

## Магнитные свойства метабората меди $\text{CuB}_2\text{O}_4$

Г. А. Петраковский<sup>1</sup>, А. И. Панкрац<sup>1</sup>, М. А. Попов<sup>1</sup>, А. Д. Балаев<sup>1</sup>,  
Д. А. Великанов<sup>1</sup>, А. М. Воротынов<sup>1</sup>, К. А. Саблина<sup>1</sup>,  
Б. Россли<sup>2</sup>, Й. Шефер<sup>2</sup>, А. Амато<sup>2</sup>, У. Стауб<sup>2</sup>, М. Боем<sup>2,3</sup>, Б. Уладиаф<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики им. Л. В. Куренского СО РАН  
Академгородок, г. Красноярск, 660036, Россия  
E-mail: pank@iph.krasn.ru*

<sup>2</sup> *Laboratory for Neutron Scattering, ETH Zurich & Paul Scherrer Institute  
CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

<sup>3</sup> *Institut Laue-Langevin, 38042 Grenoble, Cedex 9, France*

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2002 г.

Дан обзор экспериментальных результатов исследования магнитных и резонансных свойств, теплоемкости, мюонной спиновой релаксации и рассеяния нейтронов монокристалла метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Приведены результаты симметричного анализа и моделирования методом феноменологического термодинамического потенциала. Обсуждается магнитная структура кристалла в различных температурных интервалах области магнитного упорядочения.

Надано огляд експериментальних результатів магнітних та резонансних властивостей, теплоємності, мюонної спінової релаксації та розсіювання нейтронів монокристалла метабората міді  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Приведено результати симетричного аналізу та моделювання методом феноменологічного термодинамічного потенціалу. Обговорюється магнітна структура кристала в різних температурних інтервалах області магнітного упорядкування.

PACS: 75.25.+z, 75.40.Cx

### Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости стимулировало повышенный интерес к исследованию магнитных свойств оксидных соединений меди, которые хотя и не являются сверхпроводящими, но имеют одинаковые с ВТСП фрагменты кристаллической структуры. Своеобразие двухвалентного иона меди состоит в том, что он формирует такое многообразие магнитных структур, которое не встречается ни у одного другого химического элемента. В качестве примера широкого разнообразия магнитных свойств оксидных соединений меди можно привести исследованные нами ранее оксокупраты, среди которых встречаются трехмерный антиферромагнетик с четырехспиновым обменным взаимодействием ( $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ) [1], цепочечный спин-пайерлсовский магнетик ( $\text{CuGeO}_3$ ) [2,3],

двумерный антиферромагнетик с нарушенной ладдерной структурой ( $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ) [4], спиновое стекло ( $\text{CuGa}_2\text{O}_4$ ) [5]. Начаты исследования триклинного магнетика  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ , обладающего ферро- или ферримагнитной структурой [6].

Недавно нами были выращены монокристаллы метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Первые же исследования физических свойств этого соединения показали, что в области температур ниже 20 К оно обладает сложной диаграммой состояний, причем в определенных областях этой диаграммы в метаборате меди реализуется модулированная (несоизмеримая) магнитная структура. В большинстве случаев такие структуры возникают как результат конкуренции обменных взаимодействий [7]. В этих случаях кристаллическая структура не накладывает каких-либо ограничений на возможность реализации таких магнитных структур. Дзялошинский впервые указал на возможность

возникновения модулированных структур за счет релятивистских взаимодействий [8]. Физической причиной появления несоизмеримых структур в этих случаях является антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского–Мория. Формально такие магнитные структуры могут быть описаны путем включения в термодинамический потенциал инварианта Лифшица [7], содержащего линейно первые производные по координатам от двухкомпонентного параметра порядка. Следует отметить, что в этом случае на симметрию кристалла накладывается важное ограничение: инвариант Лифшица может быть включен в термодинамический потенциал только для кристаллов без центра инверсии.

Возникающая в метаборате меди несоизмеримая структура относится именно к такому менее распространенному типу модулированных структур, обусловленных релятивистскими взаимодействиями. Поэтому комплексные исследования таких структур, проведенные на монокристаллах высокого качества, представляют большой интерес.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований магнитных и некоторых других физических свойств метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , а также обсуждается магнитная структура кристалла в различных температурных интервалах области магнитного упорядочения.

### Экспериментальные данные

Технология выращивания крупных высококачественных монокристаллов метабората меди дана в работе [9]. Рентгенографические и нейтронографические исследования [10] при комнатной температуре показали, что  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  — тетрагональный кристалл, пространственная группа  $I\bar{4}2d$  с параметрами решетки  $a = 11,528 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,607 \text{ \AA}$ . Единичная ячейка содержит 12 формульных единиц (рис. 1). Ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  занимают две неэквивалентные позиции:  $\text{Cu}(b)$  — по-

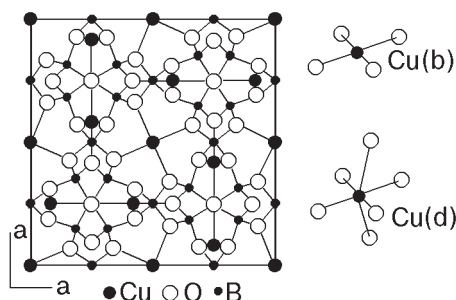


Рис. 1. Кристаллическая структура метабората меди.

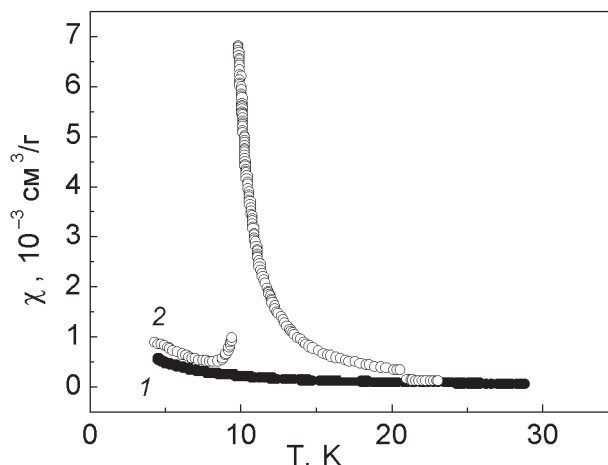


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла метабората меди. Магнитное поле параллельно: тетрагональной оси кристалла (1); базисной плоскости кристалла (2).

зиция  $4b$ , точечная симметрия  $S_4(0,0,1/2)$ , и  $\text{Cu}(d)$  — позиция  $8d$ , точечная симметрия  $C_2(0,0815;1/4;1/8)$ . Ион  $\text{Cu}(b)$  находится в центре квадрата, образованного четырьмя ионами кислорода; ион  $\text{Cu}(d)$  окружен шестью ионами кислорода, локализованными в вершинах искаженного октаэдра. Специальное нейтронографическое исследование высокого разрешения [10] показало, что вплоть до температуры 1,5 К кристалл не подвержен никаким структурным фазовым переходам.

Магнитные измерения, выполненные на кристаллах, показали, что магнитная восприимчивость испытывает резкие особенности при температурах  $T_I = 10 \text{ К}$  и  $T_N = 20 \text{ К}$ . Результаты измерения магнитной восприимчивости на СКВИД-магнитометре для ориентаций магнитного поля вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси кристалла показаны на рис. 2 [11]. Обращает на себя внимание резкая анизотропия восприимчивости. Для магнитного поля, приложенного в базисной плоскости кристалла, при температуре 20 К наблюдается скачок восприимчивости и ее быстрый рост при дальнейшем понижении температуры. При температуре  $T_I$  восприимчивость скачком уменьшается примерно на порядок и при дальнейшем снижении температуры до 4,2 К монотонно возрастает. Для магнитного поля, приложенного вдоль тетрагональной оси кристалла, температурная зависимость восприимчивости является гладкой во всем температурном диапазоне. Парамагнитная температура Кюри и эффективный магнитный момент иона меди, определенные из высокотемпературной части магнитной вос-

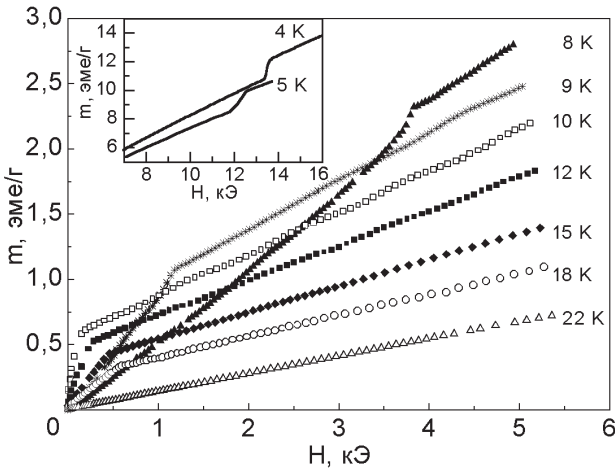


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ .

приимчивости, равны  $\theta = -9,5 \text{ K}$  и  $\mu_{\text{eff}} = 1,77 \mu_B$  соответственно.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные на вибрационном магнитометре [12] при ориентации магнитного поля до 60 кЭ вдоль тетрагональной оси кристалла, являются гладкими во всем исследованном интервале температур. В то же время при ориентации поля в тетрагональной плоскости имеются изломы кривых намагничивания (рис. 3). В области температур 10–18 К кривые намагничивания свидетельствуют о существовании спонтанного магнитного момента в базисной плоскости кристалла. Величина спонтанного момента равна  $m_0 = 0,56 \text{ эме/г}$  при температуре  $T = 10 \text{ K}$ . При снижении температу-

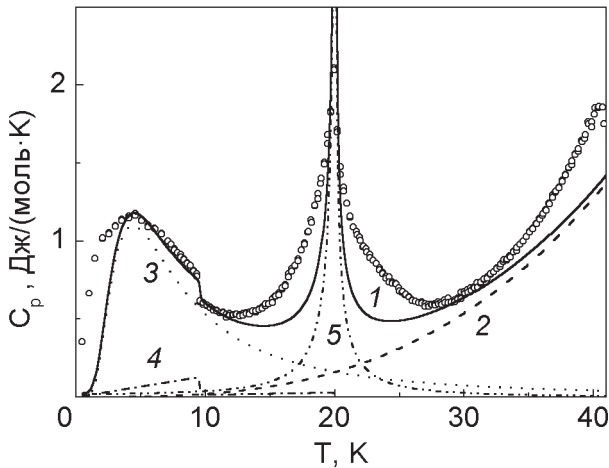


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла метабората меди: светлые кружки — эксперимент [11], 1 — результат моделирования, 2 — вклад Дебая, 3 — аномалия типа Шоттки, 4 — вклад Ландау, 5 — оценка Гинзбурга.

ры ниже  $T_I$  спонтанная намагниченность исчезает, и на кривых намагничивания появляется особенность в более высоких магнитных полях. Линейная аппроксимация высокополевых линейных участков полевых зависимостей намагниченности в интервале температур 4,2–10 К показывает, что выше этих полей в кристалле вновь появляется спонтанный магнитный момент.

Описанные выше аномалии магнитной восприимчивости сопровождаются особенностями температурного поведения теплоемкости (рис. 4) [11]. На температурной зависимости теплоемкости наблюдаются две аномалии при температурах, совпадающих с аномалиями магнитной восприимчивости. Кроме того, при температуре ниже 4 К теплоемкость имеет особенность в виде широкого максимума.

В работе [11] приведены данные измерений мюонной спиновой релаксации ( $\mu\text{SR}$ ), которые также подтверждают наличие магнитных превращений при температурах 20 и 10 К. Более поздние измерения до температур  $\sim 0,1 \text{ K}$  [13] выявили дополнительное магнитное превращение при температуре ниже 2 К (рис. 5). Можно предполагать, что спиновая подсистема метабората меди перестраивается и при этой температуре.

Магнитный резонанс в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  был исследован в широком интервале частот, магнитных полей и температур [14]. На рис. 6 показаны частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , измеренные при  $T = 4,2 \text{ K}$  для двух ориентаций магнитного поля:  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . Для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  зависимость является гладкой и почти линейной. Но для ориентации  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  с увеличением поля наблюдается скачок частоты при  $H_{c\perp} = 12 \text{ кЭ}$  (см. вставку *a*). Этот скачок обусловлен

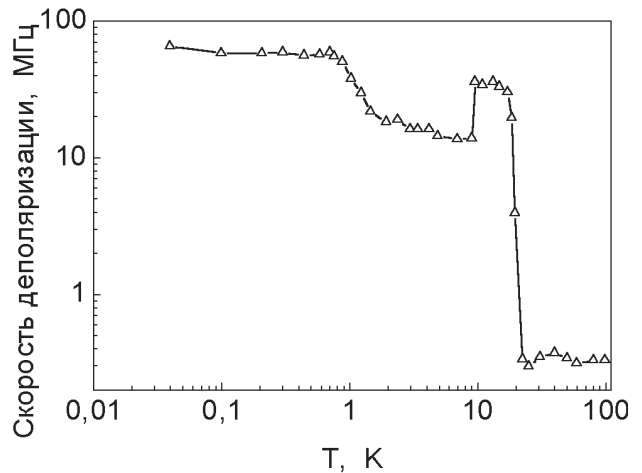


Рис. 5. Температурная зависимость мюонной спиновой релаксации в метаборате меди.

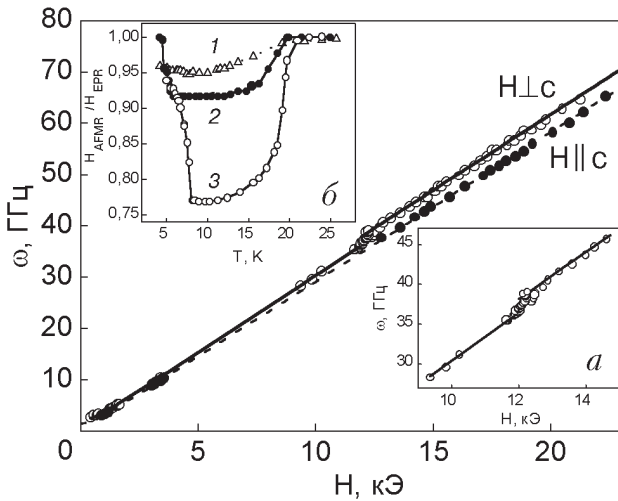


Рис. 6. Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса при  $T = 4,2$  К для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . Вставка *a* — фрагмент частотно-полевой зависимости для  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . Вставка *б* — температурные зависимости резонансного поля на частотах  $\omega$ , ГГц: 56,59 (1); 28,65 (2); 10,6 (3).

фазовым переходом из низкотемпературного состояния 1 в состояние 2 с индуцированным полем спонтанным магнитным моментом при  $H = H_{c\perp}$ . На вставке *б* показаны температурные зависимости резонансного поля, измеренные на разных частотах при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . При измерениях на частотах 10,6 и 28,65 ГГц в области низких температур наблюдаются резкие изменения резонансного поля, которые также согласуются с фазовым переходом. Температуры, при которых происходят эти изменения, понижаются с ростом частоты. При измерении на частоте 56,59 ГГц никаких аномалий резонансного поля не существует вплоть до 4,2 К.

На рис. 7 показана  $H_{\perp}-T$  фазовая диаграмма, полученная из данных резонансных и магнитных измерений. Пунктирная линия соответствует переходу из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное состояние 2. Из фазовой диаграммы ясно, что отсутствие низкотемпературных аномалий резонансных параметров на частоте 56,59 ГГц обусловлено тем, что при  $T = 4,2$  К кристалл  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  уже находится в состоянии 2, поскольку соответствующее этой частоте резонансное поле  $H \approx 18$  кЭ больше критического значения поля  $H_{c\perp} = 12$  кЭ. Кроме того, анализ резонансных и магнитных данных показал [14], что при переходе из состояния 2 в состояние 1 магнитные моменты ионов меди остаются в базисной плоскости, но спонтанный магнитный момент исчезает. В этой же работе сделано предположение, что в низкотемпературном состоянии 1 в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  реализуется геликоидальная (модулиро-

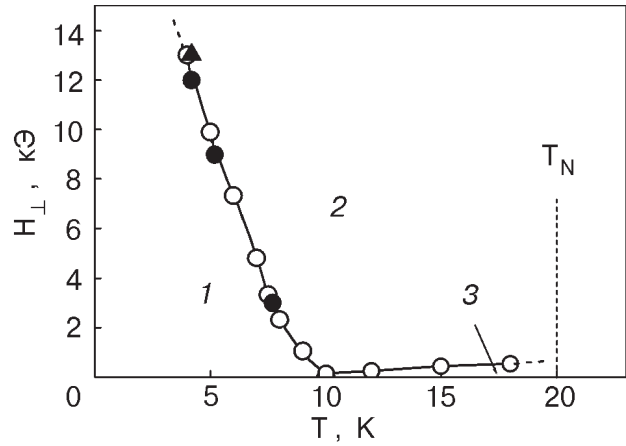


Рис. 7.  $H_{\perp}-T$  фазовая диаграмма состояний метабората меди: магнитные (○) и резонансные (●) измерения; данные [15] (▲).

ванная) магнитная структура. В пользу геликоидальной магнитной структуры в низкотемпературном состоянии  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  свидетельствует отсутствие угловой зависимости резонансных параметров в базисной плоскости в полях ниже  $H_{c\perp}$  и появление такой зависимости в полях выше  $H_{c\perp}$  (рис. 8). Для простой спирали в отсутствие внешнего магнитного поля локальные векторы антиферромагнетизма распределены равномерно по всем направлениям в базисной плоскости. Внешнее магнитное поле деформирует спираль, превращая ее в веерную структуру, в которой векторы антиферромагнетизма распределены в пределах сектора с угловым размером  $\alpha$ . Если величина  $\alpha$  сравнима с периодом тетрагональной

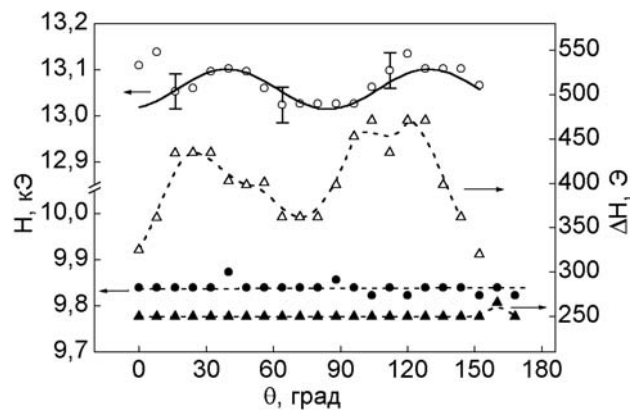


Рис. 8. Угловые зависимости резонансного поля и ширины линии в тетрагональной плоскости при  $T = 4,2$  К на частотах, ГГц: 41,51 (○,△); 29,008 (●,▲).

угловой зависимости  $\pi/2$ , то усреднение по всем локальным позициям приведет к отсутствию угловой зависимости резонансных параметров в базисной плоскости.

Для исследования магнитной структуры метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в различных областях фазовой диаграммы были выполнены нейтронографические исследования на монокристалле, выращенном с использованием изотопа бора  $^{11}\text{B}$  для уменьшения поглощения нейтронов [10,13,15].

Интенсивности некоторых брэгговских пиков и, в особенности, запрещенных рефлексов (110) или (002) увеличиваются с понижением температуры в области 10–20 К, что говорит о том, что в этом температурном интервале в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  реализуется антиферромагнитная структура. В пространстве обратной решетки такая структура описывается вектором распространения  $\mathbf{q} = 0$ , так что магнитная и кристаллохимическая ячейки совпадают. В этом состоянии магнитные моменты ионов  $\text{Cu}(b)$  и  $\text{Cu}(d)$  упорядочиваются по-разному: при  $T = 12$  К магнитные моменты ионов составляют около  $1 \mu_B$  на один атом для  $\text{Cu}(b)$  и около  $0,25 \mu_B$  для  $\text{Cu}(d)$ . Детальное описание магнитной структуры  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в состоянии 2 будет сделано ниже.

В области температур ниже  $T_I$  на нейтронограмме  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  вблизи магнитных пиков появляются магнитные сателлиты, расположенные в симметричных позициях по отношению к точкам обратной решетки соизмеримой фазы (рис. 9). При этом магнитная структура метабората меди становится несоизмеримой вдоль тетрагональной оси кристалла и описывается волной спиновой плотности с фазовой модуляцией [10]. Период спиновой модуляции непрерывно увеличивается

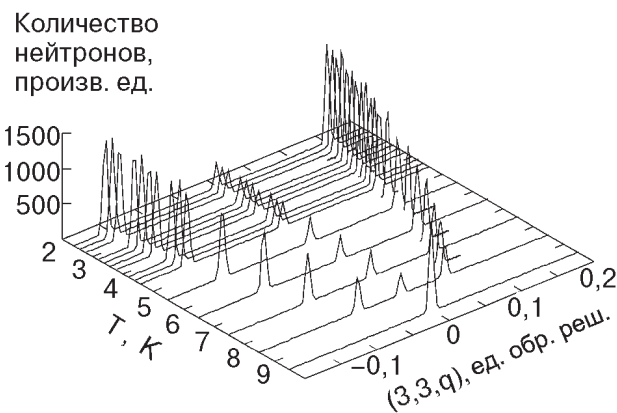


Рис. 9. Температурная зависимость положения магнитных сателлитов  $(3,3,0+q)$  и  $(3,3,0-q)$ .

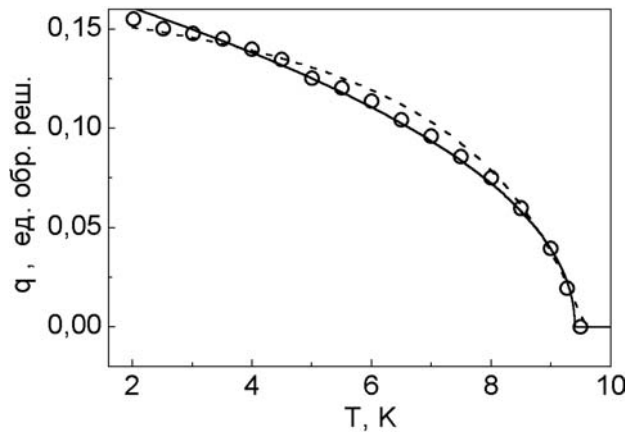


Рис. 10. Температурная зависимость волнового вектора несоизмеримой структуры  $q$ . Сплошная линия построена по степенному закону (1), штриховая — результат моделирования методом феноменологического термодинамического потенциала.

от  $q \approx 0$  вблизи 10 К до  $q = (0;0;0,15)$  при температуре 1,8 К (рис. 10). При этой температуре модуляция спиновой структуры характеризуется периодом  $c/0,15 \approx 40$  Å. Зависимость величины волнового вектора несоизмеримой фазы спиновой структуры от температуры подчиняется степенному закону:

$$q(T) = A(T_I - T)^{0,5}. \quad (1)$$

Соотношение (1) хорошо описывает температурную зависимость волнового вектора несоизмеримой фазы во всем исследованном диапазоне температур (сплошная линия на рис. 10).

Подгонка магнитной структуры при температуре  $T = 2$  К дает наилучшее согласие для простой спирали с магнитным моментом  $0,7 \mu_B$  для  $\text{Cu}(d)$ .

На брэгговские пики для вектора рассеяния нейтронов  $Q_0$  вдоль кристаллографического направления [001] накладывается сильное диффузное рассеяние нейтронов, интенсивность которого увеличивается при увеличении температуры от 1,8 К и достигает максимального значения вблизи температуры  $T_I$  [10]. Диффузное рассеяние наблюдается даже при минимальной температуре, достигнутой в эксперименте. Такое поведение резко отличается от обычного поведения спиновой подсистемы трехмерных магнетиков с локализованными спинами, для которых критические флуктуации ограничиваются малой температурной областью вблизи фазового перехода.

Вблизи температуры фазового перехода  $T_I$  из несоизмеримой структуры в соизмеримую на магнитной нейтронограмме, кроме магнитных сател-



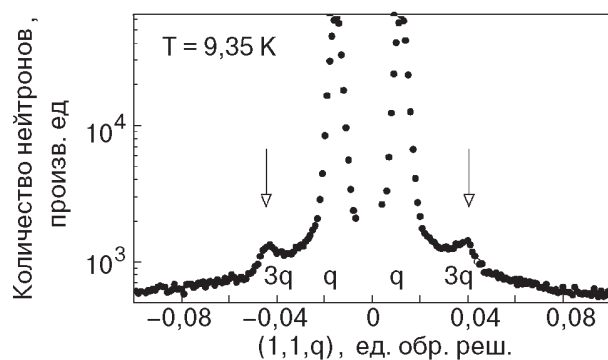


Рис. 11. Главные магнитные сателлиты  $(1,1,q)$  и  $(1,1,-q)$  и их высшие гармоники при  $T = 9,35$  К.

литов первого порядка, соответствующих волновому вектору спирали  $\mathbf{q}$ , появляются сателлиты более высокого порядка, положение которых соответствует волновому вектору  $3\mathbf{q}$  (рис. 11) [10].

Сильное диффузное рассеяние нейтронов и появление высших гармоник магнитных сателлитов вблизи температуры  $T_I$  свидетельствуют о том, что модулированная структура представляет собой решетку магнитных солитонов. В отличие от простой спирали такую магнитную структуру можно представить в виде спирали с непостоянной пространственной скоростью изменения фазы модуляции. Если двигаться по оси  $z$  вдоль спирали, то в ней присутствуют области медленного изменения фазы, которые можно отнести к доменам, и доменные стенки, в которых происходит быстрое изменение фазы модуляции. Такой характер модуляции магнитной структуры связан с магнитной анизотропией в тетрагональной плоскости кристалла.

Представленные выше результаты нейтронных исследований выполнены без приложения магнитного поля к образцу. Однако на полевых зависимостях намагниченности, измеренных в интервале температур 10–20 К в магнитном поле, приложенном в тетрагональной плоскости кристалла (рис. 3), наблюдается излом, критическое поле которого увеличивается с ростом температуры. Таким образом, в этом температурном интервале в малых полях существует переход из состояния 2 в некоторое состояние 3 (см. рис. 7), в котором спонтанный магнитный момент отсутствует. Мы предполагаем, что в этом состоянии магнитная структура также может быть модулированной, но вектор модуляции значительно меньше разрешающей способности нейтронографии, поэтому различить состояния 2 и 3 с помощью рассеяния нейтронов не представляется возможным.

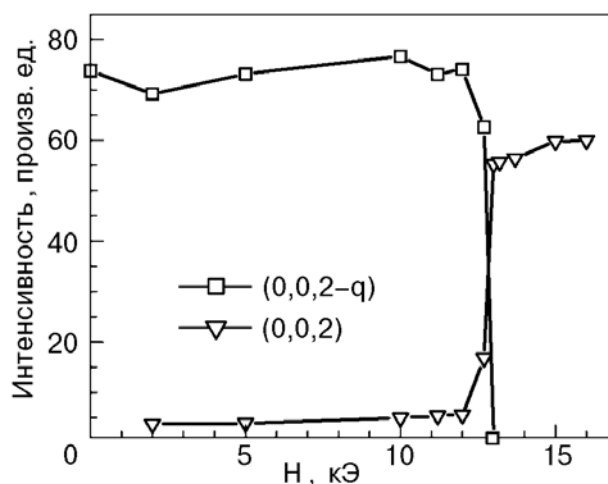


Рис. 12. Полевые зависимости интенсивности рефлексов  $(0,0,2)$  и  $(0,0,2-q)$  в метаборате меди при  $T = 4,2$  К.

Исследование рассеяния нейтронов, проведенные при  $T = 4,2$  К в присутствии магнитного поля до 15 кЭ [15], приложенного в тетрагональной плоскости, подтвердили, что в поле около 13 кЭ происходит переход из несоизмеримой в соизмеримую фазу. На рис. 12 видно, что в области перехода в некотором интервале полей на магнитной нейтронограмме сосуществуют центральный пик  $(0,0,2)$ , характерный для высокополевой соизмеримой фазы, и магнитный сателлит  $(0,0,2-q)$ , принадлежащий несоизмеримому состоянию. Таким образом, переход по полю из несоизмеримой фазы 1 в соизмеримую фазу 2, в отличие от аналогичного перехода, совершаемого по температуре в отсутствие магнитного поля, является переходом первого рода. Этот вывод подтверждается полевой зависимостью волнового вектора спирали, который скачком уменьшается до нуля при достижении магнитным полем критического значения 13 кЭ. Кроме того, необходимо отметить, что в присутствии магнитного поля 10 кЭ высшие гармоники магнитных сателлитов наблюдаются во всей температурной области существования несоизмеримого состояния, а не только вблизи температуры фазового перехода, как происходит в эксперименте без магнитного поля.

Нейтроннографические исследования магнитной структуры  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  были проведены также в области низких температур [13], в которой наблюдались аномалии  $\mu\text{SR}$  и теплоемкости. Обнаружено, что магнитные сателлиты наблюдаются вплоть до температур  $\sim 0,2$  К, т.е. магнитная структура остается несоизмеримой. Причем тем-

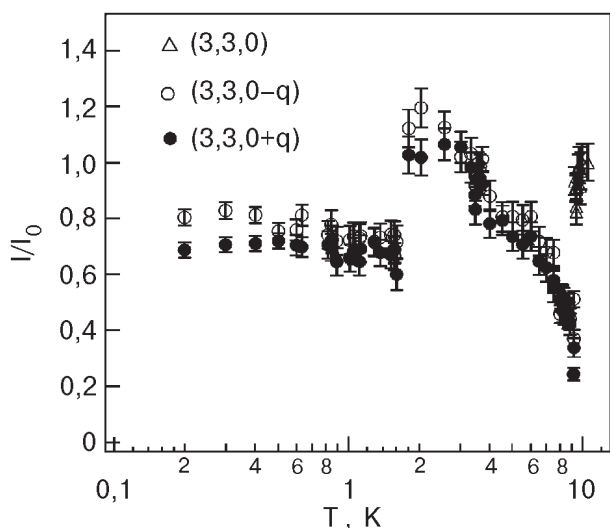


Рис. 13. Температурные зависимости интенсивности магнитных рефлексов в метаборате меди.

пературная зависимость волнового вектора структуры в этой области никаких аномалий не имеет. Однако на температурной зависимости интенсивности магнитных сателлитов  $(3,3,0-q)$  и  $(3,3,0+q)$  при температуре 1,8 К наблюдается скачкообразное уменьшение приблизительно на 40% (рис. 13). Это свидетельствует о том, что магнитная структура при 1,8 К испытывает превращение, природа которого пока непонятна.

### Обсуждение результатов

Совокупность представленных выше экспериментальных данных указывает на то, что в метаборате меди при температурах 20, 10 и 2 К спиновая система претерпевает перестройку. Если для анализа последнего фазового перехода данных пока недостаточно, то о первых двух можно сделать следующие выводы.

В соизмеримой фазе 2 магнитная структура представляет собой слабый ферромагнетик. Вектору распространения  $\mathbf{q}=0$  соответствует совпадение магнитной и кристаллохимической ячеек. Точечной группой кристалла является  $\bar{4}2m$ , содержащая восемь элементов симметрии [16]:  $1$ ,  $\bar{4}_3^1$ ,  $4_2^2$ ,  $\bar{4}_3^3$ ,  $4_1^2$ ,  $4_2^2$ ,  $m_4$  и  $m_5$ . При  $\mathbf{q}=0$  эта группа имеет пять неприводимых представлений. Четыре из них,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$ , являются одномерными, а одно, обозначаемое  $\Gamma_5$ , — двумерным. Разложение представления для метабората меди дает  $\Gamma_{4b} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_5$  и  $\Gamma_{8d} = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$ . Магнитные моды  $S_{b1z} + S_{b2z}$  и  $S_{b1z} - S_{b2z}$ , отвечающие соответственно представлениям  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_1$  позиции  $4b$ , позволяют описать ферромагнитное или

антиферромагнитное упорядочение вдоль тетрагональной оси  $\mathbf{c}$ . Моды, связанные с представлением  $\Gamma_5$ :  $(S_{b1x} + S_{b2x}, -S_{b1y} - S_{b2y})$  и  $(S_{b1y} - S_{b2y}, S_{b1x} - S_{b2x})$ , описывают неколлинеарную магнитную структуру в тетрагональной плоскости. Для позиции  $8d$  магнитные моды равны:

$$\begin{aligned} \Gamma_1: & S_{d1x} + S_{d2y} - S_{d3x} - S_{d4y}; \\ \Gamma_2: & S_{d1y} - S_{d2x} - S_{d3y} + S_{d4x} \text{ и} \\ & S_{d1z} + S_{d2z} + S_{d3z} + S_{d4z}; \\ \Gamma_3: & S_{d1y} + S_{d2x} - S_{d3y} - S_{d4x} \text{ и} \\ & S_{d1z} - S_{d2z} + S_{d3z} - S_{d4z}; \\ \Gamma_4: & S_{d1x} - S_{d2x} - S_{d3y} + S_{d4y}; \\ \Gamma_5: & (S_{d1x} + S_{d3x}, -S_{d2y} - S_{d4y}), \\ & (S_{d2x} + S_{d4x}, -S_{d1y} - S_{d3y}) \text{ и} \\ & (S_{d2z} - S_{d4z}, S_{d1z} - S_{d3z}). \end{aligned}$$

Анализ картины дифракции нейтронов [10], включающей 25 чисто магнитных пиков, показал, что спины как  $\text{Cu}(b)$ , так и  $\text{Cu}(d)$  метабората меди образуют неколлинеарную магнитную структуру (рис. 14). В спиновой подсистеме  $\text{Cu}(b)$  доминирует вектор антиферромагнетизма в тетрагональной плоскости, а относительно малыми являются ортогональные ему вектор ферромагнетизма в

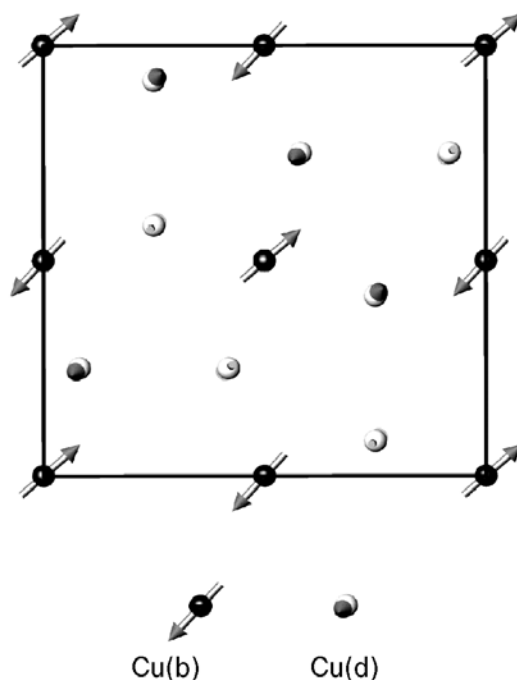


Рис. 14. Антиферромагнитная структура метабората меди в соизмеримом состоянии:  $\text{Cu}(b)$  и  $\text{Cu}(d)$  представлены соответственно темными и светлыми символами.

тетрагональной плоскости и вектор антиферромагнетизма вдоль оси  $\mathbf{c}$ . В спиновой подсистеме  $\text{Cu}(d)$  доминирует вектор антиферромагнетизма вдоль оси  $\mathbf{c}$ , а относительно малым является ортогональный ему вектор антиферромагнетизма в тетрагональной плоскости. Вектор ферромагнетизма в плоскости в пределах экспериментальной погрешности не обнаружен. Причем магнитный момент  $\text{Cu}(d)$  в соизмеримой фазе намного меньше магнитного момента  $\text{Cu}(b)$ . Всем перечисленным векторам можно подобрать магнитные моды, полученные с помощью симметричного анализа. Необходимо еще раз отметить, что, несмотря на то что представленная магнитная структура базируется на анализе данных дифракции нейтронов, полученных в интервале температур 10–20 К без приложения магнитного поля, она соответствует индуцированному небольшим магнитным полем состоянию 2 на фазовой диаграмме рис. 7. Этот вывод подтверждается данными работы [13], в которой проведено уточнение магнитной структуры при  $T = 12$  К в магнитном поле 400 Э, приложенном в тетрагональной плоскости. В соответст-

вии с фазовой диаграммой этого поля достаточно для перевода кристалла в состояние 2 при температуре 12 К.

В несоизмеримой фазе 1 при  $T < 10$  К магнитная структура упорядочена в виде спирали. Для теоретического анализа магнитных свойств метабората меди методом феноменологического термодинамического потенциала существенно, что среди элементов его симметрии нет центра инверсии  $\bar{1}$ . Он входит только в совокупности с поворотом вокруг оси  $\mathbf{c}$  на  $90^\circ$ :  $\bar{4}_3^1$  и  $\bar{4}_3^3$ . Поэтому в термодинамическом потенциале допустимо присутствие инварианта типа Лифшица, билинейного по двухкомпонентному параметру порядка и его пространственной производной.

В рамках феноменологического подхода в [17] выполнен анализ таких свойств кристалла, как температурные зависимости волнового вектора модуляции магнитной структуры и теплоемкости. Термодинамический потенциал представлен в форме функционала двух двухкомпонентных параметров порядка,  $(\eta_{A1}, \eta_{A2})$  и  $(\eta_{B2}, \eta_{B2})$ :

$$\Phi = \int \left\{ \frac{\alpha_A}{2} \eta_A^2 + \frac{\beta_A}{4} \eta_A^4 + \frac{\gamma_A}{4} \eta_A^4 \cos(4\varphi_A) + \frac{\delta_A}{2} [(\nabla \eta_A)^2 + \eta_A^2 (\nabla \varphi_A)^2] - \sigma_A \eta_A^2 \varphi'_A + \frac{\alpha_B}{2} \eta_B^2 + \frac{\beta_B}{4} \eta_B^4 + \frac{\gamma_B}{4} \eta_B^4 \cos(4\varphi_B) + \frac{\delta_B}{2} [(\nabla \eta_B)^2 + \eta_B^2 (\nabla \varphi_B)^2] - \sigma_B \eta_B^2 \varphi'_B + \kappa \eta_A \eta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) \right\} dV, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \alpha_{A0}(T - T_A), & \alpha_B &= \alpha_{B0}(T - T_B), \\ \eta_A^2 &= \eta_{A1}^2 + \eta_{A2}^2, & \varphi_A &= \arctg(\eta_{A2}/\eta_{A1}), \\ \eta_B^2 &= \eta_{B1}^2 + \eta_{B2}^2, & \varphi_B &= \arctg(\eta_{B2}/\eta_{B1}), \end{aligned}$$

$\alpha_{A0} > 0$ ,  $\alpha_{B0} > 0$ ,  $\beta_A > 0$ ,  $\beta_B > 0$ ,  $\delta_A > 0$ ,  $\delta_B > 0$ ,  $\nabla$  — оператор набла,  $f' \equiv df/dz$ . Оба параметра преобразуются по представлению  $\Gamma_5$  и отличаются линейной комбинацией преобразующихся по этому представлению магнитных мод. Параметр  $\eta_A$  связан с переходом при 20 К и включает в себя, согласно приведенным выше данным магнитных и нейтронографических измерений, в первую очередь моды  $(S_{b1x} + S_{b2x}, -S_{b1y} - S_{b2y})$  и  $(S_{b1y} - S_{b2y}, S_{b1x} - S_{b2x})$ . Описание спиральной магнитной структуры ниже 10 К достигается учетом в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица, построенного на двухкомпонентном параметре  $\eta_B$ . Присутствие в (2) иных параметров порядка не является решающим для описания эволюции состояний в метаборате меди при

понижении температуры от парамагнитной фазы выше 20 К к несоизмеримой фазе ниже 10 К.

Анализ выполнен в приближении постоянного модуля параметра порядка, пригодном при относительной малости инвариантов Лифшица, анизотропии и взаимодействия между подсистемами по сравнению с остальными инвариантами. Полученные в результате соотношения позволили смоделировать температурные зависимости  $\eta_A$ ,  $\eta_B$  и волнового числа  $q = 2\pi/\lambda$  (штриховая линия на рис. 10), а с помощью известного соотношения  $C_p = -T \partial^2 \Phi / \partial T^2$  — температурную зависимость удельной теплоемкости кристалла  $c_p = C_p/V$  для следующих параметров термодинамического потенциала:

$$\begin{aligned} \alpha_A &= 1,6(T - 20), & \beta_A &= 2,7, & \gamma_A &= 0, \\ \delta_A &= 0,16, & \sigma_A &= 0, & \kappa &= 0,01, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_B &= 4(T - 9,6), & \beta_B &= 2, & \gamma_B &= 0,001, \\ \delta_B &= 0,16, & \sigma_B &= 0,1. \end{aligned}$$



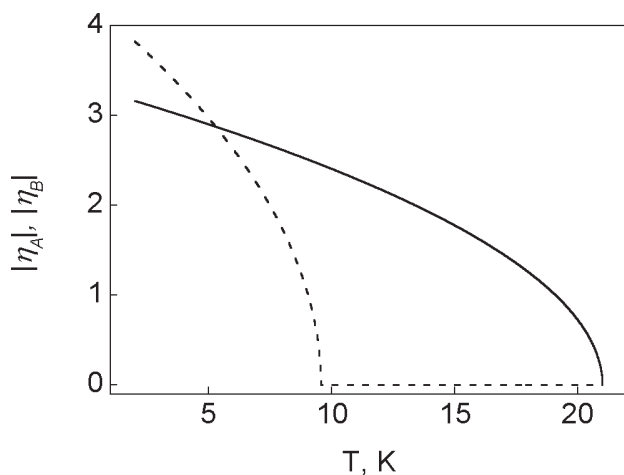


Рис. 15. Смоделированные температурные зависимости модулей параметров порядка:  $|\eta_A|$  (—) и  $|\eta_B|$  (---).

Значения параметров приведены в кельвинах. На рис. 15 видно, что в области температур 10–20 К параметр порядка  $\eta_B$  по сравнению с  $\eta_A$  мал и быстро возрастает при понижении температуры ниже 10 К. Аналогичный рост волнового вектора  $q \equiv 2\pi/\lambda$  на рис. 10 совпадает с экспериментально наблюдаемым (рис. 9 и 10), но качественно отличается тем, что  $q$  отличен от нуля уже при температурах ниже 20 К: в температурной области, где инварианты анизотропии малы по сравнению с инвариантами Лифшица, он равен

$$q \approx \sigma/\delta, \text{ где } \delta = \delta_A \eta_A^2 + \delta_B \eta_B^2, \sigma = \sigma_A \eta_A^2 + \sigma_B \eta_B^2,$$

и при  $\sigma_A = 0$  изменяется в основном так же, как  $\eta_B$ .

При расчете теплоемкости, кроме описываемого теорией Ландау скачка в точке перехода и оценки Гинзбурга для вклада тепловых флуктуаций параметра порядка, учитывались также вклады акустических фононов и аномалии типа Шоттки. При температуре 20 К доминирует присущий фазовому переходу второго рода флуктуационный вклад с максимумом в точке перехода. На экспериментально полученной температурной зависимости теплоемкости монокристалла  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  (рис. 4) особенность при температуре 9,6 К присутствует в виде ступеньки. Она связана с быстрым ростом во второй спиновой подсистеме параметра порядка, отличного от нуля уже при температурах ниже 20 К из-за билинейного взаимодействия с первой подсистемой. Наводимое таким взаимодействием поле подавляет тепловые флуктуации во второй подсистеме. Поэтому последние при расчете не учитывались. Отметим, что ступенька при температуре 9,6 К наблюдает-

ся на фоне растущего с понижением температуры широкого максимума, который можно отнести к неопределяемой феноменологическим подходом аномалии типа Шоттки. Отклонение экспериментальной зависимости теплоемкости от рассчитанной при понижении температуры ниже 3,5 К связано с приближением к переходу вблизи 2 К.

Таким образом, комплексные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в кристалле  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в области температур 10–20 К реализуется длиннопериодическая модулированная магнитная структура с малым вектором распространения вдоль тетрагональной оси кристалла. Под действием слабого (менее 1 кЭ) магнитного поля, приложенного в тетрагональной плоскости, происходит переход в соизмеримую неколлинеарную магнитную структуру, образованную двумя подсистемами ионов меди и характеризующуюся наличием спонтанного магнитного момента. Ниже 10 К магнитная структура этого соединения представляет собой несоизмеримую солитонную решетку с вектором распространения, направленным вдоль тетрагональной оси кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 01-02-17270.

1. G. Petrakovskii, K. Sablina, A. Pankrats, A. Vorotinov, A. Furrer, V. Roessli, and P. Fischer, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1991 (1995).
2. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, А. М. Воротынов, А. И. Круглик, А. Г. Клименко, А. Д. Балаев, С. С. Аплеснин, *ЖЭТФ* **98**, 1382 (1990)
3. Г. А. Петраковский, *Известия ВУЗов, Физика* **1**, 91 (1998).
4. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **113**, 1866 (1998).
5. G. A Petrakovskii, K. S. Aleksandrov, L. N. Bezmaternikh, S. S. Aplesnin, V. Roessli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, and M. Evangelisti, *Phys. Rev.* **B63**, 184425 (2001).
6. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, А. И. Панкрац, Д. А. Великанов, А. Д. Балаев, О. А. Баюков, В. И. Тугаринов, А. М. Воротынов, А. Д. Васильев, Г. В. Романенко, Ю. Г. Шведенков, *ФТТ* **44**, 1280 (2002).
7. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
8. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **47**, 992 (1964).
9. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, Д. А. Великанов, А. М. Воротынов, Н. В. Волков, А. Ф. Бовина, *Кристаллография* **45**, 926 (2000).
10. V. Roessli, J. Shefer, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov,

- and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1885 (2001).
11. G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, and U. Staub, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 105 (1999).
  12. Г. А. Петраковский, А. Д. Балаев, А. М. Воротинов, *ФТТ* **42**, 313 (2000).
  13. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, B. Ouladdiaf, A. Amato, C. Baines, U. Staub, and G. Petrakovskii, *Physica B*, in press (2002).
  14. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Н. В. Волков, *ФТТ* **42**, 93 (2000).
  15. J. Schefer, M. Boehm, B. Roessli, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, and U. Staub, *Appl. Physics A*, in press (2002).
  16. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
  17. Г. А. Петраковский, М. А. Попов, Б. Россли, Б. Уладиаф, *ЖЭТФ* **120**, 926 (2001).

The magnetic properties of copper metaborate  
 $\text{CuB}_2\text{O}_4$

G. A. Petrakovskii, A. I. Pankrats, M. A. Popov, A. D. Balaev, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, K. A. Sablina, B. Roessli, J. Schefer, A. Amato, U. Staub, M. Boehm, and B. Ouladdiaf

The experimental data on the magnetic and resonant properties, thermal capacity, muon spin relaxation and neutron scattering of copper metaborate  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  single crystals are reviewed. The results of the symmetry analysis and modeling by the method of phenomenological thermodynamic potential are cited. The magnetic structure of the crystal in various temperature ranges of magnetic ordering is discussed.