

«ТРЕУГОЛЬНЫЙ» АНТИФЕРРОМАГНЕТИК $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ С ЗАМЕЩЕНИЕМ НЕМАГНИТНЫХ ИОНОВ

Т. А. Солдатов^а, Ю. А. Сахратов^б, Л. Е. Свистов^{а*}, А. И. Смирнов^{а**}

^а Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^б Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, Россия

Поступила в редакцию 30 марта 2020 г.,
после переработки 30 марта 2020 г.
Принята к публикации 30 марта 2020 г.

Описаны эксперименты (измерение кривых намагничивания, спектров электронного спинового резонанса и спектров ядерного магнитного резонанса ионов $^{87}\text{Rb}^+$) квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ со случайной модуляцией сети обменных связей. Случайная модуляция проводится с помощью частичного замещения немагнитных ионов Rb^+ на ионы K^+ . Показано, что создаваемый таким образом случайный статический беспорядок при концентрации примесных ионов 15% коренным образом меняет спиновую структуру. В допированном соединении реализуется неколлинеарная структура со значительными компонентами поперечной к магнитному полю намагниченности подрешеток, в то время как в чистом соединении спиновая структура имеет тот же магнитный момент, однако поперечные компоненты спинов исчезают в области полей вблизи $1/3$ поля насыщения (трехподрешеточная структура «две подрешетки вверх, одна вниз»). Обнаруженный эффект кардинальной перестройки спиновой структуры треугольного антиферромагнетика под действием допирования объясняется конкуренцией вклада динамических флуктуаций, дающего выигрыш в свободной энергии для максимально коллинеарных состояний, и вклада замороженного беспорядка, который обеспечивает выигрыш в энергии для максимально неколлинеарного расположения подрешеток.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 100-летию А. С. Боровика-Романова

DOI: 10.31857/S004445102007007X

1. ВВЕДЕНИЕ

Классический гейзенберговский антиферромагнетик на двумерной треугольной решетке в приближении молекулярного поля имеет трехподрешеточную структуру основного состояния. В нулевом поле подрешетки имеют одинаковую намагниченность и ориентированы под углами 120° друг к другу. В магнитном поле структура обладает специфическим вырождением [1, 2]: различные структуры с одинаковым полным магнитным моментом имеют одинаковую энергию, так как обменная энергия является функцией полного магнитного момента. На рис. 1

схематически изображены примеры планарных симметричных структур с различными углами между направлениями подрешеток, обладающие одинаковым полным магнитным моментом. Имеются также и некопланарные и несимметричные конфигурации с той же энергией.

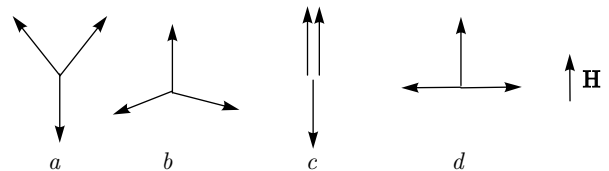


Рис. 1. Схематическое изображение трехподрешеточных спиновых структур антиферромагнетика на треугольной решетке в магнитном поле \mathbf{H} . Структуры a и b имеют одинаковый полный магнитный момент, как и структуры c и d

* E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

** E-mail: smirnov@kapitza.ras.ru

В этой ситуации отбор структуры основного состояния из множества вырожденных состояний с минимальной энергией происходит за счет тепловых или квантовых флуктуаций. Структура с наиболее мягким спектром возбуждений дает минимум свободной энергии с учетом вклада динамических флуктуаций. При этом минимальной свободной энергией обладает спиновая конфигурация, наиболее близкая к коллинеарной и допускаемая равновесным значением магнитного момента. Такой отбор спиновой конфигурации основного состояния получил название «порядок через беспорядок», он оказался весьма характерным для фрустрированных систем, для которых вырождение «среднеполевых» конфигураций является типичным, см., например, [3]. Для треугольного антиферромагнетика действие механизма «порядок через беспорядок» приводит к характерной особенности кривой намагничивания в виде плато на уровне $1/3$ от магнитного момента насыщения. Таким образом, коллинеарная структура “ uud ” (две подрешетки вверх и одна вниз, рис. 1с) реализуется не строго при одном значении магнитного поля, равном одной трети поля насыщения, а в протяженном интервале полей, ширина которого растет с температурой. Действие механизма «порядок через беспорядок» обусловлено сильным вырождением спиновых конфигураций на треугольной решетке, которое существует как в гейзенберговском случае, так и в случае XY-модели при приложении магнитного поля в плоскости XY.

В теоретической работе [4] было предложено изменить механизм отбора основного состояния из множества вырожденных конфигураций путем введения небольшой хаотической модуляции в системе обменных связей, например, с помощью замещения ионов, через которые происходит косвенный обмен, или замещения небольшой части магнитных ионов на немагнитные. В этой работе было предсказано, что при некотором уровне хаотической модуляции основным состоянием становится максимально неколлинеарная спиновая структура все с тем же значением полной намагниченности, например, в слабых полях происходит замена структуры a на структуру b , а в более сильных полях — структура c заменяется на структуру d (упомянутые структуры изображены на рис. 1). Авторы показали, что конкуренция двух механизмов отбора основного состояния из множества вырожденных конфигураций описывается действием эквивалентного биквадратичного обмена $B(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2$, который в случае механизма «порядок через беспорядок» имеет отрицательную константу B и стабилизирует максимально коллине-

арную структуру, а в случае хаотической модуляции обменных связей соответствует $B > 0$ и способствует образованию наиболее неколлинеарной структуры.

Близкую к идеальной реализацию модели классического квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке с сильной легкоплоскостной анизотропией представляет молибдат железа $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Кристаллы этого соединения демонстрируют, в частности, хорошо выраженное плато на уровне $1/3$ при направлении магнитного поля в легкой плоскости магнитного упорядочения и хорошее соответствие фазовой диаграммы на плоскости «температура–магнитное поле» расчетной фазовой диаграмме XY-антиферромагнетика на треугольной решетке, без подгоночных параметров [5–8]. Нейтронные исследования [9, 10] показывают, что внутри каждого слоя структура весьма близка к 120-градусной трехподрешеточной, в то же время трехмерная спиновая структура является в нулевом поле несоизмеримой вдоль оси, перпендикулярной треугольным слоям, хотя при увеличении поля, не доходя до области плато, становится соразмерной. Близость значений ионных радиусов Rb^+ и K^+ , а также наличие родственного соединения с аналогичной структурой $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$, позволяет ожидать, что ионы калия могут занимать позиции ионов рубидия, и частичное замещение рубидия на калий приведет к модуляции обмена. Обменные константы в соединениях $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ равны соответственно 1.2 К и 0.6 К. Целью описываемых исследований было изучение влияния введения примесей замещения (калия вместо рубидия) на магнитный порядок методами магнитометрии, электронного спинового резонанса и ядерного магнитного резонанса и попытка идентификации структуры допированного соединения.

2. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Замещение небольшого количества ионов Rb^+ на ионы K^+ приводит к умеренному понижению температуры Нееля в соответствии с тем, что температура Нееля калиевого соединения примерно в два раза ниже [11, 12]. Изучение восприимчивости образцов в слабых полях и кривые намагничивания в полях до 12 Тл изучались с помощью вибрационного магнитометра [13], полная кривая намагничивания, включающая процесс насыщения — на импульсном магнитометре [7, 13]. Температура Нееля образцов

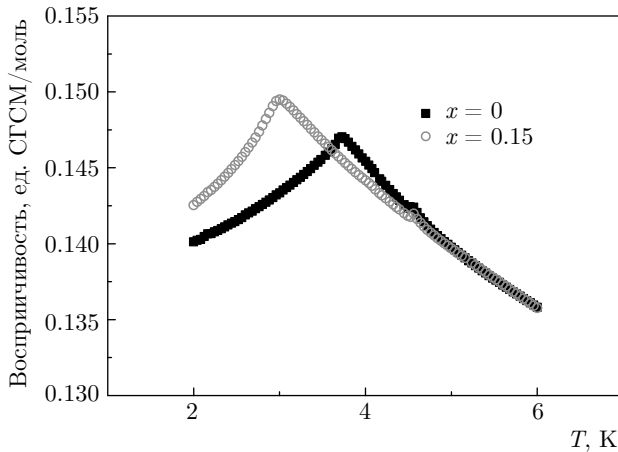


Рис. 2. Зависимость восприимчивости от температуры для образцов с $x = 0$ и $x = 0.15$ по данным работы [14]

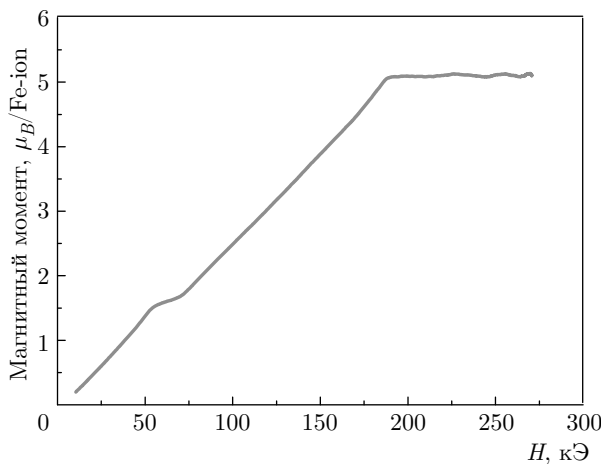


Рис. 3. Кривая намагничивания в импульсном поле для чистого образца по данным работы [7]

$\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ фиксировалась по излому на зависимости восприимчивости от температуры и равна 3.8 ± 0.1 К для чистого образца и 2.75 ± 0.1 К для образца с $x = 0.15$. Температурные зависимости восприимчивости для чистого и допированного образцов приведены на рис. 2. Эти кривые показывают некоторое понижение температуры Нееля, вызванное допированием, а также свидетельствуют о том, что переход в антиферромагнитное состояние в исходном и допированных образцах является одинаково резким — смена знака $d\chi/dT$ для всех образцов происходит при изменении температуры на 0.1 К. Зависимость магнитного момента чистого образца $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ от магнитного поля приведена на рис. 3, по данным работы [7]. Плато намагниченности хорошо выражено вблизи поля 6 Тл, т. е.

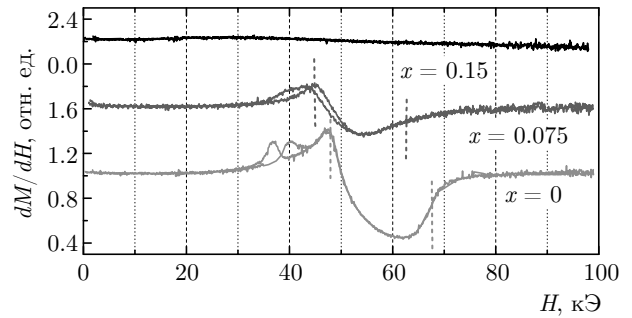


Рис. 4. Производные dM/dH в зависимости от магнитного поля для образцов $x = 0, 0.075, 0.15$, по данным измерений в статическом поле [14]. Данные для чистого образца нормированы на единицу при $H = 0$, график для образца с $x = 0.075$ сдвинут вверх на 0.06, для образца с $x = 0.15$ — на 0.12

около одной трети поля насыщения 18.6 Тл. Плато также проявляется в виде уменьшения величины производной dM/dH от магнитного поля, см. рис. 4. Для образцов с различным содержанием калия кривые dM/dH также приведены на этом рисунке. Для образцов с $x = 0$ и $x = 0.075$ границы плато условно отмечены вертикальными пунктирными линиями. Здесь видно, что для концентрации примеси калия $x = 0.075$ плато становится менее выраженным, а для $x = 0.15$ оно практически исчезает при низкой температуре. Для чистого образца в поле немного ниже левой границы плато виден небольшой добавочный пик dM/dH , сопровождающийся гистерезисом. Эта особенность связана с перестройкой межслоевой корреляции, см. работы [5, 9] и не обсуждается в данном обзоре. Тем самым, данный эксперимент показывает, что плато намагниченности, характерное для стабилизированной флуктуациями структуры uud , исчезает при концентрации примеси калия $x = 0.15$, что свидетельствует об изменении механизма формирования основного состояния и смене спиновой структуры.

3. СПЕКТРЫ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Для индикации возможной смены спиновой конфигурации упорядоченного состояния, вызванной допированием, мы изучили спектры антиферромагнитного резонанса исходного и допированного образцов. Идея сравнительного изучения спектров антиферромагнитного резонанса состоит в следующем. Для исходного образца, демонстрирующего плато намагниченности и, соответственно, колли-

неарную фазу *uud*, естественно ожидать падение до нуля частоты такой моды магнитного резонанса, для которой в процессе колебаний происходит выход спинов из легкой плоскости при повороте спиновой конфигурации вокруг направления оси симметрии *Y*-фазы или *uud*-фазы. Естественно, что при приближении магнитного поля к значению, при котором фаза становится коллинеарной и не имеет компонент намагниченности, выходящих из плоскости, собственная частота такого колебания приближается к нулю, что проявляется в виде ветви колебаний с падающей при увеличении магнитного поля частотой [6, 7]. Если же под воздействием допирования спиновая структура будет сохранять существенные неколлинеарные спиновые компоненты, как в предполагаемой анти-*Y*-фазе (рис. 1*b*), поворот вокруг оси симметрии будет сопровождаться увеличением энергии и частота колебаний будет существенно ненулевой.

Эксперименты выполнены на многочастотном спектрометре, включающем в себя несколько резонаторных измерительных ячеек, совмещаемых с криомагнитом с полем 12 Тл. Резонаторные ячейки перекрывают диапазон 25–250 ГГц. В ходе эксперимента записывается зависимость прошедшей микроволновой мощности от магнитного поля, резкое уменьшение этого сигнала свидетельствует о выполнении условий магнитного резонанса.

Примеры записей линий магнитного резонанса при температуре 1.4 К для образцов с разной концентрацией калия $x = 0$ и $x = 0.15$, показаны на рис. 5 (по данным работ [13, 14]). Резонансные линии *A* и *B* соответствуют растущей ветви спиновых колебаний, расщепленной межплоскостным взаимодействием. Линия *C* представляет падающую ветвь, а линии *D* и *F* относятся к резонансным модам, возникающим в области плато. Идентификация резонансных мод чистого образца подробно описана в работе [6]. Щель в спектре антиферромагнитного резонанса в нулевом поле для чистого образца составляет 90 ± 2 ГГц, а для образца с $x = 0.15$ равна 75 ± 5 ГГц. Соответствующие частоты антиферромагнитного резонанса при направлении внешнего поля в легкой плоскости кристаллов $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ показаны на частотно-полевой диаграмме рис. 6. Действительно, падающая ветвь для образца $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ отчетливо наблюдается при $x = 0$, а при $x = 0.15$ — отсутствует. На рисунке сплошными линиями показаны расчетные значения частот магнитного резонанса для структур типов *Y* (левая панель) и анти-*Y* (правая панель), построенные в рамках теории, развитой для частот

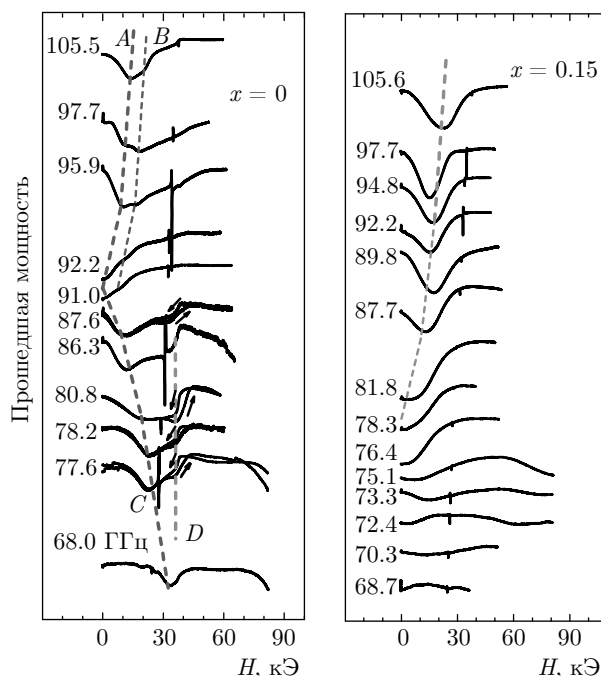


Рис. 5. Линии магнитного резонанса для образцов $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре 1.3 К, $x = 0$, $x = 0.15$ по данным работы [14]

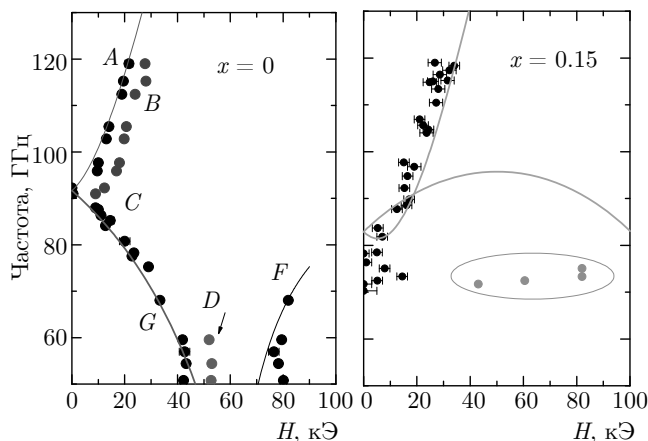


Рис. 6. Частотно-полевые диаграммы магнитного резонанса для образцов $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ для $x = 0$, $x = 0.15$ при температуре 1.4 К, по данным работы [14]. Буквами *A*, *B*, *C*, *D* обозначены моды магнитного резонанса в соответствии с записями резонансных линий, приведенными на рис. 5. Овалом на правой панели обведены поля максимумов поглощения нерезонансного характера. Сплошные линии представляют теоретический расчет частот антиферромагнитного резонанса для *Y*-структуры (левая панель) и анти-*Y*-структуры (правая панель)

собственных спиновых колебаний в работе [13]. При этом использовался спиновый гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (1)$$

со значениями обменного интеграла $J = 0.094$ мэВ (1.1 К) для структуры типа Y и 0.074 мэВ (0.9 К) для анти- Y -структуры и одноинной анизотропии $D = 0.027$ мэВ. Последнее значение взято из работы [10]. Исчезновение падающей ветви антиферромагнитного резонанса свидетельствует об изменении спиновой структуры. Качественное согласие экспериментальных значений частоты антиферромагнитного резонанса с теоретическим расчетом зависимости частоты от поля показывает, что изменение спектра происходит в соответствии с образованием анти- Y -структуры в допированном образце.

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СПИНОВОЙ СТРУКТУРЫ ПО СПЕКТРАМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Магнитная структура $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ исследовалась также методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах немагнитных ионов $^{87}\text{Rb}^+$ (ядерный спин $I = 3/2$, гиромагнитное отношение $\gamma/2\pi = 13.9318$ МГц/Тл). Исследования проводились в полях, близких к одной трети от поля насыщения на образцах с разным уровнем допирования. Как было описано во Введении, в этой области полей ожидаются кардинально различные магнитные структуры в чистом и допированном образцах. Так, для чистого образца в плоскостях треугольной структуры устанавливается трехподрешеточная фаза с двумя подрешетками, направленными по полю, и одной подрешеткой против него (uud), а для достаточно сильно допированного ожидается «веерная» фаза (fan структура на рис. 7а). Веерная структура возникает непрерывно из анти- Y -структуры при увеличении поля, ориентированного в плоскости треугольной структуры.

Спектры ЯМР ^{87}Rb измерялись на монокристаллических образцах $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ с разным содержанием калия из тех же ростовых партий, что и образцы, изученные методами ЭСР и магнитометрии. Методика эксперимента описана в работе [15]. Для получения сигнала спинового эха использовалась последовательность импульсов $\tau_p - \tau_D - 2\tau_p$, где длительность импульсов составляла $\tau_p = 1$ мкс, а время между импульсами $\tau_D = 15$ мкс.

Ядерный магнитный резонанс на свободном ядре наблюдается при условии, что магнитное поле равно

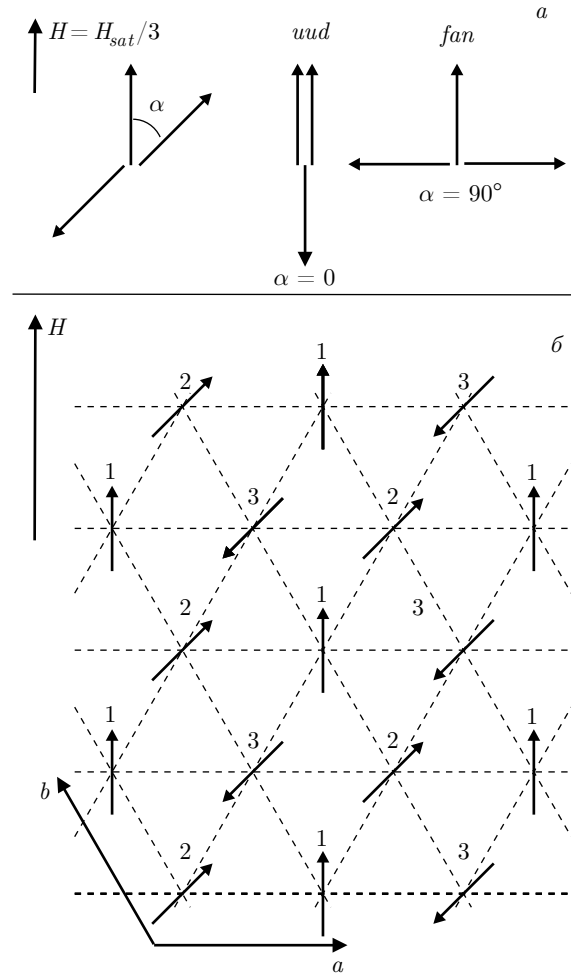


Рис. 7. а) Магнитные структуры с полной намагниченностью $M = M_{sat}/3$. б) Плоскость магнитных ионов Fe^{3+} , показаны три магнитные подрешетки для структуры с волновым вектором $(1/3, 1/3)$

$2\pi\nu/\gamma$, где ν — частота радиочастотного поля, γ — гиромагнитное отношение. В твердых телах, помимо внешнего магнитного поля, резонансные частоты определяются квадрупольным взаимодействием ядра с электрическим полем, создаваемым кристаллическим окружением исследуемого иона, а также магнитным полем, создаваемым его магнитным окружением.

Предыдущие ЯМР-исследования $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в парамагнитной фазе позволили определить константы квадрупольного взаимодействия, а также величину эффективного контактного магнитного поля на ядрах ионов $^{87}\text{Rb}^+$ от ближайших магнитных моментов [15, 16]. Оказалось, что эффективное магнитное поле (контактной и дипольной природы) на ядре иона рубидия определяется в основном величинами и направлениями магнитных моментов двух бли-

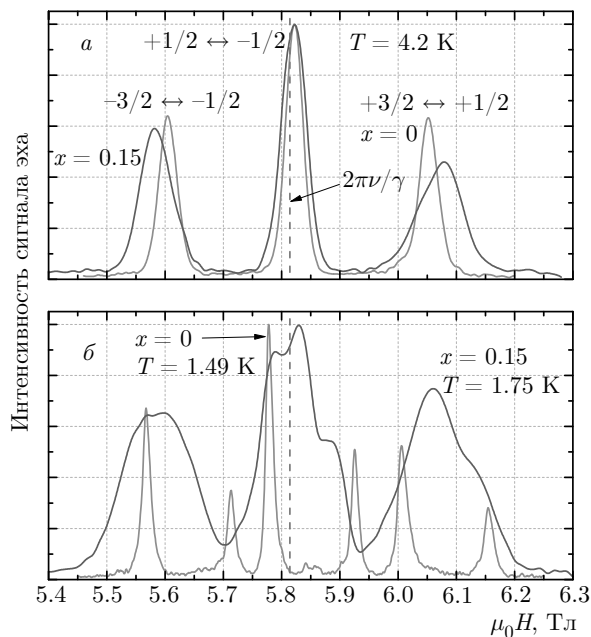


Рис. 8. (В цвете онлайн) Спектры ЯМР ^{87}Rb в парамагнитной (а) и упорядоченной (б) фазах $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ с $x = 0$ (красные линии) и $x = 0.15$ (синие линии), $\nu = 81$ МГц, $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}^3$. Экспериментальные данные из работы [15]

жайших магнитных ионов железа. Этот факт упрощает качественный анализ спектров ЯМР в магнитоупорядоченной фазе, в результате которого были получены структуры магнитных фаз в кристаллах с разным уровнем допирования. На основании качественного анализа проведено численное моделирование спектров ЯМР.

На рис. 8 приведены спектры ЯМР, полученные в парамагнитной фазе на двух образцах: чистом с $x = 0$ и допированном с $x = 0.15$. В парамагнитной фазе все ионы рубидия находятся в эквивалентных позициях, поскольку кристаллографическая ячейка Rb содержит один ион Rb^+ . В этом случае спектр ЯМР состоит из трех линий. Центральная, наиболее интенсивная резонансная линия, соответствует переходу ($m_I = +1/2 \leftrightarrow -1/2$), а две спутные линии переходам ($m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$). Наблюдаемое расщепление связано с квадрупольным взаимодействием момента ядра ^{87}Rb с неоднородным электрическим полем, создаваемым ионным окружением. В то же время резонансное поле центральной линии в первом порядке теории возмущений не зависит от градиента электрического поля. Поэтому в чистом образце ширины центральной линии и спутников одинаковы, в то время как в допированном спутники существенно шире центральной линии. Причина

этого в неоднородном искажении кристаллической структуры при введении примесных ионов калия и, как следствие, распределении градиента электрического поля на ядрах рубидия. Ширина линий спутников растет с увеличением содержания калия [15]. Из этого наблюдения можно заключить, что ионы калия входят в матрицу $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$, и ожидать, что искажение кристаллической решетки будет сопровождаться распределением обменного интеграла в некотором интервале значений в плоскостях треугольной структуры магнитных ионов железа. Такое распределение необходимо для ожидаемого явления стабилизации «верной» фазы вблизи поля $H_{\text{sat}}/3$.

При переходе в магнитоупорядоченную фазу формы центральной линии и спутников изменяются (рис. 8а), что свидетельствует о том, что магнитное поле на ядрах ^{87}Rb , наводимое магнитным окружением разных ионов рубидия, становится различным. При переходе в магнитоупорядоченное состояние из парамагнитного каждая из трех линий спектра ЯМР чистого $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ расщепляется на две с соотношением интенсивностей 2 : 1. Более интенсивная линия оказывается слегка смещенной в меньшие поля от парамагнитной, а менее интенсивная в сторону больших полей. Такое расщепление наблюдалось и для образцов с концентрациями калия $x = 0.025$, $x = 0.075$.

В образце с уровнем допирования $x = 0.15$ в магнитоупорядоченной фазе форма центральной линии и спутников имеет более сложную форму (рис. 8б). Структура линий спутников такая же, как и у центральной линии, но существенно размыта неоднородным квадрупольным вкладом — так же, как и в парамагнитной фазе. На рис. 9 приведена температурная эволюция спектра ЯМР $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$, $x = 0.15$ для центрального перехода ($m_I = +1/2 \leftrightarrow -1/2$). Красным цветом выделен спектр, снятый при температуре 2.75 К, близкой к температуре упорядочения $T_c = (2.75 \pm 0.025)$ К. Величина T_c была определена на том же монокристалле по лямбда-аномалии на температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации [15]. В магнитоупорядоченной фазе спектр ЯМР состоит из трех широких линий, что свидетельствует о том, что в магнитной структуре есть, как минимум, три неэквивалентные позиции иона рубидия. Две низкополевые линии в несколько раз более интенсивные, чем высокополевая. С повышением температуры форма спектра ЯМР остается той же, только расстояние между линиями сокращается. Такая трансформация ЯМР-спектра объясняется умень-

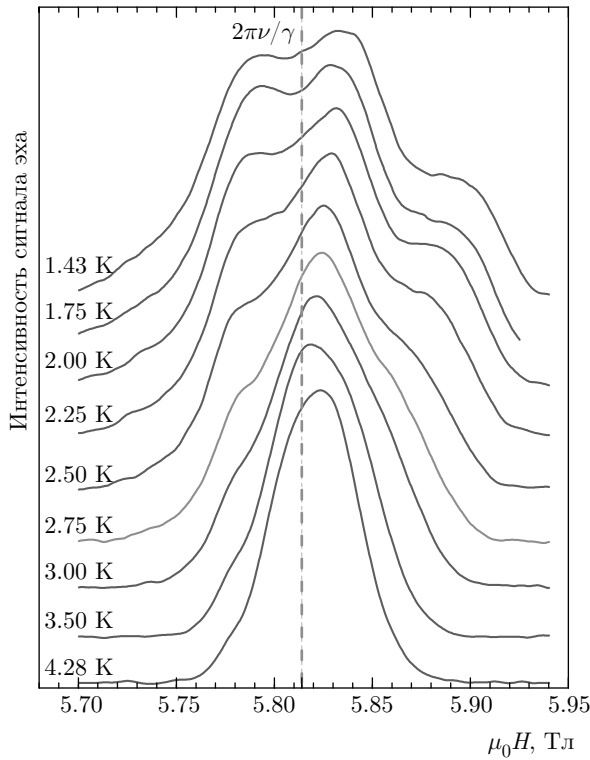


Рис. 9. (В цвете онлайн) Температурная зависимость спектров ЯМР ^{87}Rb (переход $m_I = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в $\text{Rb}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$, $\nu = 81$ МГц, $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}^3$. Спектр, показанный красной линией, соответствует максимуму скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Экспериментальные данные из работы [15]

шением параметра порядка при повышении температуры. Отметим, что небольшое расщепление линии ЯМР наблюдается не только в упорядоченной фазе, но и при температуре, превышающей температуру перехода T_c , более чем на градус.

Кристаллическая структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ представляет из себя набор плоских правильных треугольных решеток магнитных ионов Fe^{3+} , расположенных одна над другой. Косвенное обменное взаимодействие через кислородное окружение $(\text{MoO}_4)^{2-}$ комплексов обеспечивает одинаковое обменное взаимодействие в плоскостях. ЯМР-зонды — ионы $^{87}\text{Rb}^+$ находятся между ионами железа соседних плоскостей, магнитные моменты которых в основном определяют эффективное поле на ядре рубидия (H_{eff}). Учитывая тот факт, что H_{eff} много меньше, чем $H \approx H_{sat}/3$, можно заключить, что сдвиг резонансного поля определяется проекциями магнитных моментов двух соседних ионов на направление приложенного внешнего поля \mathbf{H} . Если сумма проекций положительна, то линия ЯМР сдвигается в сторо-

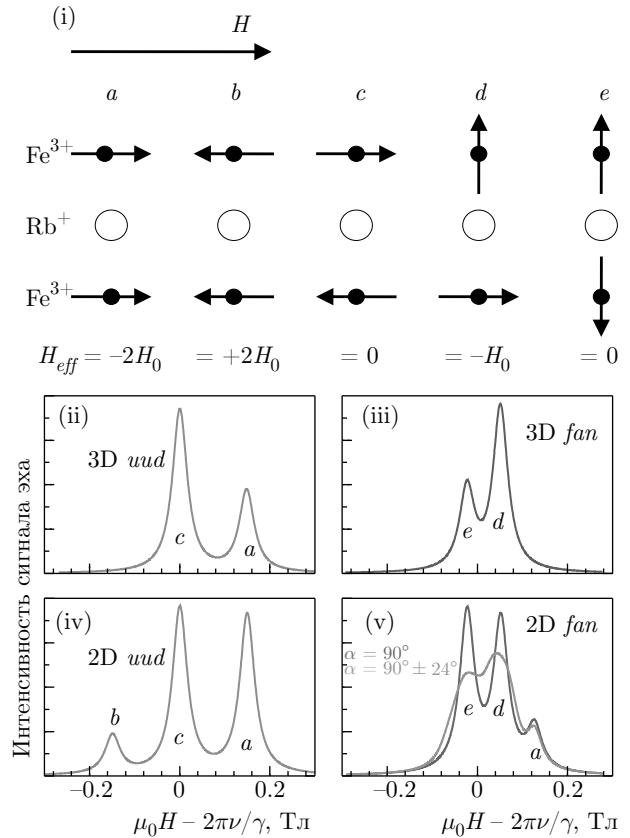


Рис. 10. (В цвете онлайн) (i) Пять комбинаций a, b, c, d, e направлений ближайших к $^{87}\text{Rb}^+$ магнитных моментов Fe^{3+} и соответствующие им эффективные поля. (ii–v) модельные спектры для структур uud ($\alpha = 0^\circ$, слева) и «верная» ($\alpha = 90^\circ$, справа), $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}^3$, со следующими данными: (ii) 3D- uud с периодичностью $2c$ или $3c$ в направлении \mathbf{C}^3 , $\mu = 5\mu_B$, индивидуальная ширина линии $\delta = 20$ мТл; (iii) 3D- fan с периодичностью $2c$ или $3c$ в направлении \mathbf{C}^3 , $\mu = 5\mu_B$, $\delta = 20$ мТл; (iv) 2D- uud , $\mu = 5\mu_B$, $\delta = 20$ мТл; (v) 2D- fan , $\mu = 5\mu_B$, $\alpha = 90^\circ$ (синяя линия), $\alpha = 90^\circ \pm 24^\circ$ (пурпурная линия), $\delta = 20$ мТл

ну больших полей, в противном случае, в сторону меньших. Если предположить, что в каждой плоскости треугольных структур реализуется одна и та же трехподрешеточная магнитная структура с волновым вектором $(1/3, 1/3)$ (рис. 7б), то возможны всего три варианта расположения двух соседних магнитных плоскостей: а) магнитная структура верхней плоскости повторяет нижнюю; б, в) магнитная структура верхней плоскости сдвинута на один или два вектора трансляции (например, а) относительно нижней. Случай а) энергетически предпочтителен при ферромагнитном межплоскостном взаимодействии, случаи б) и в) предпочтительны при антиферромагнитном взаимодействии. Чтобы смоделировать спектры ЯМР, надо рассмотреть возможные

комбинации взаимных ориентаций магнитных моментов двух ближайших магнитных ионов соседних плоскостей треугольных структур. Для магнитных фаз в поле $H_{sat}/3$ (рис. 7) наиболее интересны uud и «веерная» фазы, для которых угол $\alpha = 0^\circ$ и 90° , соответственно. Для этих фаз возможны только 5 различных комбинаций магнитных моментов ближайших к $^{87}\text{Rb}^+$ ионов соседних плоскостей. Эти комбинации изображены на верхней панели рис. 10(i). На этом же рисунке приведены соответствующие этим комбинациям эффективные поля на ядре рубидия. Величина эффективного поля H_0 , создаваемого одним ионом железа с магнитным моментом $5\mu_B$ в направлении приложенного поля, получена из исследования спектров ЯМР $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в парамагнитной фазе [15] и составляет 74 мТл. Дальнейшее моделирование спектров ЯМР сводится к подсчету числа позиций рубидия в магнитной ячейке в каждой из пяти возможных комбинаций соседних моментов. Так, например, для магнитной структуры uud с ферромагнитным межплоскостным порядком (волновой вектор такой структуры $(1/3, 1/3, 0)$), магнитная ячейка содержит три неэквивалентные позиции ионов рубидия, на двух из которых эффективное поле равно $-2H_0$ (комбинация a на рис. 10(i)), а на третьем $+2H_0$ (комбинация b на рис. 10(i)). Для такой структуры можно ожидать в магнитоупорядоченной фазе спектр ЯМР, состоящий из двух резонансных линий в полях $2\pi\nu/\gamma - 2H_0$ и $2\pi\nu/\gamma + 2H_0$ с соотношением интенсивностей 1 : 2. Такой спектр не согласуется с наблюдаемым спектром.

Спектр, наблюдаемый в эксперименте для структуры uud , получается в результате его моделирования для магнитных структур с волновыми векторами $(1/3, 1/3, 1/2)$ и $(1/3, 1/3, 1/3)$. В таких структурах присутствует 6 и 9 различных позиций с магнитными окружениями a и c на рис. 10. Спектр ЯМР таких магнитных структур следует ожидать состоящим из двух линий в полях $2\pi\nu/\gamma$ и $2\pi\nu/\gamma + 2H_0$ с соотношением интенсивностей 2 : 1, соответствующим числу позиций с разным окружением для структур с периодом вдоль оси c , равным 2 или 3. Ожидаемый спектр ЯМР для «веерных» структур с трехмерным (3D) порядком также состоит из двух линий в полях $2\pi\nu/\gamma$ и $2\pi\nu/\gamma + H_0$, соответствующих магнитному окружению d, e ионов рубидия, изображенных на рис. 10. Интенсивности ЯМР этих линий соотносятся как 1 : 2. Результаты моделирования спектров ЯМР для трехмерно упорядоченных uud и «веерной» структур приведены на рис. 10(ii), (iii). Если спектры ЯМР для образцов $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ с малым содержанием калия: $x = 0, 0.025, 0.075$

успешно моделируются в рамках модели 3D- uud , то спектры ЯМР, измеренные в образцах с $x = 0.15$, не могут быть описаны в рамках моделей 3D- uud или 3D- fan ни по числу линий, ни по соотношению их интенсивностей.

Экспериментальные спектры образцов с $x = 0.15$ удается описать в рамках модели, в которой спиновая структура кристалла представляется в виде расположенных друг над другом магнитных слоев. В каждом из этих слоев спины упорядочены, образуя «веерную» структуру. При этом межплоскостные спиновые корреляции отсутствуют. Такую спиновую структуру ниже мы будем называть 2D- fan структурой. В этом случае спектр ЯМР будет состоять из трех линий от позиций рубидия, находящихся в позициях a, d, e (рис. 10(i)) в полях $2\pi\nu/\gamma$, $2\pi\nu/\gamma + H_0$ и $2\pi\nu/\gamma + 2H_0$ с соотношением интенсивностей линий 4 : 4 : 1. Модельные спектры для структуры с магнитным порядком «два вверх один вниз» в каждом слое и отсутствием межплоскостного магнитного порядка (структура 2D- uud) и для структуры 2D- fan приведены на рис. 10(iv), (v). Модельные спектры, представленные на рис. 10, получены в предположении, что ширина каждой из трех линий та же, что и в парамагнитной фазе. Видно, что ширины трех линий экспериментального спектра ЯМР гораздо шире, чем модельные. Чтобы получить лучшее согласие с экспериментом, естественно предположить, что условие $\alpha = 90^\circ$, определяющее «веерную» структуру, для каждой плоскости выполняется с некоторой точностью, а именно, α является случайной величиной из интервала $90^\circ \pm \Delta\alpha$.

На рис. 11 приведены результаты подгонки экспериментальных спектров ЯМР при двух значениях температуры: $T \ll T_c$ и $T \approx 0.85T_c$ для двух образцов с $x = 0$ и $x = 0.15$ в рамках моделей магнитных структур 3D- uud и 2D- fan , соответственно. В качестве подгоночных параметров использовались величина магнитного момента иона железа и величина разброса угла $\Delta\alpha$. При моделировании вычислялись дипольные поля от 30 координационных сфер магнитного окружения ионов рубидия и величины контактного поля, полученного из высокотемпературных экспериментов ($T \gg T_c$). [15] Ширина линии ЯМР от ядер, находящихся в одинаковом магнитном окружении, при моделировании принималась равной ширине линии ЯМР, измеренной при температуре $T \gg T_c$ и полях 6 мТл и 20 мТл в образцах $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ с $x = 0$ и $x = 0.15$, соответственно.

Сформулируем основные результаты ЯМР-исследования. 1) При малом уровне допирования $x =$

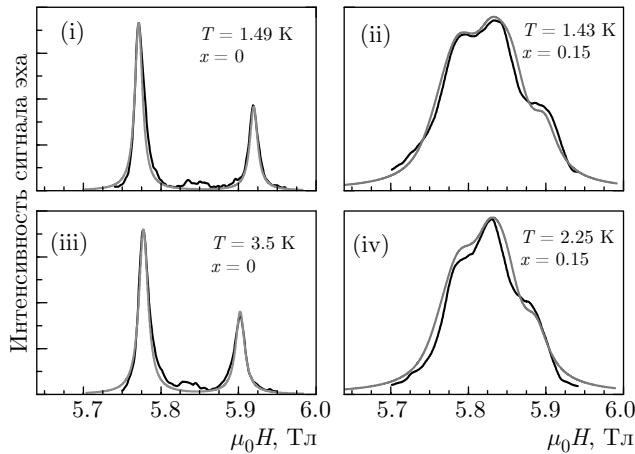


Рис. 11. (В цвете онлайн) Экспериментальные спектры ЯМР ^{87}Rb в $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0, 0.15$) на частоте 81 МГц, $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}^3$ при двух температурах (черные линии) и их подгонки (красные и пурпурные линии) со следующими параметрами: (i) 3D *uid*, $\mu = 5\mu_B$, $\delta = 6$ мТл; (ii) 2D-*fan*, $\mu = 3.7\mu_B$, $\alpha = 90^\circ \pm 24^\circ$, $\delta = 20$ мТл; (iii) 3D *uid*, $\mu = 4.2\mu_B$, $\delta = 7$ мТл; (iv) 2D-*fan*, $\mu = 3.3\mu_B$, $\alpha = 90^\circ \pm 22^\circ$, $\delta = 20$ мТл. Экспериментальные данные из работы [15]

$= 0, 0.025, 0.075$ реализуется фаза 3D-*uid*. 2) Для образцов с $x = 0.15$ спектры ЯМР описываются в рамках модели фазы 2D-*fan*, что соответствует ожиданиям теории для модели двумерного гейзенберговского антиферромагнетика с треугольной решеткой со случайными статическими нарушениями обменных связей. Отметим здесь, что обнаруженная потеря трехмерного порядка при допировании квазидвумерных систем наблюдалась ранее и в других планарных спиральных магнетиках: LiCu_2O_2 [17], LiCuVO_4 [18] и CuCrO_2 [19].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние слабого допирования на спиновую структуру антиферромагнетика на треугольной решетке. Показано, что при замене 15% ионов рубидия на ионы калия, замороженный беспорядок кардинально меняет кривую намагничивания и спиновую структуру основного состояния, в то время как температура Нееля и щель антиферромагнитного резонанса меняются примерно соответственно на 30 и 20%. В частности, в умеренных полях вместо трехподрешеточной структуры Y -типа возникает перевернутая Y -структура, в которой две скошенные относительно поля подрешетки имеют

проекции на направление поля не вдоль, а против, и поперечная компонента намагниченности этих подрешеток больше, чем в исходной Y -структуре.

В полях вблизи одной трети поля насыщения различие структур чистого и допированного образцов состоит в следующем. Чистый образец обладает трехмерным дальним магнитным порядком, когда в каждом слое треугольной структуры реализуется фаза «две подрешетки вдоль поля, одна — против». В допированном образце с $x=0.15$ в слоях возникает неколлинеарная веерная упорядоченная структура при отсутствии спиновой корреляции соседних магнитных слоев.

Благодарности. Настоящий обзор сделан по результатам работ [13–15]. Мы выражаем свою искреннюю благодарность Н. Бюттгену (N. Büttgen), М. Е. Житомирскому, О. А. Петренко, А. П. Рейесу (A. P. Reyes), М. Хагиваре (M. Hagiwara), А. Я. Шапиро за тесное многолетнее сотрудничество.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-12-01505) (кривые намагничивания и спектры электронного спинового резонанса) и в рамках программы Президиума Российской академии наук (спектры ЯМР).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Chubukov and D. I. Golosov, *J. Phys.: Condens. Mat.* **3**, 69 (1991).
2. S. E. Korshunov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5927 (1986).
3. E. F. Shender, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **83**, 326 (1982).
4. V. S. Maryasin and M. E. Zhitomirsky, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 247201 (2013).
5. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, A. Micheler, N. Büttgen, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, *Phys. Rev. B* **74**, 024412 (2006).
6. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, L. N. Demianets, and A. Ya. Shapiro, *Phys. Rev. B* **67**, 094434 (2003).
7. A. I. Smirnov, H. Yashiro, S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, A. Kikkawa, K. Katsumata, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, *Phys. Rev. B* **75**, 134412 (2007).

8. А.И. Смирнов, Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, О. А. Петренко, М. Хагивара, УФН **180**, 881 (2010).
9. M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Ya. Shapiro, and L. A. Demianets, Phys. Rev. Lett. **98** 267205 (2007).
10. J. S. White, Ch. Niedermayer, G. Gasparovic, C. Broholm, J. M. S. Park, A. Ya. Shapiro, L. N. Demianets, and M. Kenzelmann, Phys. Rev. B **88**, 060409 (2013).
11. Л. Е. Свистов, А. И. Смирнов, Л. А. Прозорова, О. А. Петренко, А. Я. Шапиро, Л. Н. Демьянец, Письма в ЖЭТФ **80**, 231, (2004).
12. A. I. Smirnov, L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. Zheludev, M. D. Lumsden, E. Ressouche, O. A. Petrenko, K. Nishikawa, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kindo, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, Phys. Rev. Lett. **102**, 037202 (2009).
13. A. I. Smirnov, T. A. Soldatov, O. A. Petrenko, A. Takata, T. Kida, M. Hagiwara, M. E. Zhitomirsky, and A. Ya. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **119**, 047204 (2017).
14. A. I. Smirnov, T. A. Soldatov, O. A. Petrenko, A. Takata, T. Kida, M. Hagiwara, M. E. Zhitomirsky, and A. Ya. Shapiro, J. Phys. Conf. Ser. **969**, 012115 (2018).
15. Yu. A. Sakhratov, M. Prinz-Zwick, D. Wilson, N. Büttgen, A. Ya. Shapiro, L. E. Svistov, and A. P. Reyes, Phys. Rev. B **99**, 024419 (2019).
16. L. E. Svistov, L. A. Prozorova, N. Büttgen, A. Ya. Shapiro, and L. N. Dem'yanets, JETP Lett. **81**, 102 (2005).
17. A. A. Bush, N. Büttgen, A. A. Gippius, V. N. Glazkov, W. Kraetschmer, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, and A. Zheludev, Phys. Rev. B **88**, 104411 (2013).
18. L. A. Prozorova, S. S. Sosin, L. E. Svistov, N. Büttgen, J. B. Kemper, A. P. Reyes, S. Riggs, A. Prokofiev, and O. A. Petrenko, Phys. Rev. B **91**, 174410 (2015).
19. T. Okuda, K. Uto, S. Seki, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, and M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 014711 (2011).