Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 11, с. 685 – 688 © 2017 г. 10 декабря

Анизотропия g-фактора, определенная методом ЭПР, и магнитострикция монокристалла Cu_2MnBO_5 со структурой людвигита

А. А. Дубровский[+1)], *М. В. Рауцкий*[+], *Е. М. Мошкина*[+], *И. В. Яцык*[*], *Р. М. Еремина*[*]

[+]*Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 19 октября 2017 г.

Выполнено исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнитотострикции монокристалла Cu_2MnBO_5. Спектр ЭПР состоит из одиночной лоренцевой линии, обусловленной обменно-связанной системой спинов ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}. Экспериментально установлено, что в парамагнитной области g-фактор проявляет сильную анизотропию и аномально низкое значение, не типичное для обменно-связанной системы спинов ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}. При температуре 150 K величина g-фактора вдоль кристаллографических осей a, b и c составляет 2.04, 1.96 и 1.87 соответственно. Такие низкие значения эффективного g-фактора могут быть обусловлены влиянием анизотропного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория, направленного вдоль оси a, между спинами ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}. Отсутствию центра инверсии способствует наличие двух Ян-Теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}, занимающих четыре неэквивалентные позиции в кристалле. Обнаружено, что поведение магнитострикции Cu_2MnBO_5 не характерно для кристаллов переходных металлов, а более близко к поведению кристаллов, содержащих ионы редкоземельных элементов.

DOI: 10.7868/S0370274X17230059

Необычные свойства оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита привлекают большое внимание исследователей в последние годы [1–6]. Людвигиты интересны разнообразием кристаллических структур, обладающих низкомерным магнетизмом [7]. Экспериментально микроскопическая магнитная структура была определена для оксиборатов Co_3BO_5, Fe_3BO_5 [4, 5, 8] и Cu_2MnBO_5 [9]. Если первые два состава имеют пространственную группу $Pbam$, то Cu_2MnBO_5 принадлежит к типу квазидвумерных оксиборатов со структурой людвигита, и, как и все людвигиты меди, является искаженным вследствие эффекта Яна–Теллера вариантом структуры $Pbam$ и имеет пространственную группу $P21/c$ [10]. Вообще, Cu_2MnBO_5 является пока единственным кристаллом людвигита, содержащим различные магнитные катионы, чья магнитная структура была экспериментально исследована [9]. Ионы переходных металлов с разной валентностью, например марганец и медь, могут занимать четыре неэквивалентные позиции. В свою очередь, это определяет физические свойства оксиборатов со структурой людвигита. Сложная кристаллографическая структура и присутствие четырех неэквивалентных позиций, занятых магнитными катионами, приводит к возникновению интересной магнитной структуры, которую трудно изучать с помощью интегральных методик.

В ходе исследований магнитных свойств кристалла Cu_2MnBO_5 были получены и проинтерпретированы ориентационные зависимости обратной магнитной восприимчивости с температурой перехода $T \sim 92$ K. В парамагнитной фазе экспериментальные данные для разных кристаллографических направлений не совпадают, т.е. присутствует анизотропия, что может быть следствием сильной анизотропии g-фактора, которая возникает из-за присутствия сразу двух Ян-Теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} (рис. 1). С целью определения реальных величин g-фактора, было решено провести исследование ЭПР монокристалла Cu_2MnBO_5.

Монокристалл людвигита Cu_2MnBO_5 был выращен методом из раствора-расплава. Подробно условия роста описаны в работе [6]. Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие посторонних фаз. Магнитные свойства полученного монокристалла были исследованы на установках PPMS-9 (Quantum Design) и на вибрационном магнетометре со сверхпроводящим соленоидом [11]. Магнитострикция

1) e-mail: andre-do@yandex.ru

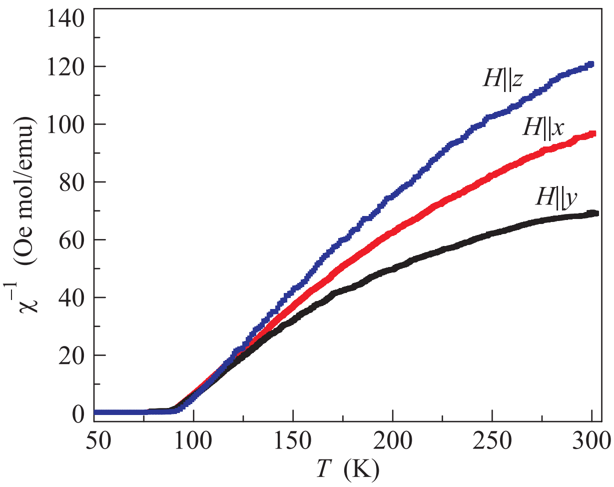

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость обратной восприимчивости монокристалла оксибората $MnCu_2BO_5$ со структурой людвигита вдоль трех кристаллографических осей

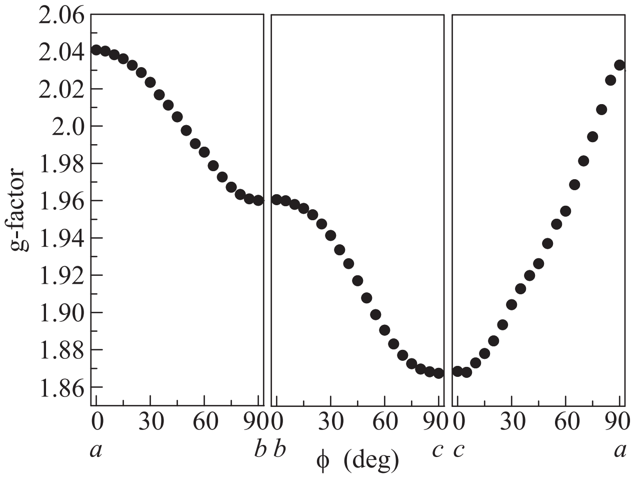

Рис. 2. Угловые зависимости эффективного g-фактора в (ab)-, (bc)- и (ca)-плоскостях для монокристалла Cu_2MnBO_5 при температуре 150 K

была измерена в Польше, во Вроцлаве в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур с помощью прецизионного емкостного моста Andeen Hagerling 2500 A bridge на установке со сверхпроводящим соленоидом Oxford Cryogenic по известной схеме [12] в диапазоне приложенных магнитных полей до 14 Тл. Измерения электронного магнитного резонанса проводились в КФТИ КазНЦ РАН с использованием ЭПР-спектрометров EMXplus и ELEXYS, X- (9.3 ГГц) и Q- (37 ГГц) диапазонов СВЧ соответственно, в температурном диапазоне 4.2–300 K. Спектрометры снабжены гониометром, позволяющим с высокой точностью ориентировать исследуемый кристалл относительно направления внешнего магнитного поля.

Методика определения параметров анизотропного обмена из анализа угловых зависимостей ширины и положения линии ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях для низкоразмерных магнетиков была описана в [13] и применялась для $CuGeO_3$, $LiCu_2O_2$ [14, 15] и других монокристаллов. Анализ угловых зависимостей положения и ширины линии ЭПР дает возможность точно определять направления главных осей g-тензора и параметров анизотропных обменных взаимодействий в монокристаллических образцах. В связи с этим было проведено исследование угловой зависимости положения резонансной линии, на основе соотношения $h\nu = g_{\text{eff}}\beta H_{\text{res}}$, где ν – частота СВЧ, а β – магнетон Бора, была получена угловая зависимость эффективного g-фактора в людвигитах Cu_2MnBO_5 (рис. 2).

В парамагнитной области спектр ЭПР состоит из одиночной лоренцевой линии, являющейся суперпозицией линий поглощения от ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}. На основе данных, полученных из угловых зависимостей резонансного поля спектров ЭПР, определена анизотропия эффективного g-фактора, данные при температуре 150 K представлены на рис. 2. Величины эффективного g-фактора вдоль кристаллографических осей a, b и c составляют 2.04, 1.96 и 1.87 соответственно. Данные значения являются аномально низкими для обменно-связанной системы спинов ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}, g-фактор которой должен быть равен $[2g(Cu^{2+}) + g(Mn^{3+})]/3$.

Такие низкие значения эффективного g-фактора могут быть обусловлены образованием низкосимметричных кластеров ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}, обладающих ближним магнитным порядком [16, 17]. Отсутствие центра инверсии связано с наличием двух Ян-Теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}, занимающих четыре неэквивалентные позиции в кристалле. Сильное искажение кислородных октаэдров снимает вырождение с верхнего, дважды вырожденного, уровня иона Cu^{2+} в состоянии ^2D и понижает симметрию ближайшего окружения. В свою очередь, низкая симметрия и отсутствие центра инверсии приводит к возникновению антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория, который и определяет структуру ближнего магнитного порядка кластеров, состоящих из ионов Cu^{2+} и Mn^{3+}.

Наличие ближнего магнитного порядка в парамагнитной области хорошо согласуется с отклонением обратной магнитной восприимчивости от закона Кюри–Вейса (см. рис. 1) и сильной анизотропией g-

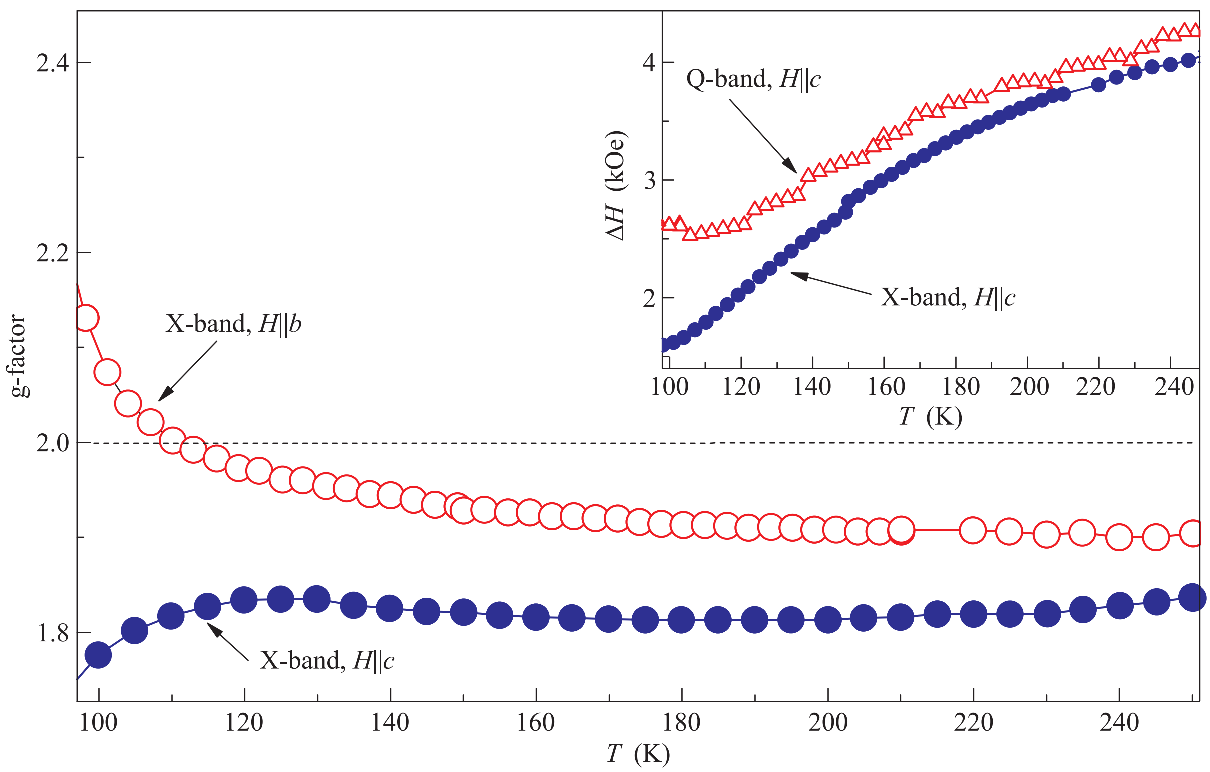

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость параметров линии ЭПР Cu_2MnBO_5. На вставке: зависимость ширины линии магнитного резонанса от температуры в X- и Q-диапазонах

фактора вблизи перехода в магнитоупорядоченное состояние (рис. 3).

Из температурных зависимостей эффективного g-фактора вдоль кристаллографических осей b и c (рис. 3) следует, что по мере приближения к температуре магнитного фазового перехода анизотропия g-фактора растет, и при температуре 100 K g-фактор вдоль кристаллографических осей b и c составляет 2.8 и 1.6 соответственно. Такое большое различие g-факторов сложно объяснить в рамках кристаллической анизотропии. По-видимому, при температурах, близких к температуре магнитного фазового перехода, которая составляет 92 K [9], происходит частичное магнитное упорядочение, которое приводит к возникновению цепочек или даже плоскостей с дальним магнитным порядком.

Кроме того, в процессе исследования спектров ЭПР нами было обнаружено, что при температуре 100 K ширина линии магнитного резонанса возрастает при измерениях в Q-диапазоне на 200 Э, по сравнению с X-диапазоном (вставка, рис. 3). Данный факт может свидетельствовать о наличии в кристалле Cu_2MnBO_5 существенного магнитострикционного эффекта, обусловленного взаимодействием Дзялошинского–Мория, что, в конечном счете, приводит к смещению позиций атомов при увеличении магнитного поля в Q-диапазоне. На основании этого были проведены измерения магнитострикции указанного кристалла (рис. 4).

В целом, магнитострикция данного кристалла имеет необычный вид: для конфигурации $\Delta L \parallel H \parallel c$ кристалл сначала сжимается вдоль оси c, а потом, когда поле превышает ~ 5 Тл, начинает расширяться. В то же время, для конфигурации $\Delta L \parallel c \perp H$ мы имеем обычный квадратичный вид кривых магнитострикции. Данное поведение не характерно для кристаллов переходных металлов, а более близко к поведению кристаллов, содержащих ионы редкоземельных элементов [18, 19]. Более детальный анализ кривых магнитострикции требует дополнительных расчетов.

Из эксперимента по исследованию ЭПР установлено наличие анизотропии g-фактора в кристалле Cu_2MnBO_5. При температуре 150 K значения эффективного g-фактора вдоль кристаллографических осей a, b и c являются аномально низкими для обменно-связанной системы спинов ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} и составляют 2.04, 1.96 и 1.87 соответственно. Такие низкие значения эффективного g-фактора могут быть обусловлены образова-

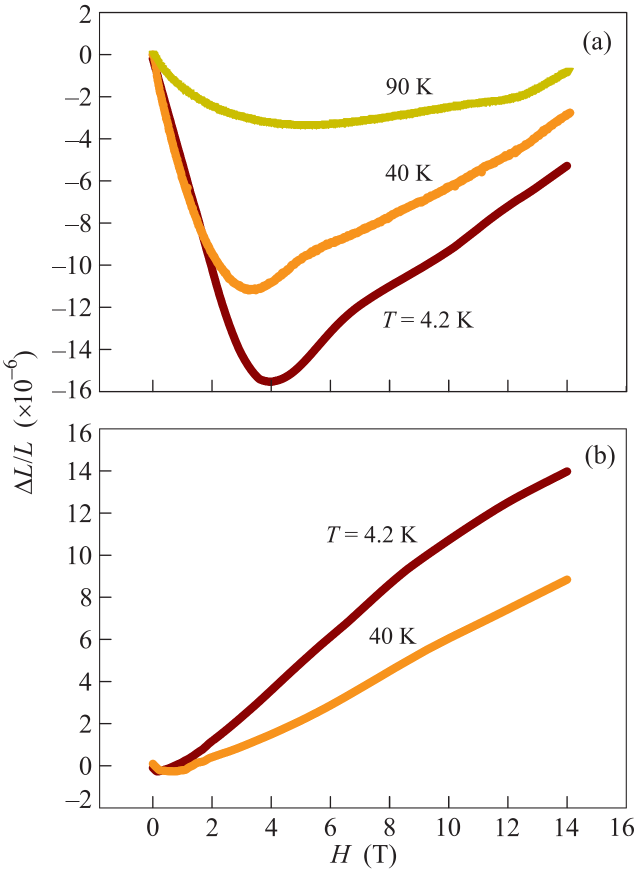

Рис. 4. (Цветной онлайн) Магнитострикция кристалла Cu_2MnBO_5 в конфигурации $\Delta L \parallel H \parallel c$ (a) и $\Delta L \parallel c \perp H$ (b)

нием кластеров ионов меди и марганца, магнитная структура которых определяется антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория. Из температурных зависимостей g-фактора для кристаллографических осей b и c установлено, что при температурах, близких к температуре магнитного фазового перехода, происходит частичное магнитное упорядочение, которое приводит к возникновению цепочек или даже плоскостей с дальним магнитным порядком, обменно-связанных спинов через ионы кислорода.

Также были получены зависимости магнитострикции в широком диапазоне приложенных магнитных полей до ~ 15 Тл. Поведение магнитострикции данного кристалла весьма нетривиально. В условиях продольной магнитострикции кристалл сначала сжимается вдоль оси c, потом, когда магнитное поле превышает ~ 5 Тл, кристалл расширяется. Такое необычное поведение требует дальнейших исследований и расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края в рамках научного проекта # 16-42-243028.

1. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes, J. Ellena, and L. Ghivelder, Phys. Rev. B **77**, 184422 (2008).
2. D. C. Freitas, R. B. Guimaraes, D. R. Sanches, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, A. Matsuo, K. Kindo, G. G. Eslava, and L. Ghievelder, Phys. Rev. B **81**, 024432 (2010).
3. F. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B: Condens. Matter. **79**, 144408 (2009).
4. P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B **79**, 144408 (2009).
5. D. C. Freitas, C. P. C. Medrano, D. R. Sanchez, M. Nuñez Regueiro, J. A. Rodriguez-Velamazán, and M. A. Continentino, Phys. Rev. B **94**, 174409 (2016).
6. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko, Yu. Seryotkin, S. A. Nepijko, V. Ksenofontov, K. Medjanik, A. Veligzhanin, and L. Bezmaternykh, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 309 (2016).
7. F. S. Sarrat, R. B. Guimaraes, M. A. Continentino, J. C. Fernandes, A. C. Doriguetto, and J. Ellena, Phys. Rev. B **71**, 224413 (2005).
8. P. Attfield, J. F. Clarke, and D. A. Perkins, Physica B **180**, 581 (1992).
9. E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin, S. Sofronova, A. Kartashev, A. Dubrovskiy, and L. Bezmaternykh, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 245801 (2017).
10. J. Schaefer, K. Bluhm. Z. Anorg. Allgem. Chemn. **621**, 571 (1995).
11. A. D. Balaev, Yu. V. Boyarshinov, M. M. Karpenko, and B. P. Khrustalev, Prib. Tekh. Eksp. **3**, 167 (1985).
12. V. I. Nizhankovskii, Eur. Phys. J. B **71**, 55 (2009).
13. R. M. Eremina, Magnetic Resonance in Solids **16**, 14102 (2014).
14. R. M. Eremina, M. V. Eremin, V. N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl, Phys. Rev. B **68**, 014417 (2003).
15. Z. Seidov, R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, L. E. Svistov, A. A. Bush, A. Loidl, and H.-A. Krug von Nidda, Phys. Rev. B **95**, 224411 (2017).
16. B. Pilawa, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 3779 (1997).
17. V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, O. A. Petrenko, D. M. K. Paul, A. G. Vetkin, and R. M. Eremina, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 7879 (1998).
18. A. A. Dubrovskiy, N. S. Pavlovskiy, S. V. Semenov, K. Yu. Terent'ev, and K. A. Shaykhutdinov, JMMM **440**, 44 (2017).
19. M. Doerr, M. Rotter, and A. Lindbaum, Adv. Phys. **54**, 1 (2005).