

Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика LiCu_2O_2 методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$

А. Ф. Садыков¹⁾, А. П. Герашенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Л. Бузлуков, С. В. Верховский, А. Ю. Якубовский⁺, К. Кумагаи*

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

⁺ Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

* Университет Хоккайдо, Отделение физики, 060-0810 Саппоро, Япония

Поступила в редакцию 13 сентября 2010 г.

Измерены спектры ЯМР природных изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu в монокристалле мультиферроика LiCu_2O_2 выше и ниже температуры магнитного фазового перехода ($T_c = 23\text{ K}$) в нулевом магнитном поле и во внешнем магнитном поле $H_0 = 94\text{ кЭ}$ при ориентации кристалла $\mathbf{H}_0 \parallel c$. Установлено, что ниже T_c в LiCu_2O_2 реализуется сложная геликоидальная магнитная структура, в которой изменение направления магнитного момента иона меди Cu^{2+} вдоль цепочки происходит по гармоническому закону с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами кристаллической решетки. Полученные экспериментальные результаты были удовлетворительно объяснены в модели планарной геликоидальной магнитной структуры. Выяснено, что в оксиде LiCu_2O_2 плоскость вращения магнитных моментов ионов меди Cu^{2+} при $H_0 = 0$ не лежит в плоскости ab , а включение сильного внешнего магнитного поля ($H_0 = 94\text{ кЭ}$) вдоль оси c монокристалла не изменяет ее ориентацию в пространстве.

Мультиферроик LiCu_2O_2 (LCO) относится к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков, в которых имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO_2 . Помимо чисто физического интереса, подобные системы рассматриваются как объекты возможных практических приложений в современной микроэлектронике. Кристаллическую структуру орторомбического LiCu_2O_2 можно представить как последовательное чередование вдоль оси c трех слоев: 1) $-\text{Cu}^{+}-$, 2) $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}-$ и 3) $-\text{Li}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$ [1], как показано на рис.1. Ниже критической температуры $T_c = 23\text{ K}$ в соединении наблюдается переход в упорядоченное состояние с несоизмеримой, неколлинеарной магнитной структурой [2, 3], сопровождаемый возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации, \mathbf{P} [4], при этом величина и направление вектора \mathbf{P} зависят от внешнего магнитного поля. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию магнитных и электрических свойств LiCu_2O_2 [5–10], конкретный тип магнитной структуры, реализующийся в данном оксиде, до сих пор однозначно не установлен. Вследствие этого, до сих пор нет единого микроскопического объяснения взаимосвязи между магнитным и электрическим упорядочениями в соеди-

нениях данного класса, учитывающего симметрию и анизотропию обменных взаимодействий, а также релятивистские эффекты и эффекты, связанные с нестехиометричностью образцов. Открытым остается также вопрос об эволюции магнитной структуры в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей магнитной структуры LCO методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В качестве ЯМР-зондов использовались природные изотопы меди $^{63,65}\text{Cu}$.

Монокристалл LiCu_2O_2 был синтезирован описанным в работе [4] методом, который приводит к двойниковой структуре с доменами, повернутыми на 90° вокруг их общей кристаллографической оси c . ЯМР измерения $^{63,65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) были проведены на монокристалле LiCu_2O_2 при температурах $T = 290$ и 4.2 K (то есть выше и ниже $T_c = 23\text{ K}$) во внешнем магнитном поле $H_0 = 94\text{ кЭ}$, направленном вдоль оси c кристалла ($H_0 \parallel c$) и в нулевом магнитном поле при ориентации оси c кристалла перпендикулярно оси катушки. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \approx 200\text{ Э}$. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую РЧ импульсом, применялась методика суммирования массива фурье-спектров, по-

¹⁾ e-mail: sadykov@imp.uran.ru

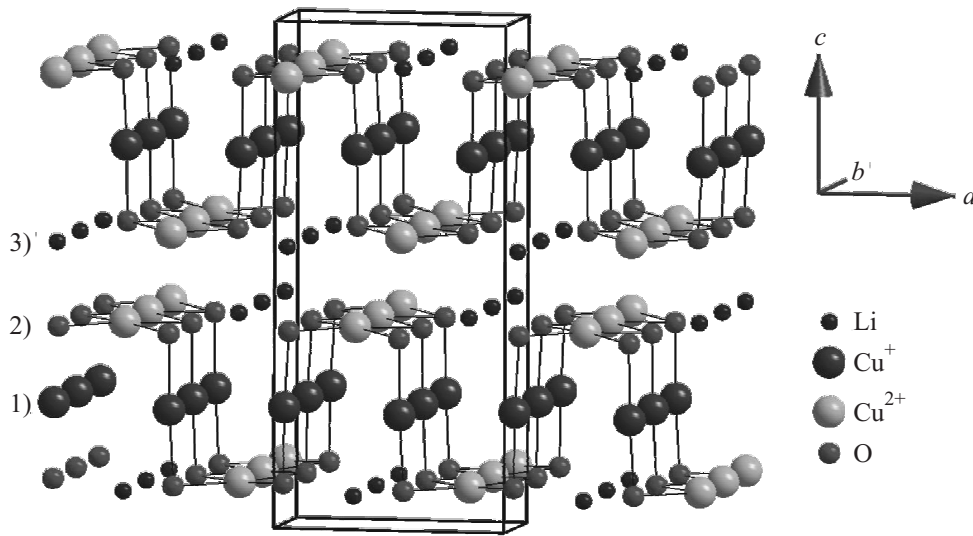


Рис.1. Кристаллическая структура LiCu_2O_2

лученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) и величина магнитного сдвига определялись из спектров, записанных в нулевом и сильном ($H_0 = 94$ кЭ) магнитном поле для различных ориентаций монокристалла относительно направления магнитного поля при температурах $T > T_c$, с использованием специальной компьютерной программы для моделирования спектров ЯМР.

В LiCu_2O_2 имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции меди: ионы в магнитном состоянии (Cu^{2+}) и в немагнитном (Cu^+). В наших измерениях резонансный сигнал наблюдается только от одной позиции меди. Мы полагаем, что спектры, представленные на рис.2а и б, являются резонансным откликом от немагнитных ионов Cu^+ . Отсутствие резонансного сигнала от Cu^{2+} часто имеет место в парамагнитном состоянии медьсодержащих оксидов, испытывающих фазовый магнитный переход [11, 12]. Основная причина невозможности детектирования сигнала ЯМР – крайне высокая скорость спин-спиновой релаксации ядерного спина $T_2^{-1} > 10^6 \text{ с}^{-1}$, обусловленная высокой спектральной плотностью на частотах ЯМР флуктуаций магнитного момента электронов частично заполненной d -оболочки иона Cu^{2+} .

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в парамагнитной фазе монокристалла LCO при $\mathbf{H}_0 \parallel c$ представляют собой два набора линий (рис.2а), соответствующих изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu (природное содержание данных изотопов составляет 69% и 31%, соответственно). Каждый на-

бор состоит из трех узких линий ($\Delta f_{1/2} < 100$ кГц), одна из которых соответствует центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие – переходам ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m_I = +1/2 \leftrightarrow +3/2$). Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($e^{63}Q = 0.220 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, $e^{65}Q = 0.204 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) с градиентом электрического поля, V_{ii} , создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле, измеренные при $T = 290$ К, представлены на рис.2б. Резонансные пики на частотах 27.170 МГц и 25.145 МГц относятся к изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu , соответственно. Отношения резонансных частот и интенсивностей наблюдаемых линий соответствуют отношениям квадрупольных моментов и природных содержаний этих изотопов. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ позволил определить симметрию, направление главных осей и значение компонент тензора ГЭП в кристалле. Тензор обладает аксиальной симметрией с параметром асимметрии $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \approx 0$ и значениями квадрупольных частот

$$^{63}\nu_Q = \frac{V_{zz}e^{63}Q}{2h} = 27.1(1) \text{ МГц},$$

$$^{65}\nu_Q = \frac{V_{zz}e^{65}Q}{2h} = 25.1(1) \text{ МГц}.$$

Главная ось тензора ГЭП V_{zz} направлена вдоль оси c .

При охлаждении образца ниже температуры $T_c = 23$ К линии ЯМР сильно изменяются. Спектры

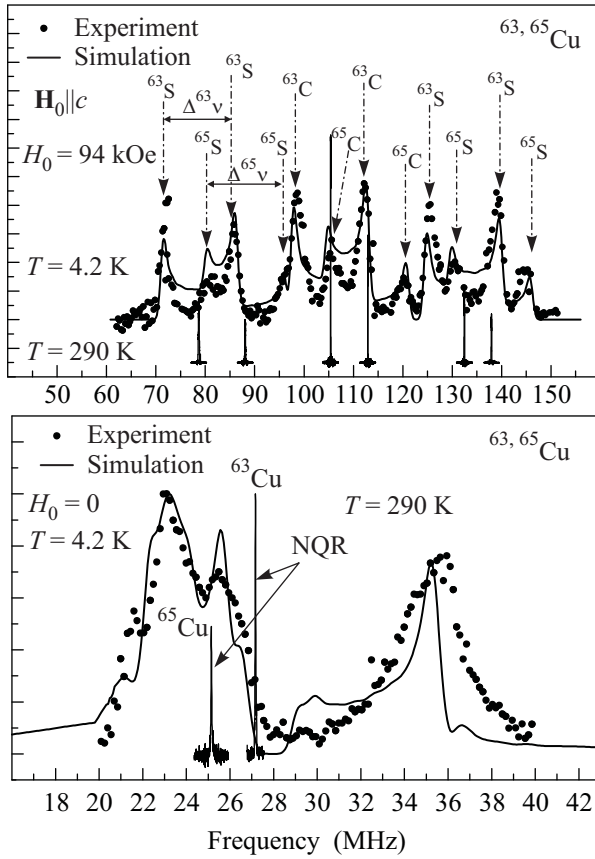


Рис.2. (а) ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при температуре $T = 4.2\text{ K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel c$ (•). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам $^{63,65}\text{Cu}$ при комнатной температуре. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу (^{63}C , ^{65}C) и спутникам (^{63}S , ^{65}S); горизонтальными стрелками ($\Delta^{63\nu}$, $\Delta^{65\nu}$) показаны расщепления спутника ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра в модели планарной спирали. б) Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при температуре $T = 4.2\text{ K}$ (•). Также показаны спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования в модели планарной спирали

значительно уширяются и становятся более сложными (рис.2). Подобная модификация спектра, отражающего распределение локальных магнитных полей внутри образца, характерна для случая магнитного фазового перехода с формированием дальнего магнитного порядка во всем объеме исследуемого вещества.

В процессе анализа ЯМР спектра в магнитоупорядоченном состоянии (рис.2а) было выяснено, что он может быть удовлетворительно описан в предположении расщепления каждой из представленных на рисунках узких линий (парамагнитная фаза) на характерную двугорбую спектральную линию. При этом центр симметрии получившегося дублета соответствует резонансной частоте нерасщепленной линии. Такой характер расщепления спектров при переходе в упорядоченное магнитное состояние может являться признаком того, что проекция эффективного локального поля $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ в месте расположения ионов Cu^+ на направление внешнего поля \mathbf{H}_0 изменяется вдоль цепочки по гармоническому закону с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [13]. При анализе экспериментальных данных предполагалось, что в LCO реализуется несоизмеримая спиральная магнитная структура [2, 3], в которой изменение магнитного момента иона меди Cu^{2+} вдоль цепочки определяется следующим образом:

$$\mathbf{m}(y) = \mu \mathbf{l}_1 \cos(q_y y + \varphi_0) + \mu \mathbf{l}_2 \sin(q_y y + \varphi_0), \quad (1)$$

где \mathbf{l}_1 , \mathbf{l}_2 – пара единичных ортогональных векторов, $q_y = 0.826$, $2\pi/b$ [2] – y -компонента волнового вектора несоизмеримости магнитной структуры, μ – амплитуда магнитного момента ионов Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе, $\mathbf{n} = \mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2$ – нормаль к плоскости магнитных моментов.

Значение локального магнитного поля $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ в точке \mathbf{R} (\mathbf{R} – позиция меди Cu^+), расположенной на расстоянии $\mathbf{R} + \mathbf{r}_i$ от ближайшего соседнего иона меди Cu^{2+} , можно записать в виде следующего выражения:

$$h_{\text{loc}}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^4 A_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}) \mathbf{S}(\mathbf{r}_i) \quad (\alpha = x, y, z), \quad (2)$$

где $\mathbf{S}(\mathbf{r}_i)$ – спиновая поляризация на позициях ионов Cu^{2+} , а $A_{\alpha\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ – анизотропный тензор, учитывающий как дальнедействующие дипольные поля, создаваемые магнитными моментами ионов Cu^{2+} (H_{dip}), так и изотропное сверхтонкое поле, наведенное от четырех ближайших магнитных ионов меди (H_{hf}). Расчет дипольных магнитных полей на позициях Cu^+ , $H_{\text{dip}} = \sum_i \{3\mathbf{r}_i(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_i) - \mu r_i^2\} / r_i^5$, показал, что $H_{\text{dip}} \approx 2\text{ кЭ}$ много меньше экспериментально определенного локального поля $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$. Поэтому при дальнейшем анализе спектров мы пренебрегали вкладом H_{dip} и считали, что $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ определяется главным образом изотропным наведенным полем H_{hf} [14]. Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ при определенном направлении \mathbf{H}_0 характеризует распределение по кристаллу

проекции локального магнитного поля $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ в месте расположения ядра-зонда на направление внешнего поля \mathbf{H}_0 . В модели планарной спирали (1) пространственная ориентация магнитных моментов задается набором углов Эйлера ψ (угол прецессии), θ (угол нутации) и φ (угол чистого вращения). Тогда проекции локального магнитного поля на оси \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} кристалла задаются следующими выражениями: $h_a = |h_{\text{loc}}|[\cos(\psi)\cos(\varphi) - \sin(\psi)\cos(\theta)\sin(\varphi)]$; $h_b = |h_{\text{loc}}|[\sin(\psi)\cos(\varphi) + \cos(\psi)\cos(\theta)\sin(\varphi)]$; $h_c = |h_{\text{loc}}|[\sin(\theta)\sin(\varphi)]$. При несоизмеримой модуляции локального поля в кристалле $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ непрерывно принимает все значения между минимальной и максимальной величинами, когда \mathbf{R} пробегает по всем позициям Cu^{2+} в цепочке. В этом случае форма линии ЯМР определяется распределением плотности локального поля $f(\omega) \propto |\gamma_n dh/d\varphi|^{-1}$ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$), где γ_n – гиромагнитное отношение, [13]. В данной работе для расчета формы линий ЯМР использовалась специальная программа моделирования, численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов полного гамильтониана (квадрупольного H_Q и зеемановского H_M) ядерной системы с учетом пространственной ориентации магнитных моментов, описанной выше. Сплошные линии на рис.2 демонстрируют результат моделирования спектров с помощью данной программы. В качестве варьируемых параметров использовались амплитуда локального поля на позициях Cu^+ $|h_{\text{loc}}|$ и углы ψ и θ , задающие пространственную ориентацию спирали. Наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными спектрами было достигнуто при следующих параметрах: $\theta = 40(2)^\circ$ и $|h_{\text{loc}}| = 12.0(1)$ кЭ. К сожалению, из-за двойниковой структуры кристалла не удалось однозначно определить угол ψ : спектры одинаково хорошо моделировались при трех значениях угла: $\psi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$. На рис.3 показана схематическая иллюстрация пространственной ориентации плоскости спиновой спирали в Cu^{2+} -О цепочке оксида LiCu_2O_2 . Следует также отметить, что все спектры были промоделированы при одних и тех же значениях $|h_{\text{loc}}|$, θ и ψ , то есть при одной и той же ориентации спирали относительно кристаллографических осей кристалла. Это может означать, что даже достаточно сильное внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси c , не изменяет ориентацию плоскости спирали в пространстве. Данный вывод согласуется с результатами АФМР исследования LCO, полученными в работе [10], в которой авторы наблюдали безгистерезисные линии поглощения СВЧ сигнала в ориентации $\mathbf{H}||\mathbf{c}$ при различных направлениях

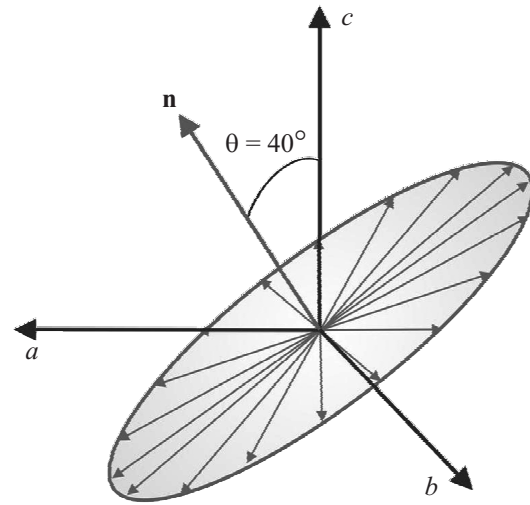


Рис.3. Пространственная ориентация плоскости спиновой спирали в Cu^{2+} -О цепочке LiCu_2O_2 , определенная в данной работе

развертки внешнего магнитного поля. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо переориентационных переходов в системе спинов при $\mathbf{H}||\mathbf{c}$. Мы, однако, не можем согласиться с выводом данной работы о том, что как в нулевом поле, так и в сильных магнитных полях, направленных вдоль оси c , спиновая спираль в соединении LiCu_2O_2 лежит в плоскости ab . Действительно, для случая $\mathbf{n}||\mathbf{H}_0||\mathbf{c}$ наведенные “контактные” поля на ядра немагнитной меди Cu^+ будут направлены перпендикулярно внешнему полю, и, следовательно, локальное поле $h_c(\mathbf{R})$ должно определяться только дипольным полем, величины которого ($H_{\text{dip}} \sim 2$ кЭ) явно недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемую величину расщепления ЯМР спектра меди ($\Delta H_{\text{split}} \cong 12$ кЭ).

Суммируя полученные результаты, отметим, что в данной работе выполнены измерения спектров ЯМР изотопов меди $^{63,65}\text{Cu}$ в монокристалле LiCu_2O_2 выше и ниже температуры магнитного фазового перехода в нулевом и во внешнем магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при ориентации кристалла $\mathbf{H}_0||\mathbf{c}$. Обнаружено, что каждая из узких спектральных линий в парамагнитной фазе трансформируется в уширенную двугорбую линию при переходе в упорядоченное состояние. Этот результат свидетельствует о формировании в LiCu_2O_2 сложной спиральной магнитной структуры, в которой изменение магнитного момента иона меди Cu^{2+} вдоль цепочки происходит по гармоническому закону с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами кристаллической решетки. Полученные спектры ЯМР немагнитных ионов меди Cu^+ при температурах ниже T_c удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структу-

ры. При этом выяснено, что в оксиде LCO спиновая спираль при $H_0 = 0$ не лежит в плоскости ab . Кроме того, включение сильного внешнего магнитного поля ($H_0 = 94$ кЭ) вдоль кристаллографической оси c не изменяет ориентацию плоскости спирали в пространстве.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 08-02-00029 и # 09-02-00310) и УрО РАН (проект № 6-М).

1. R. Berger, P. Önnnerud, and R. Tellgren, *J. Alloys Compd.* **184**, 315 (1992).
2. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004).
3. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., *Phys. Rev. B* **70**, 020406 (2004).
4. S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057601 (2007).
5. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., *Phys. Rev. B* **71**, 140402 (2005).
6. S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127201 (2008).
7. A. Rusydi, I. Mahns, S. Müller et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 262506 (2008).
8. Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084721 (2009).
9. D. Huvonen, U. Nagel, T. Room et al., *Phys. Rev. B* **80**, 100402(R) (2009).
10. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., *ЖЭТФ* **135**, 1151 (2009).
11. A. Rigamonti, F. Borsa, and P. Carretta, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1367 (1998).
12. R. E. Walstedt, *Springer Tracts in Modern Physics* **228**, (2008).
13. R. Blinc, *Physics Reports* **79**, 331 (1981).
14. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры*, пер. с англ., М.: Мир, 1970.