

# Новые магнитные состояния в метаборате меди $\text{CuV}_2\text{O}_4$

А. И. Панкрац<sup>1)</sup>, Г. А. Петраковский, М. А. Попов, К. А. Саблина, Л. А. Прозорова\*, С. С. Сосин\*, Г. Шимчак<sup>†</sup>,  
Р. Шимчак<sup>†</sup>, М. Баран<sup>†</sup>

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

\* Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 117334 Москва, Россия

<sup>†</sup> Институт физики ПАН, 02-668 Варшава, Польша

Поступила в редакцию 26 сентября 2003 г.

Экспериментально исследованы статические и резонансные свойства метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в магнитном поле, приложенном в тетрагональной плоскости. В области температур 10–20 К наблюдался фазовый переход II рода по магнитному полю в слабоферромагнитное состояние. Низкополевое состояние характеризуется отсутствием спонтанного момента и предположительно является длиннопериодичным геликоидом. При температурах ниже 2 К обнаружены два последовательных фазовых перехода I рода, сопровождавшиеся скачками резонансного поглощения с гистерезисом в зависимости от направления развертки магнитного поля. Они могут быть связаны с трансформацией несоизмеримой спиновой структуры в геликоидальные состояния с периодами, соизмеримыми периоду кристаллической решетки.

PACS: 75.50.–y, 76.50.+g

**1. Введение.** Тетрагональный кристалл метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  принадлежит к семейству оксидных соединений меди, интенсивное исследование которых было стимулировано открытием высокотемпературной сверхпроводимости. В первых работах по исследованию магнитных свойств монокристалла  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  [1] было обнаружено, что в интервале температур от 10 К до температуры Нееля  $T_N = 20$  К это соединение является слабым ферромагнетиком, в котором магнитные моменты подрешеток и спонтанный магнитный момент лежат в тетрагональной плоскости кристалла. При понижении температуры в области  $T = 10$  К наблюдалось резкое уменьшение намагниченности, свидетельствующее о переходе в новую магнитную фазу. Исследования резонансных свойств [2] показали, что ниже 10 К магнитные моменты ионов меди остаются в базисной плоскости кристалла, но спонтанный момент пропадает. В той же работе было высказано предположение, что низкотемпературное магнитное состояние  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  может быть геликоидальным. С помощью упругого рассеяния нейтронов [3] было показано, что ниже 10 К в отсутствие магнитного поля устанавливается несоизмеримое магнитное состояние типа решетки магнитных солитонов с волновым вектором структуры, направленным вдоль тетрагональной оси. Резонансные [2] и статические магнитные исследования [4], в области температур  $T < 10$  К в магнитном поле,

приложенном в тетрагональной плоскости кристалла, показали, что модулированная магнитная структура переходит в слабоферромагнитное состояние с магнитным моментом, лежащим в этой же плоскости. Была получена температурная зависимость фазовой границы, разделяющей эти два состояния, впоследствии подтвержденная нейтронографическими измерениями [5]. Анализ полевых зависимостей намагниченности из работы [4] позволил сделать предположение [6], что и в интервале температур 10–20 К слабоферромагнитное состояние индуцировано магнитным полем и с его уменьшением переходит в новое магнитное состояние без спонтанного магнитного момента. В настоящей работе поставлена цель более детально исследовать предполагаемый фазовый переход методом магнитного резонанса, который является одним из наиболее чувствительных к магнитному состоянию вещества, а также с помощью магнитных статических измерений. Кроме того, представляется интересным провести резонансные исследования в области температур  $T < 2$  К, где наблюдались аномалии данных упругого рассеяния нейтронов и  $\mu SR$  [7].

**2. Образцы и методика эксперимента.** Монокристаллические образцы метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  выращены методом спонтанной кристаллизации [8]. Поскольку критические магнитные поля предполагаемого фазового перехода достаточно малы (менее 800 Э), резонансные исследования необходимо проводить в диапазоне частот 3–6 ГГц. С этой целью использован спектрометр проходного типа с квазиоро-

<sup>1)</sup> e-mail: pank@iph.krasn.ru

идальным резонатором, описанный в работе [9]. Рабочая частота резонатора перестраивалась с помощью сменных кварцевых пластинок различного размера, которые помещались в пучность электрического поля. Постоянное магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом. Монокристаллический образец  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  размером  $1.2 \times 1.8 \times 2.8$  мм располагался в пучности магнитного СВЧ-поля так, что постоянное магнитное поле было ориентировано в базисной плоскости в направлении  $[110]$ , а перпендикулярное ему высокочастотное магнитное поле было направлено вдоль тетрагональной оси  $C_4$ . Результаты статических магнитных исследований получены на СКВИД-магнетометре MPMS-5.

**3. Экспериментальные результаты.** На рис.1 приведены примеры спектров резонансного поглощения, записанных с разверткой магнитного

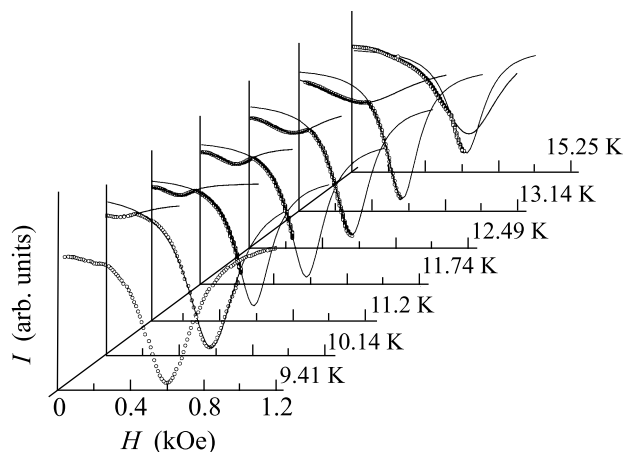


Рис.1. Спектры резонансного поглощения в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  при  $T > 10$  К на частоте 3.48 ГГц. Точки – эксперимент, сплошные линии – подгонка линиями лоренцевой формы

поля на частоте  $\nu = 3.48$  ГГц при различных температурах выше 9 К. При  $T = 9.4$  К наблюдается одиночная резонансная линия большой интенсивности с резонансным полем 600 Э и шириной около 300 Э. При увеличении температуры, начиная с  $T \approx 9.5$  К, в малых полях появляется дополнительная линия поглощения малой интенсивности. С повышением температуры эта линия быстро смещается в сторону больших полей, при этом ее амплитуда и ширина увеличиваются. Сплошными линиями на рисунке показаны подгонки экспериментальных точек спектрами лоренцевой формы. Аналогичная трансформация резонансного спектра наблюдается на частоте  $\nu = 5.15$  ГГц, однако дополнительная линия поглощения появляется на этой частоте при

температурах выше 12.6 К. На всех спектрах можно выделить точки излома в поле  $H = H_{c\perp}$ , в которых одна линия поглощения переходит в другую. Магнитный гистерезис на прямом и обратном ходе развертки не обнаружен.

На рис.2 приведены полевые зависимости намагниченности, измеренные для температур 10, 11 и 14 К в магнитном поле, приложенном в тетрагональ-

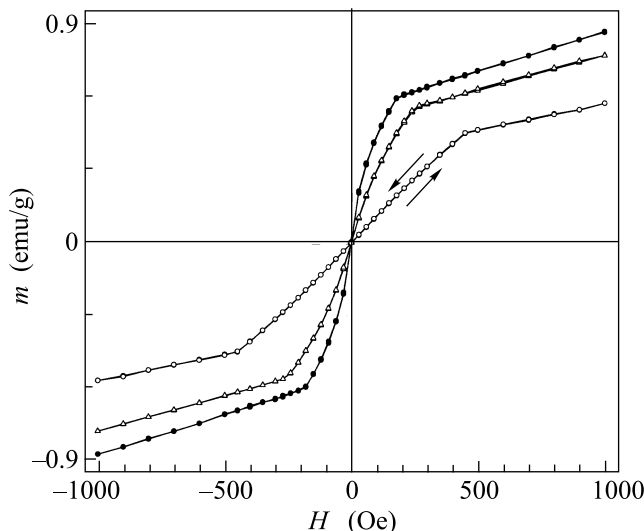


Рис.2. Зависимости намагниченности от магнитного поля, приложенного в направлении  $[110]$  при температурах 10, 11 и 14 К

ной плоскости кристалла также в направлении  $[110]$ . Эти зависимости, снятые в интервале от 0 до  $\pm 1000$  Э с прямым и обратным ходом, симметричны относительно начала координат, магнитный гистерезис отсутствует. Для всех температур полевые зависимости намагниченности имеют точку излома, совпадающую с точками излома на резонансных спектрах поглощения. Эти точки излома  $H_{c\perp}$  делят полевые зависимости намагниченности на две части. Начальные участки исходят из начала координат, они являются нелинейными, причем степень их нелинейности уменьшается с ростом температуры. При  $H > H_{c\perp}$  зависимости становятся линейными и могут быть представлены в виде  $m(H) = m_0 + \chi H$ , где  $m_0$  – спонтанный магнитный момент,  $\chi$  – магнитная восприимчивость. Кривые намагниченности, измеренные в поле, приложенном в направлении  $[100]$ , качественно выглядят аналогично кривым, измеренным для поля в направлении  $[110]$ .

Магнитный резонанс при температурах ниже 4.2 К исследовался на частоте 5.15 ГГц. При понижении температуры вплоть до  $T \approx 2$  К наблюдалась гладкая одиночная линия поглощения шириной около

900 Э. При дальнейшем снижении температуры в спектре поглощения появлялись особенности, показанные на рис.3. При  $T = 1.89$  К на левом крыле резонансной линии появляется скачок поглощения

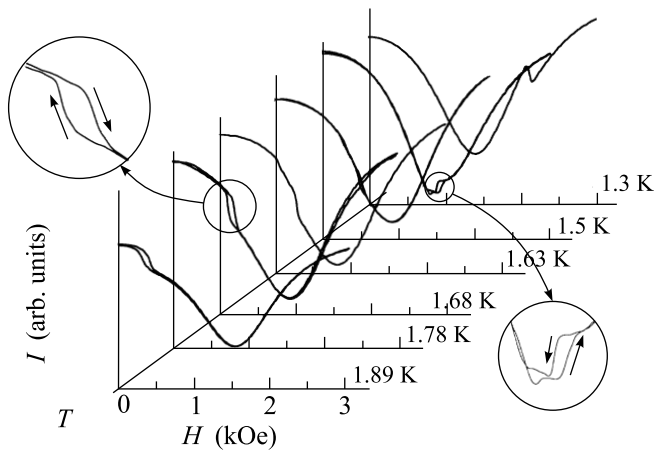


Рис.3. Спектры резонансного поглощения в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в низкотемпературной области на частоте 5.15 ГГц

в поле  $H_{c1}$ , положение которого демонстрирует гистерезис при прямой и обратной развертках поля. С уменьшением температуры образца этот скачок смещается в сторону больших полей, а в малых полях появляется еще один скачок в поле  $H_{c2}$  такого же вида, как и первый. С дальнейшим понижением температуры оба скачка смещаются в сторону больших полей, при этом расстояние по полю между скачками уменьшается, и при  $T = 1.3$  К оба скачка практически сливаются в один непрерывный переход.

**4. Обсуждение результатов.** Анализ представленных на рис.1 экспериментальных данных и сравнение их с подгонкой линиями лоренцевой формы позволяют утверждать, что в интервале температур 10–20 К спектр поглощения не является суммой двух линий, а состоит из двух одиночных линий, которые переходят одна в другую в поле  $H = H_{c\perp}$ . Таким образом,  $H_{c\perp}$  является полем фазового перехода, и в полях  $H < H_{c\perp}$  и  $H > H_{c\perp}$  наблюдаются фрагменты резонансных линий, соответствующих различным состояниям. Вывод о наличии фазового перехода подтверждается анализом полевых зависимостей намагниченности, измеренных в направлениях [100] и [110]. Подробное обсуждение результатов исследования статических магнитных свойств будет дано в отдельной работе, здесь же остановимся только на тех результатах, которые важны для изучения фазовой диаграммы. Как отмечалось выше, для всех температур в интервале 10–20 К поле  $H_{c\perp}$  де-

лит полевую зависимость намагниченности на две части, причем начальный участок выходит из начала координат. Следовательно, в этом поле происходит фазовый переход из некоторого состояния без спонтанного момента в слабоферромагнитное состояние. Температурная зависимость критического поля, построенная по данным резонансных и статических экспериментов, показана на фазовой диаграмме (граница между состояниями 2 и 3 на рис.4). С ростом температуры величина  $H_{c\perp}$  сначала увеличивается,

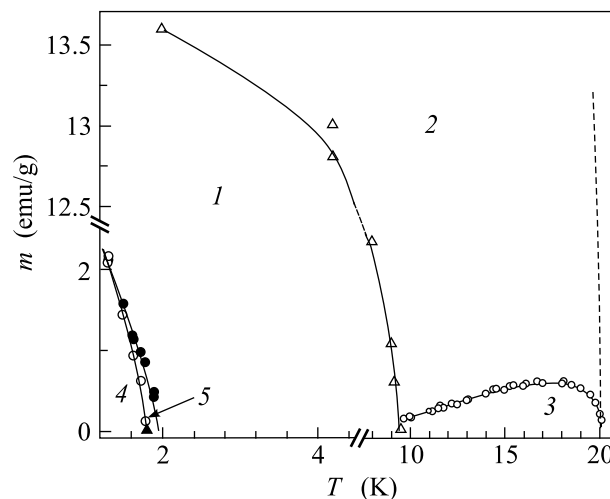


Рис.4. Фазовая диаграмма  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в магнитном поле, перпендикулярном тетрагональной оси; кружки – результаты резонансных и магнитостатических измерений,  $\Delta$  – данные из работ [2, 4],  $\blacktriangle$  – нейтронографические результаты [7]; сплошные линии проведены для наглядности, пунктир – линия перехода в парамагнитное состояние

а затем с приближением к  $T_N$  падает. Резонансные и статические данные для направления [110] хорошо согласуются. Зависимость  $H_{c\perp}(T)$  для направления [100] идет несколько ниже, однако анизотропия в тетрагональной плоскости незначительна. Отсутствие магнитного гистерезиса в области перехода как для статических, так и для резонансных данных, а также непрерывная (без скачков поглощения) трансформация одной резонансной линии в другую свидетельствуют о переходе II рода.

Для выяснения природы низкополевого состояния необходимо проанализировать частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в обеих фазах, показанные на рис.5 при  $T \simeq 13.1$  К. При построении зависимости для высокополевого фазы, кроме данных настоящей работы, дополнительно использованы наши данные из работы [2], которые хорошо описывают-

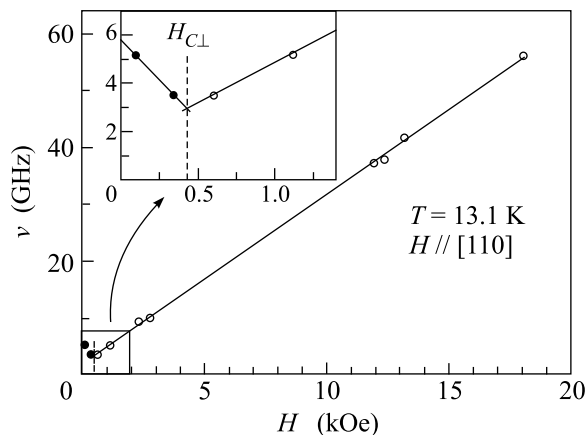


Рис.5. Частотно-полевые зависимости для высокополевого и низкополевого состояний при  $T \approx 13.1$  К; сплошная линия проведена по формуле (1)

ся частотно-полевой зависимостью для слабого ферромагнетика:

$$\nu^2 = \gamma^2 H(H + H_D) + \Delta^2, \quad (1)$$

где  $H_D$  и  $\Delta$  – поле Дзялошинского и энергетическая щель, соответственно. На рис.5 сплошной линией показана зависимость (1) с параметрами  $H_D = (1.6 \pm 0.4)$  кЭ и  $\Delta = (1.5 \pm 1)$  ГГц. Относительно невысокая точность определения параметров обусловлена недостаточной стабильностью температуры при этих измерениях. В области  $H < H_{c\perp}$  частотно-полевую зависимость можно рассматривать лишь качественно, поскольку измерения сделаны только на двух частотах. Тем не менее, однозначно можно сказать, что в этой фазе она является падающей, то есть частота резонанса уменьшается с ростом магнитного поля. Аналогичная зависимость может существовать при наличии тетрагональной анизотропии в легкой плоскости, либо в случае, когда ось  $C_4$  является легкой. В первом случае критическое поле  $H_{c\perp}$  можно интерпретировать как поле опрокидывания в базисной плоскости, а во втором – как поле завершения плавной переориентации вектора антиферромагнетизма из положения  $\mathbf{L} \parallel C_4$  в положение  $\mathbf{L} \perp C_4$ , приводящее к линейному по полю увеличению слабоферромагнитного момента. Однако такие варианты не согласуются с результатами статических измерений данной работы и работы [4], и, следовательно, наблюдаемый фазовый переход обусловлен другими причинами. Возможно, подобный вид спектра магнитного резонанса связан с существованием в низкополевого фазе модулированного (соизмеримого либо несоизмеримого) состояния. С ростом магнитного поля происходит увеличение периода  $\lambda$  такой струк-

туры [10], а также расщепление дисперсионной зависимости  $\omega(\mathbf{k})$  на “границе первой зоны Бриллюэна”  $q_0 = \pi/\lambda$  на фазонную и акустическую ветви [11]. Поскольку при наличии длинноволновой модуляции спиновой структуры однородным СВЧ полем могут возбуждаться магныны с  $k = 2q_0$  (соответствующие передаче нулевого квазиимпульса), в спектре магнитного резонанса должна наблюдаться ветвь, которая в нулевом поле имеет щель  $\omega(2q_0)/(2\pi)$ , а вблизи критического поля  $H_{c\perp}$  непрерывно переходит в соответствующую ветвь магнитного резонанса соизмеримой фазы.

Это предположение позволяет также объяснить отсутствие спонтанного магнитного момента и излом полевой зависимости намагниченности при  $H = H_{c\perp}$ . Геликоидальное пространственное распределение усредняет локальные слабоферромагнитные моменты при  $H = 0$ . Искажение идеального геликоида магнитным полем приводит к переориентации моментов вдоль поля и одновременному увеличению антиферромагнитной восприимчивости, которые завершаются при переходе в соизмеримое слабоферромагнитное состояние. Отсутствие характерного для модулированной структуры расщепления магнитных пиков на нейтронограммах в нулевом поле при  $T > 10$  К [3] может быть связано с тем, что модуляция структуры является длиннопериодической, и ее волновой вектор, по-видимому, значительно меньше разрешающей способности данного эксперимента.

Рассмотрим теперь резонансные свойства в низкотемпературной области. Скачок поглощения, возникающий в резонансном спектре при температуре 1.89 К, коррелирует со скачком интенсивности магнитных спутников на нейтронограмме при  $T \approx 1.8$  К [7] и позволяет говорить о магнитном фазовом переходе. На записях резонансных линий при более низких температурах возникает еще один скачок поглощения в поле  $H_{c1} < H_{c2}$ . Наличие гистерезиса обоих скачков на записях при прямой и обратной развертках поля позволяет заключить, что фазовые переходы при  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  являются переходами I рода. Температурная зависимость обоих критических полей приведена на фазовой диаграмме (рис.4). По сравнению с опубликованными ранее фазовыми диаграммами [2, 4, 5], содержащими несоизмеримое 1 и слабоферромагнитное 2 состояния, здесь добавлены новые состояния 3, 4 и 5. Состояние 3, которое реализуется в температурном интервале 10–20 К, наиболее вероятно является длиннопериодическим модулированным состоянием [12]. При анализе состояний 4 и 5 следует иметь в виду, что по нейтронным данным [7, 13] магнитная структура остается модулирован-

ной вплоть до температуры 200 мК. Можно предположить, что в нейтронном эксперименте при  $T \simeq 1.8$  К наблюдается переход из несоизмеримой фазы в модулированное состояние с волновым вектором, соизмеримым периоду кристаллической структуры (lock-in transition) [14]. На фазовой диаграмме этому соответствует переход из состояния 1 в состояние 5. В этом случае в соизмеримом состоянии волновой вектор может принимать значения  $k_{mn} = (2\pi/c)(m/n)$ , где  $c$  – период решетки, а  $m$  и  $n$  – взаимно простые числа. Поскольку резонансные линии в состояниях 4 и 5 отличаются слабо, можно предположить, что они (а также новое состояние, обнаруженное при дальнейшем снижении температуры в области  $T \simeq 1$  К [13]), различаются только значениями чисел  $m$  и  $n$ . Это означает, что каскад переходов при  $T < 2$  К представляет собой так называемую “чертову лестницу” переходов между соизмеримыми состояниями.

**5. Заключение.** В настоящей работе подробно исследована магнитная фазовая диаграмма метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в магнитном поле, приложенном в тетрагональной плоскости кристалла. Анализ полученных статических и резонансных данных позволяет предположить, что в интервале температур 10–20 К реализуется геликоидальное магнитное состояние с большим периодом. Установлено, что в магнитных полях меньше 1 кЭ это состояние переходит в слабоферромагнитное, которое при всех температурах ниже  $T_N$  не является спонтанным, а индуцировано магнитным полем. В области низких температур,  $T < 2$  К, обнаружена последовательность двух близкорасположенных фазовых переходов I рода. Предположительно, они являются переходами в модулированные состояния с различными значениями волнового вектора магнитной структуры, соизмеримыми с периодом кристаллической решетки.

Авторы благодарят В. И. Марченко и М. Е. Житомирского за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-16701) и Министерства образования РФ (грант # Е02-3.4-227).

1. G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 105 (1999).
2. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Н. В. Волков, *ФТТ* **42**, 93 (2000).
3. B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1885 (2001).
4. Г. А. Петраковский, А. Д. Балаев, А. М. Воротинов, *ФТТ* **42**, 313 (2000).
5. J. Schefer, M. Boehm, B. Roessli et al., *Appl. Phys.* **A74**, S1740 (2002).
6. Г. А. Петраковский, А. И. Панкрац, М. А. Попов и др., *ФНТ* **28**, 840 (2002).
7. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., *Physica* **B318**, 277 (2002).
8. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, Д. А. Великанов и др., *Кристаллография* **45**, 926 (2000).
9. Л. А. Прозорова, С. С. Сосин, Д. В. Ефремов, С. В. Петров, *ЖЭТФ* **112**, 1893 (1997).
10. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **47**, 992 (1964).
11. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **B16**, 4655 (1977); V. L. Pokrovsky and A. L. Talapov, *Sov. Phys. JETP* **48**, 579 (1978).
12. Г. А. Петраковский, М. А. Попов, Б. Россли, Б. Уладаф, *ЖЭТФ* **120**, 926 (2001).
13. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., *Phys. Rev.* **B68**, 024405 (2003).
14. М. А. Попов, Г. А. Петраковский, В. И. Зиненко, *ФТТ* **46** (2004), в печати.