

Зарядовое распределение и сверхтонкие взаимодействия в мультиферроике CuFeO_2 по данным ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$

А. Г. Смольников¹⁾, В. В. Оглобличев⁺, А. Ю. Гермов⁺, К. Н. Михалев⁺, А. Ф. Садыков⁺, Ю. В. Пискунов⁺,
А. П. Геращенко⁺, А. Ю. Якубовский*, М. А. Муфлихонова[#], С. Н. Барило[×], С. В. Ширяев[×]

⁺Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[#]Уральский Федеральный Университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

[×]Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 27 ноября 2017 г.

После переработки 4 декабря 2017 г.

Впервые методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах $^{63,65}\text{Cu}$ исследован монокристалл CuFeO_2 . Измерения проводились в области температур $T = 100\text{--}350\text{ K}$ в магнитном поле $H = 117\text{ кЭ}$, приложенном вдоль различных кристаллографических направлений. Определены компоненты тензора градиента электрического поля и константы сверхтонких взаимодействий. Показано, что в переносе спиновой поляризации $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$ участвуют электроны $4s$ и $3d$ орбиталей меди. Сделаны оценки заселенностей этих орбиталей.

DOI: 10.7868/S0370274X18020133

1. Введение. Исследовательский интерес к дельтафосфиту CuFeO_2 вызван наличием в данной системе магнитоэлектрических эффектов. Конкуренция обменных взаимодействий в CuFeO_2 приводит к спиновой фрустрации и возникновению различных магнитных структур, в том числе и несоизмеримых с периодом решетки. Одновременно с магнитным упорядочением в полях $60\text{--}130\text{ кЭ}$ в этой системе наблюдается электрическая поляризация, зависящая от приложенного внешнего магнитного поля [1–4].

В дельтафосфитах AMO_2 с одинаковыми магнитоактивными ионами M^{3+} , но различными “немагнитными” ионами A^+ , наблюдаются различия в типах магнитных упорядочений [5, 6], что свидетельствует о значительной роли ионов A^+ в обменных взаимодействиях и возникновении электрической поляризации.

Ионы Cu^+ в кристаллической структуре CuFeO_2 расположены между двумя соседними плоскостями из ионов железа Fe^{3+} (рис. 1). Использование ядер $^{63,65}\text{Cu}$ в качестве ЯМР-зондов позволяет получать информацию о локальной зарядовой симметрии и механизмах спинового обмена между магнитными ионами Fe^{3+} , находящимися в соседних плоскостях.

2. Образцы и методика эксперимента. Исследованный в данной работе образец CuFeO_2 пред-

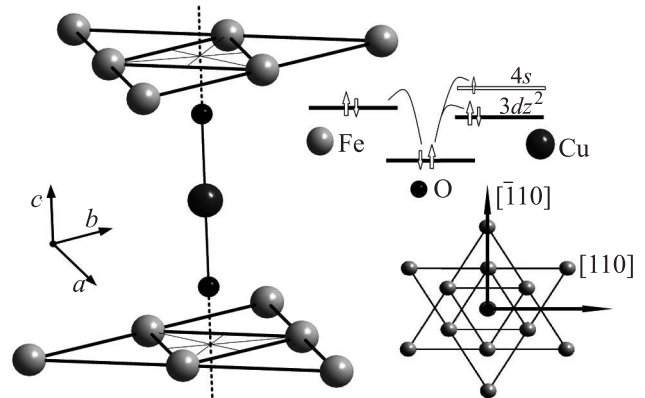


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры CuFeO_2 в двух проекциях и схема спинового обмена в цепочке Fe-O-Cu

ставлял собой монокристалл с размерами $2 \times 2 \times 1\text{ мм}$. Метод приготовления описан в работе [7]. Рентгеноструктурный анализ размолотых в порошок кристаллов показал, что CuFeO_2 имеет гексагональную кристаллическую структуру с симметрией $R\bar{3}m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 3.031(3)\text{ \AA}$ и $c = 17.162(6)\text{ \AA}$ при комнатной температуре. Эти данные находятся в согласии с ранее полученными результатами структурных исследований [7].

Измерения ЯМР проводились на спектрометре Avance III 500 (фирма “Bruker”) со сверхпроводящим

¹⁾e-mail: smolnikov@imp.uran.ru

магнитом $H = 117$ кЭ. Во всех экспериментах температура контролировалась двумя датчиками фирмы “Oxford Instruments” ИТС 4/5, размещенными в криостате и в непосредственной близости от образца, с точностью до 0.5 К. Для исключения паразитных сигналов от металлической меди использовалась резонансная катушка, изготовленная из серебра.

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ были получены с использованием стандартной методики спинового эха $\tau_{\pi/2} - t_{\text{del}} - \tau_{\pi} - t_{\text{del}} - \text{эхо}$. Длительность первого импульса выбиралась $\tau_{\pi/2} = 1$ мкс, мощность РЧ-усилителя 250–300 Вт. Время повторения эксперимента составляло 10 мс. При записи спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой РЧ-импульсом, применялось суммирование массива сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом 100 кГц. Наблюдение сигнала ЯМР на $^{63,65}\text{Cu}$ в парамагнитной фазе CuFeO_2 затруднено очень короткими временами спин-спиновой релаксации $T_2 \approx 5$ мкс. Тем не менее, нам удалось впервые наблюдать ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в исследуемом соединении. Измерения ЯМР-спектров проводились при задержке между импульсами $t_{\text{del}} = 8$ мкс.

Для расчета сдвига линий ЯМР использовалась программа моделирования спектров, численно рассчитывающая форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского и квадрупольного вкладов [8–10].

Для измерения восприимчивости в интервале температур от 2 К до 300 К в магнитных полях с индукцией 50 кЭ применялся СКВИД-магнитометр MPMS фирмы “Quantum Design” (США). Измерения намагниченности были выполнены в центре коллективного пользования Института физики металлов.

3. Экспериментальные результаты. На рис. 2 представлены спектры ЯМР, полученные на монокристаллическом образце CuFeO_2 при $T = 300$ К, во внешнем магнитном поле $H = 117$ кЭ, приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. Спектры представляют из себя два набора линий, по три линии в каждом. Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($e^{63}Q = -0.220 \cdot 10^{-24}$ см², $e^{65}Q = -0.195 \cdot 10^{-24}$ см²) с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. При наличии такого взаимодействия для ядер со спином $I = 3/2$ должны наблюдаться три линии: центральная, соответствующая переходу $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$, и два сателлита, соответствующих переходам $m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ и $m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ [11]. Разность резонансных частот центральной ли-

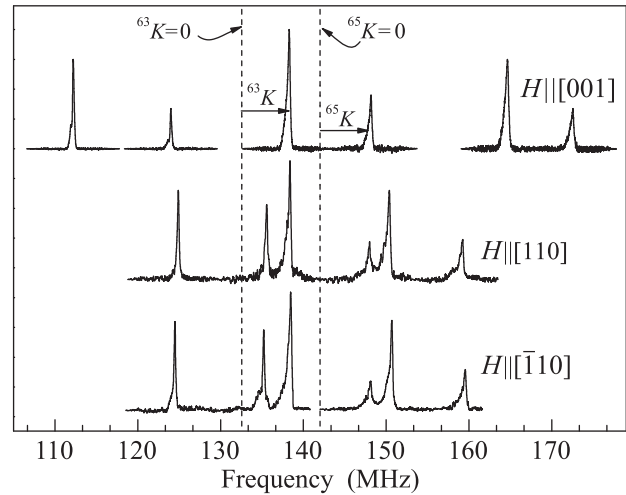


Рис. 2. Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, полученные на монокристаллическом образце CuFeO_2 при $T = 300$ К, во внешнем магнитном поле $H = 117$ кЭ, приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений

нии и сателлитов будет определяться компонентами тензора ГЭП V_{ij} ($i, j = x, y, z$). Тензор ГЭП является симметричным тензором второго ранга, в системе главных осей имеет диагональный вид и определяется тремя компонентами $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Ориентационная зависимость спектров ЯМР, полученная на монокристалле, в отличие от спектров порошка, позволяет определить не только главное значение тензора ГЭП V_{zz} и параметр асимметрии $\eta = |(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}|$, но и направление главных осей по отношению к осям кристалла.

Как видно из рис. 2 разность резонансных частот центральной линии и сателлитов при направлении поля $H || [001]$ в два раза больше, чем при $H || [110]$ и $H || [1\bar{1}0]$, следовательно, тензор обладает аксиальной симметрией $|V_{xx}| = |V_{yy}| = |0.5V_{zz}|$ с параметром асимметрии $\eta \approx 0$. Главная ось ГЭП направлена вдоль оси c кристалла и определяет квадрупольную частоту: $^{63}\nu_Q = V_{zz}e^{63}Q/2h = 26.6(1)$ МГц, $^{65}Q = V_{zz}e^{65}Q/2h = 23.6(1)$ МГц, где h – постоянная Планка.

Поведение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в области температур 100–300 К изотропно (не зависит от ориентации образца относительно направления внешнего магнитного поля) и удовлетворительно описывается законом Кюри–Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_s(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где константа Кюри $C = 4.1(1)$ см³·К/г, температура Вейса $\Theta = -99(3)$ К, $\chi_0 = -7.0 \cdot 10^{-4}$ Гс см³/моль, $\mu_{\text{eff}} = 5.8(1)\mu_B$. Вблизи $T_{N1} = 12.5$ К и $T_{N2} = 9$ К

происходит резкое изменение в поведении намагниченности, свидетельствующее о магнитных фазовых переходах с установлением в образце дальнего магнитного порядка. Все полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [2].

На рис. 3а представлены температурные зависимости магнитных (с учетом квадрупольных попра-

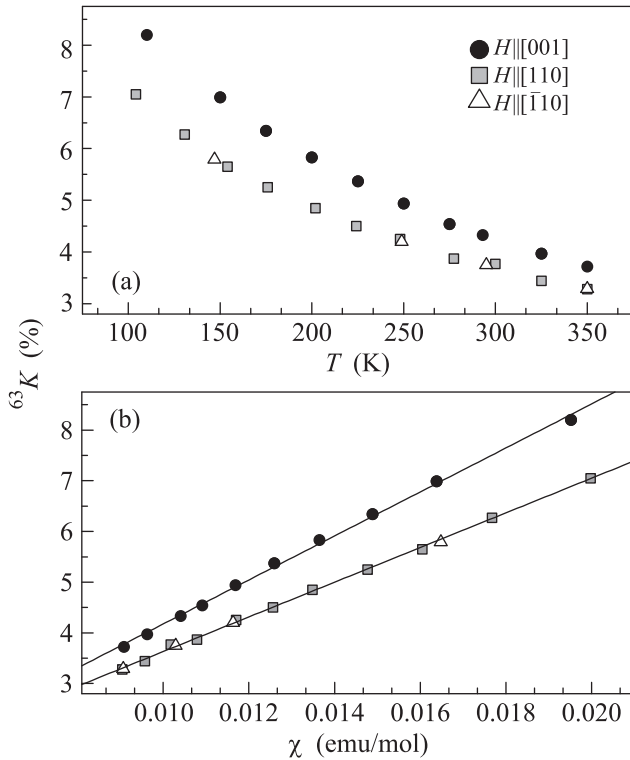


Рис. 3. Зависимости сдвига линии ЯМР ${}^{63}\text{K}(T)$ (а) и ${}^{63}\text{K}(\chi)$ (б) в монокристалле CuFeO_2 во внешнем поле приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. Прямые линии на (б) – результат аппроксимации данных

вок) сдвигов $K^\alpha(T)$ ($\alpha = [001], [110], [\bar{1}10]$) линии ЯМР ${}^{63}\text{Cu}$ в области парамагнитного состояния CuFeO_2 (при $T = 100\text{--}350$ К). Измерения $K^\alpha(T)$ были выполнены на ${}^{63}\text{Cu}$ из-за более высокого природного содержания данного изотопа (${}^{63}\text{Cu} - 69\%$; ${}^{65}\text{Cu} - 31\%$). Сдвиги $K^\alpha(T)$ положительны, а их температурные зависимости повторяют поведение магнитной восприимчивости. Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается $K - \chi$ диаграммами Джаккарينو-Клогстона – рис. 3б [12].

Сдвиг линии ЯМР на ядре немагнитного иона подобно магнитной восприимчивости может быть представлен в виде:

$$K^\alpha(T) = K_0^\alpha + K_s^\alpha(T). \quad (2)$$

Зависимый от температуры спиновый вклад в сдвиг $K_s^\alpha(T)$ пропорционален спиновой части восприимчивости $\chi_s(T)$ и определяется константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ) A_{hf}^α :

$$K_s^\alpha(T) = \frac{A_{\text{hf}}^\alpha}{N_A \mu_B} \chi_s(T), \quad (3)$$

здесь N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора. Аппроксимируя $K^\alpha(\chi)$ прямыми линиями и используя выражения (1)–(3), можно определить A_{hf}^α и K_0^α [8, 9, 12]:

$$A_{\text{hf}}^{[001]} = 24.2 \text{ кЭ}/\mu_B, \quad A_{\text{hf}}^{[110]} = A_{\text{hf}}^{[\bar{1}10]} = 19.1 \text{ кЭ}/\mu_B,$$

$$K_0^{[001]} = K_0^{[110]} = K_0^{[\bar{1}10]} \approx 0.$$

Из приведенных значений следует, что СТВ на ядрах меди в CuFeO_2 анизотропно. Для выяснения природы анизотропии СТВ был проведен анализ ориентационной зависимости $K(\theta)$ при $T = 300$ К, где θ – угол между направлением внешнего магнитного поля H и осью c кристалла (рис. 4). Поворот

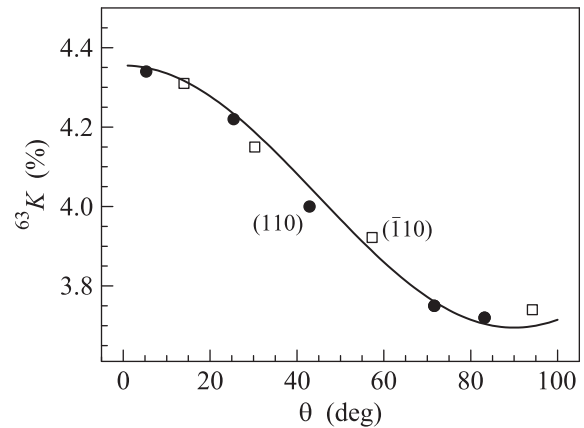


Рис. 4. Ориентационная зависимость ${}^{63}\text{K}(\theta)$ в двух кристаллографических плоскостях при $T = 300$ К, θ – угол между направлением внешнего магнитного поля и осью c кристалла. Линия – результат аппроксимации данных функцией (6)

кристалла осуществлялся в двух плоскостях $(\bar{1}10)$ и (110) . Для наиболее точного определения направления внешнего магнитного поля H по отношению к осям кристалла использовались приведенные выше параметры тензора ГЭП [13].

4. Обсуждение. В общем случае константа СТВ определяется суммой изотропных и анизотропных вкладов:

$$A_{\text{hf}}^\alpha = A_{\text{iso}}^\alpha + A_{\text{ani}}^\alpha = A_c + A_{\text{cp}} + A_{\text{sd}}^\alpha + A_{\text{so}}^\alpha + A_{\text{dip}}^\alpha, \quad (4)$$

где A_c и A_{cp} – изотропные константы контактного фермиевского и поляризации остова СТВ соответственно, A_{sd}^α и A_{so}^α – анизотропные константы спин-дипольного и спин-орбитального СТВ с собственными электронами соответственно. К анизотропным также относится константа дипольного взаимодействия ядра с магнитными моментами соседних ионов (A_{dip}^α).

Константы дипольного взаимодействия A_{dip}^α могут быть посчитаны [12]. В результате расчета было определено, что максимальное значение $A_{dip,max} = A_{dip}^{[001]} = 1.58(1) \text{ кЭ}/\mu_B$, а $A_{dip}^{[110]} = A_{dip}^{[\bar{1}10]} = -0.79(1) \text{ кЭ}/\mu_B$. Ион меди Cu^+ в кристалле CuFeO_2 находится между двумя треугольными решетками, сформированными из магнитных ионов Fe^{3+} (рис. 1), такое магнитное окружение приводит к ориентационной зависимости константы дипольного взаимодействия описываемой функцией вида

$$A_{dip}(\theta) = \frac{A_{dip}^{[001]}}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1), \quad (5)$$

где θ – угол между направлением внешнего магнитного поля и осью c кристалла.

Полученные из расчета A_{dip}^α много меньше экспериментально определенных значений констант СТВ A_{hf}^α . Следовательно, основной вклад в A_{hf}^α обусловлен переносом спиновой поляризации от магнитных ионов Fe^{3+} на ионы Cu^+ .

Ионы железа Fe^{3+} в CuFeO_2 находятся в высокоспиновом состоянии и имеют пять на половину занятых $3d$ электронных уровня с суммарным спином $S = 5/2$, а ионы кислорода O^{2-} имеют полностью занятые $2s^2 2p^6$ орбитали (см. рис. 1) [14, 15]. В ковалентном смешивании Fe-O могут участвовать только электроны кислорода со спином вниз (\downarrow), что будет приводить к положительной (\uparrow) спиновой поляризации на ионах O^{2-} , которая, в свою очередь, может переноситься на ионы меди вследствие перекрытия и ковалентного смешивания $\text{O } 2s$ -, $2p$ - и $\text{Cu } 3d$ -, $4s$ -орбиталей. Положительная спиновая поляризация на $3d$ -орбитали дает изотропный отрицательный вклад в сдвиг линии ЯМР, обусловленный A_{cp} , а также анизотропные вклады, обусловленные A_{sd} и A_{so} . Однако в эксперименте наблюдается $K > 0$, следовательно, в ковалентном смешивании O-Cu в какой-то мере должны участвовать электроны на $4s$ орбитали меди. Не нулевая положительная спиновая плотность на $4s$ орбитали дает только положительный изотропный вклад в сдвиг линии ЯМР, обусловленный A_c . Участие в ковалентном смешивании как $4s$, так и $3d$ -орбиталей меди, является распространён-

ным случаем для соединений с одновалентной медью Cu^+ [16–18].

Как видно из рис. 4 поведение сдвига не зависит от выбора направления вращения кристалла, а все точки лежат на одной кривой соответствующей функции:

$$K(\theta) = A + B(3 \cos^2(\theta) - 1), \quad (6)$$

где A и B константы.

Такое поведение сдвига свидетельствует о чисто дипольной природе A_{ani}^α , ($A_{so}^\alpha \approx 0$), что позволяет выделить изотропную и анизотропную части константы СТВ. Действительно, как было показано в [19, 20], в ковалентном смешивании O-Cu участвуют электроны $3d_z^2$ орбитали меди, ось z которой направлена вдоль оси c кристалла. В этом случае спиновая поляризация на $3d_z^2$ орбитали создает спин-дипольное поле, для которого справедливо соотношение $A_{sd}^{[001]} = -2A_{sd}^{[110]} = -2A_{sd}^{[\bar{1}10]}$. Тогда из выражения (4) получаем: $A_{iso} = \frac{1}{3}(A_{hf}^{[001]} + 2A_{hf}^{[110]}) = 20.8 \text{ кЭ}/\mu_B$, $A_{ani}^{[001]} = 3.4 \text{ кЭ}/\mu_B$, $A_{ani}^{[110]} = A_{ani}^{[\bar{1}10]} = -1.7 \text{ кЭ}/\mu_B$. Используя далее значения A_{dip}^α , находим: $A_{sd}^{[100]} = 1.8 \text{ кЭ}/\mu_B$ и $A_{sd}^{[110]} = A_{sd}^{[\bar{1}10]} = -0.9 \text{ кЭ}/\mu_B$. Константы СТВ A_{sd}^α зависят от заселенности $3d_z^2$ орбитали $n(3d) = (n \uparrow - n \downarrow)$ и среднего радиуса орбиты $\langle r^{-3} \rangle$ как [15]:

$$A_{sd}^{[100]} = \frac{4}{7} n(3d) \mu_B \langle r^{-3} \rangle;$$

$$A_{sd}^{[110]} = A_{sd}^{[\bar{1}10]} = -\frac{2}{7} n(3d) \mu_B \langle r^{-3} \rangle. \quad (7)$$

Используя значение $\langle r^{-3} \rangle = 5.1 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$, рассчитанное для свободного иона [21], получаем оценку значения $n(3d) = 0.007$.

Константа СТВ поляризации остова определяется выражением: $A_{cp} = n(3d) A_{cp}^{eff} = -0.9 \text{ кЭ}/\mu_B$, где $A_{cp}^{eff} = -125 \text{ кЭ}/\mu_B$ – поле создаваемое на ядре одним электроном (дыркой) на $3d$ орбитали [22]. Известные значения A_{cp} и A_{iso} позволяют определить константу контактного фермиевского СТВ A_c . Используя выражение $A_c = n(4s) A_c^{eff} = 21.7 \text{ кЭ}/\mu_B$, где $A_c^{eff} = 2 \text{ МЭ}/\mu_B$ – поле на ядре от одного электрона на $4s$ -орбитали [20], оцениваем заселенность $4s$ орбитали $n(4s) = 0.01$. Результаты оценок констант СТВ и заселенностей $3d$ и $4s$ орбиталей меди приведены в табл. 1.

Закключение. Показано, что тензор ГЭП на позициях меди в CuFeO_2 обладает аксиальной симметрией $\eta \approx 0$, главная ось ГЭП направлена вдоль оси c кристалла. Определены квадрупольные частоты для двух изотопов меди: $^{63}\nu_Q = 26.6(1) \text{ Гц}$, $^{65}\nu_Q = 23.6(1) \text{ МГц}$.

Таблица 1. Константы сверхтонкого взаимодействия и степени заселенности на $4s$ и $3d_z^2$ орбиталях меди в CuFeO_2

A_c (кЭ/ μ_B)	A_{cp} (кЭ/ μ_B)	A_{so} (кЭ/ μ_B)	A_{sd}^c (кЭ/ μ_B)	A_{sd}^{ab} (кЭ/ μ_B)	A_{dip}^c (кЭ/ μ_B)	A_{dip}^{ab} (кЭ/ μ_B)	$n(3d)$ (%)	$n(4s)$ (%)
21.7	-0.9	0	1.8	-0.9	1.6	-0.8	0.7	1

Совместный анализ ориентационных и температурных зависимостей магнитного сдвига линий ЯМР ^{63}Cu и данных магнитной восприимчивости позволил определить природу сверхтонких полей на ядрах меди. Установлено, что в ковалентном смешивании O–Cu участвуют электроны $4s$ - и $3d$ -орбитали меди, оценены заселенности этих орбиталей.

Авторы выражают благодарность С.В. Верховскому за продуктивное обсуждение экспериментальных результатов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект # 16-12-10514).

1. T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **73**, 220401 (2006).
2. O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan, S. de Brion, and G. Chouteau, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 2741 (2005).
3. F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, Pengcheng Dai, J. W. Lynn, and T. Kimura, Phys. Rev. B **73**, 220404R (2006).
4. T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi, M. Yamano, K. Masuda, and H. Yamazaki, Phys. Rev. B **79**, 214423 (2009).
5. N. Terada, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, and A. Belik, Phys. Rev. B **91**, 094434 (2015).
6. A. Sobolev, V. Rusakov, A. Moskvina, A. Gapochka, A. Belik, I. Glazkova, A. Akulenko, G. Demazeau, and I. Presniakov, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 275803 (2017).
7. P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, and A. Ammar, J. Solid State Chem. **75**, 105 (1988).
8. A. F. Sadykov, A. P. Gerashchenko, Yu. V. Piskunov, V. Oглобличев, A. Smol'nikov, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, E. Tishchenko, and A. Bush, JETP **115**, 666 (2012).
9. A. G. Smol'nikov, V. V. Oглобличев, S. V. Verkhovskii, K. N. Mikhalev, A. Yu. Yakubovskii, Y. Furukawa, Yu. V. Piskunov, A. F. Sadykov, S. N. Barilo, and S. V. Shiryayev, PMM **118**, 134 (2017).
10. A. G. Smol'nikov, V. V. Oглобличев, S. V. Verkhovskii, K. N. Mikhalev, A. Yu. Yakubovskii, K. Kumagai, Y. Furukawa, A. F. Sadykov, Yu. V. Piskunov, A. P. Gerashchenko, S. N. Barilo, and S. V. Shiryayev, JETP Lett. **102**, 674 (2015).
11. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Пер. с англ., Иностранная Литература, М. (1963).
12. A. M. Clogston, V. Jaccarino, and Y. Yafet, Phys. Rev. **134**, A650 (1964).
13. A. G. Smol'nikov, V. V. Oглобличев, and A. F. Sadykov, JETP **112**, 1020 (2011).
14. V. R. Galakhov, A. I. Poteryaev, E. Z. Kurmaev, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **56**, 4584 (1997).
15. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
16. T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh, Phys. Rev. B **87**, 195124 (2013).
17. J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, and J. C. H. Spence, NATURE **401**, 49 (1999).
18. J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 2268(1990).
19. H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, and M. Kawasaki, Phys. Rev. B **42**, 041411(R) (2011).
20. W. Ketir, S. Saadi, and M. Trari, J. Solid State Electrochem **16**, 213 (2012).
21. A. J. Freeman and R. E. Watson, *Magnetism IIA ed. G. T. Rado and H. Suhl*, Academic Press(1965), p. 291.
22. F. Mila and T. M. Rice, Physica C **157**, 561 (1989).