 ГГц, связан со слабоупорядоченной подсистемой ионов меди, которая в несоизмеримом состоянии ведет себя, как антиферромагнетик с ЛП или ЛО анизотропии, соответственно, в несоизмеримом и соизмеримом состояниях.

В четвертой главе приводятся результаты исследования методом магнитного резонанса магнитной структуры кристалла $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$. Установлено, что данный кристалл обладает триклинной симметрией с пространственной группой $P\bar{1}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 10,132$ Å; $b = 9,385$ Å;

$c = 3,458 \text{ \AA}$; $\alpha = 105,443^\circ$; $\beta = 97,405^\circ$; $\gamma = 107,784^\circ$; $Z = 1$. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу. Ионы меди занимают четыре неэквивалентные положения, все ионы имеют кислородное окружение в виде искаженного и сильно вытянутого октаэдра, при этом базис октаэдра не является правильным квадратом, степень его искажения различна для разных неэквивалентных позиций.

Образец с рентгенографически идентифицированными гранями имел вид пластинки, вытянутой в одном направлении (вставка на рис. 6). Ось \vec{c} кристалла направлена вдоль длинного ребра пластинки, кристаллографические индексы самой большой грани и вытянутой боковой грани — (010) и (100) , соответственно. Наиболее характерные взаимно перпендикулярные ориентации обозначены нами **M1**–**M3**. Ориентации **M1** и **M3** лежат в кристаллографической плоскости (010) так, что направление **M1** совпадает с осью \vec{c} , направление **M2** перпендикулярно этой плоскости.

На основании анализа кристаллической структуры и обменных взаимодействий в $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ нами предложена магнитная структура этого кристалла, состоящая из двух ферромагнитных подрешеток, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием.

На рис. 6 приведены частотно-полевые зависимости магнитного резонанса, измеренные при температуре 4,2 К для направлений **M1**–**M3**. Из характера частотно-полевых зависимостей можно сделать вывод о том, что триклинная ось \vec{c} (направление **M1**) является лёгкой осью намагничивания, а направления **M2** и **M3**, близкие к триклинным осям \vec{b} и \vec{a} , являются трудными осями (или, по крайней мере, очень близки к ним). Причем направление **M3** — более трудное, чем **M2**.

Большинство измеренных угловых зависимостей имеют симметричный вид, минимальные и максимальные значения резонансных полей чередуются через углы, близкие к $\pi/2$. Для примера на рис. 7(а) показана угловая зависимость резонансного поля, измеренная в плоскости, перпендикулярной оси \vec{c} и проходящей через взаимно перпендикулярные направления **M2** и **M3**. Здесь

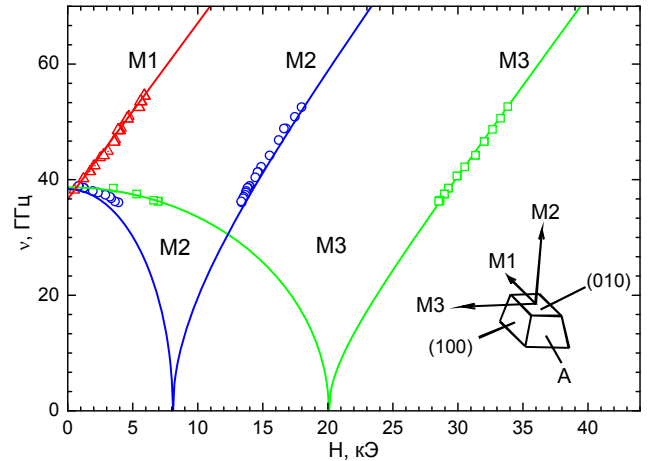
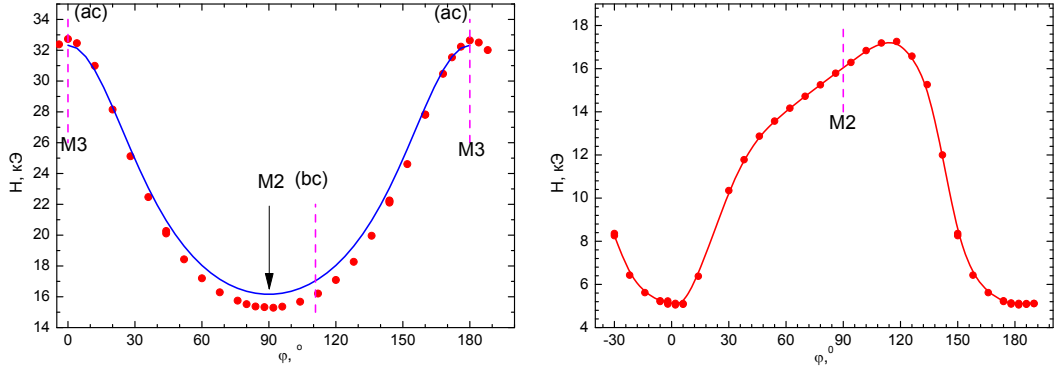


Рис. 6. Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса при температуре $T = 4,2 \text{ К}$ для направлений **M1**, **M2**, **M3**. На вставке: типичная форма образца.

же отмечены положения атомных плоскостей (**bc**) и (**ac**), угол между которыми составляет $\sim 111^\circ$. Хорошо видно, что угловая зависимость является симметричной, её максимум соответствует направлению **M3**, лежащему в атомной плоскости (**ac**), а минимум совпадает с направлением **M2**, а не с положением атомной плоскости (**bc**). Подобные угловые зависимости, в которых мини-



(а) Угловая зависимость резонансного поля при вращении в плоскости перпендикулярной направлению **M1**. Сплошная линия расчет.
(б) Угловая зависимость резонансного поля на частоте 42,2 ГГц в плоскости грани **A**, $T = 4,2$ К. На рисунке отмечено направление близкое к **M2**.

Рис. 7. Угловые зависимости магнитного резонанса в $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$.

мальные и максимальные значения резонансных полей чередуются через угол, близкий к $\pi/2$, наблюдались как при вращении образца в других координатных плоскостях, так и в плоскостях, не совпадающих с координатными плоскостями или гранями кристалла. Исключение составляет угловая зависимость, полученная при вращении образца в плоскости, совпадающей с одной из граней основания образца (грань **A** на вставке рис. 6). В этом случае, как видно из рис. 7(b), зависимость имеет явно несимметричный вид.

Наблюдаемые частотно-полевые и угловые зависимости **ФМР**, за исключением рис. 7(b), имеют вид, позволяющий описывать их в рамках ромбической магнитной симметрии.

В расчетах использовалась плотность энергии, содержащая только зеемановскую и анизотропную энергию (энергией размагничивающего поля из-за малости пренебрегаем):

$$U = U_H + U_a = -\vec{M}\vec{H} + \frac{1}{2}a_x M_x^2 + \frac{1}{2}a_y M_y^2. \quad (3)$$

Здесь a_x и a_y — константы анизотропии, M_x и M_y — компоненты вектора намагниченности. Ось z совпадает с триклинной осью \vec{c} , а оси x и y — соответственно с направлениями **M3** и **M2**. При $a_x, a_y > 0$ основное состояние кристалла соответствует лёгкой оси намагничивания вдоль z , а оси x и y являются трудными

с эффективными полями анизотропии $H_{ax} = a_x M_0$ и $H_{ay} = a_y M_0$, где M_0 — намагниченность насыщения ферромагнетика.

Используя запись для энергии (3), можно получить выражения для частотно-полевых зависимостей **ФМР**. В частности когда магнитное поле ориентировано вдоль оси лёгкого намагничивания z , частотно-полевая зависимость является квазилинейной:

$$\nu = \gamma \sqrt{(H + H_{ax})(H + H_{ay})}. \quad (4)$$

Если магнитное поле направлено по одной из трудных осей, например, x , то

$$\begin{aligned} H < H_{ax}, \quad \nu &= \gamma \sqrt{H_{ay} H_{ax} - \frac{H^2 H_{ay}}{H_{ax}}} \\ H > H_{ax}, \quad \nu &= \gamma \sqrt{H + (H_{ay} - H_{ax})} \sqrt{H - H_{ax}} \end{aligned} \quad (5)$$

В результате этого расчета получены также теоретические угловые и полевые зависимости намагниченности, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Для другой трудной оси получается аналогичная формула с заменой $H_{ax} \leftrightarrow H_{ay}$. Частотно-полевые зависимости **ФМР** для произвольных направлений магнитного поля рассчитывались численно. Расчетные частотно-полевые зависимости для всех трех ориентаций магнитного поля хорошо описывают экспериментальные данные с параметрами $\gamma = 3,07$, $H_{ax} = 20,1$ кЭ и $H_{ay} = 8,1$ кЭ. Найденные значения полей анизотропии близки к значениям полей насыщения, полученным из полевых зависимостей намагниченности для соответствующих направлений магнитного поля.

Несовпадение магнитной и кристаллической симметрии для некоторых плоскостей вращения можно было бы объяснить влиянием формы образца или двойникованием кристаллов. Однако, эффективное поле анизотропии формы образца не превышает 1 кЭ и не может конкурировать с кристаллографической анизотропией. Кроме того, на образцах, имеющих другой габитус, также были получены зависимости, аналогичные приведенным на рис. 7(a). Рентгеновские исследования подтвердили отсутствие двойникования в образцах.

На наш взгляд, кажущееся несовпадение кристаллической и магнитной симметрии кристалла $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ можно объяснить следующим образом. В кристалле триклинной симметрии выбор координатных осей является произвольным, поэтому вид угловых зависимостей резонансного поля в какой-либо плоскости вращения определяется расположением ионов меди в этой плоскости.

Анализ расположения ионов меди показал, что в тех плоскостях вращения, в которых угловые зависимости имеют симметричный вид с чередованием

максимумов и минимумов через углы, близкие к $\pi/2$, действительно можно выделить фрагменты структуры (плоскости или цепочки атомов меди), взаимная ориентация которых близка к перпендикулярной. В плоскости грани **A** цепочки ионов меди ориентированны друг к другу под углом, близким к 120° , что и находит отражение в соответствующей угловой зависимости.

Выводы

1. Автоматизирован спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем. Результатом автоматизации стало существенное упрощение схемы измерений и увеличение их точности. Появилась возможность вести базу спектральных данных.
2. В процессе автоматизации создана новая методика формирования развёртки магнитного поля для регистрации спектров магнитного резонанса, основанная на аппроксимации импульса тока математической моделью колебательной разрядной цепи.
3. Создана программа управления спектрометром. Программа разработана с использованием методики объектно-ориентированного программирования, что позволяет использовать ее с незначительно доработкой для других спектрометров магнитного резонанса. Разработана вспомогательная программа просмотра и первичной обработки спектров.
4. С помощью автоматизированного спектрометра проведены исследования магнитного резонанса в кристалле CuV_2O_4 . Показано, что этот резонанс обусловлен слабоупорядоченной подсистемой метабората меди. С помощью магнитного резонанса исследован магнитный фазовый переход в слабоферромагнитное состояние, происходящий в поле вдоль тетрагональной оси. Для такой ориентации поля построена магнитная фазовая диаграмма CuV_2O_4 .
5. Впервые выполнены исследования магнитного резонанса нового оксокупрата $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ триклинной симметрии. Установлено, что триклинная ось \vec{c} является осью лёгкого намагничивания, а направления, лежащие в перпендикулярной плоскости и близкие к триклинным осям \vec{a} и \vec{b} , являются трудной и промежуточной осями с полями анизотропии, соответственно, 20,1 кЭ и 8,1 кЭ. Показано, что большая часть экспериментальных данных по магнитному резонансу хорошо описывается в приближении ромбической симметрии.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Синтез нового оксокупрата $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ и исследование его структурных, магнитных и резонансных свойств / Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, А. И. Панкрац, В. И. Тугаринов и др. // *Физика твердого тела*. — 2002. — Т. 44, № 7. — С. 1280–1284.
2. *Pankrats A. I., Tugarinov V. I., Sablina K. A.* Magnetic resonance in new copper oxide $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ with triclinic symmetry // *J. Mag. Mag. Mat.* — 2004. — Vol. 279. — Pp. 231–234.
3. *Тугаринов В. И., Панкрац А. И., Макиевский И. Я.* Автоматизированный спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем // *Приборы и техника эксперимента*. — 2004. — № 4. — С. 56–61.
4. Magnetic resonance and the magnetic phase diagram of copper metaborate CuB_2O_4 / A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov et al. // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2005. — Vol. 100, no. 1. — P. S76–S78.
5. Магнитная фазовая диаграмма метабората меди CuB_2O_4 в магнитном поле, параллельном тетрагональной оси / Г. А. Петраковский, А. И. Панкрац, В. И. Тугаринов и др. // *Укр. физ. журн.* — 2005. — Т. 50, № 8D. — С. D135–D141.
6. Magnetic phase diagram of copper metaborate CuB_2O_4 in magnetic field parallel to *c*-axis / A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov et al. // *J. Mag. Mag. Mat.* — 2006. — Vol. 300, no. 1. — Pp. e388–e391.
7. Magnetic resonance in new copper oxide $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ with triclinic symmetry / A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov, K. Sablina // *MISM 2002. Books of abstracts*. — 2002. — June 20–34. — P. 311. — Moscow.
8. *Тугаринов В. И., Панкрац А. И.* Исследование фазовой диаграммы метабората меди резонансным методом // *ВНКСФ-9*. — Т. 1. — Красноярск: 2003. — 28 Марта–3 Апреля. — С. 336–337.
9. *Тугаринов В. И., Панкрац А. И., Макиевский И. Я.* Автоматизация спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем // *ВНКСФ-9*. — Т. 2. — Красноярск: 2003. — 28 Марта–3 Апреля. — С. 995–996.
10. Magnetic phase diagram of copper metaborate CuB_2O_4 in magnetic field parallel to *c*-axis / A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov et al. // *MISM 2005. Books of abstracts*. — 2005. — June 25–30. — P. 274.

11. Роль двух подсистем ионов меди в низкотемпературных магнитных и резонансных свойствах метабората меди CuB_2O_4 / А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, В. И. Тугаринов и др. // 34 совещание по физике низких температур. — 2006. — September 26-30. — С. 29–30. — Ростов-на-Дону - п.Лоо.
12. *Pankrats A., Petrakovskii G., Tugarinov V.* Magnetic resonance of the weak subsystem of Cu^{2+} ions in CuB_2O_4 // EASTMAG-2007«Magnetism on Nanoscale». Abstract book. — 2007. — August 23-26. — P. 84. — Kazan.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Formation of a magnetic soliton lattice in copper metaborate / B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 86, no. 9. — Pp. 1885–1888.
2. Complex magnetic ground state of CuB_2O_4 / M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, no. 2. — Pp. 024405–1–024405–9.
3. Soliton lattice in copper metaborate, CuB_2O_4 , in the presence of an external magnetic field / T. Schefer, M. Boehm, B. Roessli et al. // *Appl. Phys. A.* — 2002. — Vol. 74. — Pp. s1740–s1742.
4. Новые магнитные состояния в метаборате меди CuB_2O_4 / А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, К. А. Саблина и др. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2003. — Т. 78, № 9. — С. 569–573.
5. Soliton lattice in coppermetaborate, CuB_2O_4 , in the presence of an external magnetic field / J. Schefer, M. Boehm, B. Roessli et al. // *Appl. Phys. A.* — 2002. — Vol. 74. — Pp. S1740–S1742.
6. *Cooper B., Elliott R. J.* Spin-wave theory of magnetic resonance in spiral spin structures: effect of an applied field // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 131, no. 3. — Pp. 1043–1056.
7. *Sosin S. S., Prozorova L. A., Zhitomirsky M. E.* Comparative study of ESR spectra in incommensurate antiferromagnets // *Письма в ЖЭТФ.* — 2004. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 104–110.
8. Observation of higher-harmonic helical spin-resonance modes in the chromium spinel CdCr_2O_4 / S. Kimura, M. Hagiwara, H. Ueda et al. // *Physical Review Letters.* — 2006. — Vol. 97, no. 25. — P. 257202.

Подписано в печать 30.10.2007
Формат 60 × 84/16
Усл. печ. л. 1. Тираж 70. Заказ № 54

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036 Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН