Письма в ЖЭТФ, том 124, вып. 10, с. 857 – 866 © 2026 г. 25 ноября

Микроволновое исследование магнитных фаз в дипольно-обменном магнетике $LiGdF_4$

С. С. Сосин[+*1)], *А. И. Смирнов*[+], *Т. А. Солдатов*[+], *В. С. Эдельман*[+], *О. А. Морозов*[×], *С. Л. Кораблева*[×], *И. В. Романова*[×]

[+] *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

[×] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 8 октября 2026 г.
После переработки 17 октября 2026 г.
Принята к публикации 18 октября 2026 г.

Представлены результаты низкотемпературных исследований магнитного резонанса в монокристалле слабоанизотропного дипольно-обменного антиферромагнетика $LiGdF_4$. При температурах ниже $T_N = 0.19(1)$ K наблюдаются изменения спектров поглощения, обусловленные формированием упорядоченной фазы. При приложении внешнего магнитного поля вдоль оси четвертого порядка кристалла обнаружены несколько индуцированных полем фазовых переходов. В одной из магнитных фаз в слабом поле, а также в области полей выше насыщения наблюдаются отчетливые спектры магнитного резонанса. Предполагается, что причиной запаздывания магнитного упорядочения и сложной магнитной фазовой диаграммы данной системы является особый тип магнитной фрустрации, а именно, конкуренция обменных и дипольных взаимодействий.

DOI: 10.7868/S3034576626110228

Введение. Редкоземельные тетрафториды лития $LiRF_4$ обычно считаются магнетиками с преобладающим дипольным взаимодействием. Магнитное упорядочение в них, возникающее за счет этого взаимодействия, в значительной степени определяется типом одноионной анизотропии редкоземельных ионов. Например, в системе с ионами гольмия с изинговской анизотропией (сильной анизотропией типа "легкая ось", направленной вдоль оси четвертого порядка кристалла), наблюдается фазовый переход в ферромагнитное состояние. Критическая температура этого перехода составляет $T_C = 1.53$ K, что приблизительно соответствует величине молекулярного дипольного поля [1]. Изучение критических свойств этого "дипольного ферромагнетика" во внешнем магнитном поле привлекало большой интерес в связи с возможностью сравнения с моделью Изинга в поперечном поле [2–5]. Напротив, в соединении $LiErF_4$ с сильной планарной анизотропией ионов эрбия наблюдается формирование антиферромагнитного состояния при температуре $T_N = 0.38$ K [6, 7]. Сводная диаграмма магнитных состояний, наблюдаемых в соединениях этого семейства, приведена в работе [8].

Особый интерес представляет отсутствие магнитного упорядочения в наиболее изотропном материале этой серии – $LiGdF_4$, что было подтверждено экспериментально вплоть до температуры 0.4 K [9]. Магнитный ион Gd^{3+} находится в S-состоянии со спиновым моментом $S = 7/2$, поэтому его анизотропия, обусловленная примесью высокоэнергетических ионных состояний, оказывается относительно малой [10–12]. Восьмикратное вырождение основного уровня магнитного иона в изотропном случае в сочетании с высокой плотностью магнитных ионов делает этот материал перспективным для низкотемпературного магнитного охлаждения [13–16].

С фундаментальной точки зрения задержка магнитного упорядочения может быть вызвана компенсацией дипольного взаимодействия антиферромагнитным обменным взаимодействием между ближайшими ионами Gd. Такая "скрытая" магнитная фрустрация была недавно обнаружена экспериментально [17]. Все основные взаимодействия в $LiGdF_4$ оказались одного порядка величины ($\simeq 1$ K, численные значения приведены далее). Аналогично различным системам с фрустрацией обменных взаимодействий (см., например, [18–21]), это может привести к формированию необычных магнитных

[1)] e-mail: sosin@kapitza.ras.ru

фаз при температурах значительно ниже характерного масштаба энергии основных взаимодействий.

Целью данной работы является проверка того, действительно ли $LiGdF_4$ остается неупорядоченным вплоть до самых низких температур. Эксперименты проводились методами микроволновой спектроскопии в криостате растворения в диапазоне температур 0.10–1.0 K. В результате был найден переход в упорядоченное состояние при температурах ниже 0.20 K. Кроме того, оказалось, что при приложении магнитного поля вдоль легкой оси кристалла возникает несколько дополнительных фаз вплоть до насыщения в полях выше 4 кЭ. В одной из промежуточных фаз, индуцированных магнитным полем, наблюдались сигналы магнитного резонанса. Еще один резонансный отклик ферромагнитного типа обнаружен в насыщенной фазе.

Кристаллическая структура и магнитные взаимодействия. Соединение $LiGdF_4$ относится к семейству редкоземельных фторидов лития со структурой типа шеелита (пространственная группа $I4_1/a$, C_{4h}^6). Тетрагональная элементарная ячейка (см. рис. 1) содержит четыре формульные единицы и имеет следующие параметры: $a = 5.219$ Å, $c = 10.97$ Å [22, 23]. Магнитной структуре соответствует объемно-центрированная тетрагональная решетка Браве и базис, состоящий из двух ионов гадолиния с приведенными координатами (0, 0, 0) и (1/2, 0, 1/4). Эту структуру можно представить в виде набора квадратных плоскостей ab, в котором смещение каждой последующей плоскости относительно предыдущей последовательно описывается векторами $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3, \mathbf{t}_4$, где $\mathbf{t}_{1,3} = (1/2, 0, 1/4)$, $\mathbf{t}_{2,4} = (0, 1/2, 1/4)$. При этом каждый ион гадолиния окружен двумя парами ближайших соседей (NN), расположенных на расстоянии $r_{\mathrm{NN}} = \sqrt{(a/2)^2 + (c/4)^2} \simeq 3.79$ Å. Эти пары принадлежат двум соседним плоскостям и образуют тетраэдр вокруг центрального иона. Кроме того, у каждого иона гадолиния имеются четыре соседа в той же плоскости, находящиеся на расстоянии $r_{\mathrm{NNN}} = a$. Эти следующие за ближайшими соседи (NNN) центрального иона Gd отмечены на рис. 1 заштрихованными кружками. В результате формируется трехмерная система связанных ортогональных зигзагообразных "лестниц", образованных двумя типами связей – между ближайшими соседями (J_{NN}) по перекладинам зигзагов и между следующими за ближайшими соседями (J_{NNN}) вдоль боковых сторон лестниц. Заметим, что каждую лестницу можно точно отобразить на J_1–J_2-цепочку – одну из известных модельных систем в физике фрустрированного магнетизма (см., например, [24]).

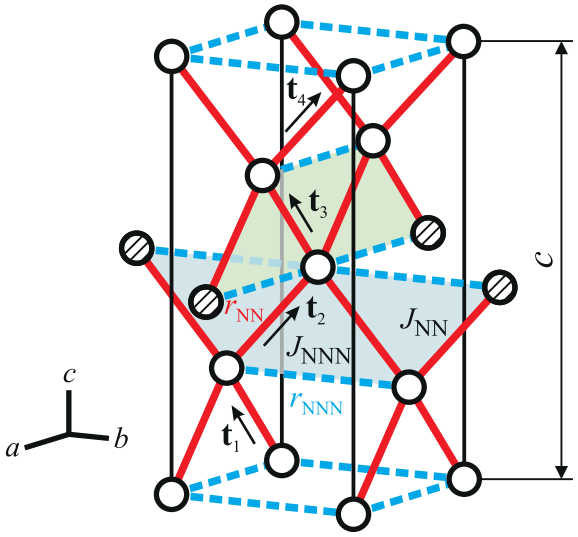

Рис. 1. (Цветной онлайн) Тетрагональная элементарная ячейка $LiGdF_4$ (показаны только позиции ионов Gd) с четырьмя дополнительными ионами Gd (заштрихованные кружки), расположенными рядом с центральным ионом в плоскости ab. Жирными сплошными линиями обозначены связи, соединяющие каждый ион с его ближайшими соседями, образующими тетраэдр; штриховыми линиями – связи со следующими за ближайшими соседями (в плоскостях ab). Стрелками указаны векторы, задающие смещение плоскостей ab относительно друг друга

Магнитные взаимодействия в системе были определены на основе измерений намагниченности $LiGdF_4$ и исследований методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) немагнитного изоструктурного соединения $LiYF_4$, легированного гадолинием [17]. Все имеющиеся экспериментальные данные можно описать при помощи следующего модельного гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{dd} + \sum_i D\,(S_i^z)^2 + \sum_{i,\delta} J_{\mathrm{NN}} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta}. \qquad (1)$$

Здесь первое слагаемое учитывает дипольное взаимодействие, характерная энергия которого (в единицах температуры) оценивается как $E_{\mathrm{dd}} = (g\mu_{\mathrm{B}} S)^2 / r_{\mathrm{NN}}^3 \simeq 0.6$ K (где $g \simeq 2$ – g-фактор иона Gd^{3+}, μ_{B} – магнетон Бора). Второе слагаемое описывает одноионную анизотропию, в которой для простоты можно ограничиться квадратичным по проекциям спинов слагаемым с константой $D \simeq -0.1$ K (анизотропия типа "легкая ось"). Влияние анизотропии при низких температурах (включая вклады следующего порядка) можно

оценить по величине расщепления двух низших ионных подуровней $|S_z\rangle$, $|\pm 7/2\rangle$ и $|\pm 5/2\rangle$, которая непосредственно определяется из данных ЭПР: $\Delta E_{\rm an} \approx 0.8\,\text{K}$ [17]. Последнее слагаемое описывает обменное взаимодействие, которое можно ограничить учетом взаимодействия каждого иона с четырьмя ближайшими соседями ($\delta = 1, 2, 3, 4$; каждое парное взаимодействие в сумме учитывается один раз), расположенными в соседних квадратных плоскостях (см. рис. 1). При этом константа антиферромагнитного обмена составляет $J_{\rm NN} \simeq 0.075\,\text{K}$ (соответствующее значение обменной энергии $E_{\rm ex} = J_{\rm NN} S^2 \simeq 0.9\,\text{K}$) [17]. Следующее по величине обменное взаимодействие между соседними ионами в квадратных плоскостях ($J_{\rm NNN}$) не превышает 10 % от $J_{\rm NN}$.

Образцы и экспериментальная методика. Монокристаллический образец $LiGdF_4$ был выращен методом Бриджмена – Стокбаргера. Образцы для данных микроволновых экспериментов были взяты из той же партии, что и образцы, использованные в измерениях намагниченности [16, 17]. Ориентация кристаллографических осей была точно определена с помощью рентгеновских лауэграмм. Для проведения микроволновых экспериментов из кристалла была вырезана тонкая пластинка в плоскости ac размером примерно $1 \times 1 \times 0.2\,\text{мм}^3$ (массой примерно 1 мг).

Основной низкотемпературный эксперимент был проведен при помощи созданного в лаборатории микроволнового спектрометра, встроенного в криостат растворения [25]. Использовался многомодовый резонатор в виде медной цилиндрической полости, рассчитанный на собственные моды типа TE_{01N} с частотами $\simeq 27, 35, 44\ldots$ ГГц. Образец в виде пластины приклеивался к небольшому сапфировому держателю и располагался перпендикулярно дну резонатора. Базовая рабочая температура при проведении непрерывных резонансных спектроскопических измерений составляла $T_{\rm min} \simeq 0.09{-}0.10\,\text{K}$. Чтобы избежать перегрева образца, мощность микроволнового излучения в эксперименте, как правило, не превышала 1 мкВт. Температура резонатора с образцом изменялась в диапазоне $T_{\rm min} \lesssim T \lesssim 1\,\text{K}$ с помощью нагревателя и измерялась термометром на основе RuO_2. Внешнее магнитное поле напряженностью до 70 кЭ, создаваемое сверхпроводящим соленоидом, было направлено вдоль одной из сторон квадратной пластины с целью минимизации поправки на размагничивающее поле при определении внутреннего магнитного поля в образце. Следует отметить, что, хотя толщина пластины достаточно мала по сравнению с ее продольными размерами, размагничивающий фактор в данной геометрии нельзя считать пренебрежимо малым: $N_a = N_c \simeq 0.15$ [26]. Считая максимальное значение размагничивающего поля $H_{\rm demag} = 4\pi M_{\rm sat} \simeq 11$ кЭ (где $M_{\rm sat}$ – полная намагниченность на единицу объема), получаем поправку, составляющую не более 1.6 кЭ. Однако, поскольку точная зависимость намагниченности образца от приложенного поля остается неизвестной, мы приводим исходные данные в том виде, в каком они были получены в ходе эксперимента. Прошедший через резонатор сигнал детектировался и регистрировался либо при постоянной температуре в процессе непрерывного изменения магнитного поля (развертки по полю), либо при постоянном магнитном поле в процессе непрерывного охлаждения резонатора (развертки по температуре). Скорость развертки магнитного поля при низкотемпературных измерениях варьировалась в пределах 50–250 Э/мин для контроля за отсутствием изменений сигнала за счет возможного магнитокалорического эффекта. Также периодически проверялось отсутствие перегрева образца микроволновым излучением путем уменьшения измерительной мощности примерно в три раза.

Измерения при температуре жидкого ^{4}He, представленные на рис. 2, были выполнены на той же экспериментальной установке, что и наши предыдущие исследования разбавленного $LiYF_4$.

Экспериментальные результаты. Микроволновые измерения позволяют исследовать не только динамические свойства спиновой системы (прежде всего, электронный спиновый резонанс), но и фазовые превращения, которые могут происходить в системе при изменении температуры и/или внешнего магнитного поля. Различные фазы, как правило, различаются по изменениям в резонансных спектрах, возникающим в процессе фазового перехода. Кроме того, микроволновый сигнал, проходящий через резонатор, чувствителен не только к резонансной динамической восприимчивости образца, но и к ее нерезонансной составляющей. Это дает возможность в рамках одной экспериментальной методики, хоть и с меньшей чувствительностью, непосредственно определять критические поля и температуры магнитных переходов, анализируя прошедший микроволновый сигнал на предмет наличия нерезонансных особенностей, таких как скачки или изломы. В дальнейшем для построения магнитной фазовой диаграммы мы используем обе эти возможности нашего экспериментального метода.

Примеры зависимостей прошедшего сигнала от поля, измеренных в монокристалле $LiGdF_4$ при

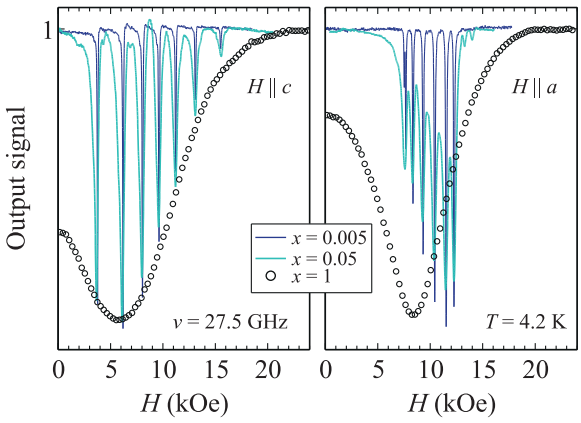

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры магнитного резонанса в $LiGdF_4$ (светлые кружки; показана каждая десятая точка), записанные на частоте $\nu = 27.5$ ГГц при температуре $T = 4.2$ K для $H \parallel c$ (левая панель) и $H \parallel a$ (правая панель). Тонкие и жирные линии соответствуют данным из работы [17], полученным в тех же условиях для образцов $LiY_{1-x}Gd_xF_4$ с $x = 0.005$ и $x = 0.05$ соответственно. Все данные нормированы на единичный прошедший сигнал

температуре $T = 4.2$ K на фиксированной частоте $\nu = 27.5$ ГГц, представлены на рис. 2 (кружки). Резонансный спектр для обоих главных направлений приложенного поля, $H \parallel c$ и $H \parallel a$, состоит из одной линии поглощения, которая эффективно "огибает" семь спектральных линий, соответствующих переходам между уровнями восьмикратного мультиплета изолированного иона Gd ($S = 7/2$), расщепленного за счет одноионной анизотропии и внешнего поля. Для сравнения на обеих панелях рис. 2 также приведены спектры, полученные в работе [17] для разбавленных образцов $LiY_{1-x}Gd_xF_4$ с концентрациями $x = 0.005$ и $x = 0.05$.

При понижении температуры широкая линия поглощения (при $H \parallel c$) сначала постепенно смещается в область более слабых полей, что отражает естественное перераспределение интенсивностей между дискретными спектральными компонентами одноионного мультиплета при $D < 0$. Затем, в зависимости от частоты измерения, спектр поглощения изменяется по одному из двух основных сценариев. Наиболее существенная трансформация спектра, пример которой приведен на рис. 3a, наблюдается в частотном диапазоне 30–40 ГГц. При приближении температуры к 0.25 K на фоне исходного поглощения в полях ниже 4 кЭ возникает дополнительный резонансный сигнал с ярко выраженным гистерезисом по направлению развертки магнитного поля (здесь и везде далее развертки вверх показаны синим цветом, развертки вниз – красным). Наконец, при дальнейшем понижении температуры до минимального значения 0.10 K в спектре возникают три компоненты (линии "a1, a2, a3"), причем соответствующее микроволновое поглощение появляется скачком в поле $H_{c1} = 0.65(10)$ кЭ и исчезает при $H > H_{c2} = 3.1(2)$ кЭ. Кроме того, в поле $H_c = 4.1(1)$ кЭ наблюдается дополнительная нерезонансная особенность. Положения этих особенностей можно проследить во всем температурном интервале 0.10–0.23 K, в котором наблюдается данный сигнал (последовательные точки на рис. 3a соединены штриховыми линиями).

Выраженный резонансный отклик образца в упорядоченных фазах позволяет определить точки фазовых переходов по температурным разверткам прошедшего сигнала при фиксированных значениях магнитного поля. Соответствующие температурные зависимости, полученные на частоте $\nu = 35.5$ ГГц, приведены на рис. 3c. На записи в нулевом поле отчетливо видна широкая ступенчатая особенность, указывающая на наличие фазового перехода при температуре 0.19(1) K. Положение этой особенности определяется по середине участка изменения сигнала, а погрешность примерно соответствует его ширине. При увеличении поля аномалия смещается в область более низких температур, значительно уширяется вблизи критического поля H_{c1} (при $H = 0.67$ кЭ) и вновь проявляется при более высоких значениях поля. В полях выше 1.7 кЭ возникает дополнительный излом, что свидетельствует о расщеплении температуры перехода. Прослеживание обеих особенностей (отмеченных на рис. 3c стрелками и штриховыми линиями) дополняет общую картину фазовых границ, определенную по результатам измерений при развертке магнитного поля.

На частотах выше 40 ГГц эволюция широкой высокотемпературной резонансной линии оказывается существенно другой (см. рис. 3b). При температурах $T \lesssim 0.25$ K в низкополевой части резонансной линии на частоте $\nu = 44.6$ ГГц наблюдается особенность, соответствующая уменьшению фонового поглощения. Как и в предыдущем случае, при своем возникновении эта аномалия демонстрирует выраженный гистерезис по направлению развертки поля, который уменьшается по мере понижения температуры. Итоговая форма кривых (как при увеличении, так и при уменьшении поля) представляет собой аномалию с резким левым краем при значении поля 0.70(10) кЭ (что в пределах погрешности совпадает с величиной $H_{c1} = 0.65(10)$ кЭ, полученной из измерений на частоте $\nu = 35.5$ ГГц) и более пологим правым склоном в диапазоне полей $2.4(2) < H < 3.0(2)$ кЭ. Правая граница хорошо согласуется с ранее определенным по-

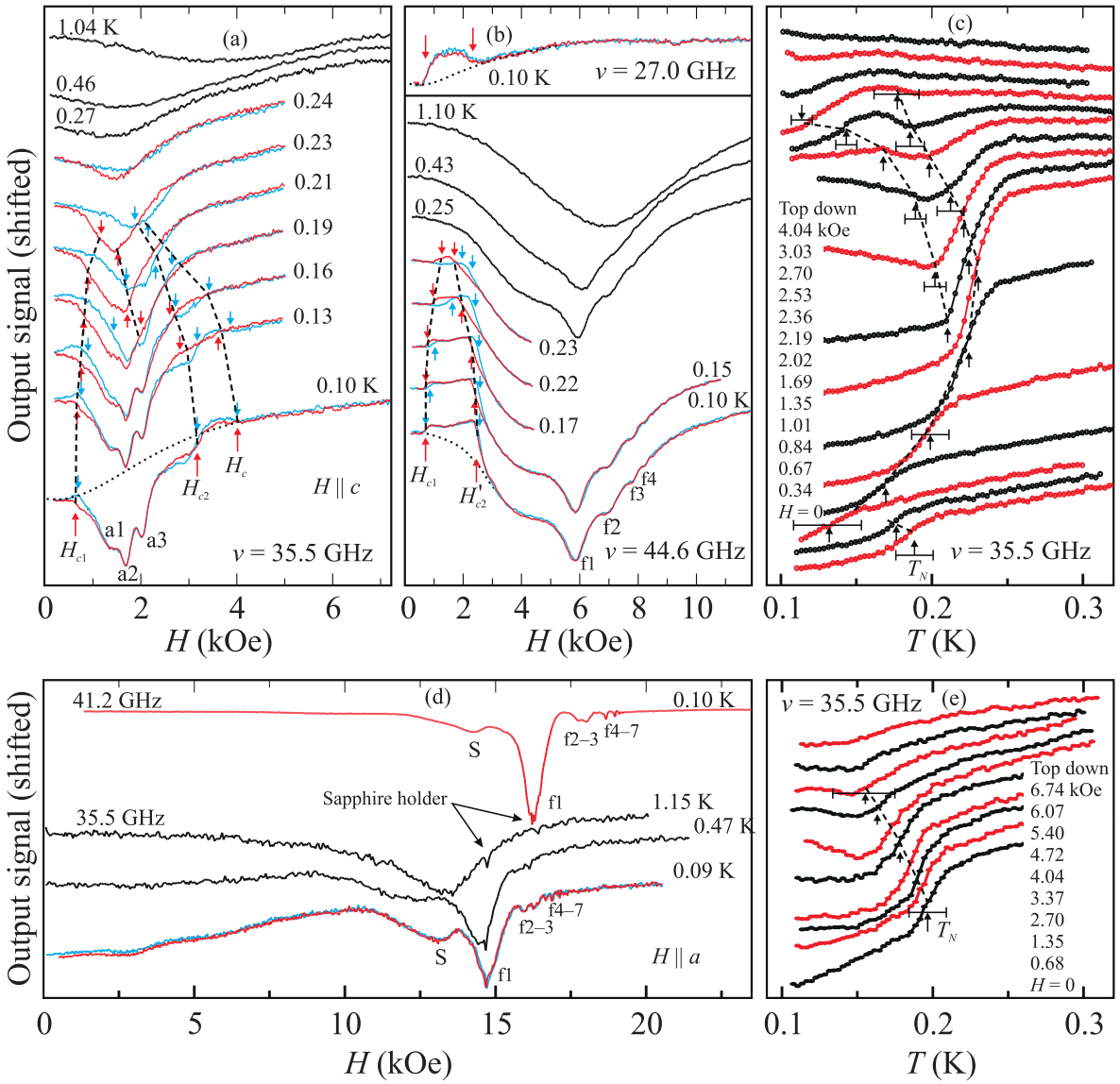

Рис. 3. (Цветной онлайн) Прошедшие микроволновые сигналы (в произвольных единицах), записанные при нескольких фиксированных температурах для ориентации $H \parallel c$ на частотах $\nu = 35.5$ ГГц (a), 44.6 и 27.0 ГГц (b); для ориентации $H \parallel a$ на частотах $\nu = 35.5$ ГГц и 41.2 ГГц (d). Сплошные черные кривые соответствуют $T > T_N$, синие и красные кривые – $T < T_N$ (при увеличении и уменьшении магнитного поля соответственно), пунктирные линии – экстраполяция резонансного фона в область упорядоченной фазы. Резонансные моды при $\nu = 35.5$ ГГц обозначены как "a1, a2, a3", в парамагнитной фазе – "f1–f4" для $H \parallel c$ и "f1–f7, S" для $H \parallel a$. Панели (c), (e) – температурные зависимости прошедшего микроволнового сигнала (при $\nu = 35.5$ ГГц), полученные при нескольких фиксированных значениях внешнего поля для ориентаций $H \parallel c$ (c) и $H \parallel a$ (e). Стрелками (с примерами погрешностей) отмечены аномалии, соответствующие фазовым переходам; однотипные аномалии (см. рис. 4) для наглядности соединены штриховыми линиями

лем H_{c2}, в то время как левую границу можно рассматривать как промежуточную фазовую границу H'_{c2}. Положения обеих особенностей можно проследить в зависимости от температуры, что показано на рис. 3b синими стрелками для развертки с увеличением поля, а также красными стрелками и штриховыми линиями для обратной развертки (отмечены только поля H_{c1} и H'_{c2}).

Кроме описанной выше аномалии, в слабом поле на записях прошедшего сигнала на частоте $\nu = 44.6$ ГГц при температурах ниже 0.5 K на фоне широкого высокотемпературного резонансного поглощения возникает ряд узких спектральных мод. За основной модой (обозначенной "f1" на рис. 3b), ширина которой в 7–8 раз меньше ширины фоновой линии, следует ряд сателлитов ("f2, f3, f4")

с убывающей интенсивностью и сокращающимися интервалами между ними. Положения этих линий практически не зависят от температуры, однако при понижении температуры до минимального значения спектр становится более выраженным. Резонансный спектр такого типа наблюдается на всех частотах выше порогового значения $\simeq 44\,\Gamma\Gamma$ц и полностью отсутствует ниже этого порога.

Следует отметить, что ступенчатая нерезонансная особенность, аналогичная той, что наблюдается при $\nu = 44.6\,\Gamma\Gamma$ц, присутствует также в диапазоне частот ниже $30\,\Gamma\Gamma$ц (см., например, экспериментальные записи на частоте $\nu = 27.0\,\Gamma\Gamma$ц, приведенные в верхней части панели (b) на рис. 3). В отличие от более высоких частот, здесь изменение характера сигнала при понижении температуры не сопровождается появлением каких-либо других резонансных сигналов ("a" или "f"), а сохраняется лишь исходный широкий фон поглощения.

Также было подробно исследовано микроволновое поглощение в магнитном поле, приложенном в плоскости, перпендикулярной оси c ($H \parallel a$). Начальная эволюция спектра поглощения при температурах $T \gg 0.25$ K аналогична описанной выше. Сдвиг "огибающей" линии в сторону более высоких полей, наблюдаемый на частоте $\nu = 35.5\,\Gamma\Gamma$ц (см. рис. 3d), снова является следствием теплового перераспределения интенсивностей между отдельными спектральными линиями изолированного иона Gd^{3+} для этого направлении поля. Дальнейшая трансформация резонансного спектра ограничивается сужением основной линии примерно до 1/3 линии высокотемпературного поглощения и образованием ряда сателлитов, похожих на наблюдаемые при $H \parallel c$ (линии "f1" и "f2–f7, S" соответственно). Никаких дополнительных низкополевых особенностей (резонансных или нерезонансных) не наблюдается за исключением широкого нерезонансного левого крыла в диапазоне полей $H \lesssim 10$ кЭ, которое постепенно возрастает при уменьшении температуры ниже 0.3–0.4 K. Тем не менее, это крыло, очевидно, связанное с образованием сильно коррелированного магнитного состояния, позволяет обнаружить переход в упорядоченное состояние на развертках по температуре в постоянных полях, представленных на рис. 3e. Развертка в нулевом поле снова демонстрирует широкую ступеньку с центром при температуре 0.19(1) K. По мере увеличения приложенного поля положение этой ступеньки постепенно смещается в сторону более низких температур. Ступенька видна примерно до 5 кЭ, а затем уширяется и исчезает, что не позволяет дальше проследить этот фазовый переход.

Фазовая диаграмма. На основании полученных экспериментальных результатов был сделан вывод о переходе системы в упорядоченное состояние при температуре $T_N = 0.19(1)$ K. Хотя природа наблюдаемой упорядоченной фазы пока неясна, будем считать эту точку температурой Нееля, поскольку антиферромагнитный обмен является одним из основных взаимодействий в системе. Наблюдаемое уменьшение температуры T_N в магнитном поле $H \parallel c$, указывает на частичное подавление исходной упорядоченной фазы I (см. рис. 4, верхняя панель). Точность нашего метода недостаточна для полной реконструкции низкополевой части фазовой диаграммы, поскольку наблюдаемая аномалия существенно уширяется в окрестности первого критического поля H_{c1}. Начало фазы II можно надежно идентифицировать по нерезонансной особенности, связанной со скачкообразным исчезновением широкого поглощения, наблюдаемым на частотах $\nu = 27.0$ и $44.6\,\Gamma\Gamma$ц. Поскольку эта особенность имеет заметный гистерезис по направлению развертки поля (светлые и темные кружки на верхней панели рис. 4 соответственно), можно предположить, что переход при H_{c1} является переходом первого рода. Более того, данный переход сопровождается появлением дополнительного поглощения, включающего в себя интенсивные моды a1, a2, a3 в резонансном спектре на частоте $\nu = 35.5\,\Gamma\Gamma$ц. Возвратный переход в фазу III, связанный с исчезновением этого сигнала, происходит в критическом поле $H_{c2} = 3.1(2)$ кЭ. Широкое фоновое поглощение на частотах $\nu = 27.0$ и $44.6\,\Gamma\Gamma$ц также вновь появляется с крутым наклоном в диапазоне полей $H'_{c2} < H < H_{c2}$. Начало наклона при $H'_{c2} = 2.4(2)$ кЭ можно рассматривать как дополнительное критическое поле перехода в промежуточную фазу II′. Однако линия перехода между фазами II и II′ практически неразличима на записях, сделанных при $\nu = 35.5\,\Gamma\Gamma$ц, что означает сходство резонансных спектров в обеих фазах. Скачкообразные особенности, наблюдаемые на развертках по температуре на частоте $\nu = 35.5\,\Gamma\Gamma$ц (отмеченные на фазовой диаграмме значками $\oplus$), также видны в полях H_{c1} и H_{c2}, тогда как переход при H'_{c2} здесь опять не обнаруживается. Таким образом, существование фазы II′ остается под вопросом из-за недостаточной точности наших измерений. Кроме того, внутреннее поле в образце может оказаться достаточно неоднородным, размывая линию перехода первого рода между фазами II и III, что также ставит под сомнение наличие фазы II′.

Последняя фазовая граница, наблюдаемая в виде нерезонансных особенностей на развертках по полю

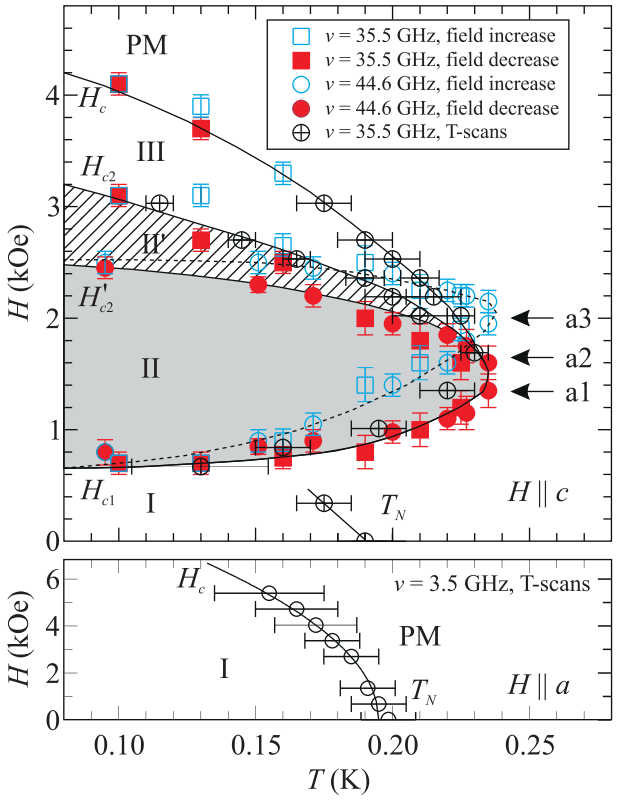

Рис. 4. (Цветной онлайн) Фазовая диаграмма $LiGdF_4$ в магнитном поле. Верхняя панель: $H \parallel c$, точки – положения наблюдаемых особенностей (пояснения см. на рисунке), сплошные линии – ориентировочные фазовые границы на основе точек, полученных из разверток с уменьшением поля и разверток по температуре, штриховая линия – граница фазы II при развертке с увеличением поля, затемненная и заштрихованная области соответствуют фазам, в которых наблюдаются резонансные моды a1, a2, a3 (см. рис. 3a) (их положения отмечены стрелками справа). Нижняя панель: $H \parallel a$, точки получены из разверток по температуре, сплошная линия – теоретическая аппроксимация (см. текст)

при низкой температуре и на развертках по температуре в сильных полях, соответствует переходу из фазы III в насыщенную (или парамагнитную) фазу с критическим полем $H_c = 4.1(1)$ кЭ при минимальной температуре. Только в полях выше этой границы развивается магнитный резонанс ферромагнитного типа.

Низкотемпературные резонансные моды в упорядоченных фазах II и II′ существуют в ограниченном диапазоне частот. В нашем эксперименте эти моды наблюдались только на двух собственных частотах резонатора, 33.2 и 35.5 ГГц, и отсутствовали на частотах 27.0 ГГц и выше 41.2 ГГц, в том числе на частоте $\nu = 44.6$ ГГц (см. рис. 3a, b). Это не позволяет надежно проследить полевые зависимости спектров магнитного резонанса упорядоченной системы. Можно только утверждать, что соответствующее резонансное поглощение возникает при переходе первого рода при $H = H_{c1}$ и полностью отсутствует за пределами фаз II+II′.

Магнитное поле, приложенное перпендикулярно тетрагональной оси, не приводит к возникновению дополнительных фаз. Постепенное смещение единственной особенности на развертках по температуре от $T_N = 0.19(1)$ K к более низким температурам в конечных полях до $H \lesssim 5$ кЭ указывает на типичное подавление антиферромагнитной фазы. Оно удовлетворительно описывается простой зависимостью $H_c \propto \sqrt{1 - T/T_N}$, известной для антиферромагнитного фазового перехода второго рода [27], где H_c – критическое поле перехода в парамагнитное состояние. Асимптотическое значение $H_c^a\,(T = 0.10\,\mathrm{K}) \simeq 7.3(5)$ кЭ можно сравнить с соответствующим значением при $H \parallel c$, $H_c^c \simeq 4.1(1)$ кЭ. Заметим, что экстраполяция приведенной выше формулы на температуры вне окрестности перехода носит лишь оценочный характер и не может дать реального физического значения критического поля. Абсолютные значения поля насыщения $H_{\mathrm{sat}} = H_c(T \to 0)$ нельзя достоверно определить на основе этих измерений, поскольку минимальная температура эксперимента составляет около $T_N/2$.

Как отмечалось выше, спектр низкотемпературного резонанса, наблюдаемый на высоких частотах в обоих направлениях приложенного поля, состоит из узкого основного сигнала (линия f1 на рис. 3b, d) и последовательности сателлитов меньшей интенсивности. Данный резонансный спектр возникает из исходной широкой линии поглощения при понижении температуры до окрестности T_N и ниже. Частотный порог, необходимый для его наблюдения, естественно объясняется в предположении, что резонансные моды f-типа характерны для сильно поляризованного парамагнитного состояния. Широкое поглощение, огибающее линии спектра поглощения отдельного магнитного иона, должно превратиться в коллективную моду возбуждения, связанную с однородной прецессией полного магнитного момента системы. Сильная поляризация коллективного парамагнетика в поле возникает при условии $g\mu_{\mathrm{B}}H \gg k_{\mathrm{B}}(T - \theta_{\mathrm{CW}})$, где $\theta_{\mathrm{CW}} < 0$ – температура Кюри–Вейсса (связанная с антиферромагнитным молекулярным полем), k_{B} – постоянная Больцмана. В низкотемпературном пределе $T \ll T_N$ данное соотношение заменяется условием $H > H_{\mathrm{sat}}$, необходимым для перехода системы в коллинеарное “ферромагнитное” состояние. Оба состояния эквивалентны и, следовательно, должны де-

монстрировать одинаковое резонансное поведение в диапазоне сильных полей. Поскольку эта прецессия ларморовского типа, ее частота (без учета одноионной анизотропии и размагничивающего фактора) близка к ларморовской частоте $\nu = \gamma H$ ($\gamma = g\mu_{\rm B}/h$ – гиромагнитное отношение, h – постоянная Планка). Таким образом, условие сильного поля естественным образом преобразуется в "порог" по измерительной частоте. Детальное теоретическое описание этого анизотропного резонанса требует отдельного анализа.

Подробный анализ полученной фазовой диаграммы (рис. 4) на основе только результатов микроволновых экспериментов затруднен из-за отсутствия детальной информации о магнитных свойствах наблюдаемых фаз. Однако некоторые предположения можно сделать, исходя из своеобразной конфигурации магнитных взаимодействий в $LiGdF_4$ и характера обнаруженных фазовых переходов. Сначала пренебрежем дипольным взаимодействием в гамильтониане (1) и будем считать, согласно [17], NN-обмен антиферромагнитным ($J_{\rm NN} > 0$), а NNN-обмен – в квадратных плоскостях $J_{\rm NNN} \ll J_{\rm NN}$ (см. рис. 1). Тогда основное магнитное состояние в нулевом поле не фрустрировано и состоит из ферромагнитных квадратных плоскостей, причем полные магнитные моменты в соседних плоскостях противоположны друг другу и направлены вдоль тетрагональной легкой оси. Дипольное взаимодействие в этом случае создает эффективное "антиферромагнитное" взаимодействие в квадратных плоскостях (обмен NNN), вызывая фрустрацию в зигзагообразных лестницах по аналогии с известной моделью спиновой цепочки $J_1{-}J_2$ (см. обзор [24] и ссылки в нем). Потенциальная возможность применения этой модели для описания магнитной системы в $LiGdF_4$ была впервые отмечена в [28]. Как упоминалось выше, эти лестницы, распространяющиеся в двух взаимно перпендикулярных направлениях a и b, образуют связанную трехмерную систему, что может привести к образованию неколлинеарной, возможно, несоизмеримой спиновой структуры. Совместное действие анизотропии и магнитного поля, приложенного вдоль легкой оси, может вызвать фазовый переход в соразмерную фазу по аналогии с переходами, которые наблюдаются в других неколлинеарных антиферромагнитных системах, например, в антиферромагнетиках на треугольной решетке [29, 30]. Переход первого рода, наблюдаемый при H_{c1}, подтверждает эту аналогию. В пользу такого сценария свидетельствует и появление мод магнитного резонанса, наблюдаемых внутри фаз II и II′, которые могут возникнуть при фазовом переходе из несоизмеримой фазы в соизмеримую из-за нарушения трансляционной симметрии исходной фазы [29]. Следующий переход при H_{c2} с исчезновением этих мод можно интерпретировать как появление возвратной несоизмеримой фазы III в области полей от $H_{\rm c2}$ до поля насыщения $H_{\rm c}$.

Магнитное поле, приложенное перпендикулярно легкой оси, вероятно, не способствует стабилизации соизмеримой фазы, а приводит лишь к подавлению параметра порядка вплоть до образования коллинеарной фазы. Поскольку анизотропия препятствует процессу насыщения перпендикулярно легкой оси, насыщение достигается лишь асимптотически в окрестности поля $H_{\rm c}^a$, существенно превышающего H_c^c. Пренебрегая анизотропным вкладом дипольного взаимодействия в гамильтониане (1), можно грубо оценить разность полей насыщения $H_{\rm sat} = H_c\,(T \to 0)$ для $H \parallel a$ и $H \parallel c$:

$$H_{\rm sat}^a - H_{\rm sat}^c \simeq -4DS/(g\mu_{\rm B}) \simeq 10 \text{ кЭ},$$

что примерно в три раза превышает приведенную выше оценку разности критических полей $H_{\rm c}^{a,c}$. Более точное сравнение возможно лишь на основе экспериментальных данных, полученных при температурах $T \ll T_N$.

Заключение. Изучена магнитная фазовая диаграмма слабоанизотропного дипольно-обменного фрустрированного магнетика $LiGdF_4$ при помощи магнитно-резонансной спектроскопии в криостате растворения. При температуре ниже $T_N = 0.19(1)$ K обнаружен переход в магнитоупорядоченное состояние. В магнитном поле, приложенном вдоль легкой оси кристалла, наблюдалось несколько фазовых переходов вплоть до насыщения в поле $H_{\rm c} \simeq 4$ кЭ. Одна из промежуточных фаз характеризуется наличием мод магнитного резонанса. Происхождение наблюдаемых фаз остается неясным, однако первый шаг к их интерпретации можно сделать с учетом того, что магнитные ионы в $LiGdF_4$ образуют систему ортогональных антиферромагнитных зигзагообразных лестниц. Предположительно, эффективные $J_1{-}J_2$ связи обменной и/или дипольной природы внутри лестниц вызывают магнитную фрустрацию, которая может привести к неколлинеарному, возможно, несоизмеримому состоянию. Поэтому в магнитном поле ниже поля насыщения в системе может возникнуть промежуточный фазовый переход в соизмеримое состояние, с которым связано появление дополнительных мод магнитного резонанса, с последующим возвратом в несоизмеримую фазу.

Авторы благодарят М. Е. Житомирского и В. Н. Глазкова за полезные обсуждения.

Финансирование работы. Исследование в части выращивания образцов и проведения микроволновых экспериментов выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант # 22-12-00259-П). Работа С. С. Сосина по анализу данных выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета "Высшая школа экономики".

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. H. Cooke, D. A. Jones, J. F. A. Silva, and M. R. Wells, "Ferromagnetism in lithium holmium fluoride – $LiHoF_4$. I. Magnetic measurements", J. Phys. C **8**, 4083 (1975).
2. D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, "Quantum critical behavior for a model magnet", Phys. Rev. Lett. **77**, 940 (1996).
3. H. M. Rønnow, R. Parthasarathy, J. Jensen, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, and D. F. McMorrow, "Quantum phase transition of a magnet in a spin bath", Science **308**, 389 (2005).
4. H. M. Rønnow, J. Jensen, R. Parthasarathy, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, D. F. McMorrow, and C. Kraemer, "Magnetic excitations near the quantum phase transition in the Ising ferromagnet $LiHoF_4$", Phys. Rev. B **75**, 054426 (2007).
5. I. Kovacevic, P. Babkevich, M. Jeong, J. O. Piatek, G. Boero, and H. M. Rønnow, "Probing strongly hybridized nuclear-electronic states in a model quantum ferromagnet", Phys. Rev. B **94**, 214433 (2016).
6. P. Beauvillain, J. P. Renard, and P. E. Hansen, "Low-temperature magnetic susceptibility of $LiErF_4$: evidence of antiferromagnetic ordering at 0.38 K", J. Phys. C **10**, L709 (1977).
7. C. Kraemer, N. Nikseresht, J. O. Piatek et al. (Collaboration), "Dipolar antiferromagnetism and quantum criticality in $LiErF_4$", Science **336**, 1416 (2012).
8. P. Babkevich, A. Finco, M. Jeong, B. Dalla Piazza, I. Kovacevic, G. Klughertz, K. W. Krämer, C. Kraemer, D. T. Adroja, E. Goremychkin, T. Unruh, T. Strässle, A. Di Lieto, J. Jensen, and H. M. Rønnow, "Neutron spectroscopic study of crystal-field excitations and the effect of the crystal field on dipolar magnetism in $LiRF_4$ (R = Gd, Ho, Er, Tm, and Yb)", Phys. Rev. B **92**, 144422 (2015).
9. T. Numazawa, K. Kamiya, P. Shirron, M. DiPirro, and K. Matsumoto, "Magnetocaloric effect of polycrystal $GdLiF_4$ for adiabatic magnetic refrigeration", AIP Conf. Proc. **850**, 1579 (2006).
10. S. K. Misra, M. Kahrizi, P. Mikolajczak, and L. Misiak, "EPR of Gd^{3+}-doped single crystals of $LiYF_4$ and $LiYbF_4$. Gd^{3+}– Yb^{3+} exchange constant", Phys. Rev. B **32**, 4738 (1985).
11. L. E. Misiak, S. K. Misra, and P. Mikolajczak, "EPR of Gd^{3+}-doped single crystals of $LiY_{1-x}Yb_xF_4$", Phys. Rev. B **38**, 8673 (1988).
12. Л. К. Аминов, М. Р. Гафуров, С. Л. Кораблева, И. Н. Куркин, А. А. Родионов, "Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР примесных ионов Gd^{3+} в двойном фториде $LiYF_4$", ФТТ **59**, 546 (2017) [L. K. Aminov, M. R. Gafurov, S. L. Korableva, I. N. Kurkin, and A. A. Rodionov, "Superhyperfine structure of the ESR spectra of Gd^{3+} impurity ions in $LiYF_4$ double fluoride", Phys. Solid State **59**, 564 (2017)].
13. P. Shirron, E. Canavan, M. DiPirro, J. Francis, M. Jackson, J. Tuttle, T. King, and M. Grabowski, "Development of a cryogen-free continuous ADR for the constellation-X mission", Cryogenics **44**, 581 (2004).
14. T. Numazawa, K. Kamiya, P. Shirron, and K. Mitsuda, "Development of continuous ADR system for weak gravity missions", J. Phys. Conf. Ser. **150**, 012032 (2009).
15. P. Wikus, E. Canavan, S. Trowbridge Heine, K. Matsumoto, and T. Numazawa, "Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density", Cryogenics **62**, 150 (2014).
16. G. Iu. Andreev, I. V. Romanova, O. A. Morozov, S. L. Korableva, R. G. Batulin, V. N. Glazkov, and S. S. Sosin, "Strongly anisotropic magnetocaloric effect in a dipolar magnet $LiGdF_4$", J. Magn. Magn. Mater. **589**, 171600 (2024).
17. С. С. Сосин, А. Ф. Яфарова, И. В. Романова, О. А. Морозов, С. Л. Кораблева, Р. Г. Батулин, М. Житомирский, В. Н. Глазков, "Определение параметров спинового гамильтониана в дипольно-гейзенберговском магнетике $LiGdF_4$ методом ЭПР", Письма в ЖЭТФ **116**, 747 (2022) [S. S. Sosin, A. F. Iafarova, I. V. Romanova, O. A. Morozov, S. L. Korableva, R. G. Batulin, M. Zhitomirsky, and V. N. Glazkov, "Microscopic Spin Hamiltonian for a Dipolar-Heisenberg Magnet $LiGdF_4$ from EPR Measurements", JETP Lett. **116**, 771 (2022)].
18. M. V. Gvozdikova, P. E. Melchy, and M. E. Zhitomirsky, "Magnetic phase diagrams of classical triangular and kagome antiferromagnets", J. Phys. Condens. Matter **23**, 164209 (2011).
19. А. И. Смирнов, Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, О. А. Петренко, М. Хагивара, "Антиферромагнетик на треугольной решетке $RbFe(MoO_4)_2$", УФН **180**, 880 (2010) [A. I. Smirnov, L. E. Svistov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, and M. Hagiwara, "Triangular lattice antiferromagnet $RbFe(MoO_4)_2$", Phys.-Uspekhi **53**, 844 (2010)].
20. M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu, "Magnon pairing in quantum spin nematic", EPL **92**, 37001 (2010).
21. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, "Magnetic pyrochlore oxides", Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).

22. C. Keller and H. Schmutz, "Die reaktion von lithiumfluorid mit den trifluoriden der lanthaniden und einiger actiniden", J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 900 (1965).
23. O. A. Morozov, S. L. Korableva, L. A. Nurtdinova, V. M. Kyashkin, P. A. Popov, A. E. Klimovitskii, M. S. Pudovkin, and V. V. Semashko, "Growth and characterization of optical and thermal properties of $LiGdF_4$ single crystal", Opt. Mater. **137**, 113490 (2023).
24. H.-J. Mikeska and A. K. Kolezhuk, *One-dimensional magnetism*, in *Quantum Magnetism*, Lecture Notes in Physics, ed. by U. Schollwöck, J. Richter, D. J. J. Farnell, and R. F. Bishop (Springer, Berlin, 2004), v. 645, p. 1.
25. А. И. Смирнов, Т. А. Солдатов, В. С. Эдельман, "Погружной микрокриостат растворения для СВЧ-спектроскопии и магнитного резонанса", ПТЭ **4**, 131 (2022) [A. I. Smirnov, T. A. Soldatov, and V. S. Edelman, "Dilution microcryostat-insert for microwave spectroscopy and magnetic resonance", Instrum. Exp. Tech. **65**, 668 (2022)].
26. A. Aharoni, "Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms", J. Appl. Phys. **83**, 3432 (1998).
27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред, Теоретическая физика, т. 8* (Наука, М., 1982) [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Electrodynamics of Continuous Media", *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1984), v. 8].
28. M. E. Zhitomirsky, "Frustrated dipolar materials for low-temperature magnetic refrigeration", Proc. DPG Spring Meeting 2023, Dresden; https://www.dpg-verhandlungen.de/year/2023/conference/skm/part/tt/session/19/contribution/5.
29. S. S. Sosin, L. A. Prozorova, M. E. Zhitomirsky, "Comparative study of ESR spectra in incommensurate antiferromagnets", Письма в ЖЭТФ **79**, 104 (2004) [S. S. Sosin, L. A. Prozorova, and M. E. Zhitomirsky, "Comparative study of ESR spectra in incommensurate antiferromagnets", JETP Lett. **79**, 91 (2004)].
30. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, L. N. Demianets, and A. Ya. Shapiro, "Quasi-two-dimensional antiferromagnet on a triangular lattice $RbFe(MoO_4)_2$", Phys. Rev. B **67**, 094434 (2003).