

# МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КВАЗИДВУМЕРНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

*В. Н. Глазков*<sup>a\*</sup>, *Ю. В. Красникова*<sup>a</sup>, *И. К. Родыгина*<sup>a</sup>, *М. Хеммида*<sup>b\*\*</sup>, *М. Хирле*<sup>b\*\*\*</sup>,  
*Х.-А. Круг фон Нидда*<sup>b\*\*\*\*</sup>, *Т. Масуда*<sup>c†</sup>

<sup>a</sup> *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы  
Российской академии наук  
119334, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Experimental Physics V, University of Augsburg  
86159, Augsburg, Germany*

<sup>c</sup> *Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo  
Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan*

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.,  
после переработки 30 марта 2023 г.  
Принята к публикации 7 апреля 2023 г.

Представлены результаты исследования спиновой динамики в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  при помощи методики электронного спинового резонанса как в антиферромагнитно-упорядоченной, так и в парамагнитной фазах. В упорядоченной фазе обнаружено присутствие двух щелей в спектре возбуждений, большая из которых связана с легкоплоскостной анизотропией, а меньшая указывает на присутствие анизотропии в плоскости, возможно, связанной с демонстрируемыми этим соединением свойствами мультиферроика. Обнаружено влияние сверхтонкого взаимодействия на спектры антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе, эффект взаимодействия электронной и ядерной спиновых подсистем оказывается сравним с эффектом анизотропии в плоскости. Определены параметры сверхтонкого поля для  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . В парамагнитной фазе выше температуры Нееля наблюдается сильное уширение линии магнитного резонанса, которое может быть связано с вкладом от вихрей в двумерном XY-магнетике.

*Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой*

DOI: 10.31857/S0044451023100152

EDN: XLPCVD

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные спиновые системы продолжают активно исследоваться в последние десятилетия [1, 2]. Интерес к ним связан с усилением роли тепловых и квантовых флуктуаций, приводящим к подавлению традиционного магнитного упорядочения и формированию в низкоразмерных магнети-

ках различных спин-жидкостных состояний. В случае двумерных систем присутствие анизотропных взаимодействий сильно влияет на выбор основного состояния: гейзенберговский двумерный магнетик упорядочивается только при  $T = 0$ , в случае анизотропии изинговского типа возникает упорядочение при конечной температуре (см., например, [3]), а для анизотропии типа «легкая плоскость» (XY-модели) возникает топологический переход Березинского – Костерлица – Таулеса [4, 5]. Поскольку все реальные спиновые системы трехмерны, одновременное действие анизотропных взаимодействий и слабых межпачечных или межплоскостных взаимодействий может приводить к возникновению новых магнитных фаз [6, 7]. Другой активно развивающей-

\* E-mail: glazkov@kapitza.ras.ru

\*\* M. Hemmida

\*\*\* M. Hirrlé

\*\*\*\* H.-A. Krug von Nidda

† T. Masuda

ся областью физики магнитных явлений является исследование мультиферроиков: соединений, в которых электрические и магнитные свойства связаны друг с другом, что позволяет управлять электрической поляризацией образца при помощи магнитного поля или магнитными свойствами образца при помощи электрического поля [8–10]. Проявление свойств мультиферроика дополнительно обогащает фазовые диаграммы многих низкоразмерных магнетиков. Наконец, магнитная динамика связанных электронной и ядерной спиновых подсистем является отдельной интересной задачей с большой историей. Такая связь приводит к возникновению явления ядерных спиновых волн, а также влияет на спектр электронных спиновых волн, увеличивая (а иногда даже создавая) щель в спектре электронных спиновых возбуждений [11–19].

В этой работе представлены результаты магнитно-резонансного исследования в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ , магнитные свойства которого связаны с ионами марганца ( $S = 5/2$ ). Исследуемое соединение оказывается «на перекрестке» перечисленных выше концепций, что позволяет проверить как сами эти эффекты, так и их возможное взаимное влияние. Соединение  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  антиферромагнитно упорядочивается при  $T_N = 4.0$  К, что подтверждается результатами экспериментов по упругому и неупругому рассеянию нейтронов и термодинамическими измерениями [20]. Согласно результатам нейтронного рассеяния, ниже температуры Нееля формируется порядок типа «легкая плоскость» со средними спинами магнитных ионов, лежащими в плоскости (001) тетрагонального кристалла. При этом средний спин магнитного иона ориентирован в направлении [100] в нулевом поле [20]. Внутриплоскостные и межплоскостные обменные интегралы были определены по измеренным кривым дисперсии спиновых волн как  $J_{\parallel} = 27.8$  мкэВ и  $J_{\perp} = 1.0$  мкэВ соответственно [20]. Кривые намагничивания [20] демонстрируют насыщение в поле 97.5 кЭ при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  и слабую особенность в поле 1.2 кЭ в этой же ориентации поля, которая была интерпретирована как признак спин-флоп-перехода. Недавнее исследование кривых намагничивания и нейтронного рассеяния [21] уточнило значение поля перехода как примерно 0.6 кЭ при 2 К и обнаружило необычную температурную зависимость поля перехода. Также в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  наблюдался распад магнитной ветви спектра в высоких полях (примерно 0.8 от величины поля насыщения) в части первой зоны Бриллюэна в соответствии с теоре-

тическим предсказанием работы [22]. Было обнаружено, что  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  проявляет свойства мультиферроика [23–25], в котором наблюдается небольшая зависящая от поля электрическая поляризация величиной до 1 мкКл/м<sup>2</sup> при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  [23]. Сделанное ранее исследование магнитного резонанса в этом соединении [25] обнаружило присутствие щели в спектре спиновых волн величиной примерно 26 ГГц (0.11 мэВ) и необычный эффект невязности при прохождении СВЧ-излучения через образец, связанный с проявлением свойств мультиферроика. Недавние эксперименты по рассеянию нейтронов с экстремально высоким энергетическим разрешением в геометрии «почти обратного» рассеяния [21] обнаружили присутствие меньшей щели в спектре спиновых возбуждений, равной 0.036 мэВ (примерно 9 ГГц) при 50 мК, с необычной температурной зависимостью, определяемой сверхтонким взаимодействием и связью этой щели со свойствами мультиферроика.

Мы представляем результаты детального исследования свойств квазидвумерного магнетика  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  методом электронного спинового резонанса при температурах до 0.45 К. Полученные данные подтверждают формирование коллинеарного антиферромагнитного порядка ниже температуры Нееля. Непрерывно продолжающееся смещение спектров магнитно-резонансного поглощения вплоть до самых низких температур указывает на сильное влияние сверхтонкого взаимодействия на спиновые свойства этого соединения. Обнаружена анизотропия резонансного поглощения в плоскости, нормальной к главной тетрагональной оси симметрии, что может быть объяснено учетом эффектов анизотропии 4-го порядка. Наблюдаемое выше температуры Нееля уширение линии резонансного поглощения может быть объяснено учетом вклада свободных вихрей в спиновую релаксацию, связанного с ожидаемым в идеальном двумерном легкоплоскостном магнетике переходом Березинского – Костерлица – Таулеса.

## 2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе использованы образцы из той же ростовой партии, что и образцы, исследованные в работе [20]. Кристалл  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  имеет тетрагональную симметрию (группа симметрии  $D_{2d}^3$ ) с параметрами решетки  $a = 8.505$  Å и  $c = 5.528$  Å [24]. Решетка магнитных ионов марганца в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  — тетрагональная базоцентрированная, поэтому слои ионов марганца формируют в обменном приближе-

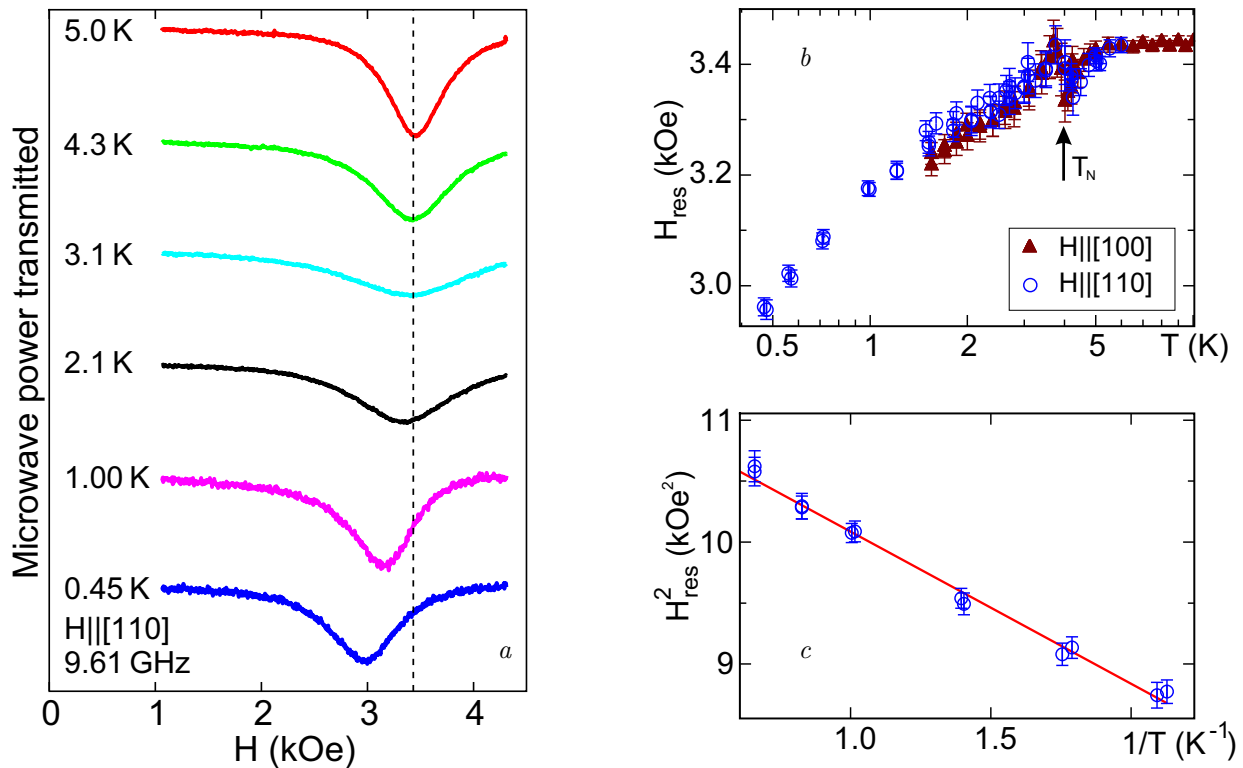


Рис. 1. *a*) Изменение спектров магнитного резонанса с температурой при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  вплоть до 0.45 K,  $f = 9.61$  ГГц. *b*) Зависимость величины поля резонансного поглощения от температуры при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  (кружки) и  $\mathbf{H} \parallel [100]$  (заполненные треугольники),  $f = 9.61$  ГГц. Стрелка показывает температуру Нееля. *c*) Зависимость квадрата резонансного поля от обратной температуры для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , символы — эксперимент, сплошная линия — модель с учетом сверхтонкого взаимодействия (см. (13)),  $f = 9.61$  ГГц

нии квадратные решетки, повернутые на  $45^\circ$  к осям кристалла. Каждый ион  $\text{Mn}^{2+}$  находится в тетраэдрическом кислородном окружении, тетраэдр ионов кислорода слегка сжат вдоль оси  $[001]$ .

Направления кристаллографических осей в использованных в наших экспериментах образцах контролировались при помощи рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker APEX II. Для непосредственного измерения в различных экспериментальных ячейках от ориентированного монокристалла отрезались небольшие (от 4 до 160 мг) образцы.

Спектры магнитного резонанса на частотах от 0.8 ГГц до 100 ГГц были получены в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы (Москва) с использованием набора спектрометров проходного типа с резонаторами различных размеров. В спектрометрах для измерений на частотах  $f > 9$  ГГц использовались цилиндрические или прямоугольные объемные резонаторы. В низкочастотном спектрометре магнитного резонанса ( $f < 5$  ГГц) использовался специально изготовленный тороидальный резонатор. Магнитное поле до 120 кЭ создавалось при

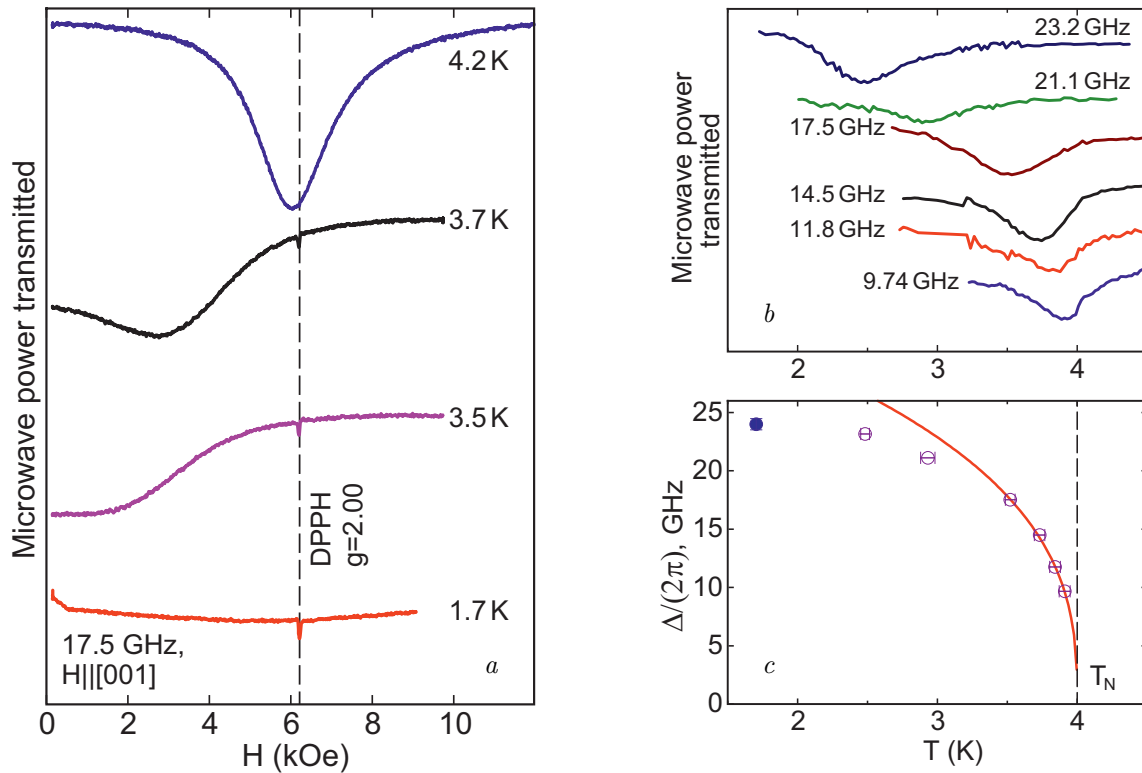
помощи сверхпроводящего соленоида. Один из использованных спектрометров был оборудован криостатом откачки паров гелия-3 с минимально достижимой температурой 0.45 K.

Точные измерения угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР на частоте X-диапазона (9.40 ГГц) были проведены в Университете Аугсбурга (Аугсбург, Германия) с использованием спектрометра Bruker Elexus, оборудованного продувным гелиевым криостатом (температуры 4.0–300 K) и автоматическим гониометром.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Температурная зависимость спектров резонансного поглощения

При высоких температурах ( $T > 8$  K) наблюдается сигнал парамагнитного резонанса с  $g = 2.00 \pm 0.02$  для всех ориентаций приложенного магнитного поля, что типично для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , у которых  $S = 5/2$  и  $L = 0$ . При приближении к температуре Нееля ( $T_N = 4.0$  K) наблюдается небольшое смещение резонансного поля в сторону меньших полей. Этот сдвиг наблюдается ниже



**Рис. 2.** *a)* Изменение спектров магнитного резонанса с температурой при  $\mathbf{H} \parallel [001]$ ,  $f = 17.5$  ГГц,  $T \leq 4.2$  К. Вертикальная штриховая линия отмечает поле парамагнитного резонанса для парамагнетика с  $g = 2.00$ , узкая линия резонанса в этом поле — маркер ДФПГ. *b)* СВЧ-поглощение в нулевом поле как функция температуры («температурный резонанс») на различных частотах. *c)* Зависимость щели в спектре спиновых волн от температуры. Символы — экспериментальные данные, определенные в экспериментах по «температурному резонансу» (пустые кружки) и из зависимостей  $f(H)$ , полученных при  $T = 1.7$  К (закрашенный кружок); кривая — феноменологическая подгонка законом  $\Delta \propto (1 - T/T_N)^\beta$  с показателем степени  $\beta \approx 0.36$ , вертикальная штриховая линия отмечает температуру Нееля

примерно 7 К как для  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , так и для  $\mathbf{H} \perp [001]$  (см. рис. 1). Температурный интервал  $T_N < T < 7$  К, в котором наблюдается этот сдвиг резонансного поля, совпадает с интервалом температур, в котором наблюдается типичный для низкоразмерных магнетиков широкий максимум на температурной зависимости восприимчивости [20]. С точностью нашего эксперимента этот сдвиг резонансного поля выше температуры Нееля изотропен и может быть приписан формированию ближних корреляций в квазидвумерном магнетике.

При охлаждении ниже температуры перехода наблюдается анизотропный сдвиг сигнала резонансного поглощения. При поле, приложенном вдоль тетрагональной оси  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , поле резонансного поглощения сильно уменьшается при охлаждении (см. рис. 2). Это поведение соответствует открытию щели в спектре спиновых волн. Для антиферромагнетика типа «легкая плоскость» частота антиферромагнитного резонанса (соответствующая энергии антиферромагнитных магнонов с  $q = 0$ ) для поля,

приложенного вдоль трудной оси, задается уравнением [26]

$$\omega = \sqrt{(\gamma H)^2 + \Delta^2}, \quad (1)$$

здесь  $\gamma$  — гиромагнитное отношение и  $\Delta$  — зависящая от температуры щель.

Температурная зависимость щели в спектре спиновых волн  $\Delta$  может быть непосредственно обнаружена в эксперименте по «температурному резонансу»: в отсутствие приложенного магнитного поля измеряется температурная зависимость СВЧ-мощности, поглощаемой образцом (рис. 2). Максимум поглощения (в нашем эксперименте — минимум СВЧ-мощности, прошедшей через резонатор с образцом) наблюдается, если щель в спектре совпадает с частотой СВЧ-излучения. Полученная температурная зависимость показана на рис. 2, она может быть описана вблизи от температуры Нееля феноменологическим критическим законом  $\Delta = \Delta_0(1 - T/T_N)^\beta$  с показателем степени  $\beta = 0.36 \pm 0.04$ . В модели среднего поля щель в спектре спиновых волн пропорциональна величине пара-

метра порядка [27], полученное в результате феноменологической подгонки значение показателя степени  $\beta$  близко к критическому индексу как для трехмерной модели Изинга  $\beta_{Ising}^{(3D)} \approx 0.327$  [28], так и для трехмерной XY-модели  $\beta_{XY}^{(3D)} = 0.3485$  [29].

При приложении поля в тетрагональной плоскости  $\mathbf{H} \perp [001]$  изменение спектра поглощения ниже температуры Нееля выражено гораздо слабее. Резонансное поглощение наблюдалось при охлаждении до 0.45 К (рис. 1). Мы обнаружили, что на частотах  $f > 9$  ГГц резонансное поглощение сдвигается в сторону меньших полей как для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ , так и для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ . Более того, этот сдвиг монотонно продолжается вплоть до самой низкой доступной температуры 0.45 К ( $\approx T_N/8$ ) и не демонстрирует никакой тенденции к насыщению, в то время как температурная зависимость щели  $\Delta$  практически насыщается при температуре  $T_N/2$ .

### 3.2. Угловая зависимость резонансного поглощения в плоскости (001)

Для идеального антиферромагнетика с анизотропией типа «легкая плоскость» его свойства должны быть изотропны при повороте магнитного поля в легкой плоскости. Однако измерения намагниченности в работах [20, 21] показывают наличие анизотропии процесса намагничивания в плоскости (001). Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов в геометрии почти обратного рассеяния [21] обнаружило наличие маленькой щели в спектре спиновых возбуждений, равной 0.036 мэВ (около 9 ГГц) при 50 мК, которая связана с этой анизотропией в плоскости.

Спектры антиферромагнитного резонанса также демонстрируют присутствие анизотропии в тетрагональной плоскости: на частотах СВЧ  $f > 9$  ГГц резонансное поле для ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$  оказывается систематически несколько выше (на грани точности эксперимента), чем резонансное поле для ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$ .

Эта анизотропия гораздо ярче проявляется на низкочастотных ( $f < 5$  ГГц) спектрах магнитного резонанса (рис. 3). При  $\mathbf{H} \parallel [100]$  линия поглощения сильно смещается в сторону меньших полей ниже  $T_N$ , в то время как при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  это смещение либо гораздо меньше по величине (на частоте 4.01 ГГц) или даже (как на частотах 1.21 и 0.778 ГГц) линия поглощения смещается в сторону больших полей при охлаждении ниже температуры Нееля. Форма кривой резонансного поглощения на самой низкой частоте оказывается заметно асимметричной: имеется достаточно четко выраженное левое плечо кри-

вой поглощения в поле  $(0.78 \pm 0.07)$  кЭ. Такого типа асимметрия иногда наблюдается вблизи спин-ориентационного перехода, когда частота магнитного резонанса резко меняется в некотором поле. Необходимо, однако, подчеркнуть, что интерпретация низкочастотных данных требует осторожности, так как ширина резонансной линии по частоте сопоставима с частотой СВЧ-излучения. Например, при измерениях на частоте 4.01 ГГц (рис. 3) наблюдаемая полуширина линии антиферромагнитного резонанса при температуре 1.7 К составляет около 600 Э, что соответствует примерно 1.5 ГГц полуширины линии резонанса «по частоте». В результате этого оказывается сложно различить «истинное» резонансное поглощение, когда во время эксперимента скан по полю на фиксированной частоте пересекает зависимость  $f(H)$  для одной из мод собственных колебаний, от ситуации, когда экспериментальный скан пересекает только крыло резонансной линии, никогда не попадая в точные условия резонанса.

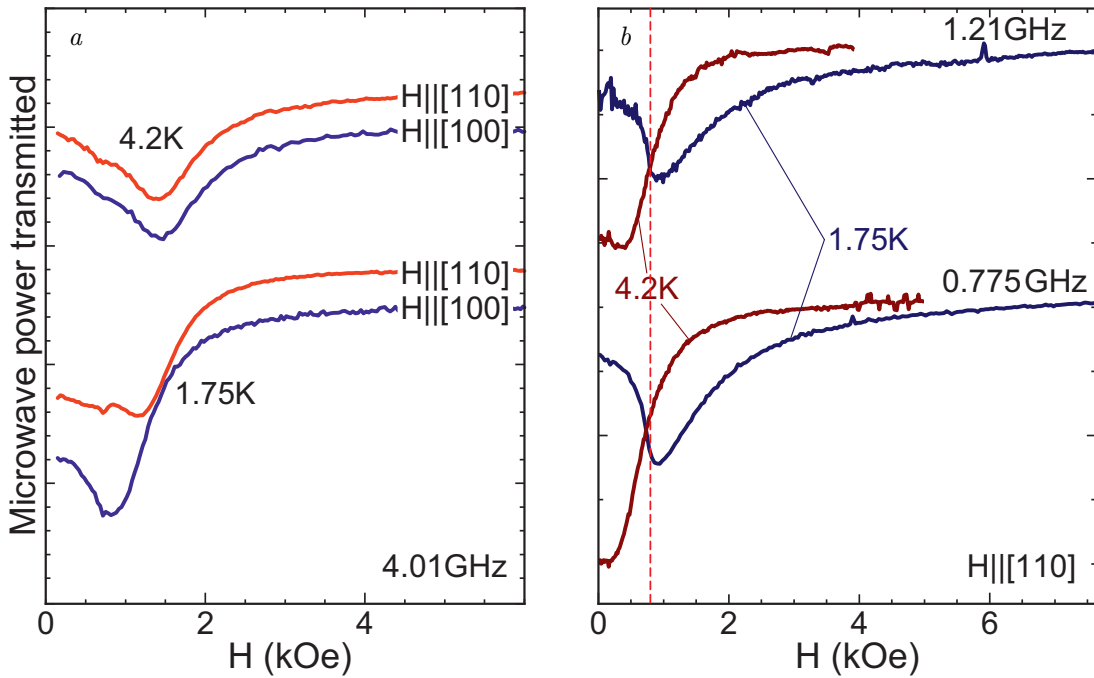
Дополнительно была аккуратно измерена угловая зависимость поля резонансного поглощения для  $\mathbf{H} \perp [001]$  на частоте 18.1 ГГц (рис. 4). На полученных данных наблюдается регулярная модуляция значения резонансного поля, которую можно описать суммой второй и четвертой гармоник:

$$\frac{H}{H_0} = 1 + A_2 \cos(2(\varphi - \xi_2)) + A_4 \cos(4(\varphi - \xi_4)), \quad (2)$$

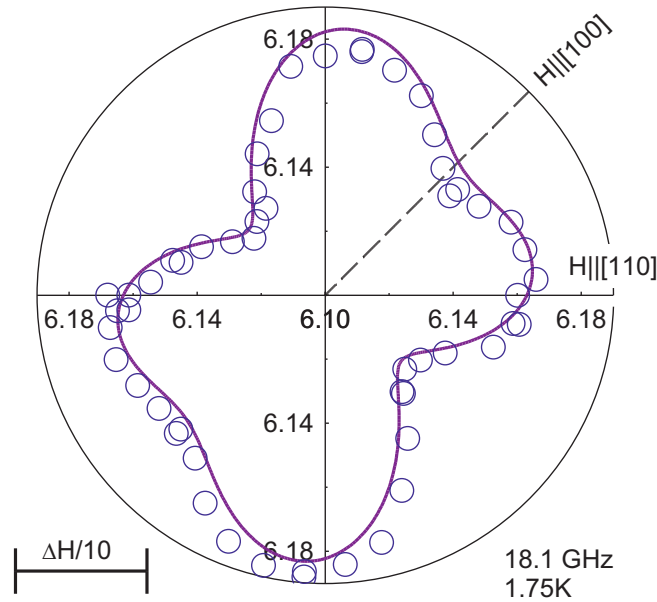
здесь  $A_2$  и  $A_4$  — относительные амплитуды гармоник, параметры  $\xi_{1,2}$  описывают случайную ошибку в выставлении начальной ориентации образца. Наилучшей подгонке экспериментальных данных соответствуют значения параметров  $H_0 = (6.159 \pm 0.001)$  кЭ,  $A_2 = -(0.0027 \pm 0.0002)$ ,  $A_4 = (0.0022 \pm 0.0001)$ ,  $\xi_2 = -(27 \pm 2)^\circ$ ,  $\xi_4 = (0.7 \pm 1.1)^\circ$ . Присутствие второй гармоники вероятно связано с небольшим (несколько градусов) отклонением оси вращения образца от направления [001], а четвертая гармоника описывает анизотропию поля резонансного поглощения в тетрагональной плоскости (001).

### 3.3. Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

На частотах  $f > 9$  ГГц построенные по экспериментальным данным частотно-полевые диаграммы для  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  (рис. 5) очень хорошо описываются известными формулами для  $f(H)$  для легкоплоскостного антиферромагнетика [25–27]. Для поля, приложенного вдоль главной оси симметрии [001], наблюдаемые частоты антиферромагнитного резонанса могут быть описаны уравнением (1) со щелью



**Рис. 3.** Примеры спектров резонансного поглощения на низких частотах  $f < 5$  ГГц: *a* — сравнение спектров поглощения для поля  $\mathbf{H} \parallel [110]$  и  $\mathbf{H} \parallel [100]$  на частоте  $f = 4.01$  ГГц, *b* — изменение спектров резонансного поглощения на частоте  $f < 1.5$  ГГц при  $\mathbf{H} \parallel [110]$ . Вертикальная штриховая линия показывает оценку поля спин-реориентационного перехода  $H_{sr} = 0.78$  кЭ, определенную по асимметричному краю низкотемпературного поглощения



**Рис. 4.** Угловая зависимость поля антиферромагнитного резонанса при повороте приложенного поля в плоскости (001),  $T = 1.75$  К,  $f = 18.1$  ГГц (полярные координаты). Кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — подгонка суммой 2-ой и 4-ой угловых гармоник (см. уравнение (2)). Горизонтальный отрезок отмечает 1/10 от наблюдаемой ширины линии антиферромагнитного резонанса, что является типичной оценкой точности определения резонансного поля

в нулевом поле  $\Delta/(2\pi) = (25 \pm 1)$  ГГц при 1.8 К и гиромагнитным отношением  $\gamma/(2\pi) = 2.80$  ГГц/кЭ (соответствует  $g = 2.00$  в парамагнитной фазе).

Для поля, приложенного перпендикулярно к оси симметрии, теория антиферромагнитного резонанса

в антиферромагнетике типа «легкая плоскость» [26] предсказывает в малых полях одну моду с независимой от поля частотой  $\Delta$ , которая смягчается в поле насыщения, и одну бесщелевую моду с линейной зависимостью частоты от поля  $\omega = \gamma H$ . Однако в экс-

перименте наблюдается небольшое отличие  $f(H)$  от ожидаемого линейного закона при  $\mathbf{H} \perp [001]$ . Наблюдаемое уменьшение резонансного поля можно феноменологически интерпретировать как открытие меньшей щели в спектре спиновых волн:

$$\delta_{eff} = \sqrt{\omega^2 - (\gamma H)^2}. \quad (3)$$

Такое преобразование экспериментальных данных (см. вставку к рис. 5) показывает, что эффективная щель  $\delta_{eff}$  зависит от температуры и изменяется от 3 ГГц при 1.8 К до 5 ГГц при 0.45 К. Полученные значения хорошо согласуются с результатами неупругого рассеяния нейтронов из работы [21].

### 3.4. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры и ориентации образца

Анизотропное поведение спектров магнитного резонанса ниже температуры Нееля отражает присутствие анизотропных спин-спиновых взаимодействий в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . Эти же анизотропные взаимодействия, как известно, влияют на спиновую релаксацию в парамагнитной фазе, определяя ширину линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для прояснения этого влияния мы измерили температурные и угловые зависимости параметров линии ЭПР в парамагнитной фазе, полученные результаты приведены на рис. 6.

При поле  $\mathbf{H} \parallel [001]$  ширина линии ЭПР оказывается больше, чем для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , в широком ин-

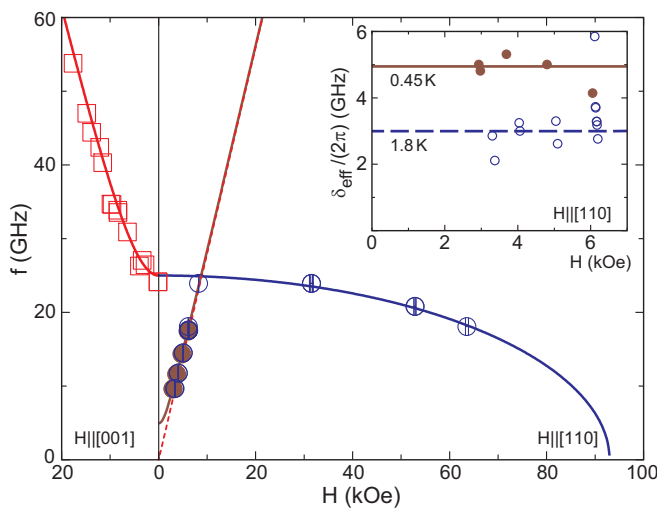


Рис. 5. Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  на частотах  $f > 9$  ГГц. Квадраты —  $\mathbf{H} \parallel [001]$ ,  $T = 1.75$  К; пустые кружки —  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $T = 1.8$  К; закрашенные кружки —  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $T = 0.45$  К. Сплошные линии — модельные кривые (см. текст), штриховая линия —  $f = \gamma H$ . На вставке: величина эффективной щели  $\delta_{eff}$  для  $\mathbf{H} \parallel [110]$  при различных температурах

тервале температур от комнатной до температуры Нееля. Линия магнитного резонанса уширяется при охлаждении ниже 30 К для обеих ориентаций магнитного поля, что характерно для разного рода критических процессов. Выше 30 К температурная зависимость ширины линии ЭПР оказывается качественно различной для различных ориентаций магнитного поля: для  $\mathbf{H} \parallel [110]$  ширина линии ЭПР уменьшается при охлаждении, стремясь к какому-то высокотемпературному пределу, в то время как для  $\mathbf{H} \parallel [001]$  ширина линии ЭПР слегка увеличивается при нагреве от 182 Э при 30 К до 192 Э при 300 К.

Угловая зависимость ширины линии ЭПР показывает похожую модуляцию при 20 К и при 77 К. При вращении поля от направления  $\mathbf{H} \parallel [001]$  к направлению  $\mathbf{H} \parallel [110]$  наибольшая ширина линии магнитного резонанса наблюдается для  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , а наименьшая ширина линии — при поле, приложенном под углом примерно  $60^\circ$  к оси  $[001]$ . Амплитуда модуляции угловой зависимости ширины линии зависит от температуры.

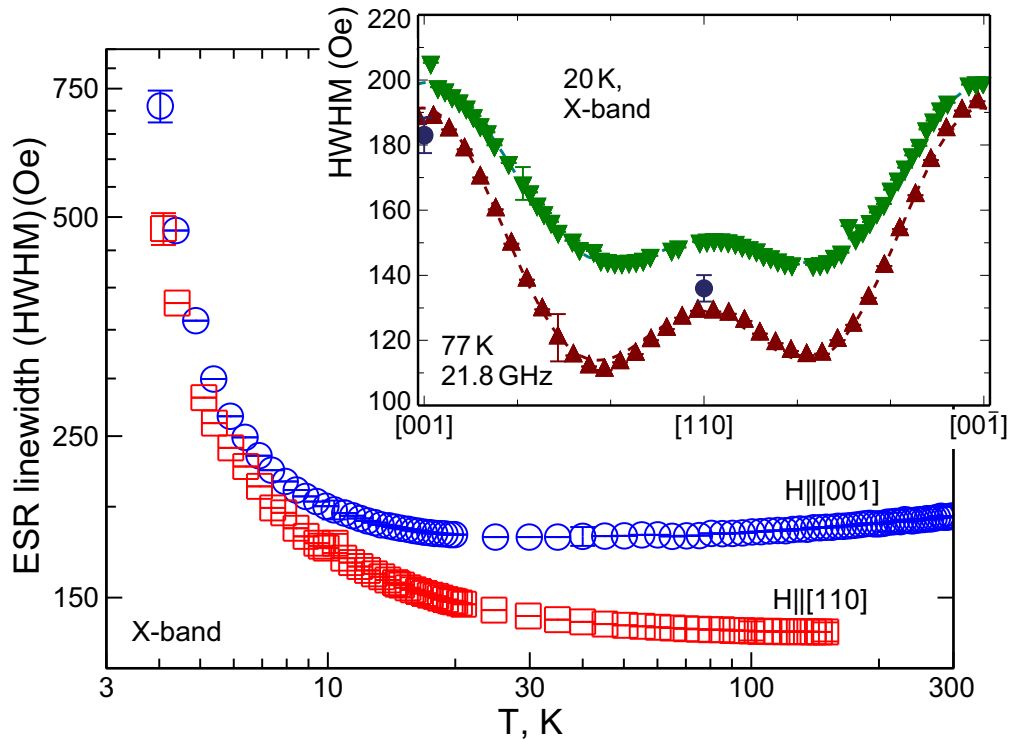
## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. Учет влияния анизотропии в тетрагональной плоскости на спектры антиферромагнитного резонанса и процесс намагничивания

Из-за тетрагональной симметрии  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  его магнитные свойства имеют почти осевую симметрию. Однако неэквивалентность направлений в плоскости, перпендикулярной главной оси анизотропии, наблюдается и в экспериментах по магнитному резонансу (см. рис. 3, 4), и в измерениях намагниченности [20, 21]. Измерения статической восприимчивости показывают наличие спин-реориентационного перехода в поле около 0.6 кЭ (значение при температуре  $T = 2$  К) [21] при  $\mathbf{H} \parallel [110]$ .

Первым шагом нашего анализа является рассмотрение влияние анизотропии 4-го порядка в тетрагональной плоскости на процесс намагничивания и собственные частоты антиферромагнитного резонанса. Мы будем использовать гидродинамический подход Андреева – Марченко, развитый в работе [30]. Этот подход описывает собственные колебания коллинеарного антиферромагнетика при  $T = 0$  в слабых магнитных полях как колебания поля векторного антиферромагнитного параметра порядка с плотностью лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_0}{2\gamma^2} (\dot{\mathbf{i}} + \gamma[\mathbf{l} \times \mathbf{H}])^2 - U_A, \quad (4)$$



**Рис. 6.** Температурная зависимость ширины линии ЭПР (полуширина на полувысоте) для  $\mathbf{H} \parallel [001]$  (кружки) и  $\mathbf{H} \parallel [110]$  (квадраты), измеренная на спектрометре X-диапазона (9.40 ГГц) Bruker. На вставке приведены угловые зависимости ширины линии ЭПР при 20 К (измерено на частоте 9.40 ГГц на спектрометре Bruker) и при 77 К (измерено на частоте 21.8 ГГц на спектрометре проходного типа), закрашенные кружки показывают значения ширины линии ЭПР для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ ,  $[110]$  при 77 К, определенные из температурных зависимостей ширины линии, полученных на спектрометре Bruker (9.40 ГГц)

здесь  $\mathbf{l}$  — антиферромагнитный параметр порядка (в случае коллинеарного антиферромагнетика — единичный вектор направленный вдоль вектора намагниченности одной из подрешеток),  $\chi_0$  — поперечная статическая магнитная восприимчивость (продольная восприимчивость коллинеарного антиферромагнетика при  $T = 0$  равна нулю),  $\gamma$  — гиромагнитное отношение и  $U_A$  — энергия анизотропии. В случае тетрагональной симметрии энергия анизотропии может быть записана в виде

$$U_A = \frac{b}{2} l_z^2 + \alpha l_x^2 l_y^2, \quad (5)$$

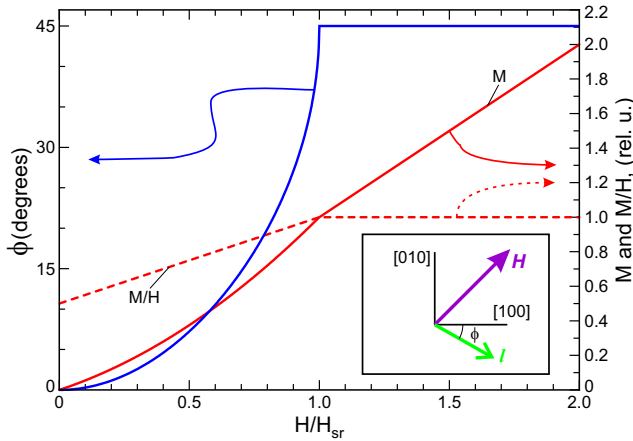
здесь принято обозначение осей  $z \parallel [001]$ ,  $x \parallel [100]$  и  $y \parallel [010]$ , параметр  $b > 0$  описывает сильную легкoplоскостную анизотропию, а слагаемое с множителем  $\alpha$  описывает анизотропию в тетрагональной плоскости,  $\alpha > 0$  соответствует предпочтительному направлению  $\mathbf{l} \parallel [100]$  или  $\mathbf{l} \parallel [010]$ . Ориентация упорядоченной компоненты спина вдоль направления типа  $[100]$  была продемонстрирована в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  в экспериментах по дифракции нейтронов [20] и, как будет показано ниже, полностью согласуется с данными по антиферромагнитному резонансу.

Предполагая, что в нулевом поле  $\mathbf{l} \parallel [100]$  при ориентациях магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel [010]$  и  $[001]$

получим, что равновесная ориентация антиферромагнитного параметра порядка останется неизменной, изначально будучи выигрышной и для энергии анизотропии, и для зеемановской энергии. Случай  $\mathbf{l} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [100]$  соответствует невыгодной относительно магнитного поля ориентации антиферромагнитного параметра порядка, эта конфигурация становится абсолютно нестабильной в полях  $H > \sqrt{2\alpha/\chi_0}$ , когда антиферромагнитный параметр порядка скачком переориентируется в ориентацию  $\mathbf{l} \parallel [010]$ . Поскольку направления  $[100]$  и  $[010]$  эквивалентны для тетрагональной симметрии, то вектор параметра порядка  $\mathbf{l}$  остается в «опрокинутой» ориентации  $\mathbf{l} \parallel [010]$  даже при выключении магнитного поля.

Если магнитное поле приложено по диагонали тетрагональной плоскости  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , то магнитное поле оказывается приложено под углом  $45^\circ$  к начальной ориентации антиферромагнитного параметра порядка и с ростом поля вектор  $\mathbf{l}$  будет плавно поворачиваться в плоскости  $(001)$ , выигрывая в зеемановской энергии и проигрывая в энергии анизотропии приводит к непрерывному повороту параметра порядка на угол  $\varphi$ , определяемый соотношением (см.





**Рис. 7.** Угол поворота антиферромагнитного параметра порядка (левая ось) и характеристики процесса намагничивания (правая ось) для легкплоскостного антиферромагнетика с учетом анизотропии в тетрагональной плоскости. Поле приложено вдоль «трудного» направления [110] в плоскости, в нулевом поле параметр порядка направлен вдоль направления [100]. На вставке: схема отсчета угла  $\varphi$

вставку к рис. 7)

$$\varphi = \frac{1}{2} \arcsin \frac{\chi_0 H^2}{2\alpha}. \quad (6)$$

Этот поворот прекратится в поле спин-реориентационного перехода

$$H_{sr} = \sqrt{2\alpha/\chi_0}, \quad (7)$$

когда вектор  $\mathbf{l}$  окажется перпендикулярен к магнитному полю. При уменьшении магнитного поля антиферромагнитный параметр порядка также плавно вернется к своей исходной ориентации. Такой непрерывный поворот подрешеток делает процесс намагничивания при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  нелинейным (см. рис. 7). Продольная к приложенному полю компонента намагниченности равна при  $H < H_{sr}$

$$M/H = (\chi_0/2)(1 + H/H_{sr}). \quad (8)$$

Принимая для величины поля спин-реориентационного перехода значение 0.7 кЭ (что соответствует наилучшему описанию всего набора данных по антиферромагнитному резонансу, как будет объяснено далее), можно сравнить экспериментально измеренное при  $T = 2$  К и  $H = 100$  Э [20] отношение  $\chi_{[110]}/\chi_{[001]} \approx 0.69$  с предсказанием уравнения (8)  $(1/2)(1 + H/H_{sr}) \approx 0.57$ . Полученные значения достаточно близки с учетом того, что значения намагниченности были измерены при температуре около  $T_N/2$ , когда продольная восприимчивость антиферромагнетика еще заметна.

Уравнения спиновой динамики могут быть получены из (4) при помощи уравнений Эйлера – Лагранжа. Собственные моды колебаний антиферромагнитного параметра порядка будут характеризоваться двумя щелями в нулевом поле. Большая щель  $\Delta = \gamma\sqrt{b/\chi_0}$  связана с присутствием сильной анизотропии легкоплоскостного типа, а меньшая щель связана с анизотропией в плоскости и равна

$$\delta = \gamma\sqrt{2\alpha/\chi_0} = \gamma H_{sr}.$$

Зависимость собственных частот от магнитного поля описывается следующими уравнениями.

Для  $\mathbf{H} \parallel [001]$ :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{\Delta^2 + (\gamma H)^2}, \\ \omega_2 &= \delta. \end{aligned} \quad (9)$$

Для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \Delta, \\ \omega_2 &= \sqrt{\delta^2 + (\gamma H)^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $H < H_{sr}$ :

$$\begin{vmatrix} [\omega^2 - \Delta^2 + \delta^2(\frac{1}{2} - \mathcal{B}^2)] & 2i\omega\gamma HB \\ -2i\omega\gamma HB & [\omega^2 - \gamma^2 H^2 \sin 2\varphi - \delta^2 \cos 4\varphi] \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Здесь угол отклонения параметра порядка  $\varphi$  определяется уравнением (6), и для краткости введено обозначение

$$\mathcal{B} = (\cos \varphi - \sin \varphi)/\sqrt{2} = \sin(\pi/4 - \varphi).$$

Для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $H > H_{sr}$ :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{\Delta^2 - \delta^2/2}, \\ \omega_2 &= \sqrt{-\delta^2 + (\gamma H)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Обращение в нуль зависимости  $\omega(H)$  вблизи от  $H_{sr}$  происходит асимметрично. Это находится в качественном согласии с наблюдаемой асимметрией низкочастотных кривых поглощения (рис. 3) и позволяет оценить величину поля спин-реориентационного перехода по положению резкого левого плеча этих кривых поглощения в поле  $(0.78 \pm 0.07)$  кЭ.

Завершая это обсуждение, отметим, что используемая теоретическая модель [30] применима только в малых полях  $H \ll H_{sat}$  ( $H_{sat}$  – поле насыщения). Из результатов классической модели подрешеток [26] известно, что не зависящие от магнитного поля моды из уравнений (9), (10), (12) будут смягчаться в поле насыщения  $H_{sat}$  по закону

$$\omega \propto \sqrt{1 - (H/H_{sat})^2}.$$

Наблюдаемое в нашем эксперименте поведение частот антиферромагнитного резонанса в больших полях соответствует такому поведению с  $H_{sat} = (94 \pm 2)$  кЭ, что согласуется с результатами измерения намагниченности [20].

Необходимо, однако, подчеркнуть, что имеется качественное противоречие некоторых результатов этой теоретической модели с экспериментом. Уравнение (12) предсказывает, что при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  значение поля резонансного поглощения  $H_{res}^{[110]} > \omega/\gamma$  (т.е. резонансное поглощение в антиферромагнитно-упорядоченной фазе сдвигается вправо от поля парамагнитного резонанса), в то время как эксперимент (рис. 1, 5) четко показывает сдвиг резонансного поглощения влево от положения парамагнитного резонанса. В следующем разделе будет показано, что это расхождение описывается влиянием сверхтонкого взаимодействия.

#### 4.2. Сверхтонкое взаимодействие и антиферромагнитный резонанс в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

Уравнения (10) и (12) предсказывают, что поглощение в условиях антиферромагнитного резонанса при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [110]$  должно наблюдаться, соответственно, слева и справа от поля резонансного поглощения в парамагнитной фазе. В то же время, эксперимент (см. рис. 1) показывает, что резонансное поле в обеих ориентациях смещается влево от поля парамагнитного резонанса и влияние анизотропии в тетрагональной плоскости проявляется лишь как слабое различие этих резонансных полей. Также необходимо напомнить, что температурная зависимость резонансного поля при  $\mathbf{H} \perp [001]$  продолжается до самых низких температур, заметно меньших температуры, при которой намагниченность подрешеток (и антиферромагнитный параметр порядка) достигают значения насыщения, т.е.  $T < T_N/2$ .

Такое поведение часто наблюдалось в антиферромагнетиках с ионами марганца, так как константа сверхтонкого взаимодействия для ядер  $^{55}\text{Mn}$  имеет очень большое значение [11–19]. Сильная связь мод электронного и ядерного магнитного резонансов приводит к формированию смешанных электронно-ядерных возбуждений и приводит к эффекту расталкивания мод электронного и ядерного магнитного резонансов.

В случае, если частота электронного спинового резонанса много больше частоты ядерного магнитного резонанса (ЯМР), что обычно выполнено для

типичных для экспериментов по электронному спиновому резонансу частот  $f > 9$  ГГц, эффект сверхтонкого взаимодействия может быть представлен как возникновение для антиферромагнитного параметра порядка дополнительного эффективного поля анизотропии, созданного за счет ядер, поляризованных спинами полностью намагниченных подрешеток. Поскольку ядерная подсистема далека от насыщения, эффективное поле анизотропии оказывается пропорциональным парамагнитной восприимчивости ядерной подсистемы и, следовательно, пропорциональным  $1/T$ , а наведенная сверхтонким взаимодействием щель (сверхтонкая щель) оказывается пропорциональной  $1/\sqrt{T}$ .

Наблюдаемая при низких температурах при  $\mathbf{H} \perp [001]$  зависимость меньшей щели от температуры связана именно с этим эффектом. Для проверки мы построили график квадрата резонансного поля как функции обратной температуры при низких температурах (рис. 1), который хорошо описывается ожидаемой линейной зависимостью

$$H_{res}^2 = H_0^2 - a/T \quad (13)$$

с параметрами  $a = (1.25 \pm 0.10) \text{ К} \cdot \text{кЭ}^2$  и  $H_0 = (3.37 \pm 0.03) \text{ кЭ}$  для частоты  $f = 9.61$  ГГц.

Численный анализ эффекта расталкивания мод электронного и ядерного магнитного резонансов в случае  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  дополнительно осложняется присутствием анизотропии 4-го порядка в тетрагональной плоскости, влияние которой оказывается сравнимым с влиянием сверхтонкого взаимодействия. Поэтому оба эффекта необходимо учитывать одновременно. Изучение влияния сверхтонкого взаимодействия на собственные частоты антиферромагнетика будет проводиться в гидродинамической модели [30] с учетом развитого в работах [19,31] подхода. Намагниченность подрешеток считается полностью насыщенной (что соответствует примерно  $T < T_N/2$ ). Связь между электронной и ядерной подсистемами добавляет новые слагаемые к плотности потенциальной энергии в лагранжиане (4):

$$U_{HF} = -A(\mathbf{m}_1\mathbf{l} - \mathbf{m}_2\mathbf{l}). \quad (14)$$

Здесь  $\mathbf{m}_{1,2}$  обозначает магнитный момент (в расчете на одно ядро) для ядер  $^{55}\text{Mn}$ , относящихся к атомам разных подрешеток,  $\mathbf{l}$  — антиферромагнитный параметр порядка (единичный вектор) и  $A$  — отмасштабированная константа сверхтонкого взаимодействия.

На каждое ядро действует эффективное магнитное поле  $\mathbf{H}_{1,2}^{(eff)} = \pm(2A/\rho)\mathbf{l}$ , где  $\rho$  — концентрация

атомов марганца в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . Равновесная поляризация ядер равна  $\mathbf{m} = \chi_n \mathbf{H}^{(eff)}$ , где  $\chi_n = (\gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1))/(3k_B T)$  — ядерная парамагнитная восприимчивость на ядро  $^{55}\text{Mn}$ , ядерное гиромагнитное отношения для  $^{55}\text{Mn}$  равно  $\gamma_n/(2\pi) = 1.06 \text{ МГц/кЭ}$ .

Задача о поиске собственных частот однородных колебаний теперь включает три связанных векторных уравнения: два уравнения, описывающих прецессию ядерного магнитного момента в двух подрешетках, и уравнение для прецессии антиферромагнитного параметра порядка. Это сводится к громоздкой в общем случае системе уравнений, матрица векового уравнения которой имеет размер  $6 \times 6$ . При этом необходимо подчеркнуть, что статические свойства антиферромагнетика, включая описываемый уравнениями (6), (7) спин-реориентационный переход, не подвержены влиянию сверхтонкого взаимодействия.

Для главных ориентаций магнитного поля в тетрагональной плоскости задача о поиске собственных частот упрощается и удается получить следующие аналитические ответы для собственных частот.

Для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ :

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \Delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}, \\ \omega^2 &= (\gamma H)^2 + \delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $H > H_{sr}$ :

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \Delta^2 - \frac{\delta^2}{2} + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}, \\ \omega^2 &= (\gamma H)^2 - \delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Для  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $H < H_{sr}$ :

$$\begin{vmatrix} 2i\omega\gamma HB & \left[ \omega^2 - \Delta^2 + \delta^2/2 - \mathcal{B}^2\delta^2 - \frac{2\eta m C \omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2} \right] \\ \left[ \omega^2 - \gamma^2 H^2 \sin 2\varphi - \delta^2 \cos 4\varphi - \frac{2\eta m \omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2} \right] & -2i\omega\gamma HB \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

В уравнениях выше  $\Delta$  и  $\delta$  обозначают введенные в предыдущем разделе щели, связанные с главной легкоплоскостной анизотропией и с анизотропией в тетрагональной плоскости,  $m \propto 1/T$  — равновесный магнитный момент ядер,  $\eta = 2A\gamma^2/\chi$  — параметр связи электронной и ядерной подсистем и  $\omega_n = \gamma_n H^{(eff)} = (2A\gamma_n)/\rho$  — несмещенная частота ЯМР в эффективном поле, созданном

на ядрах полностью поляризованными электронными спинами подрешеток. В последнем уравнении угол  $\varphi$  — угол поворота параметра порядка в поле (см. уравнение (6)), обозначения  $\mathcal{B} = (\cos \varphi - \sin \varphi)/\sqrt{2} = \sin(\pi/4 - \varphi)$  и  $\mathcal{C} = (\cos \varphi + \sin \varphi)/\sqrt{2} = \cos(\pi/4 - \varphi)$  введены для краткости. Типичные величины несмещенной частоты ЯМР  $\omega_n/(2\pi)$  в антиферромагнетиках с ионами марганца меняются от 400 до 600 МГц [15, 32]. При  $\delta = 0$  и  $\omega \gg \omega_n$  сверхтонкая щель равна  $\sqrt{2}\eta m$ , ее величина для разных соединений марганца меняется в интервале 1–5 ГГц при  $T \simeq 1\text{--}2 \text{ К}$  [16–19].

Для полей, больших поля спин-реориентационного перехода,  $H > H_{sr}$ , и на частотах  $\Delta > \omega \gg \omega_n$  для главных ориентаций магнитного поля в тетрагональной плоскости  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [110]$  можно записать

$$\omega^2 = (\gamma H)^2 + 2\eta m \pm \delta^2. \quad (18)$$

Вклад сверхтонкого взаимодействия  $2\eta m \propto 1/T$  приводит к смещению линии резонансного поглощения влево для обеих ориентаций поля, что разрешает отмеченное в конце предыдущего раздела противоречие. Эта модель предсказывает, что для одной и той же частоты  $H_{res}^{[110]} > H_{res}^{[100]}$ , что соответствует эксперименту. Это позволяет численно охарактеризовать наблюдаемую анизотропию поля резонансного поглощения в тетрагональной плоскости (см. рис. 4). Разность квадратов резонансных полей на фиксированной частоте СВЧ не зависит от вклада сверхтонкого взаимодействия:

$$\left( H_{res}^{[110]} \right)^2 - \left( H_{res}^{[100]} \right)^2 = 2\delta^2/\gamma^2 = H_{sr}^2, \quad (19)$$

что позволяет получить независимую оценку для поля спин-реориентационного перехода  $H_{sr} \approx (0.41 \pm 0.08) \text{ кЭ}$ . Эта оценка заведомо недооценивает поле спин-реориентационного перехода, так как уравнение (19) получено для  $T = 0$ , в то время как при конечной температуре отклонение поля антиферромагнитного резонанса от значения поля резонансного поглощения в парамагнитной фазе оказывается меньше.

Проведенный анализ позволяет окончательно уточнить значения параметров сверхтонкого взаимодействия и анизотропии в тетрагональной плоскости по всему набору полученных данных. Поле спин-реориентационного перехода и вклад анизотропии в тетрагональной плоскости в меньшую щель могут быть оценены из измерений намагниченности [20, 21], асимметрии линии антиферромагнитного резонанса (рис. 3) и анизотропии поля антиферромагнитного резонанса (рис. 4). Константа сверхтонкого взаимодействия (или несмещенная частота

ЯМР) может быть оценена по температурной зависимости резонансного поля (см. рис. 1 и уравнение (13)), а также из величины щели на зависимостях  $f(H)$  (рис. 5). Вычисление этих параметров требует знания величины статической поперечной восприимчивости антиферромагнетика  $\chi_0$ , мы используем значение  $\chi_0 = 0.26$  ед. СГС/моль, полученное в работе [20] для  $\mathbf{H} \parallel [001]$ . Определение несмещенной частоты ЯМР из зависимостей  $f(H)$  требует использования независимо определенного значения вклада анизотропии в тетрагональной плоскости в щель  $\delta$ . Результаты этого анализа сведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Определение параметров анизотропии в тетрагональной плоскости (при  $T = 1.8\text{--}2\text{ К}$ ) и сверхтонкого взаимодействия в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  из различных экспериментальных данных

	Параметры анизотропии	
	$H_{sr}, \text{ Э}$	$\delta/(2\pi), \text{ ГГц}$
Намагниченность [20]	$1.2 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.6$
Намагниченность [21]	$0.60 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.3$
Асимметрия формы линии	$0.78 \pm 0.07$	$2.2 \pm 0.2$
Анизотропия поля на частоте 18 ГГц	$0.41 \pm 0.08$	$1.1 \pm 0.2$
	Параметры сверхтонкого взаимодействия $\omega_n/(2\pi), \text{ МГц}$	
Наклон $H^2(1/T)$	$540 \pm 30$	
Щель при $T = 0.45\text{ К}$ для $\delta/(2\pi) = 3\text{ ГГц}$ ( $H_{sr} = 1.1\text{ кЭ}$ )	$460 \pm 50$	
Щель при $T = 0.45\text{ К}$ для $\delta/(2\pi) = 2\text{ ГГц}$ ( $H_{sr} = 0.71\text{ кЭ}$ )	$530 \pm 50$	

Все подходы дают близкие оценки величины параметров анизотропии и сверхтонкого взаимодействия. Значения несмещенной частоты ЯМР оказываются в диапазоне известных значений [15, 32]. Финальная подстройка параметров может быть сделана в сравнении с низкочастотными данными по антиферромагнитному резонансу (см. зависимость  $f(H)$  на рис. 8). Смягчение моды антиферромагнитного резонанса в поле спин-реориентационного перехода приводит к пересечению с несмещенной частотой ЯМР, что усиливает эффект расталкивания электронной и ядерной ветвей спектра, что делает поле резонансного поглощения очень чув-

ствительным к балансу между влияниями анизотропии в тетрагональной плоскости и сверхтонкого взаимодействия. Подстройка параметров модели показала, что установка вклада анизотропии в тетрагональной плоскости в меньшую щель, равного  $\delta = 2\text{ ГГц}$  ( $H_{sr} = 0.71\text{ кЭ}$ ), лучше воспроизводит низкочастотные данные антиферромагнитного резонанса и согласует различные оценки параметров сверхтонкого взаимодействия на значении  $\omega_n/(2\pi) \approx 530\text{ МГц}$ . Полученные значения обеспечивают наилучшее описание всего набора экспериментальных данных.

Окончательно вычисленные зависимости  $f(H)$  для  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [110]$  приведены на рис. 8 в сравнении с низкочастотными данными по антиферромагнитному резонансу. Положение модельных кривых указывает на то, что наблюдаемое на частотах 1.2 и 0.78 ГГц поглощение СВЧ-излучения оказывается нерезонансным и, вероятно, связано с пересечением затагнутого крыла линии резонансного поглощения в эксперименте со сканированием по полю на фиксированной частоте.

Величина параметров сверхтонкого взаимодействия также была оценена в работе [21] из температурной зависимости меньшей щели в спектре спиновых волн как  $\tilde{A} = 240\text{ кЭ}$ . Эта константа связана с несмещенной частотой ЯМР как  $\omega_n = \gamma_n \tilde{A}(S)$ , что дает значение  $\omega_n/(2\pi) = 590\text{ МГц}$ .

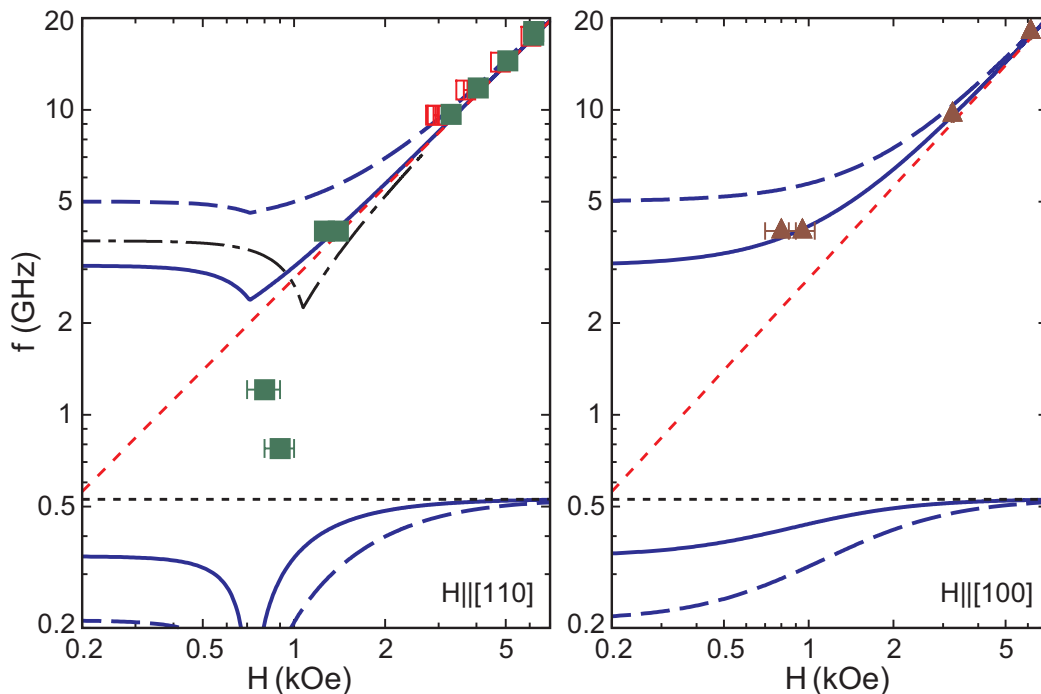
#### 4.3. Происхождение анизотропии для параметра порядка в упорядоченной фазе $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ : диполь-дипольный вклад и вклад других анизотропных взаимодействий

Эксперимент по антиферромагнитному резонансу подтверждает присутствие доминирующей анизотропии типа «легкая плоскость» для антиферромагнитного параметра порядка в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . В рамках модели среднего поля (модели подрешеток) [26] щели в спектре спиновых волн могут быть выражены через эффективное поле анизотропии  $H_A$

$$\Delta = \gamma\sqrt{2H_A H_E} = \gamma\sqrt{H_A H_{sat}}, \quad (20)$$

здесь  $H_E$  — обменное поле, а  $H_{sat} = 2H_E$  — поле насыщения. Отсюда по известным значениям  $\Delta$  и  $H_{sat}$  можно оценить поле анизотропии  $H_A \approx 0.85\text{ кЭ}$ .

В случае одноосной анизотропии энергия анизотропии в расчете на магнитный ион может быть выписана в виде  $U_A = K \cos^2 \Theta$ , где  $\Theta$  — угол между вектором магнитного момента подрешетки и



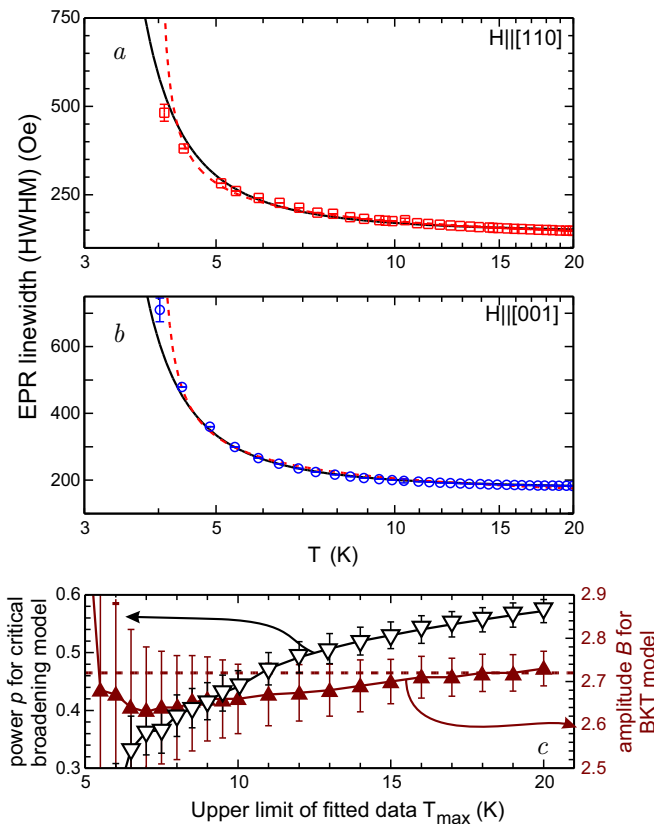
**Рис. 8.** Низкочастотные ( $f < 20$  ГГц) частотно-полевые диаграммы для антиферромагнитного резонанса в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . Символы: экспериментальные данные. Закрашенные символы соответствуют  $T = 1.75$  К, открытые символы на левой панели —  $T = 0.45$  К. Штриховые линии показывают положение парамагнитного резонанса и несмещенную частоту ЯМР  $\omega_n/(2\pi)$ . Сплошные кривые показывают результаты модельного расчета для значений параметров  $\delta = 2$  ГГц и  $\omega_n/(2\pi) = 530$  МГц при  $T = 1.75$  К. Штриховые кривые — результаты моделирования для  $\delta = 2$  ГГц и  $\omega_n/(2\pi) = 530$  МГц при  $T = 0.45$  К. Штрихпунктирная кривая на левой панели показывает для сравнения результаты моделирования для  $\delta = 3$  ГГц,  $\omega_n/(2\pi) = 500$  МГц при  $T = 1.75$  К

главной осью симметрии. Тогда поле анизотропии  $H_A = |K|/\mu$ , где  $\mu$  — магнитный момент на ион.

Легкоплоскостная анизотропия для антиферромагнитного параметра порядка в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  может быть связана с диполь-дипольным взаимодействием и с эффектами одноионной анизотропии. Дипольная энергия для коллинеарного антиферромагнетика может быть вычислена в классическом приближении непосредственным суммированием. Для квазидвумерных антиферромагнитно-упорядоченных слоев на квадратной решетке, в которых от слоя к слою происходит смена направления спина, а расстояние между слоями меньше расстояния между ионами в слое, минимум дипольной энергии соответствует именно легкоплоскостной анизотропии. Вычисленный для решетки  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  диполь-дипольный вклад в поле анизотропии (в предположении того, что средний магнитный момент на ион равен  $4.66\mu_B$  [21]) составляет  $0.34$  кЭ; это примерно половина от ожидаемого значения. Спин-орбитальное взаимодействие для иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $S$ -состоянии сильно подавлено. Типичное значение константы одноионной анизотропии (в предположении того, что вклад одноионной

анизотропии записан в виде  $D_{SI}\widehat{S}_z^2$ ) для иона  $\text{Mn}^{2+}$  составляет [33]  $D_{SI} \simeq 0.6$  ГГц, что добавляет примерно  $0.5$  кЭ к полю анизотропии, покрывая недостапу.

Диполь-дипольное взаимодействие не дает вклада в анизотропию в тетрагональной плоскости в классическом приближении. Снятие этого вырождения для антиферромагнетиков на кубической решетке за счет флуктуационного механизма «порядок из беспорядка» рассматривалось в работе [34]. Это рассмотрение предсказывает, что стороны куба окажутся легкими осями. Аналогичные рассуждения [35] для тетрагональной симметрии  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  указывают, что направления типа [110] (вдоль кратчайшего расстояния между ионами марганца в плоскости) должны оказаться легкими осями, в то время как эксперимент по нейтронной дифракции [20] и наши результаты опытов по магнитному резонансу говорят о выборе направления типа [100] в качестве легкой оси анизотропии в тетрагональной плоскости. Это означает, что за анизотропию в плоскости отвечают другие анизотропные взаимодействия. В работе [21] предполагается, что анизотропия в тетрагональной плоскости связана с электрической поляризацией мультиферроика.



**Рис. 9.** *a, b*) Температурные зависимости ширины линии магнитного резонанса (символы) и наилучшая подгонка в модели критического уширения (пунктирные кривые) и модели вихрей двумерного XY-магнетика (сплошные кривые) для двух направлений поля. Модельные кривые получены подгонкой данных в интервале температур [4.1;  $T_{max}$ ] с  $T_{max} = 20$  К. *c*) Зависимость некоторых параметров моделей от интервала температур [4.1;  $T_{max}$ ], используемого для подгонки. Левая ось Y: показатель степени  $p$  для модели критического уширения (уравнение (21)) (пустые треугольники). Правая ось Y: амплитуда  $B$  для модели вихрей двумерного XY-магнетика с «идеальным» значением параметра  $b = \pi/2$  (уравнение (22)) (закрашенные треугольники)

**4.4. Уширение линии магнитного резонанса выше  $T_N$ : сравнение модели вихрей двумерного XY-магнетика и модели критического уширения**

Линия парамагнитного резонанса ( $T > T_N$ ) заметно уширяется при охлаждении ниже 20 К. Критическое уширение линии магнитного резонанса в окрестности температуры перехода встречается достаточно часто, оно может быть эмпирически описано законом

$$\Delta H_{cr} = \Delta H_0 + \frac{A}{(T/T_N - 1)^p}. \tag{21}$$

**Таблица 2.** Наилучшие параметры для модели критического уширения и модели вихрей двумерного XY-магнетика. Приведенные значения параметров получены подгонкой данных в интервале [4.1;  $T_{max}$ ] с  $T_{max} = 20$  К.

модель	параметр	значение
критическое уширение	$H_0^{[001]}$	$(135 \pm 4)$ Э
	$H_0^{[110]}$	$(115 \pm 4)$ Э
	$A^{[001]}$	$(76 \pm 4)$ Э
	$A^{[110]}$	$(89 \pm 5)$ Э
	$p$	$0.57 \pm 0.02$
вихри двумерного XY-магнетика	$H_0^{[001]}$	$(169 \pm 2)$ Э
	$H_0^{[110]}$	$(140 \pm 2)$ Э
	$B$	$(2.72 \pm 0.04)$ Э

Здесь не зависящая от температуры добавка  $\Delta H_0$  описывает вклады в ширину линии магнитного резонанса от других механизмов релаксации. Как добавка  $\Delta H_0$ , так и амплитуда  $A$  предполагались зависящими от направления приложенного магнитного поля.

Однако, поскольку  $Ba_2MnGe_2O_7$  является квазидвумерным магнетиком с легкоплоскостной анизотропией, то можно ожидать проявления в этом соединении явлений, связанных с переходом Березинского – Костерлица – Таулеса (БКТ). Известно, что топологический переход БКТ превращается в переход в традиционное магнитно-упорядоченное состояние при появлении взаимодействия между двумерными подсистемами. Но выше температуры Нееля свободные вихри, являющиеся топологическими возбуждениями двумерного легкоплоскостного магнетика, вносят дополнительный вклад в спиновую динамику и спиновую релаксацию парамагнитной фазы. Соответствующий вклад в ширину линии магнитного резонанса [36] имеет характерную температурную зависимость:

$$\Delta H_{BKT} = \Delta H_0 + B \exp\left(\frac{3b}{\sqrt{T/T_{BKT} - 1}}\right), \tag{22}$$

здесь коэффициент в показателе экспоненты  $b = \pi/2$  для идеального двумерного магнетика с XY-анизотропией (известно, что коэффициент  $b$  в реальных квазидвумерных спиновых системах может быть несколько меньше этого «идеального» значения), а  $T_{BKT}$  – температура перехода БКТ, связанная с наблюдаемой температурой Нееля как

$$\frac{T_N}{T_{BKT}} - 1 = \frac{4b^2}{[\ln(J/J')]^2}, \tag{23}$$

где  $J'$  — межплоскостная обменная константа. Для известных обменных констант  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  и «идеального» значения коэффициента  $b = \pi/2$  для температуры перехода БКТ получаем  $T_{\text{BKT}} = 2.16$  К. Не зависящая от температуры добавка  $\Delta H_0$  также предполагается анизотропной и описывает вклад других механизмов спиновой релаксации, амплитуда  $B$  считается изотропной. Уширение такого типа наблюдалось в квазидвумерных магнетиках на квадратной решетке [37], решетке типа «пчелиные соты» [36] и на треугольной решетке [38, 39].

Подгоночные кривые, полученные с использованием уравнений (21) или (22), выглядят качественно похожими, различие между подгонками численное, что затрудняет непредвзятый выбор между этими моделями. Мы использовали данные по ширине линии магнитного резонанса при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , полученные на спектрометре  $X$ -диапазона (9.40 ГГц) Bruker. Для подгонки использовались данные в интервале температур [4.1 К;  $T_{\text{max}}$ ], где параметр  $T_{\text{max}}$  менялся от 6 до 20 К (см. рис. 9). Оптимальные значения подгоночных параметров для  $T_{\text{max}} = 20$  К приведены в табл. 2. Обе модели достаточно близко следуют экспериментальным данным (рис. 9). Однако при изменении ширины подгоночного интервала оказалось, что для модели критического уширения (21) подгоночные параметры существенно зависят от изменения параметра  $T_{\text{max}}$ , а для модели вихрей двумерного XY-магнетика (связанной с БКТ-переходом) (22) значения подгоночных параметров остаются стабильными (см. рис. 9). Поэтому, описание спиновой релаксации в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  выше температуры Нееля представляется более оправданным проводить в модели вихрей двумерного XY-магнетика. Также необходимо подчеркнуть, что успешное описание уширения линии магнитного резонанса в связанной с переходом Березинского – Костерлица – Таулеса модели вихрей двумерного XY-магнетика оказалось возможным с использованием «идеального» значения параметра  $b = \pi/2$  и значения температуры перехода БКТ  $T_{\text{BKT}}$  (23), определенного по известным для  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  обменным константам [20]. Это уменьшает количество подгоночных параметров и дополнительно поддерживает модель вихрей двумерного XY-магнетика в описании спиновой релаксации в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ .

## 5. ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты многочастотного магнитно-резонансного исследования квазидвумерного антиферромагнетика на квадратной ре-

шетке  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  как выше, так и ниже температуры Нееля. Ниже температуры Нееля наблюдается сигнал антиферромагнитного резонанса, его частотно-полевые зависимости демонстрируют присутствие двух щелей в спектре спиновых волн, большая из которых связана с основной анизотропией типа «легкая плоскость», а меньшая — со слабой анизотропией в плоскости. Обнаружено влияние сверхтонкого взаимодействия электронной и ядерной подсистем на спектры антиферромагнитного резонанса, которое сравнимо по величине с влиянием слабой анизотропии в тетрагональной плоскости. Анализ низкотемпературных данных по магнитному резонансу позволил определить параметры взаимодействия в  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ . Уширение линии парамагнитного резонанса выше температуры Нееля может быть описано в модели вихрей двумерного XY-магнетика.

**Благодарности.** Авторы благодарны Е. А. Зверевой (МГУ) за полезные обсуждения вопросов, связанных с влиянием БКТ-перехода на наблюдаемые спектры парамагнитного резонанса, А. В. Андриенко (РНЦ «Курчатовский институт») за обсуждение влияния сверхтонкого взаимодействия на спектры магнитного резонанса в антиферромагнетиках, С. С. Сосину и А. И. Смирнову (ИФП РАН) за многочисленные обсуждения и интерес к работе.

**Финансирование.** Работа была поддержана Российским научным фондом (грант 22-12-00259).

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Experiments on Simple Magnetic Model Systems*, Adv. Phys. **23**, 1 (1974) [reprinted as Adv. Phys. **50**, 947 (2010)].
2. A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, and M. Markina, *Milestones of Low-D Quantum Magnetism*, Quantum Mater. **3**, 18 (2018).
3. D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple*, World Scientific Publishing (2006).
4. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, Metastability and Phase Transitions in Two-Dimensional Systems*, J. Phys. C: Solid State Physics **6**, 1181 (1973).
5. A. Cuccoli, T. Roscilde, V. Tognetti, R. Vaia, and P. Verrucchi, *Quantum Monte Carlo Study of  $S=1/2$  Weakly Anisotropic Antiferromagnets on the Square Lattice*, Phys. Rev. B **67**, 104414 (2003).

6. N. A. Fortune, S. T. Hannahs, Y. Yoshida, T. E. Sherrill, T. Ono, H. Tanaka, and Y. Takano, *Cascade of Magnetic-Field-Induced Quantum Phase Transitions in a Spin-1/2 Triangular-Lattice Antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **102**, 257201 (2009).
7. M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu, *Magnon Pairing in Quantum Spin Nematic*, Europhys. Lett. **92**, 37001 (2010).
8. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Multiferroics: a Magnetic Twist for Ferroelectricity*, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
9. W. D. Ratcliff II and J. W. Lynn, *Experimental Methods in the Physical Sciences*, **48**, 291 (2015).
10. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики*, УФН **182**, 593 (2012) [Physics-Uspekhi **55**, 557 (2012)].
11. A. J. Heeger, A. M. Portis, D. T. Teaney, and G. Witt, *Double Resonance and Nuclear Cooling in an Antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **7**, 307 (1961).
12. P. G. de Gennes, P. A. Pincus, F. Hartmann-Boutron, and J. M. Winter, *Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Material. I. Theory*, Phys. Rev. **129**, 1105 (1963).
13. G. L. Witt and A. M. Portis, *Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Materials. II. Experiment*, Phys. Rev. A **135**, 1616 (1964).
14. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, Л. А. Прозорова, *Антиферромагнитный резонанс в  $MnCO_3$* , ЖЭТФ **45**, 64 (1963)
15. А. В. Андриенко, В. И. Ожогин, В. Л. Сафонов, А. Ю. Якубовский, *Исследования ядерных спиновых волн*, УФН **161**, 1 (1991) [Sov. Phys. Usp. **34**, 843 (1991)].
16. А. В. Андриенко, Л. А. Прозорова, *Особенности спектра антиферромагнитного резонанса в  $RbMnCl_3$* , ЖЭТФ **74**, 1527 (1978) [Sov. Phys. JETP **47**, 798 (1978)].
17. А. В. Андриенко, Л. А. Прозорова, *Антиферромагнитный резонанс и параметрическое возбуждение спиновых волн в  $CsMnCl_3$* , ЖЭТФ **78**, 2411 (1980) [Sov. Phys. JETP **51**, 1213 (1980)].
18. [И. А. Зализняк, Н. Н. Зорин, С. В. Петров, *Исследование щели в спектре АФМР в квазидвумерном гексагональном антиферромагнетике  $CsMnBr_3$* , Письма в ЖЭТФ **64**, 433 (1996) [JETP Letters **64**, 473 (1996)].
19. Л. А. Прозорова, С. С. Сосин, Д. В. Ефремов, С. В. Петров, *Исследование сверхтонкого взаимодействия в антиферромагнетике  $CsMnI_3$* , ЖЭТФ **112**, 1 (1997) [JETP **85**, 1035 (1997)].
20. T. Masuda, S. Kitaoka, S. Takamizawa, N. Metoki, K. Kaneko, K. C. Rule, K. Kiefer, H. Manaka, and H. Nojiri, *Instability of Magnons in Two-Dimensional Antiferromagnets at High Magnetic Fields*, Phys. Rev. B **81**, 100402(R) (2010).
21. Sh. Hasegawa, Sh. Hayashida, Sh. Asai, M. Matsuura, I. Zaliznyak, and T. Masuda, *Nontrivial Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy in Multiferroic  $Ba_2MnGe_2O_7$* , Phys. Rev. Res. **3**, L032023 (2021).
22. M. E. Zhitomirsky and A. L. Chernyshev, *Instability of Antiferromagnetic Magnons in Strong Fields*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4536 (1999).
23. H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Comprehensive Study of the Ferroelectricity Induced by the Spin-Dependent d-p Hybridization Mechanism in  $Ba_2XGe_2O_7$  ( $X=Mn, Co, Cu$ )*, Phys. Rev. B **85**, 174106 (2012).
24. A. Sazonov, V. Hutanu, M. Meven, G. Roth, R. Georgii, T. Masuda, and Bálint Náfrádi, *Crystal Structure of Magnetoelectric  $Ba_2MnGe_2O_7$  at Room and Low Temperatures by Neutron Diffraction*, Inorganic Chemistry **57**, 5089 (2018).
25. Y. Iguchi, Y. Nii, M. Kawano, H. Murakawa, N. Hanasaki, and Y. Onose, *Microwave Nonreciprocity of Magnon Excitations in the Noncentrosymmetric Antiferromagnet  $Ba_2MnGe_2O_7$* , Phys. Rev. B **98**, 064416 (2018).
26. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, Москва (1994).
27. T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, *Antiferromagnetism*, Adv. in Phys. **4**, 1 (1955).
28. M. Kolesik and M. Suzuki, *Accurate Estimates of 3D Ising Critical Exponents Using the Coherent-Anomaly Method*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, **215**, 138 (1995).



29. M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, *Critical Behavior of the Three-Dimensional XY Universality Class*, Phys. Rev. B **63**, 214503 (2001).
30. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, *Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков*, УФН **130**, 39 (1980) [Sov. Phys. Usp. **23**, 21 (1980)].
31. О. Г. Удалов, *Спектр ЯМР в неколлинеарном антиферромагнетике  $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$* , ЖЭТФ **140**, 561 (2011) [JETP **113**, 490 (2011)].
32. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
33. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
34. L. A. Batalov and A. V. Syromyatnikov, *Breakdown of Long-Wavelength Magnons in Cubic Antiferromagnets with Dipolar Forces at Small Temperature*, Phys. Rev. B **91**, 224432 (2015).
35. А. В. Сыромьятников, частное сообщение (2019).
36. M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, N. Rogado, and R. J. Cava, *Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in  $BaNi_2V_2O_8$* , Phys. Rev. Lett. **91**, 137601 (2003).
37. T. Förster, F. A. Garcia, T. Gruner, E. E. Kaul, B. Schmidt, C. Geibel, and J. Sichelschmidt, *Spin fluctuations with two-dimensional XY behavior in a frustrated  $S = 1/2$  square-lattice ferromagnet*, Phys. Rev. B **87**, 180401(R) (2013).
38. M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl, *Traces of  $Z_2$ -Vortices in  $CuCrO_2$ ,  $AgCrO_2$ , and  $PdCrO_2$* , J. Phys. Soc. Jpn **80**, 053707 (2011).
39. M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, N. Büttgen, A. Loidl, L. K. Alexander, R. Nath, A. V. Mahajan, R. F. Berger, R. J. Cava, Yogesh Singh, and D. C. Johnston, *Vortex Dynamics and Frustration in Two-Dimensional Triangular Chromium Lattices*, Phys. Rev. B **80**, 054406 (2009).