

TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
MATEMAATIKA-LOODUSTEADUSKOND
FÜÜSIKAINSTITUUT

Johan Viirok

**Loodusliku asuriidi terahertsspektroskoopia
temperatuuril alla 1 K**

Bakalaureusetöö
Tehniline füüsika

Juhendajad:
PhD Urmas Nagel, KBFI
PhD Toomas Rõõm, KBFI

Tallinn
2013

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus. Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jms viidanud.

Töö autor Johan Viirok

Allkiri

Kuupäev

Töö vastab bakalaurusetööle esitatud nõuetele.

Juhendaja Urmas Nagel

Allkiri

Kuupäev

Juhendaja Toomas Rõõm

Allkiri

Kuupäev

Sisukord

Sissejuhatus	4
1 Asuriit	6
2 Mõõtmetoodika	10
2.1 Martin-Pupletti interferomeeter SPS200	10
2.2 TeslaFIR	13
2.3 Lahustuskrüostaat TLE200	14
2.4 Kiirguse detekteerimine bolomeetritega	17
3 Mõõtmised	19
3.1 Mõõtmised temperatuuril $T \approx 4\text{ K}$	19
3.2 Mõõtmised temperatuuril $T = 0,3\text{ K}$	20
3.3 Tulemused	21
Kokkuvõte	23
Summary	25
Kirjandus	27
LISAD	30
A TeslaFIR	31
B Spektrid	32

SISSEJUHATUS

Frustreeritud spinnsüsteemid on viimasel ajal palju tähelepanu pälvinud, kuna neis esineb huvitavaid nähtusi [1]. Näiteks esineb rombikujuliste lülidega ahe-las frusratsioon (vt joonis 1.2). Rombikujulise ahela, kus rombi nurkades on omavahel antiferromagneetilises vastasmõjus olevad $S = 1/2$ spinnid, põhiolekut on uuritud teoreetiliselt [2]. Katseliselt pole sellise aine magnetiliste omaduste uurimine edenenud, kuna pole teada olnud sellistele tingimustele vastavat ainet. $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (asuriit) on esimene teadaolev selline materjal [3].

Asuriidi magnetilisi omadusi uuriti juba viiekümnendatel. Tuumamagnetresonantsi kasutades jõudis R. D. Spence järeldusele, et vase ioonide $S = 1/2$ spinnid korrastuvad antiferromagneetiliselt temperatuuril allpool 1,8 K [4]. Soojusmahtuvus madalatel temperatuuridel näitab antiferromagneetilise-paramagneetilise faasiülemineku olemasolu Néel'i temperatuuril $T_N = 1,84$ K [5]. Ultra-heli mõõtmistel leiti elastsuskonstandis sarnased anomaliad $T = 1,88$ K ning $T < 0,45$ K temperatuuridel [6]. Ka teised katsed vihjavad täiendavale magneetilisele faasile allpool 0,5 K [7]. Siiamaani pole veel selge, kas seal toimub faasimuutus või spinnide ümberorienteerumine.

Peamine tehnika magnetiliste ergastuste uurimiseks on mitteelastne neutron-hajumine. Teine hea eksperimentaalne viis kvantmagnetite ergastuste uurimiseks on terahertsspektroskoopia. Sellel meetodil on parem energialahutus ning sellega on võimalik uurida lisaks kollektiivsetele magnetilistele ergastustele ka lokaalseid, suvaliselt paigutatud spinne, mis teeb selle meetodi sarnaseks elektronide paramagnetilise resonants (EPR) spektroskoopiaga. Üldiselt annavad need meetodid resonantsi sageduse ning neeldumisjoonte kuju, millest võib arvutada magnetiliste interaktsioonide tugevuse. Terhertsspektroskoopiaga saab lisaks absoluutse neeldumise ning valguse polarisatsioonist sõltuvuse, millest saab kindlaks teha,

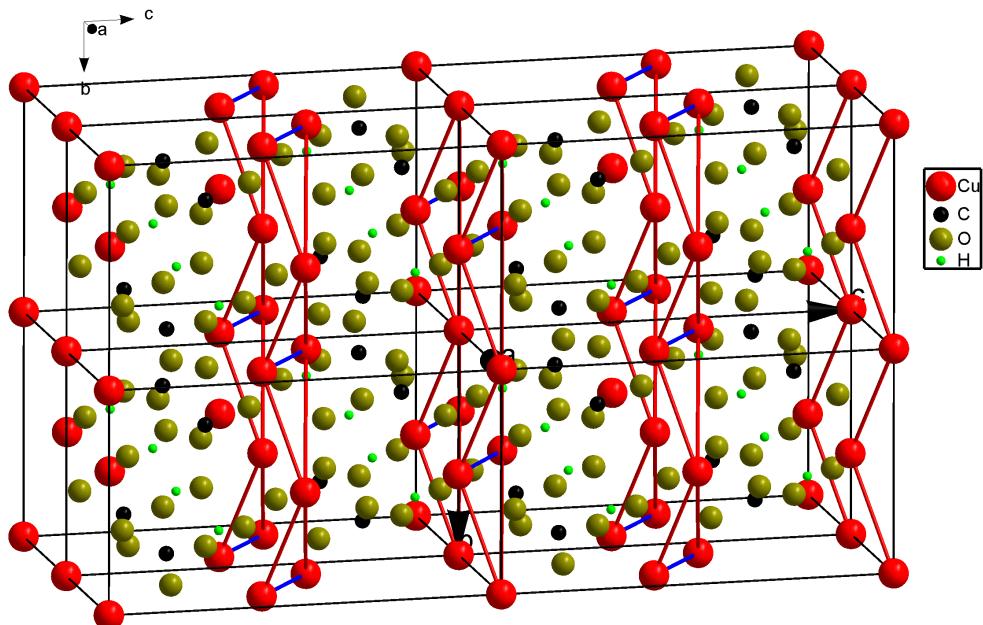
milline valguse komponent, magnetiline või elektriline, ergastab spinne. Magnetilisi ergastusi saab uurida ka Raman spektroskoopiaga, kuid mitte nii madalatel temperatuuridel, kuna laseri kiirgus soojendab objekti. Terahertsikiirgus on sellega võrreldes väga nõrk, kuid selle eest stabiilne ning soojendab mõõdetavat objekti minimaalselt.

Töö eesmärgiks on saada uusi teadmisi madaladimensioonala rombikujulise spinnahela magnetiliste omaduste kohta madalatel temperatuuridel. Selleks on plaanis mõõta asuriidi magnetergastusi terahertsagedust piirkonnas kahel temperatuuril $T < 0,5\text{ K}$ ja $T \approx 4\text{ K}$. Eesmärk on uurida terahertsikiirguse neeldumisspektrite sõltuvust valguse (THz kiirguse) polarisatsioonist ja selgitada välja, kas madalamal temperatuuril kui $0,5\text{ K}$ spekter muutub. See kinnitaks hüpoteesi uest magnetilisest faasist. Mõõtmisteks kasutatakse Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) terahertsspektroskoopia laboratooriumi mõõtmissüsteeme TeslaFIR ja milliK-TeslaFIR, millega saab mõõta materjalide optilist läbilaskvust terahertspiirkonnas magnetväljades kuni 12 T ja temperatuuridel alates $T > 100\text{ mK}$. Kirjanduses puuduvad andmed mõõtetehnikast, mis võimaldaks mõõta terahertssagedusliku kiirguse neeldumist materjalides kõrgetes magnetväljades millikelvintemperatuuridel.

Töö esimeses peatükis kirjeldatakse asuriidi kristallstruktuuri ja magnetilisi omadusi. Teine peatükk on KBFI terahertsspektroskoopia labori mõõtmissüsteemidest ja nende tööpõhimõttest. Kolmandas peatükis antakse ülevaade asuriidi neeldumisspektrite mõõtmisest temperatuuridel $T \approx 4\text{ K}$ ja $T = 0,3\text{ K}$ ning analüüsatakse tulemusi.

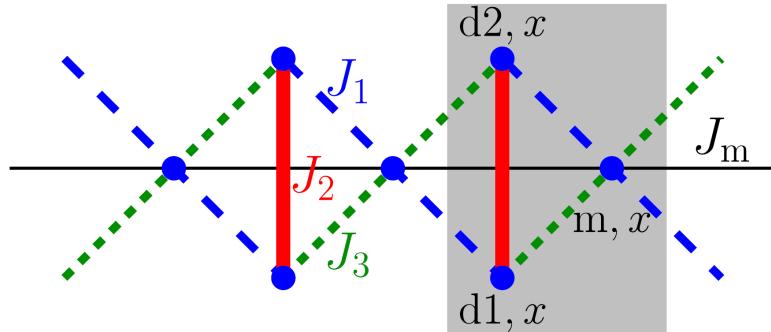
1 ASURIIT

$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ehk asuriit on looduslikult esinev sügavsinise värvusega leelise-line vaskkarbonaat, mida on kasutatud värvainena juba sajandeid [8]. Sellel on monokliinne süngoonia ruumigrupiga $\text{P}2_1$. Võre parameetrid temperatuuril 1,28 K on $a = 4,99995 \text{ \AA}$, $b = 5,82256 \text{ \AA}$, $c = 10,33723 \text{ \AA}$, ning $\beta = 92,2103^\circ$ [9]. Asuriidi elementaarrakk on näidatud joonisel 1.1. Seda peetakse heaks $S = 1/2$ spinniga moondunud kristallstruktuuriga rombikujulise ahela (ing. k. *diamond chain*) mudeliks, milles vase spinnide monomeerid ja dimeerid paiknevad b telje peal vaheldumisi moodustades lõpmatu ahela [10]. Sõna „moonutatud“ viitab sellele, et vahetusvastasmõjud J_1 ja J_2 (vt. joonis 1.2) ei ole võrdsed ning „rombikujuline“ sellele, et Cu^{2+} ioonid moodustavad rombi.



Joonis 1.1: Asuriidi kristallstruktuur. Mustade joontega on tähistatud 8 ühikraku piirjooned. Punased jooned tähistavad J_1 ning J_3 vahetusvastasmõjusid dimeeri ja monomeeri vahel. Sinised jooned tähistavad J_2 vahetusvastasmõjusid dimeeris. Keradega on tähistatud aatomid

Joonisel 1.2 on näidatud lihtsustatud asuriidi Cu²⁺ ioonidest moodustuvat rombikujulist ahelat. $S = 1/2$ spinnide vahetusmõjud määrapavad ära asuriidi magnetilised omadused. $J_n > 0$ korral on vahetusmõju antiferromagneetiline ja $J_n < 0$ korral ferromagneetiline.



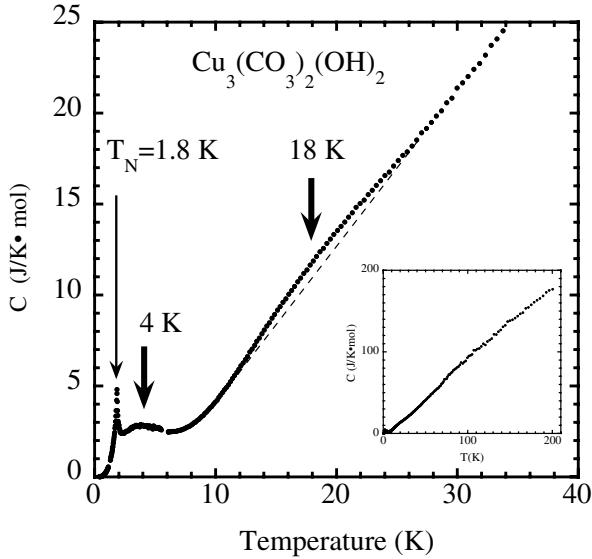
Joonis 1.2: Üldistatud rombikujuline ahel. Ühikrakus x (tähistatud halli ristikülikuga) on kaks dimeeri aatomit(d1, x ja d2, x) ning üks monomeeri aatom (m, x.). Need aatomid on ühendatud spinnidevaheliste vahetusmõjudega J_1 , J_2 , J_3 ja J_m , joonisel näidatud erinevate joontega [11]

Temperatuuri langedes 20 K juurde tekib vahetusmõju J_2 tõttu kahe vase spinni paardumine ehk dimerisatsioon. Kaks kolmandikku Cu ioonidest muutuvad madalatel temperatuuridel magneetiliselt mitteaktiivseks, sest dimeer on singletses seisundis, mille summaarne spinn on $S = 0$. Temperatuuril 5 K tekib spinniga $S = 1/2$ monomeeride antiferromagneetiline lähikorrastatus [12]. Allpool 1,9 K on antiferromagneetiline kaugkorrapära [4]. Need kõik on näha erisoojuse temperatuurisõltuvuse graafikul anomaaliateena (vt joon. 1.3).

Üldistatud rombikujulise ahela hamiltoniaan on vaadeldav kujul

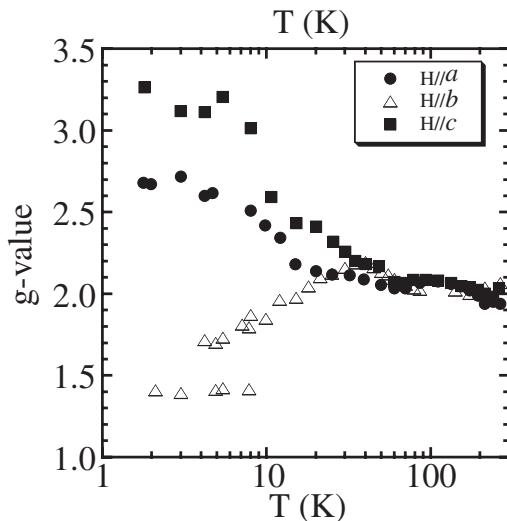
$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{x=1}^{N/3} \left\{ J_1 \vec{S}_{m,x} \cdot \left(\vec{S}_{d2,x} + \vec{S}_{d1,x+1} \right) + J_2 \vec{S}_{d1,x} \cdot \vec{S}_{d2,x} \right. \\ & + J_3 \vec{S}_{m,x} \cdot \left(\vec{S}_{d1,x} + \vec{S}_{d2,x+1} \right) + J_m \vec{S}_{m,x} \cdot \vec{S}_{m,x+1} \} \\ & - g\mu_B H \sum_{x=1}^{N/3} (S_{d1,x}^Z + S_{d2,x}^Z + S_{m,x}^Z), \end{aligned} \quad (1.1)$$

kus N - spinnide arv, x - ühikraku indeks, \vec{S} - spinni $S = 1/2$ operaatorid, H - väline magnetväli, μ_B - Bohri magneton, g - vase iooni elektroni spinni g-faktor. [11]

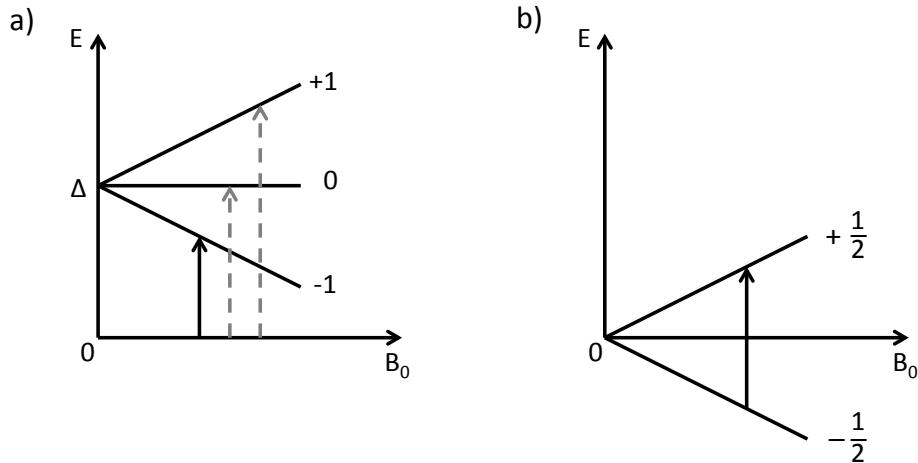


Joonis 1.3: Asuriidi erisoojuse temperatururisõltuvus [12]

Elektronspinnresonantsmeetodiga mõõdetud g-faktorid on toodud joonisel 1.4. Temperatuuril 23 K hakkavad g-faktori väärtsused muutuma, mis langeb kokku dimeeride tekkimise temperatuuriga. Tähelepanuväärsne on see, et $\vec{B}_0 \parallel b$ magnetvälja suunaga g-faktorid kalduvad väiksema väärtsuse poole, kuid tüüpilises ühedimensionaalses antiferromagneetikus kalduvad need suurema väärtsuse poole. [13] Skemaatiliselt on näidatud joonisel 1.5 isoleeritud dimeeri ja monomeeri energiatasemete skeem magnetväljas.

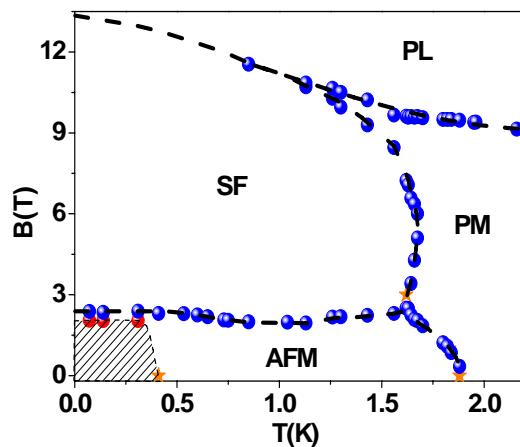


Joonis 1.4: Monomeeride g-faktori temperatururisõltuvus mõõdetud ESRiga [13]



Joonis 1.5: Energia tasemete üleminnekute skeem a) dimeerile ja b) monomeerile. Dimeeri põhisust on singletne seisund, $S = 0$. Δ on dimeeri spinn-pilu. Isoleeritud dimeeride korral ($J_1=J_3=0$) on $\Delta=J_2$. Pidevjoonega on näidatud antud töös nähtud üleminnek, katkendjoonega üleminnekuuid ei olnud näha

Ultraheliga on mõõdetud asuriidi rombikujulise ahela suunaline elastsuskonstanti sõltuvus temperatuurist ning magnetväljast [6]. Väga madalatel temperatuuridel ning madalates magnetväljades tekivad elastsuskonstandis anomaliad, mille asukohad on välja toodud joonisel 1.6. Samasugused muutused elastsuses tekivad faasiüleminnekute korral ja seega võib arvata, et asuriidis toimub seni teadmata faasimuutus temperatuuril allpool 0,5 K.

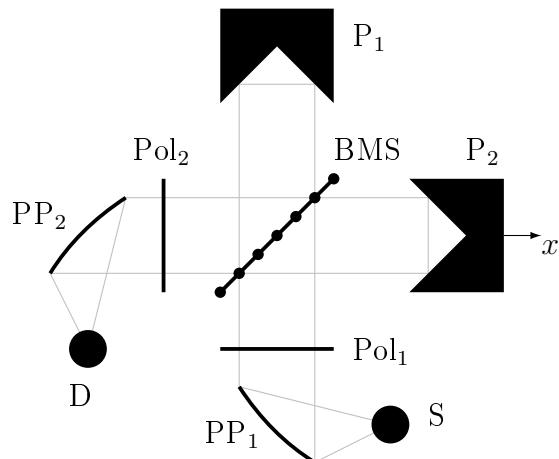


Joonis 1.6: Asuriidi B-T faasidiagramm, $\vec{B}_0 \perp \vec{b}$. AFM - antiferromagneetiline faas, PM - paramagneetiline faas, SF - spin flop faas, PL - magneetuvusplatoo. Ringid ja tärnid on elastsuskonstandi anomaliad skaneerides vastavalt magnetvälja või temperatuuri; katkendjoon on abiks joonise kergemaks lugemiseks [6]

2 MÕÖTEMETOODIKA

Käesolevas töös kasutati asuriidi madalatemperatuursete magnetergastuste uuringuseks terahertsspektroskoopiat. Mõõtmised asuriidi antiferromagneetilise korrastatuse temperatuurist T_N kõrgemal sooritati TeslaFIR krüostaadis 12 T ülijuhtiva magnetiga ja Martin-Pupletti tüüpi interferomeetriga. $T < 1\text{ K}$ mõõtmisteks kasutati modifitseeritud Oxford Instruments'i lahustuskrüostaati TLE200. Järgnevalt vaatame lühidalt nende katseseadmete tööpõhimõttteid.

2.1 Martin-Pupletti interferomeeter SPS200



Joonis 2.1: Martin-Pupletti interferomeeter. S – kiirgusallikas, D – detektor, P₁ – paigalolev peegel, P₂ – liigutatav peegel, BMS – kiirtejagaja, Pol₁ ja Pol₂ – polarisaatorid, PP₁ ja PP₂ – paraboolsed peeglid [14]

Martin-Pupletti interferomeetri [15] skeem on kujutatud joonisel 2.1. Martin-Pupletti interferomeetri erinevus Michelsoni interferomeetriga on kiirtejagajas ja

peeglites. Esimesel neist on polariseeriv kiirtejagaja, kuid viimasel on dielektriline kiirtejagaja. Martin-Pupletti interferomeeter kasutab katuspeegleid, aga Michelsoni interferomeetris kasutatakse tasapeegleid.

Vaatame kiirtekäiku Martin-Pupletti interferomeetris. Kõigepealt peegeldub kiirgusallika poolt kiiratud kiirgus parabolpeeglilt PP_1 , mis teebs kiired paralleelseks. Kiirte koondamiseks võib ka kasutada läätsi, kuid sellisel juhul tuleb arvestada läbilaskvuse kadudega ning kromaatilise aberratsiooniga. Järgmisena läbivad kiired polarisaatori, mis polariseerib kiirguse 45° suhtes kiirtejagaja BMS polarisatsioonitasandiga. Valguse langedes kiirtejagajale BMS läheb pool valgusest läbi ja pool peegeldub. Katuspeeglitele jõuavad seega kiired kujul

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{n} \cos \omega t; \\ \vec{E}_2 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{t} \cos \omega t,\end{aligned}\quad (2.1)$$

kus \vec{E}_1 ja \vec{E}_2 on vastavalt kiirtejagajat läbinud ja sellelt peegeldunud valguse elektrivälja tugevused, a on elektrivälja amplituud ning \vec{n} ja \vec{t} on polarisatsiooni suunad ($\vec{n} \perp \vec{t}$). Katuspeeglid pööravad polarisatsioonitasandit 90° võrra ja valgus peegeldub kiirtejagajani BMS kujul

$$\begin{aligned}\vec{E}'_1 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{t} \cos(\omega t + \Delta_1); \\ \vec{E}'_2 &= \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{n} \cos(\omega t + \Delta_2),\end{aligned}\quad (2.2)$$

kus Δ_1 ja Δ_2 on kahe erineva kiire faasinhed. Seejärel kiir, mis enne peegeldus polarisaatorilt, läbib seda ning kiir, mis enne läbis polarisaatorit, peegeldub sellelt. Pärast kiirtejagajat kiired interfeeruvad ning polarisaatori suunas liigub valgus elektriväljatugevusega:

$$\vec{E}' = \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{n} \cos(\omega t + \Delta_1) + \frac{a}{\sqrt{2}} \vec{t} \cos(\omega t + \Delta_2).\quad (2.3)$$

See valgus on elliptiliselt polariseeritud. Pärast polarisaatori Pol_2 läbimist saame

$$\begin{aligned} |\vec{E}_0| &= \vec{E}' \cdot \vec{p} = \frac{a}{2} (\cos(\omega t + \Delta_1) + \cos(\omega t + \Delta_2)) \\ &= a \cos(\omega t + \bar{\Delta}) \cos \frac{\Delta}{2}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

kus $\bar{\Delta} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$ ning $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda}x$, kus x tähistab kahe kiire käiguvahet. Detektorini jõuab seega intensiivsus kujul

$$I_p = \left\langle |\vec{E}_0|^2 \right\rangle = \frac{a^2}{2} \cos^2 \frac{\Delta}{2} = \frac{a^2}{4} (1 + \cos \Delta). \quad (2.5)$$

Kui mõlema polarisaatori optilise telje suunalised ühikvektorid on üksteisega risti ehk

$$\vec{p} \cdot \vec{p}' = 0, \quad (2.6)$$

siis saame intensiivsuseks

$$I_t = \frac{a^2}{4} (1 - \cos \Delta) = \frac{a^2}{4} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{\lambda}x\right). \quad (2.7)$$

Võimsusspektri saamiseks tuleb teha saadud intensiivsusele üle kõikide käiguvahede Fourier' pööre. Polarisaator Pol_2 on vajalik selleks, et saada läbinud valguse käiguvahede erinevusest sõltuvat amplituudimodulatsiooni. [14]

Antud töös kasutati Scientech Inc. Martin Puplett interferomeetrit SPS200. Kõik mõõtmised tehti terahertskiirguse vahemikus $5 \text{ cm}^{-1} \div 200 \text{ cm}^{-1}$, kus $1 \text{ cm}^{-1} \approx 0,03 \text{ THz}$ ja $1 \text{ THz} \approx 33,4 \text{ cm}^{-1}$. Vajaliku terahertskiirguse saame elavhõbedalambi kvartskesta ja elavhõbedaaurude musta keha kiirgusest. Madalpääsfiltrina on valgusalika ette paigutatud must polüetüleenkile. Koondavad teljebändid parabolpeeglid on kullatud, et vähendada kadusid madalasageduslikus spektripiirkonnas.

Polarisaatorina on kasutusel fotolitograafiliselt aluminiseeritud polüetüleenteref-talaadist (mylari) kilele valmistatud alumiiniumist traatvõre, mille ribade paksus on $0,4 \mu\text{m}$, laius on $2 \mu\text{m}$ ning traatidevaheline kaugus on $4 \mu\text{m}$. Mylari kile paksus on $12 \mu\text{m}$. Elektromagnetlained, mille elektriväljakomponent on paralleelne polarisaatori traatidega, indutseerivad elektronide liikumist traatides. Elektro-

nid saavad selles suunas vabalt liikuda ning seetõttu polarisaator käitub analoogselt metallipinnaga valgust tagasi peegeldades. Elektromagnetlainete puhul, mille elektriväljakomponent on risti traatidega, ei saa elektronid liikuda traadi paksusest rohkem ja seega kiirgus läbib polarisaatori. Kuna elektriväljakomponendid, mis on traatidega parallelsed, peegelduvad, siis polarisaatori läbinud kiirguse elektrivälja komponent on ainult risti traatvõrega ja kiirgus seega lineaarselt polariseeritud.

Spektrid arvutati LabVIEW keskkonnas kirjutatud tarkvaraga SPS. Suhtelise neeldumise mõõtmiseks oli tarvis mõõta neeldumist nullväljas ning magnetväljas. Suhteliste spektrite eeliseks absoluutse spektriga võrreldes on objekti geomeetriast põhjustatud valguse hajumise, peegeldumise ja interferentsinähtuste väljataandumine. Neeldumisspekritest suhtelise neeldumisspektri saamiseks tuleb kasutada valemit

$$\alpha(B_0) - \alpha(0T) = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{I(B_0)}{I(0T)} \right], \quad (2.8)$$

kus B_0 on väline magnetväli, d on kristalli paksus, $I(B_0)$ ja $I(0T)$ on objekti läbinud valguse intensiivsused vastavalt magnetväljas B_0 ja 0T . [16]

2.2 TeslaFIR

Mõõtmised temperatuuril 4K sooritati TeslaFIR spektromeetriga, mis koosneb Oxford Instruments'i ülijuhtivast 12T magnetist, interferomeetrist SPS200 ning ^4He krüostaadist. TeslaFIR skeem asub lisas A. Kaug-infrapuna kiirgus läbib Martin-Pupletti tüüpi interferomeetri ning seejärel fokuseeritakse krüostaadi valgustorusse. Seal jõuab valgus kõigepäält samm-mootoriga pööratava polarisaatorini, seejärel objektihoidjani ning traatvõrest kiirtejagajani. Objektihoidja mahutab kuus objekti, millest üks on võrdlusobjektina kasutatav tühi auk. See on vajalik selleks, et mõõtmistulemusest välja arvata uuritava objekti poolt tekitatud neeldumine. Uuritava objekti läbinud valgusest filtreeritakse välja mittevajalik lühemalaineline kiirgus, mis asjata soojendaks bolomeetrit. Seejärel siseneb kiirtejagas kaheks jagatud valgus detektorikambrisse, kus on kaks tundlikku bolomeetrit temperatuuril $0,3\text{K}$. Bolomeetri signaalid võimendatakse ja seejärel

digitaliseeritakse.

Mõõtmistel kasutatud Oxford Instrumentsi 12 T magnetil on sisemine läbimõõt 52,4 mm. Suurima magnetvälja saamiseks peab magnetpooli läbima voolutugevus 98 A temperatuuril 4.2 K. Peamine silindriline heliumivann on diameetriga 300 mm, et mahutada ülijuhtivat magnetit ning 40 liitrit vedelat heliumi. Heliumivanni ümber on vedela lämmastiku temperatuuril kiirguskaitse.

Magneti ning filtrihooldja all asub detektorikamber, mida jahutab kinnise tsükliga ^3He krüostaat, mis koosneb kolmest põhilisest osast: ^3He reservuaar, adsorber ja ^3He pott. Krüostaadil on kaks töörežiimi. Kondenseerimisrežiimis regenereritakse adsorberi sütt soojendades seda ahju abil 70 kelvinini ja vabanenud ^3He kondenseerub 1,6 K jahuti peal ning tilgub ^3He potti. Kui kogu ^3He on veeldatud, siis jahutatakse adsorber tagasi 4,2 K peale. Jahutusrežiimis pumbatakse adsorberpumbaga ^3He piisavalt madalale rõhule, et saavutada temperatuur 0,3 K. See režiim kestab umbes 14-18 tundi kuni kogu ^3He on adsorberile kondenseerunud. Uuesti jahutamiseks tuleb enne läbida kondenseerimisrežiim, mis kestab orienteeruvalt ühe tunni.

Sellise seadistusega on võimalik mõõta vahemikus $2\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ resolutsiooniga kuni $0,12 \text{ cm}^{-1}$. Mõõdetava objekti temperatuuri saab muuta vahemikus 2-200 K ning magnetvälja 0-12 T. Lisaks on võimalik katse ajal muuta valguse polarisatsiooni. Optilist läbilaskvust on võimalik teostada nii Voigt kui ka Faraday konfiguratsioonis. Kõik katse parameetrid nagu temperatuur, polarisatsioon, magnetväli ja objekti- ning filtriratta positsioon on arvuti poolt kontrollitavad.

2.3 Lahustuskrüostaat TLE200

Lahustuskrüostaat kasutab jahutamiseks heliumi isotoope ^3He ja ^4He . Antud meetodi pakkusid välja 1962 aastal H. London, G. R. Clarke ja E. Mendoza [17]. Aastal 1965 ehitati esimene prototüüp Leideni Ülikoolis, millega saavutati temperatuur 0,22 K [18].

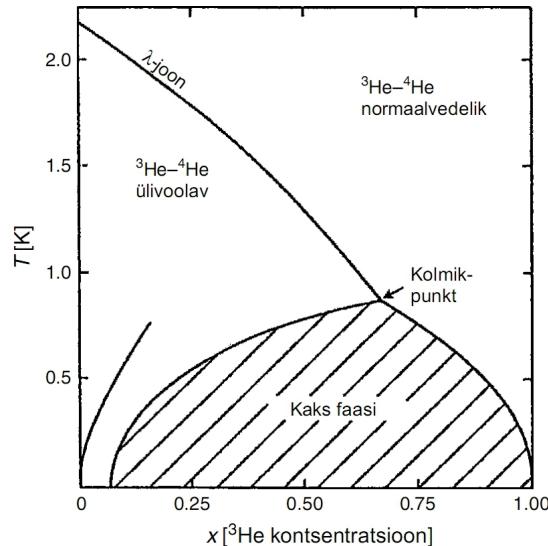
Vaatleme ^3He - ^4He segu, mis jahutab lahustuskrüostaati. Vastavate heliumi iso-

toopide kontsentratsioonid on järgmised

$$x = x_3 = \frac{n_3}{n_3 + n_4} \quad \text{ja} \quad x_4 = \frac{n_4}{n_3 + n_4}, \quad (2.9)$$

kus n on aatomite või moolide arvud. Alaindeksid 3 ja 4 on vastavalt ${}^3\text{He}$ ja ${}^4\text{He}$.

Kui nende segu, kus $x > 6,6\%$, jahutada alla 0,87 K ehk kriitilise kolmikpunktiga, siis vedelikus eralduvad kaks faasi (joonis 2.2). Kontsentreeritud faasis (joonisel paremal) on rohkelt ${}^3\text{He}$ ning lahustusfaasis (joonisel vasakul) on rohkelt ${}^4\text{He}$. ${}^3\text{He}$ madalama tiheduse tõttu töuseb ${}^3\text{He}$ rikas faas ${}^3\text{He}$ vaese faasi pinnale. Kui temperatuuri veelgi vähendada absoluutse nulli suunas, siis kontsentreeritud faasist saab praktiliselt puhas ${}^3\text{He}$, kuid lahustusfaasis jäääb alles 6,6% ${}^3\text{He}$.



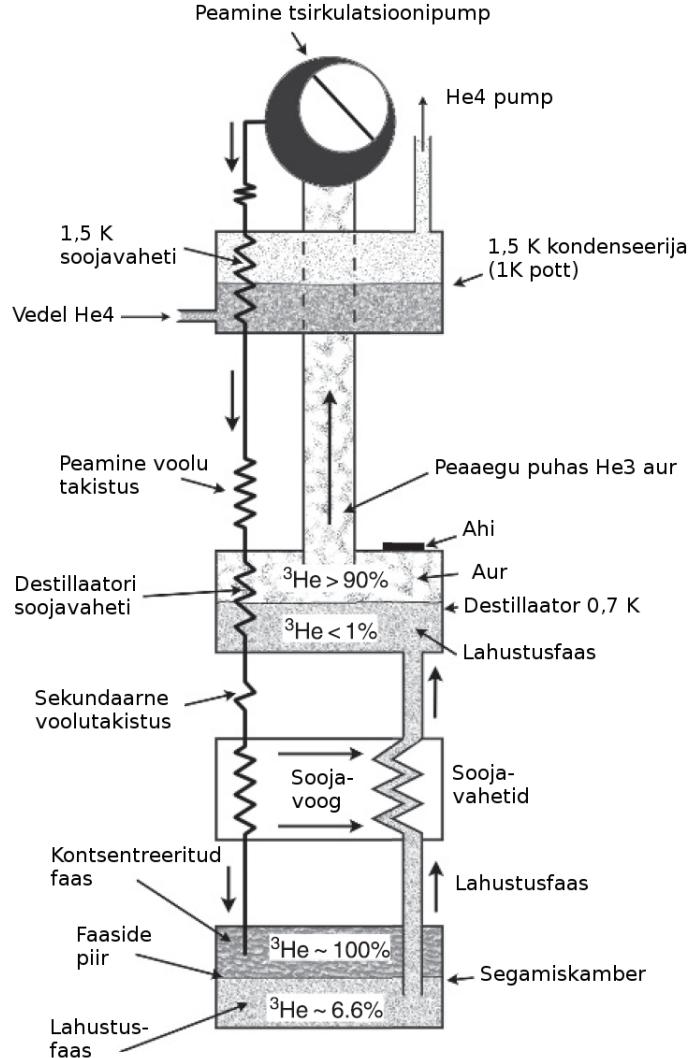
Joonis 2.2: ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ segu faasidiagramm. Viirutatud ala näitab, kus eralduvad ${}^3\text{He}$ rikas ja ${}^3\text{He}$ vaene faas [19]

Temperatuuridel $T < 0,5$ K on ${}^4\text{He}$ ülivoolev ning käitub segus kui inertne lahusti, selle osa kogu süsteemi soojusmahtuvuses on ebaoluliselt väike. ${}^3\text{He}$ aatomid käituvad lahustusfaasis kui gaas ning sundides ${}^3\text{He}$ aatomeid kontsentreeritud faasist lahustusfaasi tekib protsess, mida võib võrrelda vedeliku aurustumisega. ${}^3\text{He}$ aurustumise jahutusvõimsus avaldub kujul:

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 (H_d(T) - H_c(T)) \propto x \int \Delta C dT, \quad (2.10)$$

kus \dot{n}_3 on ${}^3\text{He}$ moolide arv ajaühikus, mis lähevad kontsentreeritud faasist la-

hustusfaasi, H_d lahustunud faasi molaarne entalpia, H_c kontsentreeritud faasi molaarne entalpia ning ΔC kahe faasi erisoojuste vahe.



Joonis 2.3: Lahustuskrüostaadi tööpõhimõtte skeem [18]

Lahustuskrüostaadi põhimõtteline skeem on toodud joonisel 2.3. Vaatame jahutussegu teekonda alustades segamiskambrist. Lahustusfaas liigub destillaatorisse mööda Linde tüüpi spiraalset vastuvoolu soojavahetit, kus see samaaegselt jahutab destillaatorist segamiskambris minevat kontsentreeritud faasi. Madalatel temperatuuridel on suureks probleemiks termiline kontakttakistus (Kapitsa ta-

kistus) vedela heeliumi ja teiste materjalide vahel, mis avaldub valemiga

$$R_K = \frac{a}{A} T^{-3} \quad \left[\frac{\text{K}}{\text{W}} \right], \quad (2.11)$$

kus a on vedela heeliumiga kontaktis olevast materjalist sõltuv suurus ning A on kontaktala pindala. Kuna temperatuur lahustuskambris on madalam ja a on väiksem ${}^3\text{He}$ segu korral ($a_l \approx 0,02 \frac{\text{m}^2\text{K}^4}{\text{W}}$) kui ${}^3\text{He}$ jaoks ($a_c \approx 0,05 \frac{\text{m}^2\text{K}^4}{\text{W}}$), siis peab heeliumi ja materjali kontaktpind olema võimalikult suur. Selle jaoks kasutatakse lisaks spiraalsetele vastuvoolu soojavahetitele ka hõbedast paagutatud astmelisi soojavaheteid.

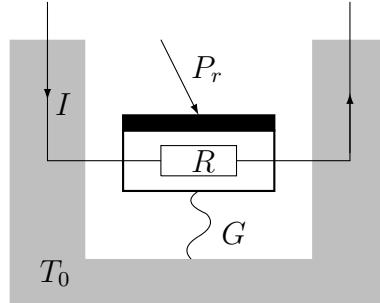
Pärast soojavahetite läbimist jõuab lahustusfaas destillaatorisse, mille kambris on lahustusfaas ja peaaegu puhas ${}^3\text{He}$ aur. Destillaatoris, mida hoitakse temperatuuril 0,6 K kuni 1 K, pumbatakse ${}^3\text{He}$ vedeliku pinnalt ära. Eelistatult aurustub ${}^3\text{He}$, kuna sellel temperatuuril on ${}^3\text{He}$ aururõhk ligikaudu tuhat korda suurem kui ${}^4\text{He}$ aururõhk. ${}^3\text{He}$, mis pumbatakse destillaatorist võimsa diffusioon- või turbopumbaga, puhastatakse külmalõksus ning suunatakse tagasi krüostaati. Kõigepealt jahutatakse gaas maha temperatuurini 4,2 K heeliumivannis ning seejärel kondenseeritakse heelium 1 K potil ning suunatakse läbi vastuvoolu soojavahetit tagasi segamiskambrisse. [18]

Töös kasutatud Oxford Instruments'i lahustuskrüostaadi TLE200 jahutusvõimsus temperatuuril 100 mK on 200 μW . Spektromeetrist tulevat kiirgusvõimsust tuleb seega hoida oluliselt allpool 200 μW . Selleks filtreeritakse musta keha kiirgusest välja ebavajalikud kiirgusvahemikud kõigepealt toatemperatuuril ja veelkord heeliumi keemistemperatuuril. Lisaks tuleb kasutada tundlikku väikese müraga detektorit. Pumpadena kasutatakse 9B3 difusioonpumpa (1800 l/s), mida toetab veel Leybold'i rootorpump (40 m^3/h).

2.4 Kiirguse detekteerimine bolomeetritega

Bolomeeter on seade kiirguse toimel soojenemise mõõtmiseks. Antud detekteerimisvahendi töötas esimesena välja S. P. Langley aastal 1881 [20]. Bolomeetri põhikomponent on kiirgusneelaja, mis on soojuslikus kontaktis termomeetriga,

milleks on tavaliselt temperatuuritundlik takistus, mida läbib vool tugevusega I . Kiirguse neeldumisel soojeneb takisti ning muutub selle takistus ja seetõttu tekib pingelang [21]. Bolomeetri põhimõtteline skeem on toodud joonisel 2.4. Selleks, et saavutada piisavalt suurt tundlikkust, peavad bolomeetrid asuma võimalikult külmas keskkonnas.



Joonis 2.4: Bolomeetri skeem. I – bolomeetrit läbiv voolutugevus, P_r – pealelangeva kiirguse võimsus, G on soojsujuhtivus reservuaari ja bolomeetri vahel, T_0 on reservuaari temperatuur, R on bolomeetri takistus

Reservuaari temperatuur T_0 ja bolomeetris needduva kiirguse võimsus määradavad bolomeetri temperatuuri tasakaaluolekus. Ilma voolu ja pealelangeva kiirgusesta on bolomeetri temperatuur võrdne reservuaari temperatuuriga T_0 . Kui takistile rakendada vool I , siis tõuseb bolomeetri temperatuur

$$\Delta T = \frac{I^2 R}{G} \quad (2.12)$$

võrra, kus R on bolomeetri takistus ja G on soojaühenduse soojsujuhtivus. Kuna bolomeetrile langeb ka taustakiirgus, siis see tõstab takisti temperatuuri

$$\Delta T' = \frac{P_r}{G} \quad (2.13)$$

võrra, kus P_r on taustakiirguse võimsus. Bolomeetrile langev kiirgus põhjustab veel ajast sõltuvaid temperatuurimuutusi, mis põhjustavad temperatuuritundliku takistuse muutuse. Seega tekib pingemuutus, mis on porportsionaalne signaaliga.

Mõõtmistel kasutati Si bolomeetrit, mis töötas TeslaFIR süsteemis temperatuuril $0,3\text{ K}$ ja lahustuskrüostaadis temperatuuril $\sim 1\text{ K}$ (destillaatori temperatuur).

3 MÕÖTMISED

Mõõtmised temperatuuril $T = 4\text{ K}$ tehti TeslaFIR süsteemiga, mida on kirjeldatud alapeatükis 2.2. TeslaFIR'i objektiratas on joonisel 3.1. Mõõtmised temperatuuril $T = 0,3\text{ K}$ sooritati süsteemiga milliK-TeslaFIR, mis koosneb lahus-tuskrüostaadist ning samast Oxford Instruments'i 12 T magnetist ja interferomeetrist SPS200, mida kasutati TeslaFIR süsteemis. Katseobjektiks oli asuriidi kristall, mis lõigati peene traatsaega kaheks tükit. Kristalli orientatsioon määritati Stuttgartis Max Planck'i Tahke Keha Uurimise Instituudis enne meile saatmist. Üks kristall oli rombilise $4,5\text{ mm}^2$ ac tasandi pindalaga ja $0,73\text{ mm}$ paks b teljel ning teine oli pentagonikujulise 10 mm^2 ab-tasandi pindalaga ja $0,76\text{ mm}$ paksusega piki c telge (vt. tabel 3.1). Tähistame pentagonikujulist kristalli tähega A ja rombilise kujuga kristalli tähega B. Magnetvälja rakendati $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$ ning $\vec{B}_0 \parallel \vec{b}$ suunas. Kõik mõõtmised teostati Faraday konfiguratsioonis ehk $\vec{B}_0 \parallel \vec{k}$, kus \vec{k} on THz kiirguse lainevektor.

3.1 Mõõtmised temperatuuril $T \approx 4\text{ K}$

Asuriiditükkid asetati objektirattale positsioonidele 1 ja 2 nagu näidatud joonisel 3.1. Tühi auk on positsioonil 6. Objektide neeldumisspektrite mõõtmised teostati temperatuuril 4 K . Magnetvälja rakendati rombikujulise ahela suunaliselt ja sellega risti magnetväljas kuni 12 T . Terahertskiirguse elektrivälja komponenti suunati kristalli a, b ja c telje suunas. Saadud spektrid on välja toodud lisas B.1 ja B.2.

Tabel 3.1: Objektide paigutus TeslaFIR objektil. S on objekti pindala, s on tühja augu ja objekti pindalade suhe, d on objekti paksus.

Nr.	Objekt	S, mm^2	s	d, mm	Orientatsioon
1	Asuriit B	4,5	1,57	0,073	$B_0 \parallel b$
2	Asuriit A	10	0,706	0,076	$B_0 \parallel c$
6	Tühi auk	7,06	1	-	-



Joonis 3.1: TeslaFIR objektil on vasakpoolset pildil pealtvaates ja parempoolset pildil altvaates

3.2 Mõõtmised temperatuuril $T = 0,3 \text{ K}$

Suhtelised neeldumisspektrid mõõdeti lahustuskrüostaadis polariseerimata valgusega temperatuuril $0,3 \text{ K}$. Lahustuskrüostaadi objektihoidja on joonisel 3.2. Mõõdetud spektrid on toodud lisas B.3.



Joonis 3.2: milliK-TeslaFIR objektihoidja. Numbriga 1 on tähistatud kristalli A ning numbriga 2 kristalli B

3.3 Tulemused

Saadud andmetest arvutati suhteline neeldumisspekter ja tehti suhetlike neeldumisspektri magnetväljast sõltuvuse graafikud valemi (2.8) abil.

Neeldumisspektritelt leiti maksimumide asukohad ja nende põhjal tehti sagedus-magnetvälja sõltuvuse graafikud (joonis 3.3) ja arvutati g-faktorid (tabel 3.2).

Vaatame kõigepealt kristalli A, kus magnetväli on risti rombikujulise ahelaga. Kui valguse elektrivälja komponent \vec{e} on polariseeritud kristalli a telje sihis, siis on näha nii monomeeri kui dimeeri poolt tekitatud neeldumisjooned (P ja Q). Mõlemal sagedusel on lineaarne sõltuvus magnetväljast. Ekstrapoleerides neid nullväljani saame moodi P spinn-pilu väärtsuseks 90 GHz (3 cm^{-1}) ning Q puhul 900 GHz (30 cm^{-1}), mis on vastavuses eelnevate uurimustega [10]. Polarisatsiooni $\vec{e} \parallel \vec{b}$ puhul on näha ainult moodi P, seega mood Q sõltub valguse polarisatsioonist. Lahustuskrüostaadi mõõtmised näitasid, et temperatuuril 0,3 K mõõdetud sagedus-magnetvälja sõltuvused on nihkunud 4 K mõõtmisest kõrgema sageduse suunas kõikide väljatugevuste korral.

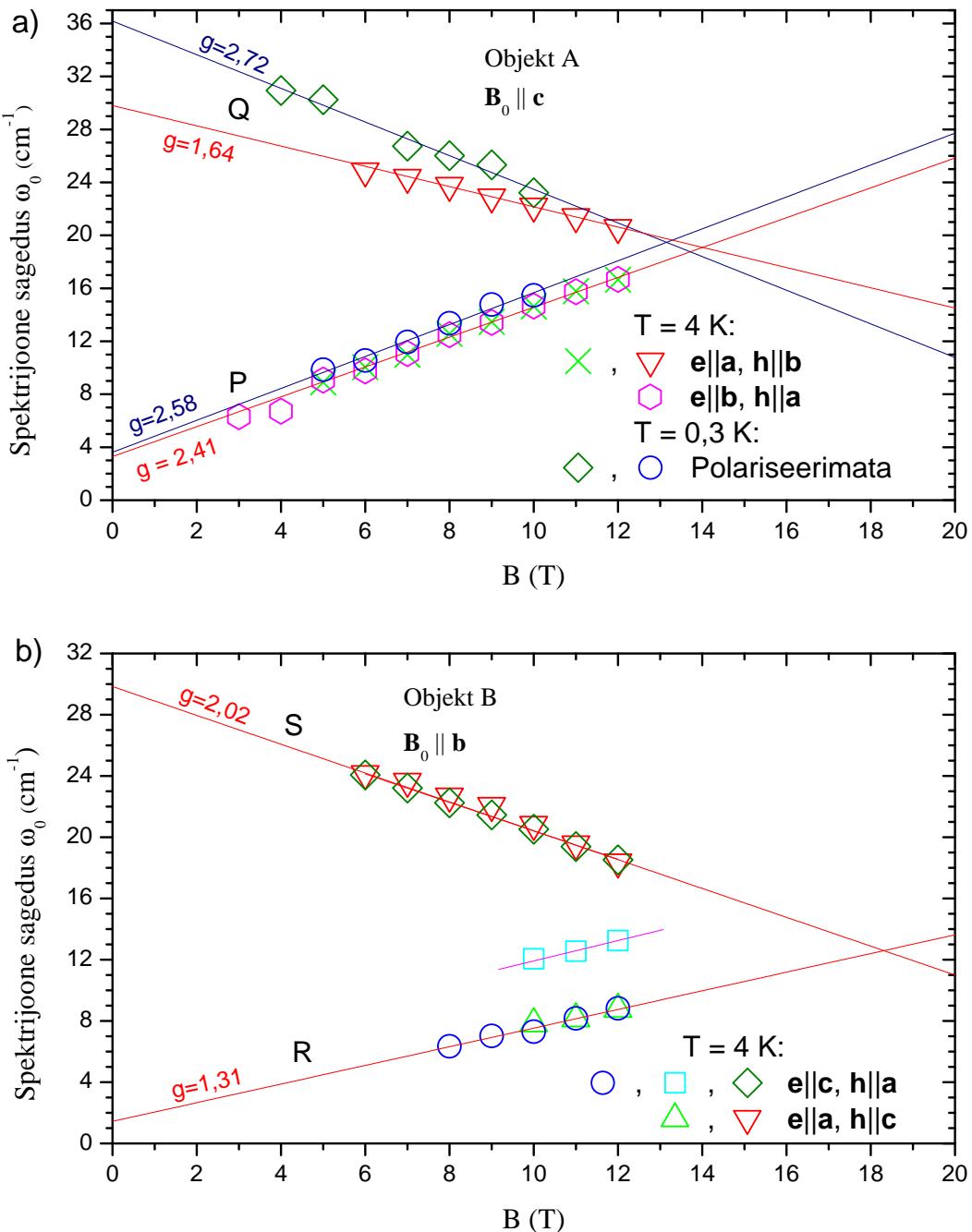
Kristallis B, kus magnetväli on paralleelne rombikujulise ahelaga, on näha kahte moodi (monomeerist tingitud R ja dimeerist tingitud S) mõlemas valguse polarisatsioonis. Nullväljale ekstrapoleeritud mood R läbib nullpunktia ning mood S näitab 900 GHz laiust pilu nullväljas.

Selle põhjal võib järeladata, et madalasageduslik monomeeri mood ei sõltu valguse polarisatsioonist, kuid dimeer pole aktiivne $\vec{e} \parallel \vec{b}, \vec{h} \parallel \vec{a}$ polarisatsioonis. Dimeeri moodustavad spinnid asuvad ligikaudu kristalli a telje suunas (vt joonis 1.2).

Dimeeri mood, mille sagedus magnetvälja kasvades väheneb, on põhjustatud sii-retest singletist tripletti, mis on võimalikud juhul, kui neid seisundeid segab antisümmeetiline Dzyaloshinskii-Moriya vastasmõju. Seda kinnitab ka teoria [22].

Tabel 3.2: Monomeeri ja dimeeri g faktorid. Δ on pilu dimeeri singletse põhiseisundi ja tripletse ergastatud seisundi vahel (cm^{-1}). D ja M tähistavad vastavalt dimeeri ja monomeeri. g-faktor on arvutatud lineaarse lähenduse tõusust $a_1 [\text{cm}^{-1}/\text{T}]$ valemiga $g = a_1/\mu_B$, kus μ_B on Bohri magneton

		$\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$		$\vec{B}_0 \parallel \vec{b}$
		0,3 K	4 K	4 K
D	g	2,72±0,19	1,638±0,034	2,018±0,046
	Δ	36,18±0,69	29,80±0,16	29,84±0,21
M	g	2,58±0,14	2,414±0,051	1,31±0,10
	Δ	3,62±0,49	3,30±0,21	1,44±0,49



Joonis 3.3: Sagedus-magnetvälja sõltuvus. Joonisel a on orientatsioon $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$ temperatuuridel 4 K ja 0,3 K. Joonisel b on orientatsioon $\vec{B}_0 \parallel \vec{b}$ temperatuuril 4 K. Pidevad jooned näitavad lineaarse lähenduse $\omega_0 = \Delta + a_1 B_0$ tulemusi, punased temperatuuril 4 K ning sinised temperatuuril 0,3 K. P ja R tähistavad monomeerist tekkivaid needumisi ning Q ja S tähistavad dimeerist tekkivaid needumisi. Lähendusjoonte parameetrid on toodud tabelis 3.2

KOKKUVÕTE

Selle töö peamiseks eesmärgiks oli koguda uut informatsiooni madaladimensioonaalse rombikujulise spinnahela magnetiliste omaduste kohta madalatel temperatuuridel terahertsi piirkonnas. Mõõtmisi tehti KBFI terahertsspektroskoopia labori kahe krüostaadiga ning katseobjektiks oli asuriidi kristall.

Peatükis 1 on seletatud, mis on asuriit ja mida kujutab endast rombikujuline spinnahel. Peatüks 2 vaadatakse lähemalt KBFI terahertsspektroskoopia labori mõõtmissüsteeme ja nende tööpõhimõtet. Peatükis 3 räägitakse mõõtmisest ja analüüsatakse tulemusi.

Katsed temperatuuril 4 K sooritati süsteemiga TeslaFIR, kus mõõdeti polariseeritud terahertskiirguse neeldumist kahes polariisatsioonis ning kahes kuni 12 T magnetvälja suunas ($\vec{B}_0 \parallel \vec{b}$ ja $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$) temperatuuril 4 K. Neeldumisspektri joontest saadi sagedus-magnetvälja sõltuvuse graafikud, mille põhjal saab teha järgmised järeldused:

- Monomeer neelab valgust sõltumata selle polariisatsionist.
- Dimeer pole aktiivne $\vec{e} \parallel \vec{b}, \vec{h} \parallel \vec{a}$ polariisatsioonis.
- Vahetuvastasmõjust J_2 tingitud pilu dimeeri singletse põhiseisundi ja tripletse ergastatud seisundi vahel nullväljas on 900 GHz.

Järgnevalt tehti mõõtmised lahustuskrüostaadis temperatuuril 0,3 K polariseerimata valgusega kuni 12 T magnetväljas suunaga $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$. Saadud neeldumisspektrite joonid lisati temperatuuril 4 K tehtud mõõtmise sagedus-magnetvälja sõltuvuse graafikule. Sealt on selgelt näha, et temperatuuril 0,3 K on spektri joonid on kõrgemal sagedusel kui temperatuuril 4 K.

Edaspidistel mõõtmistel tuleb uurida suhtelist neeldumist madalamatel tempe-

ratuuridel kui $0,5\text{K}$ ning ka teistes magnetvälja suundades, et koguda rohkem informatsiooni arvatava uue faasi kohta. Lisaks tuleks kasutada ka Voigt'i konfiguratsiooni täiendavate orientatsioonide mõõtmiseks.

SUMMARY

Low-dimensional magnetic systems are interesting subjects of study due to the novel physics that can emerge when they are cooled to low temperatures [1]. Azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, is one such material, which has been the subject of debate in recent years [10]. Azurite, a natural mineral of deep-blue colour, is regarded as a good model system for a $S = 1/2$ low-dimensional diamond chain in which monomers and dimers are arranged alternately along crystallographic b axis. The azurite crystal structure is shown in figure 1.1. The diamond chain, distorted in azurite, is shown in fig. 1.2, where J_1 , J_2 and J_3 are the exchange couplings between the first nearest-neighbours within the chain.

Investigations of the magnetic properties of azurite began already in the 1950s when Spence et al. studied it's magnetic behaviour and concluded that the copper spins arrange antiferromagnetically below $T_N = 1.86\text{ K}$ [4]. A $1/3$ magnetization plateau is observed at low temperature in a magnetization curve. The temperature dependence of specific heat shows the formation of a singlet dimer state at 20 K and of a short-range antiferromagnetic order within monomers at 5 K [12]. Longitudinal elastic constant data has shown distinct anomalies at the Néel temperature and below 0.5 K (shown in fig. 1.6) [6]. This hints the presence of an additional phase boundary below 0.5 K , which is likely of magnetic origin. However, it is still unclear whether there occurs a phase transition or only a spin reorientation. Terahertz spectroscopy is responsive to magnetic excitations and therefore is a good experimental technique to study the excitations in quantum magnets. We performed such measurements to resolve this issue.

Low temperature THz spectroscopy was performed in the National Institute of Chemical Physics and Biophysics. For the measurements at 0.3 K , a modified Oxford Instruments TLE200 dilution refrigerator was used, while the data at

4 K was measured with the TeslaFIR cryostat. Both of them used a 12 T superconducting magnet from Oxford Instruments and a Martin-Puplett type polarizing interferometer SPS200 from Scientech Inc. Two specimens were cut out from the same crystal to get the light polarization dependence of transmission spectra. Differential absorption spectra were calculated using the formula $\alpha(B_0) - \alpha(0 \text{ T}) = (-1/d) \ln[I(B_0)/I(0 \text{ T})]$, where B_0 is the applied magnetic field, d is thickness of the sample, $I(B_0)$ and $I(0 \text{ T})$ are the transmitted light intensities in the field B_0 and 0 T as a reference field, respectively [16].

The frequency-field diagrams of azurite obtained from the differential absorption spectra are shown in fig. 3.3. When $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$, $\vec{e} \parallel \vec{b}$, only one mode, resulting from the monomers, is observed. In all other measured polarizations and orientations two modes, resulting from monomers and dimers, are observed. This shows that the dimer mode is light-polarization dependent while the monomer mode is independent of light polarization. The energy gap of the dimer in zero field is estimated to be 900 GHz (30 cm^{-1}). The monomer and dimer modes are shifted to higher frequency at 0,3 K compared to 4 K.

Kirjandus

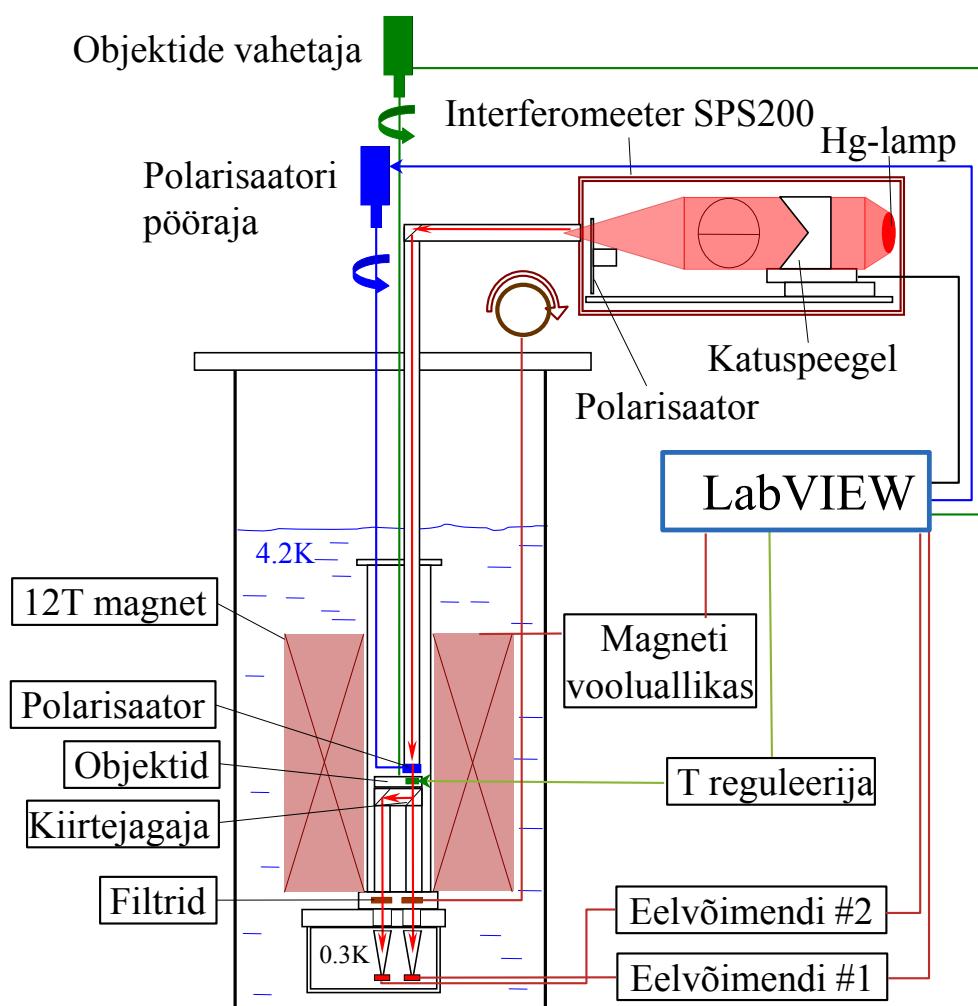
- [1] H. T. Diep, editor. *Frustrated Spin Systems*. World Scientific Publishing, 2004.
- [2] K. Takano, K. Kubo, and H. Sakamoto. Ground states with cluster structures in a frustrated Heisenberg chain. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:6405, 1996.
- [3] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, and T. Idehara. Magnetic properties of the frustrated diamond chain compound Cu₃(CO₃)₂(OH)₂. *Physica B: Condensed Matter*, 329-333, Part 2(0):967 – 968, 2003.
- [4] R. D. Spence and R. D. Ewing. Evidence for antiferromagnetism in Cu₃(CO₃)₂(OH)₂. *Phys. Rev.*, 112:1544–1545, Dec 1958.
- [5] H. Forstat, G. Taylor, and B. R. King. Low-temperature heat capacity of azurite. *J. Chem. Phys.*, 31:929, 1959.
- [6] P. T. Cong, B. Wolf, U. Tutsch, K. Remović-Langer, J. Schreuer, S. Süllow, and M. Lang. Ultrasonic investigation on the distorted diamond chain compound azurite. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 200:012226, 2010.
- [7] M. Kraken, J. Engelke, S. Süllow, F. J. Litterst, M. Lang, C. Baines, and H. Luetkens. Long range magnetic order in azurite from μ SR. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 391:012145, 2012.
- [8] M. Bicchieri, M. Nardone, P. A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56:915–922, 2001.
- [9] K. C. Rule, M. Reehuis, M. C. R. Gibson, B. Ouladdiaf, M. J. Gutmann, J.-U. Hoffmann, S. Gerischer, D. A. Tennant, S. Süllow, and M. Lang. Magnetic

- and crystal structure of azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ as determined by neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 83:104401, Mar 2011.
- [10] S. Okubo, A. Takiuti, H. Ohta, T. Kunimoto, Y. Inagaki, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, and H. Kikuchi. High field ESR measurements of $S=1/2$ diamond chain substance $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ at the magnetization plateau region. *Progr. Theor. Phys. Suppl. No.*, 159:11, 2005.
 - [11] A. Honecker, S. Hu, R. Peters, and J. Richter. Dynamic and thermodynamic properties of the generalized diamond chain model for azurite. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23:164211, 2011.
 - [12] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, and H. Ohta. Experimental observation of the $1/3$ magnetization plateau in the diamond-chain compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 94:227201, Jun 2005.
 - [13] H. Ohta, S. Okubo, T. Kamikawa, T. Kunimoto, Y. Inagaki, H. Kikuchi, T. Saito, M. Azuma, and M. Takano. High field ESR study of the $S = 1/2$ diamond-chain substance $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ up to the magnetization plateau region. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72:2464, 2003.
 - [14] T. Uleksin. Teraherts-spektroskoopia tugevates magnetväljades millikelvin-temperatuuridel. Master's thesis, Tallinna Tehnikaülikool, 2012.
 - [15] D.H. Martin and E. Puplett. Polarised interferometric spectrometry for the millimetre and submillimetre spectrum. *Infrared Physics*, 10(2):105 – 109, 1970.
 - [16] T. Rõõm, U. Nagel, E. Lippmaa, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda. Low-energy excitations and dynamic Dzyaloshinskii-Moriya interaction in α' - NaV_2O_5 studied by far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 69:144410, Apr 2004.
 - [17] H. London, G. R. Clarke, and Eric Mendoza. Osmotic pressure of He^3 in liquid He^4 , with proposals for a refrigerator to work below 1°K . *Phys. Rev.*, 128:1992–2005, Dec 1962.
 - [18] Guglielmo Ventura and Lara Risegari. *The Art of Cryogenics: Low-Temperature Experimental Techniques*. Elsevier, Burlington, MA, 2008.

- [19] Frank Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer-Verlag, 1991.
- [20] S.P. Langley. The bolometer. *Nature*, 25:14, 1881.
- [21] P. L. Richards. Bolometers for infrared and millimeter waves. *Journal of Applied Physics*, 76(1):1–24, 1994.
- [22] T. Sakai, K. Okamoto, and T. Tonegawa. Magnetization process of the $S = 1/2$ distorted diamond spin chain with the Dzyaloshinsky-Moria interaction. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 200:022052, 2010.

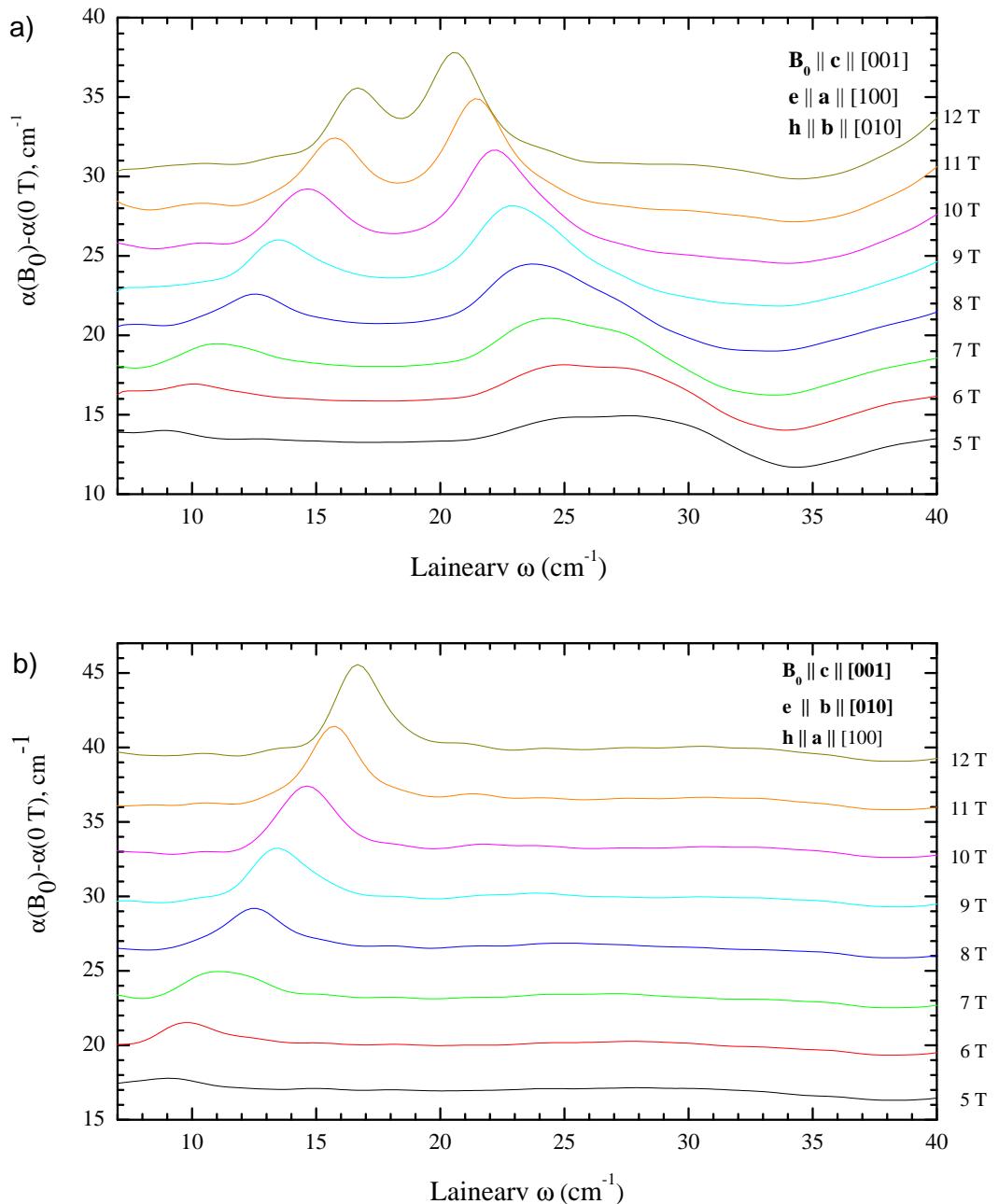
LISAD

A TESLA FIR

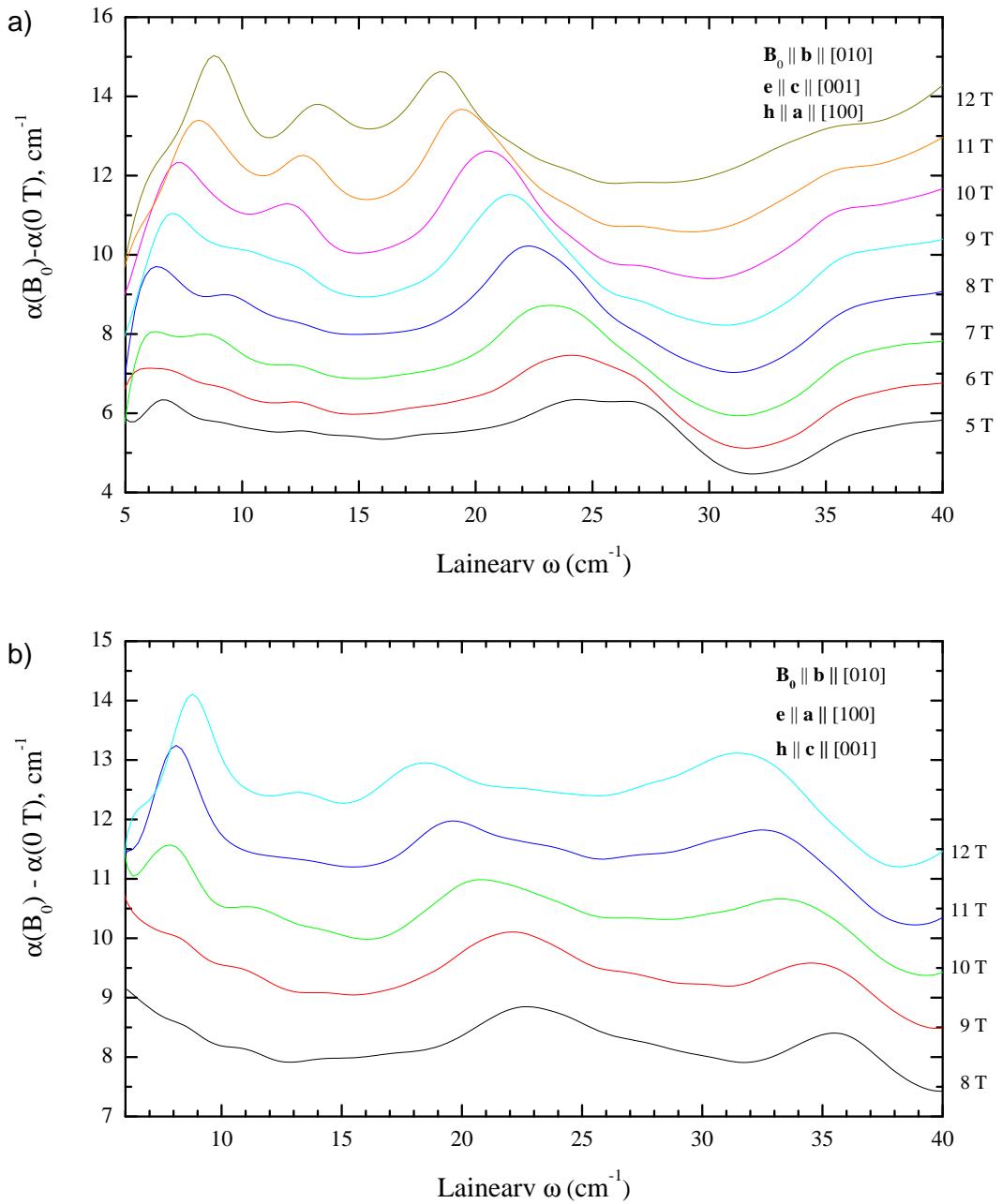


Joonis A.1: TeslaFIR süsteemi üldine skeem.

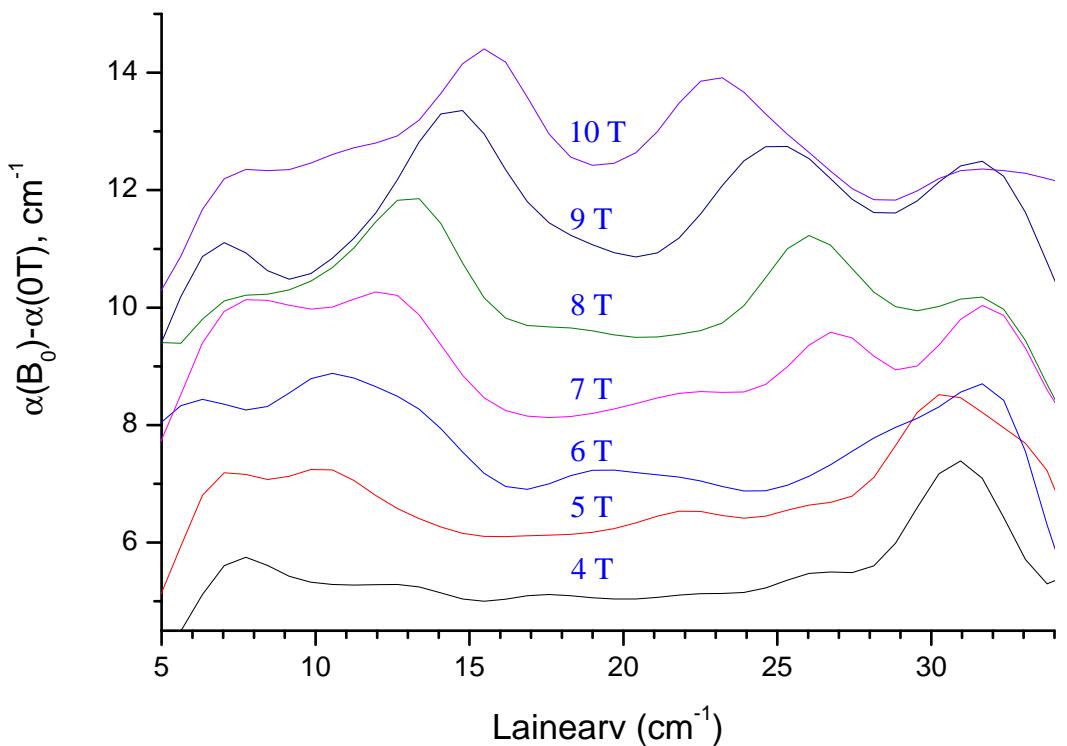
B SPEKTRID



Joonis B.1: A kristalli needumisspektri sõltuvus magnetväljast. Graafikul a on valguse orientatsioon $\vec{e} \parallel \vec{a}$ ning $\vec{h} \parallel \vec{b}$. Graafikul b on valguse orientatsioon $\vec{e} \parallel \vec{b}$ ning $\vec{h} \parallel \vec{a}$. Mõlemal graafikul on magnetvälgi paralleelne c teljega ning temperatuur on 4 K.



Joonis B.2: B kristalli neeldumisspektri sõltuvus magnetväljast. Graafikul a on valguse orientatsioon $\vec{e} \parallel \vec{c}$ ning $\vec{h} \parallel \vec{a}$. Graafikul b on valguse orientatsioon $\vec{e} \parallel \vec{a}$ ning $\vec{h} \parallel \vec{c}$. Mõlemal graafikul on magnetvälj paralleelne b teljega ning temperatuur on 4 K.



Joonis B.3: A kristalli neeldumisspektri sõltuvus magnetväljast. Mõõdetud lahustuskrüostaadiga temperatuuril 0,3 K polariseerimata valgusega magnetvälja suunas $\vec{B}_0 \parallel \vec{c}$.