

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

САДЫКОВ Алмаз Фаритович

**МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LiCu_2O_2 И
 NaCu_2O_2**

Специальность: 01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:
кандидат физико - математических наук
Пискунов Юрий Владимирович

Екатеринбург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ	
LiCu ₂ O ₂ И NaCu ₂ O ₂	11
1.1 Кристаллическая структура низкоразмерных магнетиков LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	11
1.2 Особенности электронных и магнитных свойств LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	14
1.3 Экспериментальные исследования сегнетомагнетизма в LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	21
1.4 Современные модели сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах.....	25
1.5 Ядерный магнитный резонанс в купратах LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	34
ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	38
2.1 Синтез, аттестация и подготовка образцов для измерений.....	38
2.2 Экспериментальная аппаратура.....	43
2.3 Регистрация спектров ЯМР	46
2.4 Измерение релаксационных характеристик ядер-зондов в LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	47
ГЛАВА 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ СПЕКТРОВ ЯМР В	
МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОМ СОСТОЯНИИ LiCu ₂ O ₂ И NaCu ₂ O ₂	48
3.1 Гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия.....	48
3.2 Расчет энергетических уровней, вероятностей переходов между ними и интенсивностей линий ЯМР.....	52
3.3 Моделирование ЯМР/ЯКР спектров с помощью программы «Simul»	59
3.3.1 Описание программы «Simul»	59
3.3.2 Расчет формы линии ЯМР в системах LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	62
3.4 Выводы.....	66
ГЛАВА 4 ЯДЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДОВ LiCu ₂ O ₂ И NaCu ₂ O ₂ В	
ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ.....	67
4.1 Спектры ЯМР / ЯКР ^{63,65} Cu, ⁷ Li и ²³ Na.....	67
4.2 Анализ градиентов электрического поля на ядрах ^{63,65} Cu, ⁷ Li и ²³ Na	72
4.3 Температурные зависимости сдвига линии ЯМР ^{63,65} Cu, ⁷ Li и ²³ Na	74
4.4 Выделение различных вкладов в ЯМР сдвиг и магнитную восприимчивость	79
4.5 Сверхтонкие взаимодействия в LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂ . Связь с электронной структурой ..	84
4.6 Низкочастотная спиновая динамика в купратах LiCu ₂ O ₂ и NaCu ₂ O ₂	88
4.7 Выводы.....	98

ГЛАВА 5 МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2	99
5.1 Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в высоком внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2	99
5.2 Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле ниже температуры Нееля.....	105
5.3 Анализ формы линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в модели планарной спиральной структуры.....	107
5.4 Магнитные структуры LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 : сходства и отличия	112
5.5 Особенности макроскопической электрической поляризации, предсказываемые различными моделями сегнетомагнетизма для систем с магнитной структурой, предложенной в данной работе. Сравнение с результатами экспериментальных исследований поляризации в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2	116
5.6 Выводы.....	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	124
СПИСОК РАБОТ АВТОРА	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

ВВЕДЕНИЕ

Соединения LiCu_2O_2 (LCO) и NaCu_2O_2 (NCO) принадлежат к огромному классу объектов, содержащих медь-кислородные структурные единицы (пирамиды, плоскости, цепочки). К данному семейству сильно-коррелированных систем относятся ВТСП купраты, соединения со структурой спиновых лестниц (так называемые спин-лэддеры), магнетики, в том числе и с экзотическими типами магнитного упорядочения, сегнетомагнетики и др. Важнейшую роль в выше названных системах играют обменные межспиновые взаимодействия, в зависимости от знака и иерархии величин которых в купратах могут реализовываться самые разнообразные основные состояния: спиральный магнетизм, коллинеарный антиферромагнетизм, спин-пайерлсовское упорядочение, спин-щелевое состояние, сверхпроводимость, сегнетомагнетизм. Возникновение последнего в спиральных спин-цепочечных системах очень интенсивно исследуется в последнее время в связи с возможностью практического применения этих объектов в современной микроэлектронике и спинтронике. В первую очередь, для создания на их основе новейших магнитоэлектрических преобразователей, трансформирующих магнитное поле в электрическое напряжение (и обратно).

Купраты LCO/NCO являются фрустрированными квазидвумерными магнетиками, в которых имеет место конкуренция ферро (ФМ) - и антиферромагнитных (АФ) обменных взаимодействий между, соответственно, ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO_2 . Ниже критической температуры $T_N = 23$ К (LCO), $T_N = 12$ К (NCO) в данных соединениях наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой [1–3]. В LCO этот переход сопровождается возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации, \mathbf{P} , при этом величина и направление вектора \mathbf{P} зависят от внешнего магнитного поля [4]. Низкоразмерный магнетик NaCu_2O_2 является соединением, изоструктурным мультиферроику LiCu_2O_2 , но в отличие от него не становится сегнетоэлектриком ниже T_N . Причина этого до сих пор неизвестна. На сегодняшний день имеется несколько микроскопических теорий, объясняющих возникновение (или отсутствие) сегнетомагнетизма в соединениях со спиральной магнитной структурой [5–7]. Они дают различные предсказания относительно взаимосвязи между пространственной ориентацией спиновой спирали, наличием или отсутствием дефектов замещения в системе и направлением электрической поляризации. Поэтому для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию планарных спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию магнитных и электрических свойств купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , детальная картина магнитной структуры в основном состоянии этих оксидов все еще остается невыясненной. В частности, не определена точная пространственная ориентация спиновых спиралей и направление их закручивания в магнитно-неэквивалентных спиновых цепочках элементарной ячейки LCO/SCO. Так в работе по нейтронной дифракции [1] была предложена ab -плоскостная спиральная модель, которая, однако, столкнулась с трудностями в объяснении направления макроскопической электрической поляризации \mathbf{P} , индуцируемой в LCO ниже T_N . Позже, в 2007 г., Парк и др. [4] предложили другую, bc -плоскостную, спиральную магнитную структуру, которая была отчасти подтверждена в экспериментах по рассеянию поляризованных нейтронов [8]. В работах [9, 10] на основе данных по нейтронной дифракции и ^7Li ядерного магнитного резонанса (ЯМР) была предложена модель планарной геликоидальной структуры, в которой нормаль \mathbf{n} к плоскости спиновой спирали лежит в плоскости ab и составляет с осями \mathbf{a} и \mathbf{b} угол $\sim 45^\circ$. К такому же выводу о пространственной ориентации спиновой спирали в LCO пришли авторы работы [11], в которой исследовалась диэлектрическая проницаемость ϵ_c вдоль оси \mathbf{c} кристалла в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Информацию о локальном пространственном распределении электронной и спиновой плотностей в твердом теле можно извлекать путем изучения ядерного магнитного и квадрупольного резонансов (ЯКР). Конечно, имеются и более прямые – нейтронные и рентгеновские методы, однако ЯМР и ЯКР имеют перед ними некоторые преимущества, связанные с большой точностью, присущей радиоспектроскопии [12].

Результаты ЯМР/ЯКР экспериментов, изложенные в настоящей работе, позволяют дополнить полученную дифракционными методами информацию о взаимосвязи электронных магнитных моментов в LCO/SCO. Ядерный магнитный момент ядра-зонда в основном взаимодействует с ближайшим электронным и решеточным окружением. Метод ЯМР позволяет непосредственно измерить распределение локальных магнитных полей, индуцируемых на ядрах магнитными моментами электронов. Это распределение будет зависеть от той или иной магнитной структуры, реализованной в исследуемом объекте. Таким образом, изучение формы линии ЯМР, сдвига резонансной частоты этой линии позволяет определить тип магнитной структуры в веществе. Релаксационные измерения, в свою очередь, зондируют низкочастотные ($0 - 10^8$ Гц) движения в исследуемом веществе, причем как зарядовые, так и магнитные. Совместный анализ данных по сдвигам и релаксации позволяет уточнить величины локальных магнитных полей в месте расположения ядер, их зависимость от волнового вектора \mathbf{q} , а, следовательно, дает информацию о различных пространственных спиновых корреляциях в системе.

В данной работе, в отличие от ЯМР работ других авторов по LCO/NCО, в качестве зондов был выбран не один сорт ядер, а несколько. Такой подход имеет несомненное преимущество: благодаря совместному и самосогласованному анализу данных, полученных от всех исследуемых ядер-зондов, значительно уменьшается неоднозначность интерпретации результатов ЯМР измерений.

Приведенное выше описание научной проблемы обуславливает **актуальность исследования** магнитных и электронных свойств изоструктурных соединений LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Актуальность диссертационной работы подтверждается также тем, что исследования по теме диссертации были выполнены в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Спин” № 01201463330 при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ МК-1232.2011.2), РФФИ (гранты № 08-02-00029, № 09-02-00310, № 11-02-00354, № 12-02-31814), Уральского отделения РАН (проекты № 6-М, № 11-2-НП-477, № 12-У-2-1025, № 14-2-НП-199), РФФИ (грант № 16-12-10514).

Целью работы являлось определение методами ядерной спектроскопии магнитной структуры низкоразмерных купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Задачи работы заключались в следующем:

1. Определить компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na и значения магнитных моментов ионов меди Cu^{2+} в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

2. Определить спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость в парамагнитной фазе монокристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Оценить вклады от отдельных ближайших соседних ионов Cu^{2+} в дипольные и наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ .

3. Исследовать особенности низкочастотной спиновой динамики в парамагнитной фазе купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Получить информацию об эволюции спиновых флуктуаций вдоль различных осей кристалла в зависимости от температуры.

4. Определить вид магнитной структуры купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Выявить ее особенности и подчеркнуть возможные отличия в этих изоструктурных соединениях. Выяснить пространственную ориентацию магнитных моментов в магнитоупорядоченном состоянии LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в нулевом внешнем магнитном поле.

5. Исследовать влияние сильного внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных кристаллографических направлений, на магнитную структуру купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Объектами исследования являются низкоразмерные магнетики LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Предметом исследования являются электронная и магнитная структуры LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Методология и методы исследования.

В настоящей диссертации для решения поставленных задач совместно использовались методы ЯМР, ЯКР и магнитометрии, а также компьютерное моделирование и *ab initio* расчеты. Сигналы ЯМР и ЯКР детектировались методом спинового эха. Методика инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности применялась при измерении времен спин-решеточной релаксации. Магнитная восприимчивость измерялась вибрационным методом. Компьютерное моделирование ЯМР и ЯКР спектров в магнитоупорядоченной фазе применялось для установления пространственной ориентации магнитных моментов и их значений. Компоненты и направления главных осей тензора ГЭП были получены моделированием ЯМР спектров, экспериментально полученных в парамагнитной фазе при трех различных направлениях внешнего магнитного поля. Теоретические расчеты параметров ГЭП проводились из первых принципов с помощью программного пакета ABINIT [13]. Метод Джаккарино – Клогстона [14] использовался для определения спинового и орбитального вкладов в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость в парамагнитной фазе. Аппроксимация температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации, раскрывающих особенности низкочастотной спиновой динамики, проводилась экспоненциальными зависимостями в рамках программы “WinPulse” [15].

Научная новизна диссертации. В работе методами ЯМР, ЯКР и магнитной восприимчивости экспериментально исследованы особенности электронной и магнитной структуры, а также низкочастотной спиновой динамики в квазидвумерных магнетиках LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Впервые методами ЯМР выполнено комплексное исследование монокристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в области парамагнитного состояния. Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих **положениях, выносимых на защиту.**

1. Определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения ядер $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na и значения магнитных моментов ионов меди Cu^{2+} в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

2. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость. Сделаны оценки вкладов от отдельных ближайших соседних ионов Cu^{2+} в дипольные и наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ . Выявлена ненулевая степень ковалентности между ионами в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Установлено, что «немагнитные» ионы $\text{Cu}^{+(1+\delta)}$ имеют отличную от нуля дырочную заселенность ($\delta \approx 0.2$) и, следовательно, имеют эффективные магнитные моменты. Данный результат позволяет говорить о возможности

реализации в LiCu_2O_2 обменно - индуцированного механизма возникновения спонтанной электрической поляризации.

3. В парамагнитной фазе мультиферроика LiCu_2O_2 при понижении температуры в направлении оси c наблюдается значительное подавление спиновых флуктуаций, связанное с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих Cu^{2+} ионы. Максимум анизотропии флуктуаций достигается при $T \approx 150$ К. Дальнейшее охлаждение LiCu_2O_2 до $T \approx T_N$ восстанавливает изотропию флуктуаций в системе, что указывает на отсутствие, вблизи, но выше T_N , некоторой выделенной кристаллографической плоскости, более других предпочтительной для возникновения в ней планарного геликоидального магнитного порядка. В купрате NaCu_2O_2 спектр спиновых флуктуаций остается изотропным во всем диапазоне температур.

4. Установлена пространственная ориентация спиновых спиралей в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле $H_0 = 94$ кЭ / $H_0 = 92.8$ кЭ, направленным вдоль той или иной оси кристалла. Выяснено, что спиновые спирали в данных соединениях не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . Плоскости спиралей параллельны только в цепочках, составляющих бислой $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{M}-$ и $-\text{M}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$. Направления закручивания магнитных моментов в этих цепочках в NaCu_2O_2 – противоположны, а в LiCu_2O_2 – совпадают.

5. Внешнее магнитное поле $H_0 = 94$ кЭ / $H_0 = 92.8$ кЭ, направленное вдоль оси c кристалла, практически не изменяет пространственной ориентации спиновых спиралей в цепочках Cu^{2+} , имеющей место при $H_0 = 0$, а направленное вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{b} , поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать их нормаль \mathbf{n} вдоль внешнего магнитного поля.

Научная и практическая значимость работы:

1. Данные об электронной и магнитной структуре магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , а также о спиновой динамике в этих соединениях, полученные в настоящей работе дополняют и развивают современные представления о таком важном классе объектов, как низкоразмерные купраты, содержащие цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$.

2. Полученные в работе сведения о конкретной пространственной ориентации спиновых спиралей в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля, о направлении закручивания магнитных моментов в Cu^{2+}O_2 цепочках, о слабом магнетизме ионов Cu^+ могут быть использованы при построении теоретических моделей сегнетомагнетизма в низкоразмерных геликоидальных магнетиках.

Личный вклад автора. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и задач исследования. Результаты, изложенные в работе, получены автором совместно с сотрудниками лаборатории кинетических явлений Института физики металлов УрО

РАН, сотрудниками ведущих научных центров России (РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Московский технологический университет – МИРЭА, г. Москва, Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, г. Москва).

Автором лично выполнены все ЯМР/ЯКР измерения, представленные в данной работе: запись спектров ЯМР в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах монокристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , измерения температурных зависимостей сдвигов линий ЯМР, скоростей спин-решеточной релаксации. Автором лично проведена обработка, анализ и систематизация, полученного массива экспериментальных данных, промоделирован большой набор спектров ЯМР и ЯКР. Автор принимал непосредственное участие в модернизации компьютерной программы симуляции спектров, автор участвовал в получении и обсуждении результатов, изложенных в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов, в опубликовании полученных результатов. Материал диссертации неоднократно докладывался автором лично на международных и отечественных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных методов записи спектров ядерного магнитного резонанса и измерения параметров магнитной релаксации, хорошей воспроизводимостью результатов, надежной аттестацией образцов, корректностью обработки экспериментальных данных.

Апробация результатов.

Результаты настоящей работы были представлены на следующих конференциях: XXXV, XXXVI совещание по физике низких температур (НТ-35, НТ-36) (Россия, Черноголовка, 2009, Санкт-Петербург, 2012); XII, XIII, XVII International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its applications” (Россия, Казань, 2009, 2010, 2014); Юбилейная X, XI, XII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10, СПФКС-11, СПФКС-12) (Россия, Екатеринбург, 2009, 2010, 2011); IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanospintronics (EASTMAG-2010) (Россия, Екатеринбург, 2010); International Symposium and Summer School “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter” 9th Meeting “NMR in Heterogeneous Systems ” (Россия, Санкт-Петербург, 2012), Научная сессия Института физики металлов УрО РАН (Россия, Екатеринбург, 2013, 2015), Moscow International Symposium on Magnetism (Россия, Москва, 2017).

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 2 “Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий” паспорта специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Публикации по результатам работы. Результаты, представленные в данной диссертации, изложены в 5 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Перечень ВАК и индексируемых в Web of Science [A1 – A5]. Результаты работы были представлены на 13 российских и международных конференциях [A6 – A18].

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 94 наименования. Полный объем работы составляет 137 страниц, включая 5 таблиц и 43 рисунка.

В первой главе дано представление о кристаллической и магнитной структурах исследуемых соединений, а также о состоянии и проблемах экспериментальных и теоретических исследований сегнетомагнетизма в спиральных магнетиках, при этом особое внимание уделено работам по магнитному резонансу.

Во второй главе приведено описание условий приготовления образцов, методов и результатов их аттестации, особенностей их использования при измерениях. В этой главе также описываются используемое в данной работе оборудование, методы регистрации спектров ЯМР и измерения времен спин-решеточной релаксации.

В третьей главе показана схема расчетов частот и интенсивностей резонансных линий, а также возможности и интерфейс программы, используемой при моделировании ЯМР спектров. В этой же главе дано описание модели пространственной ориентации магнитных моментов, используемой при симуляции полученных в магнитоупорядоченном состоянии экспериментальных данных.

В четвертой главе приведены результаты статических и динамических $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na ЯМР/ЯКР измерений исследуемых соединений в парамагнитной фазе: спектры, температурные зависимости сдвига резонансной линии и скорости спин-решеточной релаксации. На основе анализа экспериментальных данных определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения ядер-зондов, вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость, оценены вклады от отдельных ионов Cu^{2+} в сверхтонкие поля, проанализирована анизотропия спиновых флуктуаций. В этой же главе представлено сравнение параметров ГЭП, полученных экспериментально и теоретически из *ab initio* расчетов.

В пятой главе приведены результаты статических $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na ЯМР/ЯКР измерений исследуемых соединений в магнитоупорядоченной фазе. Проведен анализ формы линии ЯМР. Выполнено моделирование в рамках планарной спиральной структуры, из результатов которого определены пространственная ориентация магнитных моментов, их значения и направления закручивания. В этой же главе приведено обсуждение полученных результатов в применении к имеющимся теоретическим моделям сегнетомагнетизма.

ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ LiCu₂O₂ И NaCu₂O₂

1.1 Кристаллическая структура низкоразмерных магнетиков LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂

Кристаллическая структура изоструктурных соединений LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ описывается ромбической пространственной группой *Pnma*. Размеры элементарной ячейки для LCO $a = 5.730(1) \text{ \AA}$, $b = 2.8606(4) \text{ \AA}$, $c = 12.417(2) \text{ \AA}$ [16] и для NCO $a = 6.2087(1) \text{ \AA}$, $b = 2.9343(1) \text{ \AA}$, $c = 13.0648(3) \text{ \AA}$ [17]. Структура кристаллов MCO₂ (M=Li, Na) может быть представлена как последовательное чередование вдоль оси *c* слоев: $-\text{Cu}^{+}-$, $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{M}-$ и $-\text{M}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$. Совокупность двух последних, немного изогнутых слоев часто называют бислоем. Двухвалентные (Cu²⁺) катионы меди в этих бислоях смещены относительно друг друга на четверть параметра решетки вдоль оси *a* и на половину параметра решетки вдоль *b*. Цепочки одновалентных (Cu⁺) катионов разделяют бислои вдоль оси *c* (см. рисунок 1.1). Ионы Cu²⁺ и Li⁺(Na⁺) имеют ближайшее окружение из пяти атомов кислорода, образующих квадратные пирамиды CuO₅ и Li(Na)O₅. Четыре Cu–O связи в базисной плоскости CuO₅ пирамид имеют близкие межатомные расстояния Cu–O (1.98 Å), пятая связь заметно длиннее (2.48 Å), что связывается с проявлением эффекта Яна-Теллера 3d⁹-электронов меди. В пирамидах Li(Na)O₅ длины связей Li(Na)–O мало различаются (2.08 Å). Катионы Cu⁺ вместе с ближайшими двумя атомами кислорода образуют O²⁻ – Cu⁺ – O²⁻ гантели с длиной Cu–O связи (1.87 Å) [16].

Элементарная ячейка LCO/NCO, представленная на рисунке 1.1, содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции Cu²⁺ ионов, расположенные в плоскостях (I, II, III, IV) и четыре немагнитных катиона Cu⁺, находящихся между двумя соседними I и II (III и IV) плоскостями. Ионы Cu²⁺ и Cu⁺, содержащиеся в равной пропорции в кристаллах LCO/NCO, расположены в структурно неэквивалентных позициях. Каждый ион Cu⁺ имеет по 4 ближайших Cu²⁺ соседа. Катионы Li⁺ (Na⁺) находятся между двумя Cu²⁺O₂ цепочками в *ab* плоскости и окружены несколькими ионами Cu²⁺, лежащими как в той же самой *ab* плоскости, так и в двух соседних - верхней и нижней - *ab*-плоскостях.

Необходимо отметить, что вследствие близости ионных радиусов Cu²⁺ (0.71 Å) и Li⁺ (0.73 Å) [18] и одинакового кислородного окружения обоих катионов, в LiCu₂O₂ имеется возможность взаимозамещения Cu²⁺ ↔ Li⁺. В случае же NCO ионное замещение Cu²⁺ ↔ Na⁺ невозможно из-за гораздо большего радиуса ионов Na⁺ (0.97 Å). Данное обстоятельство способствует большей степени кристаллографического порядка внутри ячейки NCO, его стехиометричности и отсутствию различных дефектов замещения [3, 19]. Близость отношения *a/b* к 2 является

причиной двойникования кристаллов LCO [16] с образованием доменов, повернутых по отношению друг к другу на 90° относительно их общей оси c . Монокристаллы NCO не подвержены дефекту двойникования, поскольку в них, в отличие от LCO, не выполняется условие $a \approx 2b$ [3, 17, 19].

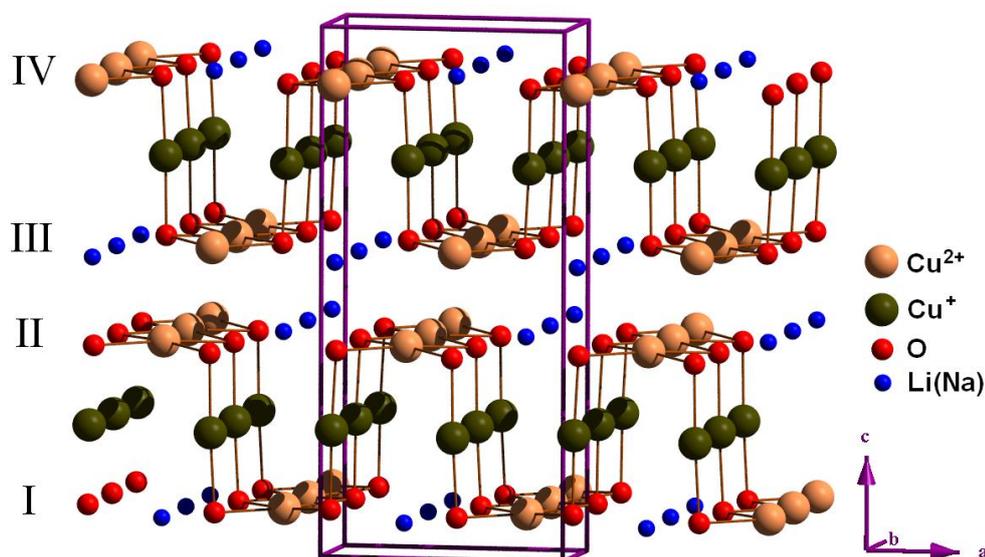


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура MCu_2O_2 ($M = Li, Na$).

Ромбическая симметрия решетки кристаллов $LiCu_2O_2$ сохраняется в очень широком диапазоне температур (10 – 993 К) [20, 21]. При $T = 993$ К в LCO происходит обратимый фазовый переход первого рода с изменением симметрии решетки от ромбической до тетрагональной [21]. Ниже $T = 10$ К исследований кристаллической структуры LCO не проводилось. На рисунке 1.2a,b показаны T -зависимости решеточных параметров a , b , c и объема элементарной ячейки в диапазоне температур (12 – 300 К) [22]. Их значения монотонно уменьшаются при охлаждении кристалла, демонстрируя, аномальное поведение параметров a и c вблизи перехода в магнитоупорядоченное состояние: коэффициент теплового расширения вдоль оси c , определяемый как $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$, начинает почти линейно уменьшаться ниже $T = 150$ К и меняет знак на отрицательный вблизи температуры Нееля (рисунок 1.2d); величина ромбических искажений $\frac{a-2b}{a+2b}$ значительно возрастает с повышением температуры (рисунок 1.2c). Это чрезвычайно необычное поведение, поскольку в большинстве материалов решеточные искажения наоборот уменьшаются при нагревании.

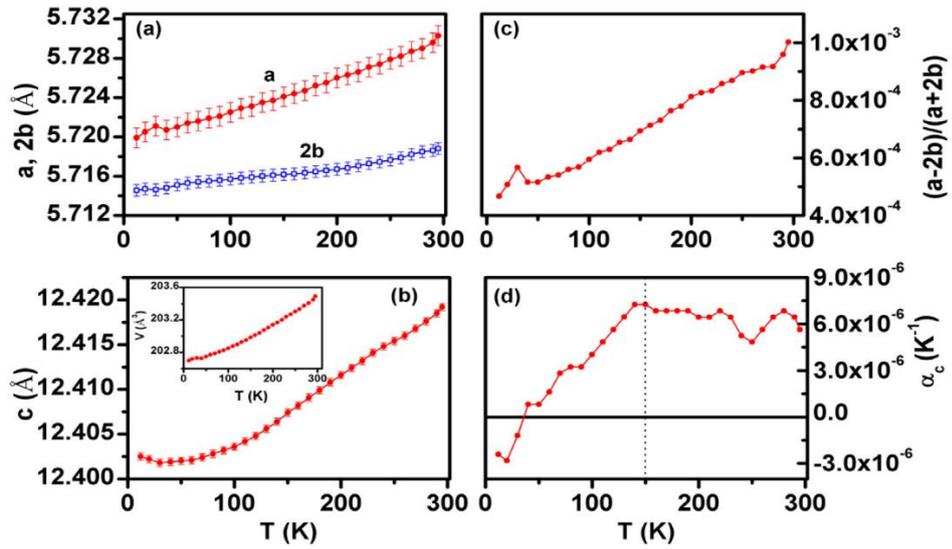


Рисунок 1.2. (a), (b) – температурная эволюция решеточных параметров и объема элементарной ячейки LiCu_2O_2 ; температурные зависимости (c) – орторомбического искажения решетки и (d) – коэффициент α_c теплового расширения вдоль оси c [22].

1.2 Особенности электронных и магнитных свойств LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 являются соединениями со смешанной валентностью меди: ионы Cu^{2+} и Cu^+ содержатся в равной пропорции в этих купратах. Работы по их синтезу [23, 24] были в основном стимулированы поиском новых сверхпроводящих материалов, среди которых было множество соединений со смешанной валентностью меди, например, хорошо известные ВТСП купраты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и др. Однако LCO и NCO оказались несверхпроводящими.

Данные об электрофизических свойствах кристаллов LCO в научной литературе представлены более обширно, чем для NCO. Так для LCO были изучены температурные зависимости вольт - амперных характеристик (ВАХ), полевые и температурные зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости. По величине удельного сопротивления, его температурной зависимости и по знаку термоэдс кристаллы фазы LCO были отнесены к полупроводникам p – типа. Их статическое сопротивление в области температур 80–260 К изменяется по закону Мотта $\rho = A \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$ с прыжковым механизмом проводимости по локализованным электронным состояниям [19, 24–26]. При измерениях температурных зависимостей диэлектрических и проводящих характеристик кристаллов NCO обнаруживается разброс измеряемых параметров в весьма широких пределах. В зависимости от исследуемого образца электропроводность может демонстрировать как полупроводниковое [19], так и изоляторное [17] поведение. Предполагается, что такая неоднозначность экспериментальных данных обусловлена выраженной гигроскопичностью Na-содержащих кристаллов [19].

Зонные из «первых принципов» расчеты электронного спектра купрата LiCu_2O_2 в приближении локальной спиновой плотности без учета (local spin density approximation (LSDA)) и с учетом кулоновского взаимодействия (local spin density approximation + Hubbard U-parameter (LSDA+U)), выполненные в работе [27], показали, что состояния вблизи уровня Ферми формируются в основном из $3d$ состояний ионов меди Cu^{2+} и $2p$ состояний кислорода, которые в значительной степени гибридизованы. LSDA+U расчеты показали также, что в LCO в распределении плотности электронных состояний по энергии имеется щель величиной $\Delta = 0.66$ эВ [27, 28]. Эта щель открывается между кислородными p - состояниями, расположенными ниже уровня Ферми и гибридизованными d - p состояниями $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ выше уровня Ферми. Данные расчеты были подтверждены в результате исследования поликристаллических образцов LCO методами рентгеновских эмиссионной (x-ray emission spectra (XES)) и фотоэлектронной (x-ray photoelectron spectra (XPS)) спектроскопий [27].

С другой стороны, последующие исследования монокристаллических образцов LCO

методами оптической спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (angle - resolved photoemission spectroscopy (ARPES)) показали, что величина зарядовой щели в LCO значительно больше и составляет $\Delta = 1.95$ эВ [29]. Эта щель возникает, по мнению авторов, между незаполненной верхней хаббардовской зоной (upper Hubbard band (UHB)) и зоной, заполненной так называемыми синглетами Жанга-Райса [30], представляющими собой связанные состояния дырки в кислородной $2p$ орбитали и неспаренного электрона в $3d$ орбитали меди Cu^{2+} . Данные синглеты играют важнейшую роль в физике ВТСП купратов. Что касается немагнитных ионов меди, то, по мнению всех вышеперечисленных авторов, Cu^+ имеют полностью заполненные $3d$ орбитали.

Электронная структура LiCu_2O_2 была также исследована методами рентгеновской спектроскопии поглощения (x-ray absorption spectroscopy (XAS)) с использованием мягкого линейно поляризованного рентгеновского излучения [31]. Данный метод позволяет получить информацию об орбитальной симметрии незанятых состояний в $3d$ оболочке ионов меди. В результате анализа рентгеновских спектров поглощения было установлено, что незанятые $3d$ состояния ионов Cu^{2+} в LCO имеют орбитальную симметрию $3d_{xy}$. Кроме того, авторы [31] обнаружили признаки существования дырок и в $3d$ оболочке ионов Cu^+ . Их концентрацию они оценили пренебрежимо малой $n = 0.01 - 0.001$ дырки на ион Cu^+ , а орбитальную симметрию как $3d_{3z^2-r^2}$. В этой же работе были выполнены зонные расчеты электронной структуры в рамках приближения обобщенного градиента с учетом кулоновского взаимодействия (generalized gradient approximation + Hubbard U-parameter (GGA+U)). Результаты расчетов показали, что LiCu_2O_2 является полупроводником с щелью $\Delta = 0.94$ эВ; незанятые состояния $3d$ орбитали Cu^{2+} , расположенные на 0.32 эВ выше уровня Ферми имеют в основном симметрию $3d_{xy}$; пик зоны $3d_{3z^2-r^2}$ дырок ионов Cu^+ соответствует энергии $E_F + 1.90$ эВ. Кроме того, энергии связанных незанятых состояний O $2p$ и Cu $3d$ выше уровня Ферми практически совпадают, свидетельствуя о значительной $p-d$ гибридизации.

Эксперименты по XAS, аналогичные вышеупомянутым, были выполнены в работе [32] на монокристаллах NaCu_2O_2 . Результаты исследования показали, что в NCO, как и в LCO, валентная дырка в ионе Cu^{2+} расположена в $3d$ орбитали, поляризованной в плоскости ab (т. е. имеет симметрию $3d_{xy}$ или $3d_{x^2-y^2}$). Что касается дырок в $3d$ оболочке ионов Cu^+ , о которых сообщалось в [31], в NCO таких обнаружено не было. Кроме того, авторы [32] предположили, что и в LCO таких дырок нет, а поляризационная зависимость спектров XAS, наблюдаемая в LCO, обусловлена дефектами взаимозамещения $\text{Li}^+ - \text{Cu}^{2+}$.

Электронная структура NaCu_2O_2 была также исследована теоретически. В работе [33] были выполнены LSDA и LSDA+U расчеты электронного спектра в окрестности уровня Ферми. И если метод LSDA не позволил воспроизвести экспериментальные данные, приводя к

металлическому бесщелевому основному состоянию оксида NCO, то учет кулоновского взаимодействия в методе LSDA+U порождает зарядовую щель в электронном спектре NCO $\Delta = 1.8$ эВ [33].

Магнитные свойства исследуемых объектов определяются в основном магнитными моментами ионов Cu^{2+} , расположенными в цепочках вдоль оси **b**, как описано в разделе 1.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T) = M/H$ в NCO [3, 17, 32, 34] и в LCO, полученные как на двойниковых кристаллах [1, 8, 9, 35–38], так и на однодоменных [39–41], демонстрируют характерное кюри-вейсовское поведение выше $T = 100$ К. Широкий максимум, наблюдаемый в $\chi(T)$ при $T \approx 40$ К для LCO (рисунок 1.3a) и $T \approx 50$ К для NCO (рисунок 1.3b), характерен для низкоразмерных систем и связан с формированием короткодействующих корреляций в цепочках магнитных ионов. Кривые $\chi(T)$ при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 в направлении кристаллографических осей **a**, **b** почти совпадают, но они заметно отличаются от кривой при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Обработка высокотемпературной части кривой магнитной восприимчивости законом Кюри – Вейса $(T - \Theta_c)^{-1}$ дает значения парамагнитной температуры Нееля $\Theta_c \approx -47$ К [35], $\Theta_c \approx -81$ К [36] (LCO) и $\Theta_c \approx -22$ К [17], $\Theta_c \approx -62$ К [3] (NCO) при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$; $\Theta_c \approx -38$ К [35] (LCO) и -93 К [36] (NCO) при $\mathbf{H}_0 \parallel ab$. При температурах, много меньших критической температуры T_c перехода в магнитоупорядоченное состояние, для образцов LCO магнитная восприимчивость является независимой от температуры (см. рисунок 1.3a) [41], в то время как для NCO наблюдается резкий подъем в $\chi(T)$ (см. рисунок 1.3b), что, вероятно, связано со слабым ферромагнетизмом [34].

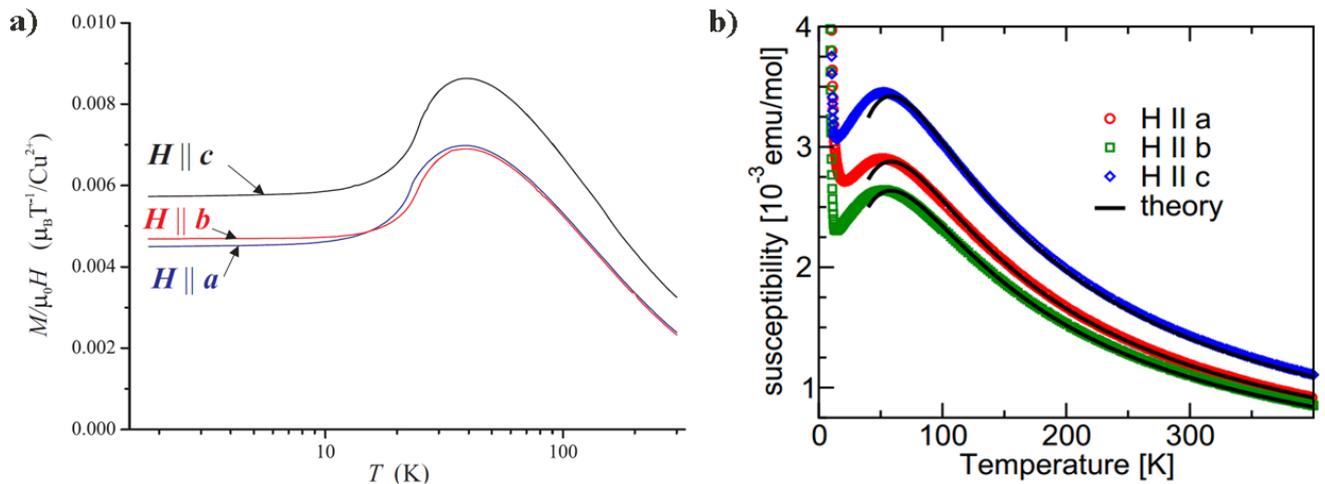


Рисунок 1.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль главных кристаллографических осей для LiCu_2O_2 (a) и NaCu_2O_2 (b), полученные в магнитном поле $H_0 = 0.1$ Тл (адаптировано [34, 41]).

Стоит отметить, что низкотемпературная часть магнитной восприимчивости сильно зависит от примесей, поэтому литературные данные в этой части существенно разнятся. Так, например, в статье [32] для натрийсодержащего оксида ниже $T_c \approx 12$ К наблюдаются рост восприимчивости при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ и спад при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{b} , а также отсутствует аномалия при $T \approx 8$ К, наблюдаемая в ранней работе [3]. В этой же работе говорится об отсутствии спин-флоп переходов в магнитных полях вплоть до 7 Тл. Другая, не вызывающая разногласий особенность вблизи $T_c \approx 12$ К для NCO, наблюдалась регулярно не только в $\chi(T)$ [3, 17, 32–34], но и в температурной зависимости удельной теплоемкости $C(T)$ [3, 34]. Увеличение внешнего магнитного поля вплоть до 9 Тл, приложенного вдоль оси \mathbf{c} , приводит к нелинейному сдвигу пика в $C(T)$ на величину до -0.5 К. При этом уширения пика и значительного увеличения его амплитуды не наблюдалось [34]. Необходимо отметить, что в купрате LCO имеют место два магнитных перехода при температурах T_{c1} и T_{c2} , разница между которыми составляет всего 1.5–2 К. Данные температуры соответствуют особенностям в T -зависимости производной восприимчивости $\chi'(T)$ (см. рисунок 1.4).

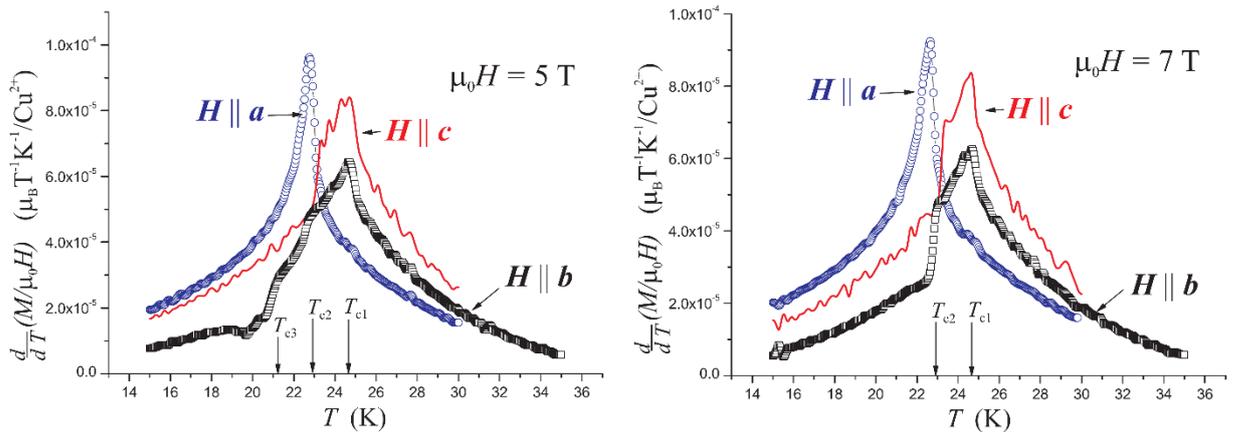


Рисунок 1.4. Температурные зависимости производной магнитной восприимчивости, полученные при $H_0 = 5$ Тл и $H_0 = 7$ Тл, для трех направлений поля вблизи T_{c1} и T_{c2} для $LiCu_2O_2$ (адаптировано [41]).

При $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{b} в $\chi'(T)$ авторы [41] наблюдали две аномалии при $T_{c1} \approx 24.6$ К и $T_{c2} \approx 22.9$ К и одну при T_{c2} для $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ в диапазоне магнитных полей от 0.1 до 7 Тл. Дополнительная аномалия, связанная, по мнению авторов [41], с магнитным переходом типа спин-флоп, была обнаружена при T_{c3} для $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $H_0 \geq 3$ Тл. Значение T_{c3} увеличивается с ростом магнитного поля и сливается с T_{c2} при $H_0 \geq 6$ Тл.

Особенности в $\chi'(T)$ при T_{c1} и T_{c2} подтверждены в экспериментальных работах и других авторов [8, 37, 39, 42]. Наличие переходов вблизи T_{c1} и T_{c2} было также обнаружено при

измерениях удельной теплоемкости [1, 9, 20, 36–38, 42]. Соответствующие переходам пики в $C(T)$ демонстрировали различное поведение в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля (рисунок 1.5). При увеличении поля от 0 до 14 Тл, направленного вдоль оси c , пик при T_{c1} сдвигался в область более низких температур и подавлялся полем, в то время как пик при T_{c2} увеличивался, становясь более острым, но при этом заметно перемещался лишь при $H_0 > 9$ Тл, причем в высокотемпературную область. При $\mathbf{H}_0 \parallel ab$ полевая зависимость очень слабая. Лишь в полях $H_0 \approx 14$ Тл можно заметить уменьшение амплитуды обоих пиков и их слабое температурное смещение, аналогичное при $\mathbf{H}_0 \parallel c$ [38]. Такое поведение особенностей в $C(T)$ во внешнем магнитном поле говорит о ФМ природе пика T_{c1} , и АФ природе T_{c2} [42].

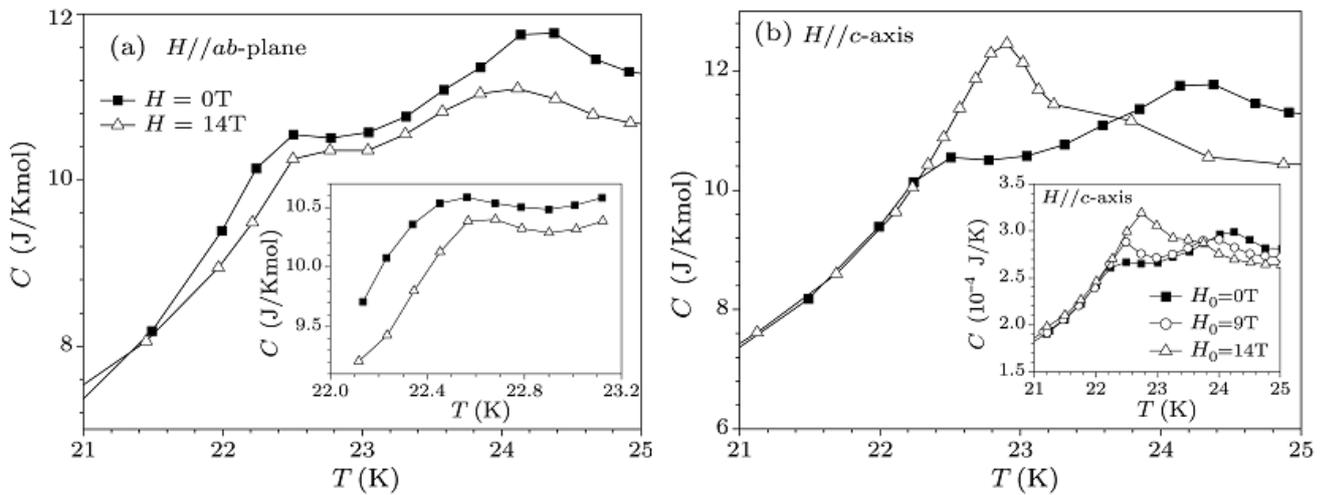


Рисунок 1.5. Температурные зависимости удельной теплоемкости при $\mathbf{H}_0 \parallel ab$ плоскости (a) и $\mathbf{H}_0 \parallel c$ (b) для LiCu_2O_2 . Вставки: (a) Результат детальных измерений температурных зависимостей удельной теплоемкости при $\mathbf{H}_0 \parallel ab$ и значениях полей 0 и 14 Тл. (b) Температурные зависимости удельной теплоемкости при $\mathbf{H}_0 \parallel c$ и значениях полей 0, 9, 14 Тл для другого образца (адаптировано [38]).

В экспериментах по упругому рассеянию нейтронов было обнаружено, что при температурах ниже T_{c2} в LCO и T_c в NCO реализуются несоизмеримые магнитные структуры с соответствующими волновыми векторами $\mathbf{q} = (\pi/a, 0.174 \times 2\pi/b, 0)$ [1, 8, 10] и $\mathbf{q} = (\pi/a, 0.228 \times 2\pi/b, 0)$ [3, 43]. Данные значения \mathbf{q} говорят о том, что в обоих соединениях соседние магнитные моменты ионов Cu^{2+} вдоль оси \mathbf{a} антипараллельны, а спины, связанные трансляцией на постоянную решетки \mathbf{c} , сонаправлены, в то время как, угол между соседними магнитными моментами в цепочке Cu^{2+}O_2 в случае LCO составляет 62.64° , а в случае NCO - 82.08° . Методом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния (resonant magnetic x-ray scattering (RMXS))

были подтверждены значения компонент векторов \mathbf{q} [32, 37, 44]. В случае LCO в работе по рассеянию неполяризованных нейтронов [1] была предложена модель геликоидального магнитного упорядочения, в которой плоскость поляризации магнитных моментов совпадает с кристаллографической плоскостью ab . Такая ab -плоскостная модель в работе Парка и др. [4] столкнулась с трудностями в объяснении направления макроскопической электрической поляризации \mathbf{P} , индуцируемой в LCO ниже $T_{c2} \approx 23$ К (подробнее см. разделы 1.3 и 1.4). Парк и др. предложили другую, bc -плоскостную, спиральную магнитную структуру, которая была отчасти подтверждена в экспериментах по рассеянию поляризованных нейтронов [8]. В работе [10] проводился совместный анализ данных, полученных в независимых экспериментах по рассеянию поляризованных нейтронов и ядерному магнитному резонансу. Этими авторами была предложена модель, в которой плоскость поляризации магнитных моментов не совпадает ни с одной кристаллографической плоскостью и представляет собой эллипс. Более подробно об исследовании магнитной структуры с применением методов магнитного резонанса излагается в разделе 1.5.

Возникновение геликоидального магнитного порядка в вышеназванных купратах обусловлено сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной соизмеримыми по величине обменными взаимодействиями в Cu^{2+}O_2 цепочках: ферромагнитным (ФМ) $J_1 < 0$ между ближайшими и антиферромагнитным (АФ) $J_2 > 0$ между следующими за ближайшими ионами Cu^{2+} . Кроме того, цепочки, отстоящие друг от друга на величину a , связаны АФ взаимодействием J_a . Цепочки Cu^{2+}O_2 , принадлежащие одному бислою и разным бислоям (см. раздел 1.1) взаимодействуют между собой посредством гейзенберговского обмена J' и J'' , соответственно (см. рисунок 1.6). Оценки вышеназванных обменных магнитных взаимодействий были выполнены на основе расчетов обменных интегралов в приближении локальной плотности (LDA) $(J_1, J_2, J_a, J', J'') = (-4.5, 9.3, 5.7, \sim 0, \sim 0)$ мэВ [34] и анализа экспериментальных данных нейтронографических и магнитных измерений $(J_1, J_2) = (-1.4, 7.8)$ мэВ [3] для системы с натрием, и соответственно $(J_1, J_2, J_a, J') = (-8.1, 14.4, 5.7, 0.4)$ мэВ [2] и $(J_1, J_2, J_a, J') = (-7.0, 3.75, 3.40, 0.0)$ мэВ [45] для системы с литием. Что касается взаимодействия J'' в применении к LCO, оно близко к нулю [46].

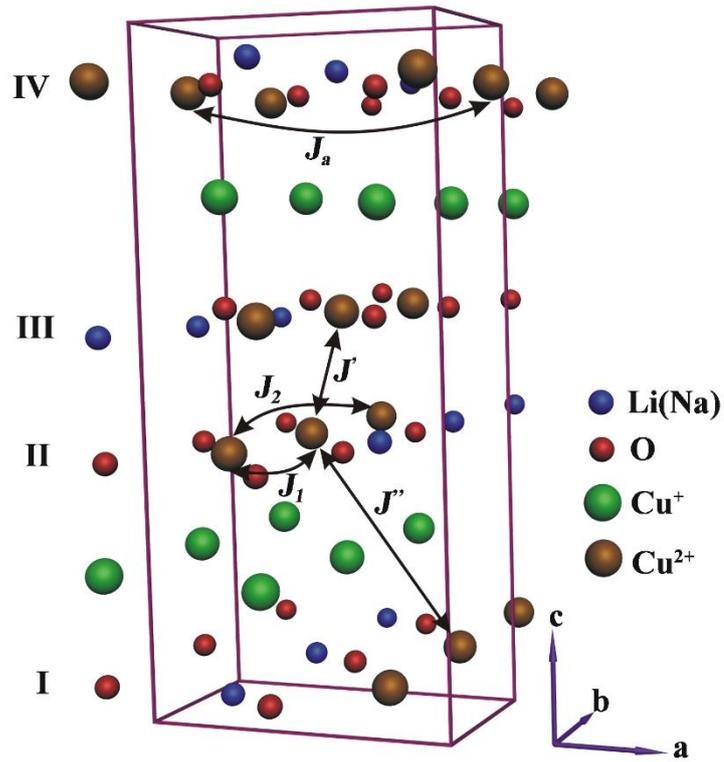


Рисунок 1.6. Ионы Li^+ (Na^+), Cu^+ и Cu^{2+} в кристаллической решетке $\text{Li(Na)Cu}_2\text{O}_2$. Показаны внутри- и междошечные обменные гейзенберговские взаимодействия J_1 , J_2 , J_a , J' , J'' между магнитными моментами меди.

1.3 Экспериментальные исследования сегнетомагнетизма в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

В 2007 году Парк и др. [4] сообщили об открытии ими сегнетоэлектричества в магнитоупорядоченном состоянии LiCu_2O_2 , что позволило причислить этот оксид к классу мультиферроиков. Парамагнитная фаза LiCu_2O_2 является centrosymmetric. Спонтанная же электрическая поляризация возникает вследствие нарушения инверсионной симметрии в кристалле при магнитном упорядочении. Парк с сотрудниками измерили спонтанную макроскопическую электрическую поляризацию \mathbf{P} , возникающую в образце LiCu_2O_2 ниже $T_c = 23$ К. Они обнаружили, что в нулевом внешнем магнитном поле вектор поляризации направлен вдоль кристаллографической оси c (см. рисунок 1.7a). Неожиданной находкой явилось то, что приложение магнитного поля вдоль плоскости ab порождает компоненту вектора поляризации P_a , лежащую в той же ab плоскости (см. рисунок 1.7b). Температура, при которой возникает P_a , возрастает с увеличением напряженности магнитного поля, как это показано на рисунке 1.7e, и достигает $T_c = 23$ К при $H_b = 7$ Тл.

Парк и др. производили измерения на монокристаллах с двойниковой структурой (см. рисунки 1.7c,d), поэтому они не могли направлять внешние электрические и магнитные поля вдоль одной и той же кристаллической оси для всех доменов кристалла (за исключением оси c). В связи с этим авторы [4] использовали следующие обозначения для значений поляризации и внешних магнитных полей. P_c и H_c – поляризация и поле, направленные вдоль оси c кристалла. P_a – поляризация в плоскости ab . H_a и H_b – внешние магнитные поля, направленные вдоль плоскости ab параллельно (H_a) и перпендикулярно (H_b) внешнему электрическому полю \mathbf{E} .

На рисунке 1.8 показана эволюция величин P_c и P_a при изменении значений магнитных полей H_b и $H_a(H_c)$. Возрастание величины магнитного поля в плоскости ab подавляет электрическую поляризацию вдоль оси c , и при $H_b = 9$ Тл $P_c \approx 0$. При включении же магнитного поля в направлении c , величина поляризации P_c возрастает. Что касается компоненты поляризации P_a , она увеличивается при возрастании магнитного поля в плоскости ab , причем вне зависимости от того приложено оно параллельно или перпендикулярно электрическому полю.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов авторы [4] использовали теорию сегнетомагнетизма Катсуры-Нагаоши-Балатского (КНБ) [5], которая более подробно обсуждается в следующем параграфе. Согласно модели КНБ электрическая поляризация вдоль оси c обусловлена спиновой спиралью в плоскости bc . Поэтому, по мнению авторов [4], спиновая спираль в LiCu_2O_2 в отсутствие внешнего поля лежит в плоскости bc , а не в ab , как утверждалось ранее в работе [1].

Включение внешнего магнитного поля H_b приводит к перевороту плоскости спиновой

спирали от bc к ab и возникновению поляризации вдоль оси a . Парк и др. отмечают также, что спиновая структура, представленная на рисунке 1.7а, возможно, является слишком упрощенной. Реальная структура может быть комбинацией спиновых спиралей в плоскости bc и в плоскости ab , образующей сложную трехмерную геликоидальную структуру.

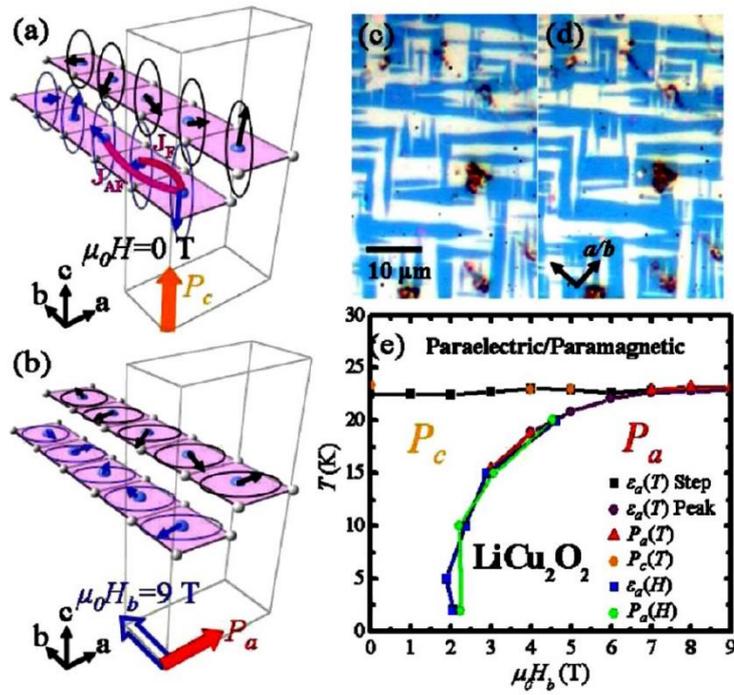


Рисунок 1.7. (а) Предлагаемая спиральная спиновая структура, соответствующая наличию конечной электрической поляризации вдоль оси c для LiCu_2O_2 . (б) Предлагаемая спиральная спиновая структура, возникающая при включении вдоль плоскости ab поля $H_b = 9$ Тл для LiCu_2O_2 . (с, д) Изображение ab плоскости LiCu_2O_2 , полученное методами оптической микроскопии. Хорошо видна доменная двойниковая структура LiCu_2O_2 . В доменах голубого и белого цветов направления цепочек Cu-O отличаются на 90° . (е) Фазовая диаграмма LiCu_2O_2 , показывающая наличие парамагнитно-параэлектрического состояния, сегнетоэлектрических состояний с P_c и P_a , индуцированных магнитным полем H_b [4].

В работе [11] были выполнены измерения спонтанной электрической поляризации P_c в монокристалле LCO в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Авторы обнаружили, что при включении магнитного поля либо вдоль оси a , либо вдоль оси b в монокристалле LCO величина поляризации P_c уменьшается, а при $\mathbf{H}_0 \parallel c$ наблюдается рост P_c , что, согласуется с результатами Парка и др. [4]. Удивительным, однако, оказалось то, что, когда магнитное поле H_{dia} было направлено вдоль плоскости ab под углом 45° к осям a и b , то P_c возрастала с увеличением значения H_{dia} (в поле $H_{\text{dia}} = 9$ Тл P_c возрастала в 2.5 раза по сравнению

с ее величиной в нулевом поле). В связи с этим результатом можно предположить, что в экспериментах Парка на двойниковых монокристаллах внешнее поле H_b , по-видимому, было направлено вдоль оси \mathbf{b} для одних доменов и вдоль оси \mathbf{a} для других. И то и другое направление, согласно результатам Жао и др. [11], приводит к подавлению P_c . В отличие от [4], авторы [11] объясняют эволюцию P_c во внешних магнитных полях не изменением пространственной ориентации спиновых спиралей в Cu^{2+}O_2 цепочках, а искажением их идеальной формы, вызываемым внешним магнитным полем.

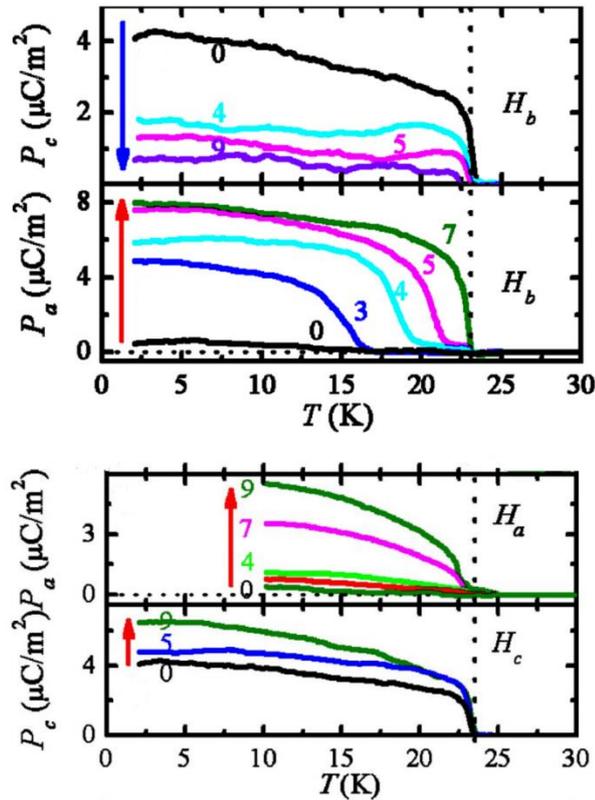


Рисунок 1.8. Температурные зависимости поляризаций P_c и P_a при различных значениях и направлениях внешнего магнитного поля для LiCu_2O_2 [4].

Как бы там ни было, на сегодняшний день отсутствует полная картина эволюции электрической поляризации в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Работа Парка выполнена на двойниковом монокристалле LCO, для которого разделить значения P_a и P_b и направления H_a и H_b невозможно. В работе же [11] авторы ограничились только исследованием компоненты поляризации P_c , ничего не сообщая о поведении компонент P_a и P_b .

Попытка обнаружить спонтанную электрическую поляризацию в NaCu_2O_2 была предпринята в работе [32]. Из-за малой толщины пластинки монокристалла авторы ограничились

измерением только P_c компоненты поляризации в нулевом магнитном поле и в поле $\mathbf{H}_0 = 14$ Тл, приложенном вдоль трех основных кристаллографических направлений **a**, **b** и **c**. Как видно на рисунке 1.9, в пределах экспериментальной погрешности $0.3 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ни спонтанной, ни индуцированной магнитным полем электрической поляризации обнаружено не было.

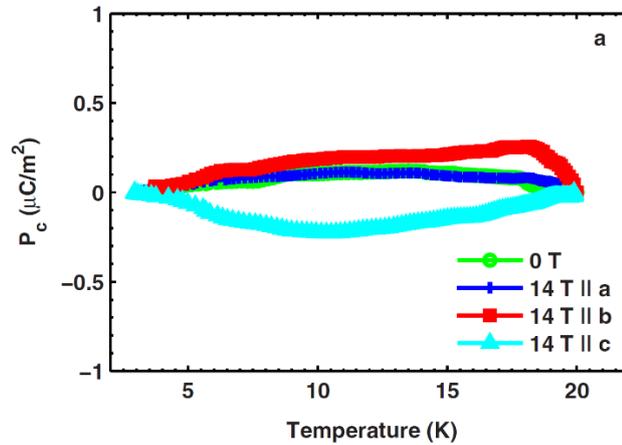


Рисунок 1.9. Температурные зависимости поляризации P_c при различных значениях и направлениях внешнего магнитного поля для NaCu_2O_2 (адаптировано [32]).

1.4 Современные модели сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах

Спонтанная электрическая поляризация в кристаллах мультиферроиков возникает вследствие магнитоэлектрических (МЭ) взаимодействий. Качественно возникновение сегнетоэлектричества (СЭ) в кристалле при магнитном упорядочении может быть проиллюстрировано следующим образом. Обменное поле производит зеемановское расщепление энергетических уровней электронов, которое в свою очередь, вследствие электрон-фононного или электрон-электронного взаимодействий, сопровождается смещением ионов либо искажением внешних электронных оболочек атомов. При этом исчезает инверсионная симметрия I распределения зарядовой плотности и, как следствие, возникает макроскопическая электрическая поляризация. К МЭ эффектам могут приводить два типа обменного взаимодействия: симметричный гейзенберговский обмен, описываемый скалярным произведением спинов взаимодействующих ионов ($S_1 \cdot S_2$) и антисимметричный обмен Дзялошинского-Мория (ДМ), описываемый векторным произведением $[S_1 \times S_2]$ и связанный со спин-орбитальным взаимодействием.

В последние 20 лет в виду возникшей перспективы практического использования мультиферроиков в области микроэлектроники и спинтроники стали интенсивно разрабатываться микроскопические теории сегнетомагнетизма в системах, в которых электрическая поляризация индуцируется дальним магнитным порядком. Сегнетоэлектрики с магнитоиндуцированной поляризацией называют мультиферроиками второго рода. В таких сегнетоэлектриках электрическая поляризация не просто сосуществует с магнитным упорядочением, но и порождается им, при этом температура сегнетоэлектрического упорядочения лежит ниже температуры магнитного упорядочения или совпадает с ней.

Сосуществование сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения возможно только в материалах с нарушенной пространственной и временной инверсией. Электрическая поляризация \mathbf{P} изменяет знак при инверсии всех координат, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, но остается инвариантом при обращении времени, $t \rightarrow -t$. Намагниченность \mathbf{M} наоборот: остается неизменной при пространственной инверсии, но изменяет знак при инверсии времени. Взаимодействие между статическими \mathbf{P} и \mathbf{M} может быть только нелинейным. Нелинейность возникает из-за сложной взаимосвязи между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы. Связь между \mathbf{P} и \mathbf{M} всегда присутствует в твердых телах, хотя и является обычно очень слабой. Возможность возникновения поляризации \mathbf{P} в магнитоупорядоченном состоянии целиком зависит от типа магнитного упорядочения. Однородный по кристаллу магнетизм, как правило, не может индуцировать \mathbf{P} , поскольку

выигрыш в энергии при возникновении сегнетоэлектрического состояния при этом, пропорциональный величине $-P^2M^2$, не компенсирует возрастания энергии порядка P^2 , вызванного решеточными искажениями. Если же магнитное упорядочение в твердом теле неоднородно, т. е. \mathbf{M} изменяется по кристаллу, то величина $-P^2M^2$ заменяется на $-PM\partial M$ и, будучи линейной по P , может породить электрическую поляризацию. Для кубических кристаллов в этом случае магнитоиндуцированная поляризация \mathbf{P} может быть выражена следующим образом [47]:

$$\mathbf{P} \propto [(\mathbf{M}\partial)\mathbf{M} - \mathbf{M}(\partial\mathbf{M})]. \quad (1.1)$$

Большинство недавно открытых мультиферроиков II рода имеют спиральную магнитную структуру. В свете вышесказанного это неудивительно. Подобно любому другому магнитному упорядочению магнитная спираль нарушает симметрию инверсии времени. Но, в дополнение к этому, она нарушает и симметрию пространственной инверсии, поскольку изменение знака всех координат магнитных моментов инвертирует направление вращения спинов в спирали (в этом случае говорят о нарушении киральной симметрии).

Электрическая поляризация может состоять из электронной и ионной частей. Ионная составляющая есть результат деформации решетки, меняющей межионные расстояния, а электронная – результат деформации электронных оболочек. Электронная составляющая поляризации обычно имеет место в соединениях с ковалентной связью, где электроны за счет гибридизации получают дополнительные степени свободы по сравнению с ионными кристаллами. Электронный и ионный вклады в электрическую поляризацию часто соизмеримы по величине, и их сложно отделить друг от друга. Впрочем, в последнее время разрабатываются новые экспериментальные методики, дающие возможность детектировать смещения ионов на масштабах в несколько десятков или даже единиц фемтометров [48].

Микроскопические механизмы возникновения электрической поляризации \mathbf{P} , индуцируемой спиновыми магнитными моментами (спининдуцируемой поляризации) обычно подразделяют на 3 типа: 1) обменно - индуцированную модель; 2) спин - токовую модель и 3) модель $p-d$ гибридизации, зависящей от направления спинов. Выражения для поляризации \mathbf{P} , получаемые в каждой из трех вышеназванных моделей, а также схематические изображения спиновых магнитных моментов и возможных смещений ионов и электронов в зависимости от того или иного типа магнитного упорядочения в системе представлены на рисунке 1.10, взятым из обзора Токуры и др. [49].

В спин-токовой модели, как детально будет рассмотрено ниже, показано, что перекрытие электронных волновых функций двух ионов, имеющих неколлинеарные магнитные моменты,

“генерирует” электронную поляризацию под влиянием спин-орбитального взаимодействия (COB) [5]. Поляризация, обусловленная данным механизмом, содержит векторное произведение $\mathbf{j}_s \propto [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$ (рисунок 1.10). Такое же произведение фигурирует в выражении для так называемого спинового тока $\mathbf{J}_s \propto [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$, который описывает прецессию спина \mathbf{S}_i в обменном поле, создаваемом соседним спином \mathbf{S}_j . Отсюда и название механизма.

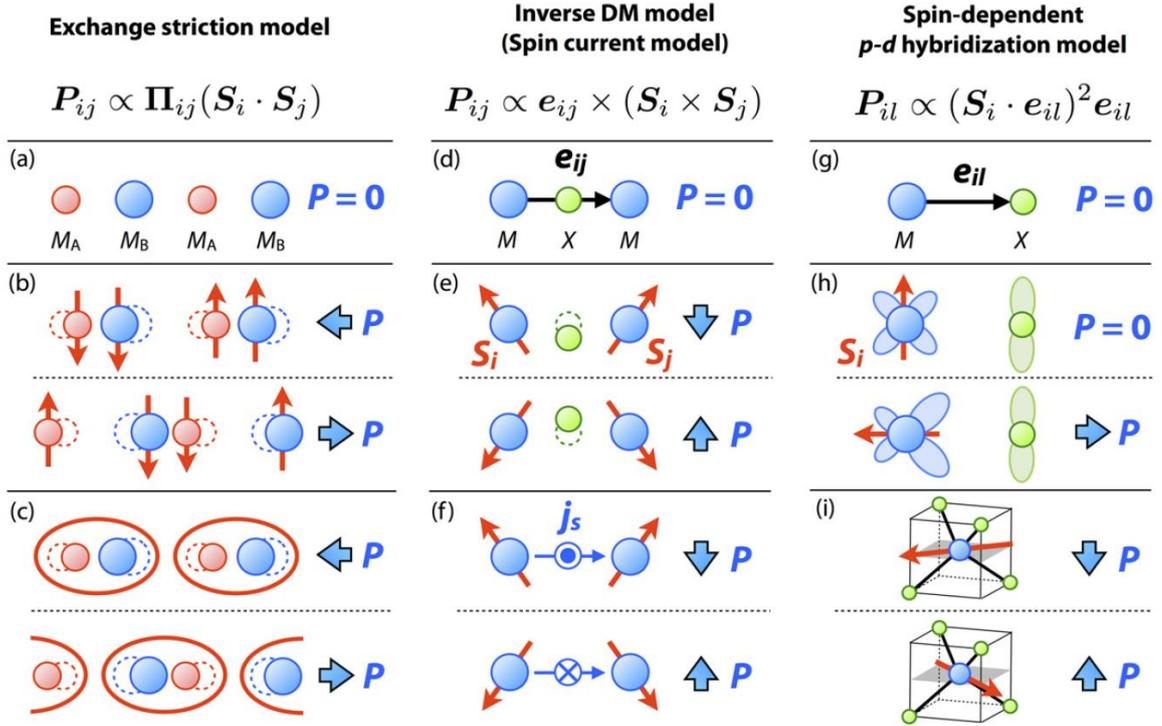


Рисунок 1.10. Три основных модели магнитоиндуцированного сегнетоэлектричества. (a)–(c) обменно - индуцированный механизм, возникающий вследствие симметричного гейзенберговского обменного взаимодействия; (d)–(f) спин-токовая модель, в основе которой лежит антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского - Мория (ДМ); (g)–(i) механизм *p-d* гибридизации, зависящей от направления спина, учитывающий влияние спин-орбитального взаимодействия (COB) на гибридизацию *p* и *d* электронных орбиталей [49].

В модели спин-зависимой *p-d* гибридизации локальная электрическая поляризация, направленная вдоль связи магнитный ион (M) – лиганд (L), т. е. вдоль вектора \mathbf{e}_{il} (см. рисунок 1.10g), модулируется множителем $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{il})^2$, $\mathbf{P}_{il} \propto (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{il})^2 \mathbf{e}_{il}$. Данный механизм основан на возникающей вследствие COB зависимости величины *p-d* гибридизации, отвечающей за распределение электронной плотности в кластере M–L, от направления спина [51]. В высокосимметричных решетках, к которым можно отнести и кристаллы LCO/NCO, этот вклад обычно равен нулю вследствие его полной компенсации при суммировании локальных

поляризаций \mathbf{P}_i по кристаллу, $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{P}_i = 0$. Однако в решетках определенной симметрии, например, в некоторых системах с треугольной магнитной решеткой (CuCrO_2 , CuFeO_2), данный вклад в \mathbf{P} является конечным.

Таким образом, можно суммировать условия применимости каждой из трех моделей. Для обусловленного симметричным обменом Гейзенберга обменно - индуцированного механизма не требуется ни вращения спинов, ни СОВ. Электрическая поляризация, связанная с этим механизмом может возникать как в коллинеарных, так и в неколлинеарных спиновых структурах. Спин - токовый (СТ) механизм может работать в любых решетках, но для него необходимо наличие неколлинеарной магнитной структуры, СОВ и $p-d$ гибридизации электронов магнитных ионов и лигандов. И, наконец, механизм спин-зависимой $p-d$ гибридизации действует как в соизмеримых, так и в несоизмеримых магнитных системах, но при наличии СОВ, $p-d$ гибридизации и определенной симметрии кристаллической решетки. Учитывая вышеназванные условия, можно видеть, что для описания сегнетомагнетизма в купрате LiCu_2O_2 подходят обменно - индуцированный и спин - токовый механизмы.

Рассмотрим спин-токовый механизм подробнее. Катсура, Нагаоша и Балатский (КНБ) [5] рассмотрели кластерную centrosymmetric модель с двумя d -ионами, между которыми находится кислород с пустой p -орбиталью (в дырочном представлении). Косвенное обменное взаимодействие между спинами S_1 и S_2 магнитных ионов устанавливается через ион кислорода в результате ковалентной связи d - и p -электронов (рисунок 1.11).

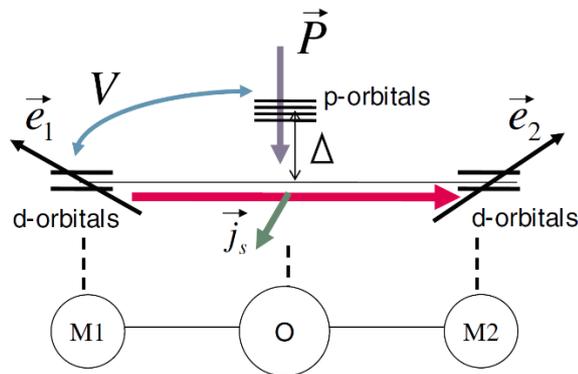


Рисунок 1.11. Кластерная модель с двумя ионами переходных металлов M_1 , M_2 и атомом кислорода между ними. При неколлинеарной ориентации спинов между M_1 и M_2 возникает спиновый ток $\mathbf{j}_s \propto \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$. Направление электрической поляризации \mathbf{P} задается выражением: $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{12} \times \mathbf{j}_s$, где \mathbf{e}_{12} – единичный вектор, связывающий M_1 и M_2 [5].

Известно, что в октаэдрическом поле лигандов d -орбитали расщепляются на двукратно вырожденную e_g и трехкратно вырожденную t_{2g} орбитали [52]. t_{2g} орбиталь, включающая в себя

d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} конфигурации, имеет более низкую энергию, чем e_g орбиталь, содержащая $d_{x^2-y^2}$ и $d_{3z^2-r^2}$. Под влиянием СОВ вырождение t_{2g} орбитали снимается, и она распадается на две группы спин-орбитально связанных состояний, обозначаемых Γ_7 и Γ_8 [52]. Для простоты авторы КНБ модели ограничились обсуждением только двукратно вырожденного по спину наполовину заполненного состояния Γ_7 , выбрав для кластера M_1-O-M_2 гамильтониан вида

$$H = H_d + H_p + H_{dp} + H_{so}. \quad (1.2)$$

Слагаемое H_d описывает энергию d -орбиталей ионов двух переходных металлов M_1 и M_2 :

$$H_d = -U \sum_{a=1,2} m_a \sum_{b=xy,yz,zx} S_{a,b}. \quad (1.3)$$

Константа U – величина, учитывающая внутриатомные кулоновское и хундовское взаимодействия, $\mathbf{m}_a = S(\sin \theta_a \cos \varphi_a, \sin \theta_a \sin \varphi_a, \cos \theta_a)$ – магнитный момент иона на позиции $a = 1, 2$, $S_{a,b}$ – спиновые операторы для каждой из трех орбиталей, входящих в t_{2g} орбиталь. Таким образом, выражение (1.3) по смыслу – это суммарная энергия спинов $S_{a,b}$ в эффективном локальном магнитном $\mathbf{H} = U\mathbf{m}_a$.

H_p – это энергия кислородной p -орбитали:

$$H_p = E_p \sum_{b=x,y,z} \sum_{\sigma} P_{b\sigma}^+ P_{b\sigma}, \quad (1.4)$$

где E_p – энергия p -электронов, $P_{b\sigma}^+ P_{b\sigma} = n_{b\sigma}$ – заселенность p -орбитали, $\sigma = \uparrow \downarrow$ задает направление спина. Член H_{dp} описывает энергию d - p гибридизации и записывается в виде:

$$H_{dp} = V \sum_{\sigma} (d_{1,xy\sigma}^+ p_{y\sigma} + d_{1,zx\sigma}^+ p_{z\sigma} - d_{2,xy\sigma}^+ p_{y\sigma} - d_{2,zx\sigma}^+ p_{z\sigma}), \quad (1.5)$$

где V – интеграл переноса дырок между d и p состояниями, d^+ и p – операторы рождения дырки в состоянии d и уничтожения дырки в состоянии p . И, наконец, спин-орбитальное взаимодействие H_{so} состоит из p -электронного и d -электронного вкладов:

$$H_{so} = H_{so}^p + H_{so}^d = \lambda_p L_p S_p + \lambda_d L_d S_d, \quad (1.6)$$

где λ_p, λ_d – константы СОВ, L_p, L_d – операторы орбитального углового момента p- и d-электронов, соответственно.

Воспользовавшись далее приближением среднего поля и теорией возмущений, авторы [5] диагонализировали гамильтониан (1.2) и нашли среднее значение оператора дипольного электрического момента $\hat{P} = e\hat{r}$:

$$\bar{P} = \frac{1}{\int \psi_0 \psi_0^*} \int \psi_0 (e\hat{r}) \psi_0^* dr, \quad (1.7)$$

где ψ_0 – собственная волновая функция гамильтониана (1.2). КНБ получили, что полный вклад в макроскопическую поляризацию \mathbf{P} определяется следующим выражением:

$$\mathbf{P} \cong -\frac{4e}{9} I \left(\frac{V}{\Delta}\right)^3 \mathbf{e}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2). \quad (1.8)$$

Здесь $I = \langle p_x | z | d_{xz} \rangle$ – матричный элемент, пропорциональный величине λ/Δ , Δ – разница энергии d- и p-орбиталей, V – энергия d-p гибридизации, λ – константа СОВ. Таким образом, модель КНБ дает простое выражение для направления электрической поляризации в кристалле:

$$\mathbf{P} \propto (\mathbf{e}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)) = \mathbf{e}_{12} \times \mathbf{n}. \quad (1.9)$$

То есть \mathbf{P} в модели КНБ всегда направлена перпендикулярно как оси спирали, так и вектору, связывающему два ближайших соседних магнитных иона.

Другая микроскопическая модель, в которой антисимметричный обмен Дзялошинского - Мория ответствен за наблюдаемую в спиральных мультиферроиках взаимосвязь спиновых спиралей и электрической поляризации была предложена Сергиенко и Даготто (СД) в [6]. Идея, положенная в основу этой модели, состоит в следующем. Как известно, смещение иона лиганда, связывающего два магнитных иона, приводит к изменению вектора Дзялошинского $\mathbf{D} \propto \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$ [53, 54], где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – радиус - векторы, направленные от иона лиганда к магнитным ионам. Это, в свою очередь, влечет за собой скос АФ подрешеток (так называемый кантинг), при котором величина $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \neq 0$. Причем знак $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$ зависит от направления смещения лиганда (влево или вправо от линии, связывающей магнитные ионы). Возможен и обратный эффект. Спины, ставшие неколлинеарными по какой-либо причине (например, вследствие магнитной фрустрации), «включают» ДМ взаимодействие и могут привести к смещению ионов лигандов из centrosymmetricного положения, тем самым индуцируя локальную электрическую

поляризацию. Поскольку в спиновой спирали векторное произведение $\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$ для любой пары в спиновой цепочке имеет один и тот же знак, то и смещение всех лигандов будет происходить в одну сторону. А это уже индуцирует макроскопическую поляризацию \mathbf{P} . Ее направление задается тем же самым двойным векторным произведением (1.9), что и в модели спинового тока (или КНБ). А сам механизм индуцирования \mathbf{P} , предложенный Сергиенко и Даготто, в литературе часто называют *inversion DM model* (IDM), имея в виду эффект, обратный тому, что имеет место при возникновении обычного взаимодействия ДМ.

Рассмотренные выше модели спинового тока КНБ и (IDM) Сергиенко-Даготто получили большую популярность в научном сообществе, занимающимся проблемами сегнетомагнетизма. Это обусловлено, во-первых, тем, что большинство из спин-индуцированных сегнетоэлектриков являются магнетиками со спиральной магнитной структурой, и, во-вторых, кажущейся легкостью предсказания направления электрической поляризации \mathbf{P} для известной магнитной структуры. Однако вышеназванные модели были подвержены серьезной критике в ряде работ [55 – 59]. Так простая СТ модель не учитывает возможную многоподрешеточную структуру магнетика, например, G-, C- состояния в TbMnO_3 [55], т. е. в спин-токовой модели не учитывается симметрия электронной решетки [56]. Поэтому СТ модель не является универсальной для объяснения сегнетоэлектричества в спиральных магнетиках. В работах [57 – 59] отмечается, что в СТ модели предполагается нереальное в 3d-оксидах сильное СОВ ($\lambda \gg U$), не учитывается низкосимметричное кристаллическое поле и эффект замораживания орбитального момента. Кроме того, для выполнения расчетов с использованием теории возмущений КНБ были вынуждены предполагать такую величину эффективного зеемановского поля $U\mathbf{m}_a$, которая приводит к нереально большому зеемановскому расщеплению в несколько эВ и к значительному завышению ожидаемой поляризации. Также авторы [57 – 59] полагают, что в СТ модели на два порядка переоценен матричный элемент дипольного электрического момента I (см. выражение (1.8)). Что касается модели IDM, то, по мнению Москвина и др. [7, 57 – 60], данный механизм дает слишком маленький вклад в \mathbf{P} , чтобы объяснить экспериментально наблюдаемые значения поляризации во многих неколлинеарных магнетиках.

В серии работ [7, 57 – 60] Москвин и др. предлагают свою модель сегнетомагнетизма, а также дают последовательный и детальный анализ магнитно-электрических механизмов в купратах LiCu_2O_2 [7] и LiCuVO_4 [60]. Теория *обменно - индуцированной* электрической поляризации Москвина-Дрешлера (МД) восходит еще к работам Танабе и Мория [61] 60-х годов, в которых было предложено феноменологическое выражение для эффективной электрической поляризации \mathbf{P}_{eff} , обусловленной гейзенберговским обменным взаимодействием:

$$\mathbf{P}_{\text{eff}} = \mathbf{\Pi}_{12}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_1), \quad (1.10)$$

где $\mathbf{\Pi}_{12}$ – некоторый вектор, пропорциональный оператору дипольного момента $\hat{P} = e\hat{r}$, или в матричном виде $\langle g|e\hat{r}|u\rangle$. $\mathbf{\Pi}_{12}$, как и дипольный электрический момент, изменяет знак при изменении знака вектора \mathbf{r} , связывающего спины \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 . Если спин \mathbf{S}_1 имеет несколько ближайших соседей, то вместо (1.10) мы должны записать:

$$\mathbf{P}_{eff} = \sum_n \mathbf{\Pi}_n (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_n). \quad (1.11)$$

Москвин и Дрешлер в своей микроскопической теории получили следующее выражение для $\mathbf{\Pi}_n$:

$$\mathbf{\Pi}_n = 2I_{gu}(\mathbf{R}_n) \frac{\langle g|e\hat{r}|u\rangle}{\Delta_{ug}}. \quad (1.12)$$

Здесь $\Delta_{ug} = \varepsilon_u - \varepsilon_g$ – разность энергии нечетного по отношению к пространственной инверсии возбужденного состояния и четного основного состояния; $I_{gu}(\mathbf{R}_n)$ – матричный элемент орбитального оператора $\hat{I}(\mathbf{R}_n)$, определяющего обменное взаимодействие \hat{V}_{ex} между спином \mathbf{S}_1 и окружающими его спинами \mathbf{S}_n : $\hat{V}_{ex} = \sum_n \hat{I}(\mathbf{R}_n) (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_n)$. В теории МД в отличие от теорий СТ и ИДМ направление обменно - индуцированного дипольного электрического момента для пары ионов переходных металлов M_1 и M_2 не зависит от направления спинов \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 , а полностью определяется ориентацией вектора $\mathbf{\Pi}_{12}$, величина и направление которого зависят от геометрии связи M_1-O-M_2 и электронных орбиталей, включенных в обменное взаимодействие между M_1 и M_2 . Что касается множителя $(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)$ в (1.11), то он может лишь модулировать величину вектора $\mathbf{\Pi}_{12}$.

Теория МД была применена авторами к объяснению сегнетомагнетизма в мультиферроике LiCu_2O_2 , в котором магнитные ионы Cu^{2+} находятся в цепочках, связанных по общему ребру квадратов Cu^{2+}O_4 [7]. Симметрия этих квадратов такова, что применение теории МД дает суммарную $\mathbf{P}_{eff} = 0$. Москвин и Дрешлер предложили выход из этой ситуации, предположив, что макроскопическая поляризация возникает в кластере, включающем в себя Cu^{2+} дефект в цепочке «немагнитной» меди и 4 ближайших иона Cu^{2+} в Cu^{2+}O_2 цепочке (см. раздел 1.1). Поскольку обменное взаимодействие между такими дефектами очень мало, то в принципе магнитный момент \mathbf{S}_1 на дефектном ионе Cu^{2+} может сориентироваться таким образом, что:

$$\mathbf{P}_{eff} = \sum_{n=1}^4 \mathbf{\Pi}_n(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_n) \neq 0. \quad (1.13)$$

Суммирование ведется по четырем ближайшим к дефекту ионам Cu^{2+} в соседних цепочках Cu^{2+}O_2 . Авторы МД модели предсказали также направления \mathbf{P}_{eff} для трех различных пространственных ориентаций спиновых спиралей в LCO, а именно, когда ось спиновой спирали $\mathbf{n} \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{a} и \mathbf{b} . Они показали, что спиновая спираль, лежащая в плоскости ab или bc , индуцирует электрическую поляризацию, направленную вдоль оси \mathbf{c} кристалла LCO. Если же спиновая спираль находится в плоскости ac , то поляризация будет направлена вдоль оси \mathbf{a} . Это отличается от предсказаний теории спинового тока, в которой спираль, лежащая в плоскости ac , приводит к нулевой поляризации, т.к. $\mathbf{e}_{12} \parallel \mathbf{n}$, а спирали в плоскостях ab и bc индуцируют поляризацию в направлениях осей \mathbf{a} и \mathbf{c} , соответственно.

Таким образом, определив вид магнитной структуры в LCO и ее эволюцию при изменении величины и направления внешнего магнитного поля, можно, привлекая результаты Парка и др. [4], провести экспериментальную проверку выводов теорий КНБ и Москвина-Дрешлера, касающихся сегнетоэлектричества в LCO. Такая проверка нами была проведена, её результаты изложены в разделе 5.5.

1.5 Ядерный магнитный резонанс в купратах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

Метод ядерного магнитного резонанса является достаточно мощным методом исследования сильно коррелированных систем с микроскопически неоднородной магнитной структурой. Особенностью ЯМР является то, что он чувствителен к магнитному окружению ядра-зонда, что, в свою очередь, открывает уникальные возможности при исследовании магнитных явлений в твердом теле. В 2004-м году в работе [2] была предпринята первая попытка исследования методом ЯМР магнитной структуры монокристалла LiCu_2O_2 . Исследуя эволюцию формы линии ЯМР изотопов лития $^{6,7}\text{Li}$ при переходе LCO из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние, авторы [2] обнаружили ясные признаки возникновения при температурах ниже T_N несоизмеримой спиральной модуляции магнитных моментов (рисунок 1.12a).

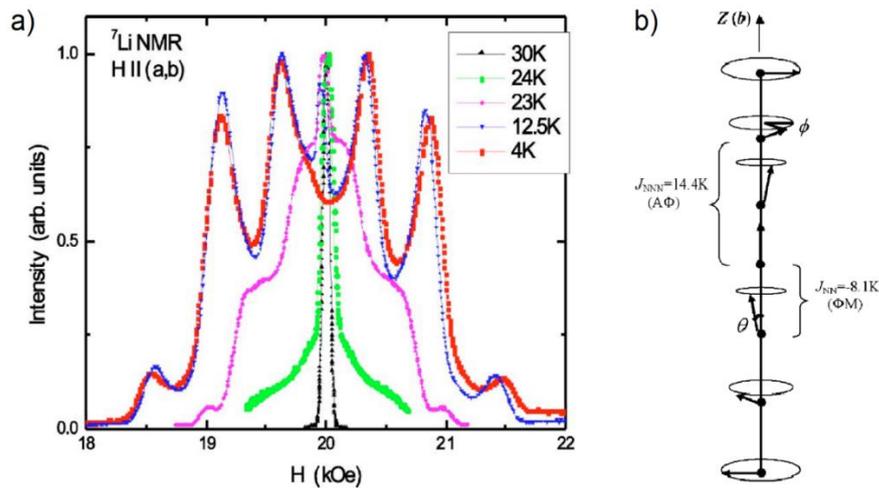


Рисунок 1.12. (а) Эволюция спектра ЯМР ^{7}Li в магнитном поле, приложенном вдоль плоскости ab , при понижении температуры от 30 К до 4 К для LiCu_2O_2 [2]. (б) Геликоидальная магнитная структура в LiCu_2O_2 , предложенная в работе [62]. Углы θ и ϕ имеют один и тот же период модуляции.

По результатам своих исследований авторы [2, 62] сделали вывод о присутствии в LiCu_2O_2 сложной трехмерной спиральной модуляции локальных магнитных моментов меди в цепочке Cu^{2+}O_2 (рисунок 1.12b).

В работах [9, 10] на основе данных по нейтронной дифракции и ^{7}Li ЯМР была предложена модель эллипсоидальной геликоидальной структуры, в которой нормаль эллипса лежит в плоскости ab и составляет с осями \mathbf{a} и \mathbf{b} угол $\sim 45^\circ$ (рисунок 1.13).

К такому же выводу о пространственной ориентации спиновой спирали в LCO пришли авторы работы [11], в которой исследовалась диэлектрическая проницаемость ϵ_c вдоль оси c кристалла в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Кроме того, в данной работе было показано, что магнитная структура в LCO вполне устойчива к воздействию сильных внешних магнитных полей (вплоть до $H = 94$ кЭ). Магнитных переориентационных переходов типа «спин-флопа» в этой системе не наблюдается.

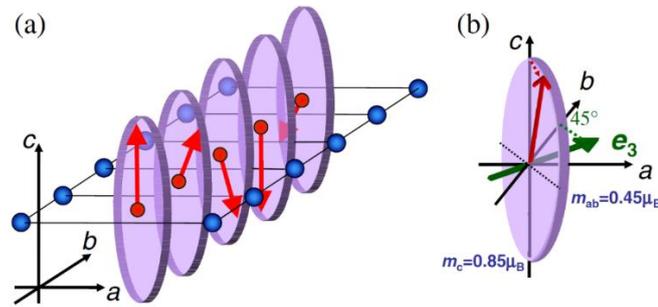


Рисунок 1.13. (a) – магнитная структура в CuO_2 цепочке LCO; (b) – показаны: направление нормали e_3 , возможные значения магнитных моментов вдоль оси c , $m_c = 0.85 \mu_B$, и в плоскости ab , $m_{ab} = 0.45 \mu_B$, [10].

Стоит обратить внимание на то, что представленные выше исследования проводились (за исключением работы [11]) на кристаллах LCO с микродвойникованием, что могло вызывать дополнительные трудности при интерпретации результатов. В 2009г. были исследованы магнитные свойства монокристаллических образцов LiCu_2O_2 методами электронного спинового и ядерного магнитного резонансов [63, 64]. Были выполнены измерения спектров ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$ при различных величинах ($H_l = 6$ кЭ и $H_h = 55$ кЭ) и направлениях ($\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$) внешнего магнитного поля (рисунок 1.14). Авторам [63, 64] удалось интерпретировать полученные результаты в рамках моделей планарной спиновой спирали при ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ и коллинеарной (вдоль оси \mathbf{a}) спин-модулированной структуры при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$. В частности, было показано, что в нулевом магнитном поле и в поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ спираль магнитных моментов лежит в плоскости ab , а в поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ при величине $H_b > 30$ кЭ происходит переориентация спиновой спирали из плоскости ab в плоскость ac .

В первом ЯМР исследовании NaCu_2O_2 на ядрах ${}^{65}\text{Cu}$ [65] было показано, что в этом соединении действительно имеет место несоизмеримая магнитная структура, однако ее вид не был конкретизирован. В работе [66] авторы, количественно проанализировав асимметрию спектров ЯМР ${}^{23}\text{Na}$, записанных ниже T_N при трех различных направлениях магнитного поля, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$, (рисунок 1.15) показали, что спиновые спирали в цепочках Cu^{2+}O_2 лежат в

плоскости bc и не зависят от направления приложенного внешнего поля.

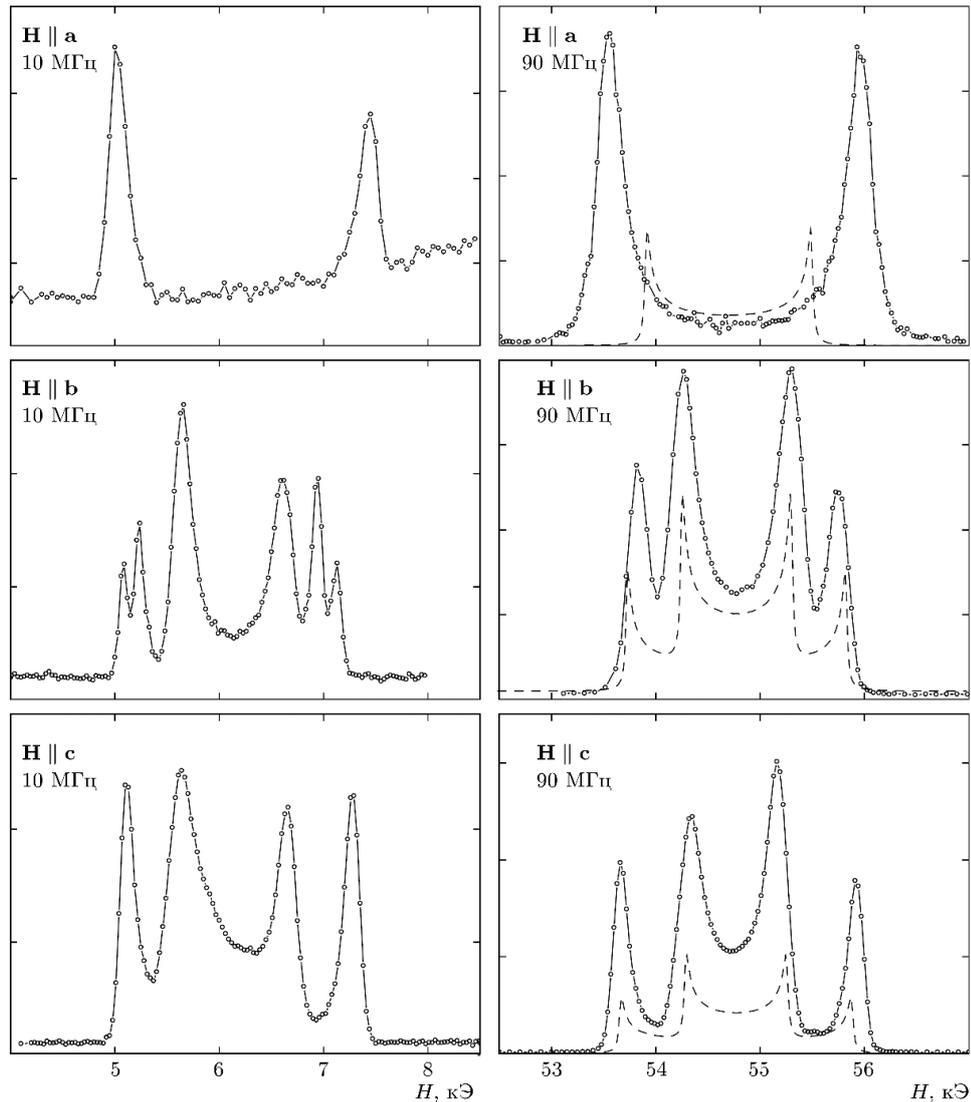


Рисунок 1.14. Спектры ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$, измеренные при различных значениях и направлениях внешнего магнитного поля для LiCu_2O_2 . Штриховые линии – результат моделирования спектров [63].

С другой стороны, в работе [64] была дана иная интерпретация полученным в [66] экспериментальным данным, а именно: в NaCu_2O_2 ниже температуры Нееля возникает независимая от направления внешнего магнитного поля (вплоть до полей 70 кЭ) коллинеарная спин-модулированная структура с магнитными моментами, ориентированными вдоль оси кристалла \mathbf{a} . Именно наличием такой магнитной структуры, которая, как известно [47], не может приводить к возникновению спонтанной электрической поляризации авторы [64] объясняют отсутствие сегнетомагнетизма в NaCu_2O_2 .

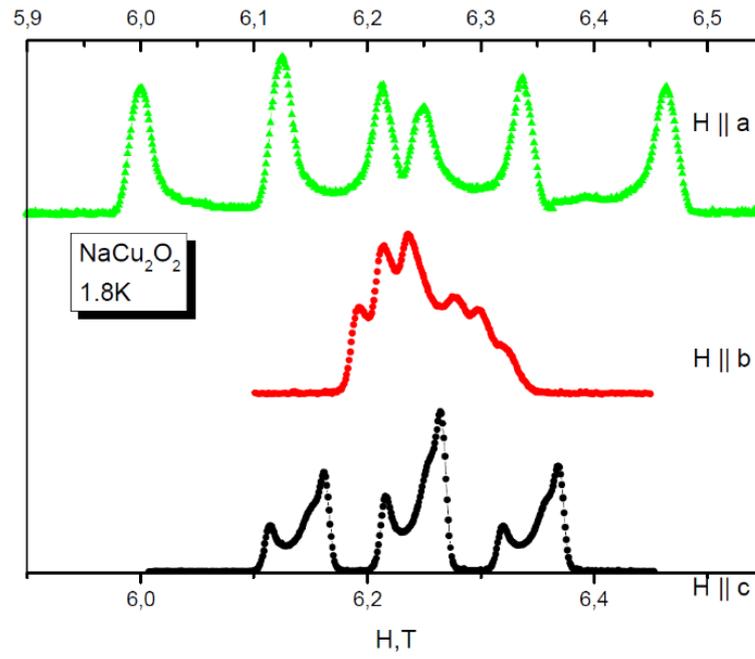


Рисунок 1.15. ^{23}Na ЯМР спектры в NaCu_2O_2 в ориентации $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ [67].

ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез, аттестация и подготовка образцов для измерений

Исследования системы NaCu_2O_2 были выполнены на одном монокристаллическом образце, системы LiCu_2O_2 - на двух, условно обозначенных (S1), (S2). Образец (S1) был приготовлен в Рутгерском центре новых материалов и Отделении физики и астрономии Рутгерского Университета, США. Натрий содержащий и (S2) образцы были синтезированы в Московском государственном институте радиотехники, электроники и автоматики (технический университет) научной группой под руководством А. А. Буша.

NaCu_2O_2 .

Монокристалл NaCu_2O_2 был выращен в условиях медленного охлаждения (МО) расплава смесей Na_2O_2 и CuO в алундовых тиглях на воздухе. Описание синтеза монокристаллов NaCu_2O_2 , результаты определения их фазового состава, термогравиметрического анализа порошкового NaCu_2O_2 , электрофизических измерений кристаллов подробно изложены в работах [19, 68]. Рентгеноструктурная аттестация исследуемого образца проводилась при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-4 с излучением линии $\text{CuK}\alpha$ в интервале $2\theta = (10 - 80)^\circ$. Для исключения инструментальной погрешности определения положения брэгговских рефлексов раздробленный образец из той же серии, что и исследуемый перемешивался с порошком кристаллического германия. На рисунке 2.1 показана дифрактограмма порошка кристаллов NaCu_2O_2 . Установлено, что полученный кристалл принадлежит к фазе NaCu_2O_2 (наличие примесных фаз не превышало 5%) и имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pnma$) с размерами элементарной ячейки, равными: $a = 6.2060(3) \text{ \AA}$, $b = 2.9329(3) \text{ \AA}$, $c = 13.0532(4) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [17, 34, 43]. Отклонение от стехиометрии, связанное с взаимозамещением $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ и дефекты двойникования в исследуемой системе не наблюдались [19, 68]. Образец обладал размерами $4 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$, позволяющими использовать его для ЯМР исследований. Для ЯМР экспериментов образец был покрыт клеем БФ, в связи с выраженной гигроскопичностью NaCu_2O_2 .

LiCu_2O_2 .

Образец (S1) был приготовлен методом МО расплава смеси $20\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 80\text{CuO}$ в платиновых тиглях на воздухе аналогичным описанному в [4]. Структурная и фазовая аттестации образца были проведены там же, где и синтез. Методами рентгеновской дифракции установлено, что полученный кристалл принадлежит к фазе LiCu_2O_2 и имеет ромбическую структуру

(пространственная группа $Pnma$) с размерами элементарной ячейки, равными: $a = 5.734(4) \text{ \AA}$, $b = 2.856(2) \text{ \AA}$, $c = 12.415(6) \text{ \AA}$ [4]. В данном образце, как и большинстве других, полученных методом раствор-расплавной кристаллизации [1, 4, 35, 36], имели место дефекты двойникования и взаимозамещение $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Li}^+$.

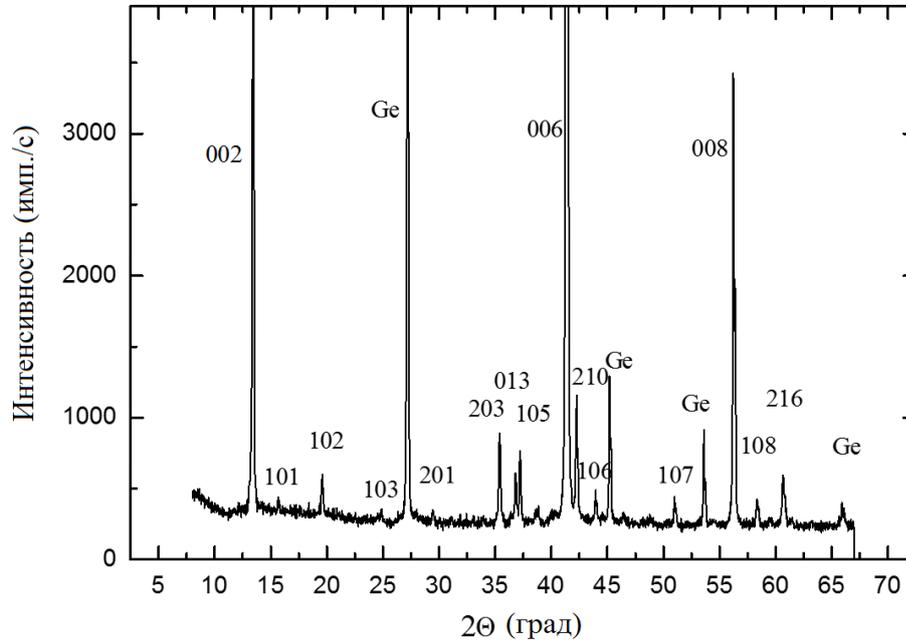


Рисунок 2.1. Дифрактограмма порошка кристаллов NaCu_2O_2 с добавлением в него порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона.

Вопрос о точном химическом составе системы LCO и методах его определения является довольно сложным и дискутируемым на сегодняшний день. Трудность связана в основном с определением содержания лития. Поскольку литий является “легким” элементом с низким атомным номером, то невозможно точно определить его содержание методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии или индуктивно-связанной плазмы [39]. В работах [1, 25, 26] на основе данных термогравиметрического анализа (ТГА) и кристаллической плотности был сделан вывод об избытке лития $\sim 16\%$ в двойниковых кристаллах LiCu_2O_2 . Авторы [39] в отношении образцов, полученных методом МО, говорят о дефиците Li $\sim 16\%$, детектируемого комбинацией методов ТГА и йодометрического титрования. В работе [9] по результатам ТГА делается вывод об отсутствии отклонения от стехиометрии по литию. Авторы [69], используя для элементного анализа методы атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и ТГА, описывают свои составы, полученные методом МО, формулой $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ с $0.97 \leq x \leq 1.05$. В этой же работе исследовалась зависимость расположения низкотемпературных особенностей на кривой $\chi'(T)$ от содержания Li в кристаллах $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$, выращенных как методом

МО, так и методом зонной плавки (ЗП) (см. ниже). Для стехиометрических образцов пики в $\chi'(T)$ наблюдались при $T_{c1} = 24$ К и $T_{c2} = 22.6$ К, что совпадает с результатами [1, 41]. Для Li – дефицитного образца пики были слегка смещены в область более высоких температур, в то время как для образца с $x = 1.05$ наблюдался пологий максимум между 18 и 23 К без острых пиков. Мы воспользовались результатами Yeh et al. [69] для качественной оценки степени стехиометричности используемого в данном исследовании монокристалла (S1). Его магнитные свойства исследовались в Университете Хоккайдо в Японии с использованием SQUID магнитометра в полях до 70 кЭ и температурном диапазоне от 2 до 300 К. На рисунке 2.2 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ во внешнем магнитном поле величиной 70 кЭ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel ab$.

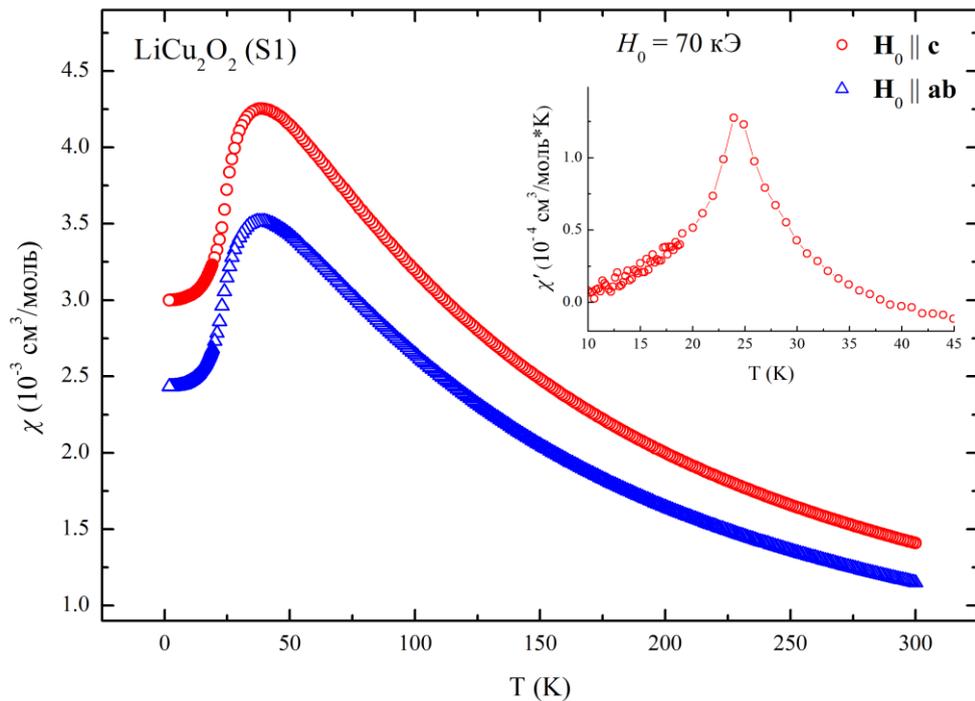


Рисунок 2.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для двух направлений магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$, ab и $H_0 = 70$ кЭ. На вставке показана зависимость первой производной восприимчивости от температуры $\chi'(T)$ в том же поле при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Образец LiCu_2O_2 (S1).

На вставке рисунка 2.2 продемонстрирована зависимость первой производной восприимчивости $\chi'(T)$ от температуры при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Пик в $\chi'(T)$ точно соответствует температуре $T_{c1} = 24$, что является косвенным свидетельством стехиометричности образца (S1) [1, 41, 69].

Образец (S2) был выращен методом бестигельной ЗП. Описание его синтеза, фазового и термогравиметрического анализа подробно изложено в работе [68]. Аттестационные

исследования показали, что полученный кристалл соответствует фазе LiCu_2O_2 , имеет ромбическую структуру с размерами элементарной ячейки, равными: $a = 5.726(2) \text{ \AA}$, $b = 2.858(1) \text{ \AA}$, $c = 12.410(2) \text{ \AA}$, а отклонение от стехиометрии не превышает $\pm 0.01-0.02$ атома на формульную единицу [68]. В кристаллах, полученных методом зонной плавки, как правило, отсутствует двойникование [39, 40, 68, 69]. Это связано с анизотропией скорости роста и заданием в процессе роста направления оси **a** градиентом температуры. Отсутствие двойникования в предоставленном нам монокристалле LiCu_2O_2 было проверено нами на оптическом поляризационном микроскопе. Объемная монодоменность кристалла была установлена в результате исследования формы спектров ЯМР ^7Li в зависимости от ориентации образца во внешнем магнитном поле при температуре $T < 23 \text{ K}$. В монодоменном образце при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ наблюдается двухпиковая ^7Li ЯМР линия, в двойниковом – многопиковая (подробнее о ЯМР спектрах см. в Главе 5).

Макроскопические магнитные свойства объекта S2 исследовались в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с использованием вибрационного магнитометра 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics, США) в статических магнитных полях от 0.1 до 17 кЭ и температурном интервале от 10 до 300 К. На рисунке 2.3 представлены зависимости магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) от температуры во внешнем магнитном поле $H_0 = 17 \text{ кЭ}$, направленном вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c**. $\chi_\alpha(T)$ изменяется с температурой по закону Кюри-Вейса $\chi_\alpha(T) = C_\alpha / (T - \theta_\alpha)$ и имеет слабую анизотропию. На вставках рисунка 2.3 приведены температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и первой производной восприимчивости $\chi'(T)$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Положения пиков на кривой $\chi'(T)$, как и в случае с (S1) (см. выше), служат косвенным доказательством близости образца (S2) к стехиометрическому составу. Стоит также отметить, что кристаллы, полученные методом ЗП, в целом демонстрируют малые отклонения от стехиометрии [39, 69]. Из высокотемпературной части ($T > 100 \text{ K}$) обратной восприимчивости (верхняя вставка рисунка 2.3) были определены значения парамагнитной температуры Нееля θ_α для трех направлений: $\theta_a = -69 \text{ K}$, $\theta_b = -69 \text{ K}$, $\theta_c = -75 \text{ K}$. Эти данные очень близки значению $\theta = -75 \text{ K}$, полученному в [23] для поликристаллического LiCu_2O_2 . Соответствующие экспериментальные значения эффективного магнитного момента равны $\mu_a = 1.90\mu_B$, $\mu_b = 1.83\mu_B$, $\mu_c = 2.05\mu_B$. Учитывая известные значения g-факторов в LCO ($g_a = g_b = 2$, $g_c = 2.22$) [35] полученные значения близки к теоретическим величинам $\mu_{eff,\alpha} = g_\alpha \sqrt{S(S+1)}\mu_B$ для иона Cu^{2+} .

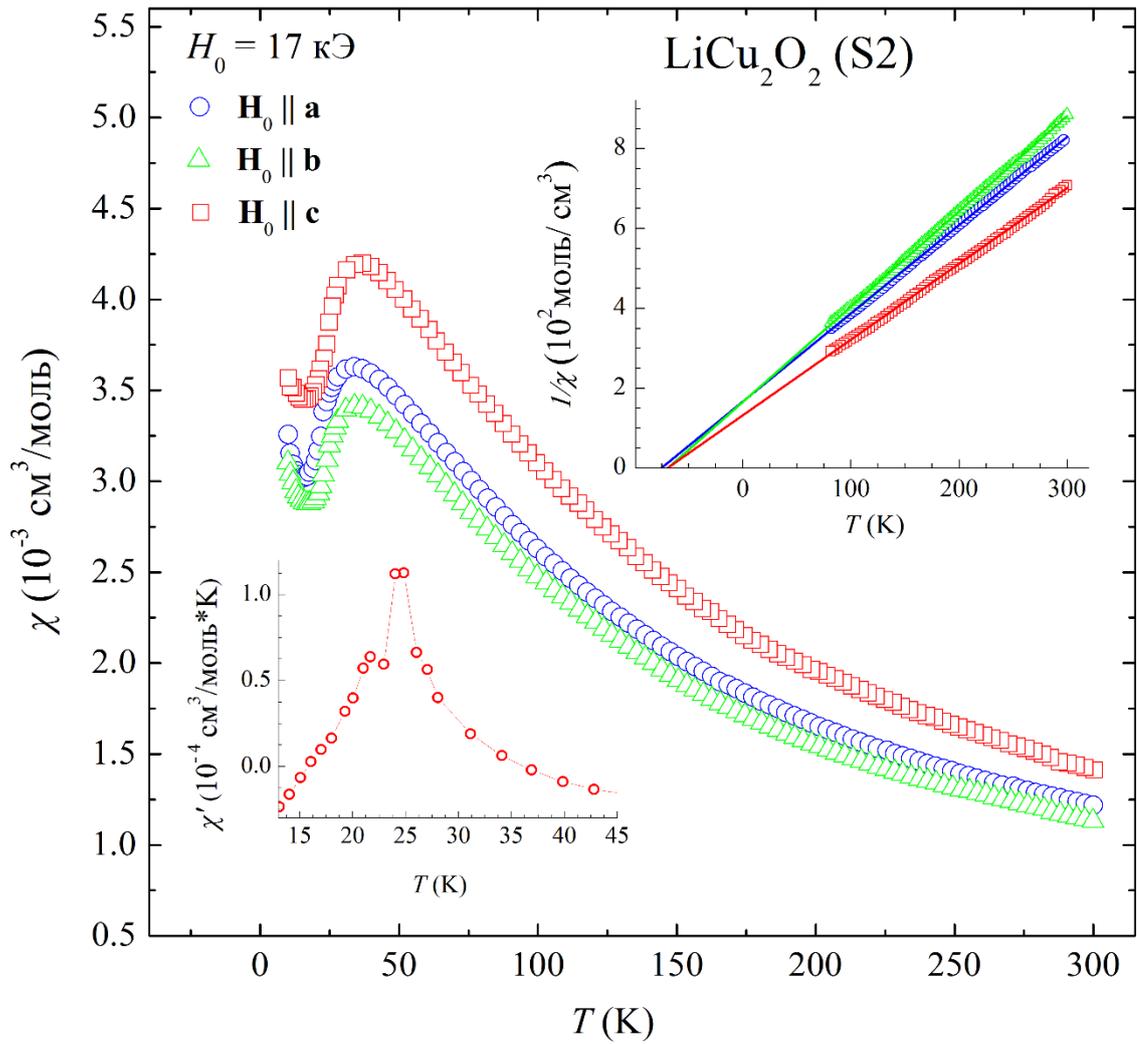


Рисунок 2.3. Зависимости магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) от температуры во внешнем магнитном поле $H_0 = 17 \text{ кЭ}$, направленном вдоль кристаллографических осей $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. На вставках приведены температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и первой производной восприимчивости $\chi'(T)$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Образец LiCu_2O_2 (S2).

2.2 Экспериментальная аппаратура

Магнитные резонансные измерения, выполненные в данной работе, проводились, в зависимости от задачи, на трех ЯМР – спектрометрах фирмы «Bruker»: модернизированных SXP 4-100 с электромагнитом до 15 кЭ и со сверхпроводящим магнитом «Oxford Instruments» $H_0 = 92.8$ кЭ, автоматизированном Avance III 500 со сверхпроводящим магнитом $H_0 = 117$ кЭ.

Принципиальная блок-схема основных узлов усовершенствованных импульсных спектрометров SXP 4-100 представлена на рисунке 2.4.

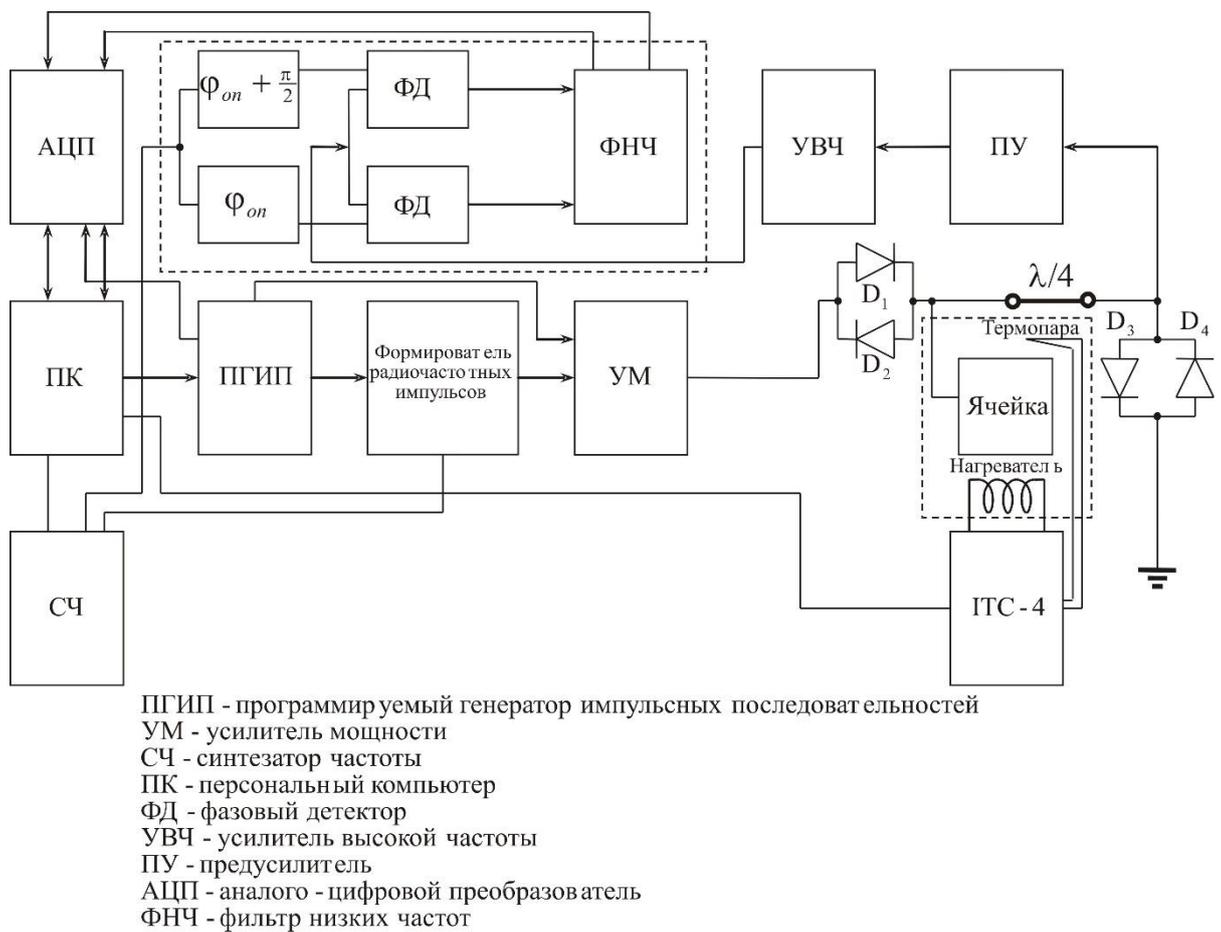


Рисунок 2.4. Блок-схема импульсного ЯМР спектрометра [71]

Управление температурным режимом, задание параметров импульсных последовательностей и методов регистрации, накопление и математическая обработка сигнала осуществлялись персональным компьютером (ПК) посредством интерфейса программы “WinPulse” [15]. Генерация ряда видеоимпульсов с различной длительностью и скважностью производилась программируемым генератором импульсных последовательностей (ПГИП).

Создание фазокогерентных радиочастотных (РЧ) импульсов происходило в импульсном модуляторе - формирователе радиочастотных импульсов - методом перемножения сигналов, поступающих с ПГИП, и синусоидального сигнала, поступающего с синтезатора частоты (СЧ). Сформированные на выходе модулятора РЧ - импульсы амплитудой ≈ 0.3 В поступали на широкополосный усилитель мощности (УМ). Мощные высокочастотные (ВЧ) импульсы (100 ÷ 200 В) с выхода УМ подавались на блок согласования приемно-передающего тракта (резонансную ячейку, или датчик ЯМР). Для максимальной передачи ВЧ - энергии в датчик ЯМР и одновременной защиты приемного тракта спектрометра, а также получения на выходе резонансной ячейки сигнала ЯМР с максимально возможным отношением сигнал/шум использовалась цепь, состоящая из встречно включенных диодов D_1 и D_2 , D_3 и D_4 и четвертьволнового ($\lambda/4$) отрезка коаксиального кабеля. Резонансная ячейка состояла из катушки индуктивности с исследуемым образцом и переменной емкости конденсатора, образующих последовательный колебательный контур [15].

Сигнал от ядерной спиновой системы, возникающий в катушке датчика ЯМР, поступает на вход малошумящего предварительного усилителя, имеющего коэффициент усиления примерно 30 дБ. Дальнейшее усиление сигнала ЯМР происходит в основном усилителе высокой частоты. Затем сигнал поступает на вход приемника с квадратурным фазовым детектированием, на опорные каналы которого от СЧ подаются два ВЧ синусоидальных сигнала со сдвигом фаз $\varphi_{оп}$ равным $\pi/2$. С помощью фильтра низких частот выделяются низкочастотные сигналы разностной фазы, полученные в результате перемножения в приемнике сигнала ядерной намагниченности и ВЧ сигналов, поступающих с СЧ. В результате низкочастотной фильтрации возникают сигналы, фазы которых находятся в квадратуре:

Сигнал 1:

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos((\omega_r - \omega)t + \varphi_{оп}). \quad (2.1)$$

Сигнал 2:

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos((\omega_r - \omega)t + \varphi_{оп} + \frac{\pi}{2}), \quad (2.2)$$

где $U'(t)$, $U''(t)$ – амплитуда сигнала ядерной намагниченности и сигнала, поступающего с синтезатора частоты; $\omega = 2\pi\nu$ – частота сигнала от ядерной спиновой системы, ω_2 – частота генератора; $\varphi_{оп}$ – разность фаз, возникающая за счет различных путей следования

перемноженных сигналов [15].

Дискретизация низкочастотных сигналов 1 и 2 выполняется аналого-цифровыми преобразователями (АЦП), начинающими работать по сигналам синхроимпульсов с ПГИП. Массив данных с АЦП накапливается в памяти ПК. Затем с помощью дискретного комплексного Фурье преобразования и последующей фазовой коррекции получают спектры сигналов дисперсии и поглощения [15].

Температурные измерения в диапазоне $4.2 \div 300$ К проводились в криостате фирмы “Oxford Instruments”. Температура образца измерялась термопарой Au - Fe. Стабилизация и измерение температуры осуществлялись программируемым температурным контроллером ITS-4 фирмы “Oxford Instruments”. Стабилизация магнитного поля в электромагните проводилась с помощью схем токовой и потоковой стабилизации, а также с использованием ядерного магнитометра, работающего на сигналах ЯМР от ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^1\text{H}$, что обеспечивало стабильность поля порядка 10^{-7} [72].

2.3 Регистрация спектров ЯМР

Сигнал спинового эха $f(t)$ формировался при воздействии на ядерную систему последовательности двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_{\text{имп}})_x - t_{\text{зад}} - (\tau_{\text{имп}})_y - t_{\text{зад}} -$ эхо (см. рисунок 2.5), создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \sim 50 - 200$ Э, частотой, близкой к резонансной, и последующего комплексного Фурье-преобразования второй половины эха. Здесь $\tau_{\text{имп}}$ – длительность импульса, индексы x и y показывают направление поля H_1 во вращающейся системе координат, $t_{\text{зад}}$ – время задержки второго импульса относительно первого. При записи спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой РЧ - импульсом, применяли либо суммирование массива фурье-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц, либо, в случае очень широких спектров (например, спектров $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченном состоянии), записывали спектр в виде отдельных точек, соответствующих частотам ν_i и численно равных интегральной интенсивности спектра в диапазоне частот $(\nu_i - \Delta\nu) \div (\nu_i + \Delta\nu)$. Для устранения искажения спектров за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре применялась последовательность с альтернированием фазы РЧ - импульсов. Для увеличения отношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала [15].

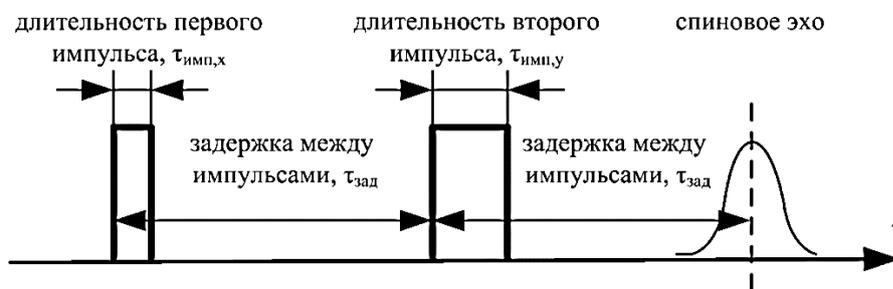


Рисунок 2.5. Последовательность регистрирующей пары импульсов.

2.4 Измерение релаксационных характеристик ядер-зондов в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

Все измерения времен спин-решеточной релаксации T_1 были выполнены во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ на резонансных линиях, соответствующих центральному переходу ($m_1 = -1/2 \leftrightarrow +1/2$). При этом использовалась методика инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности M_z . В данном методе вначале с помощью так называемого 180° радиоимпульса на резонансной частоте вектор ядерной намагниченности инвертируется, т. е. создается начальное условие $M_z(t=0) = -M_0$. Далее идет релаксационный процесс, когда $M_z(t)$ изменяется от значения $-M_0$, проходит через ноль и стремится к своему равновесному значению M_0 . Если через время τ после 180° импульса к системе приложить регистрирующую пару импульсов (см. рисунок 2.5), то величина зарегистрированного сигнала будет пропорциональна значению $M_z(\tau)$. Измеряя зависимость $M_z(\tau)$, можно получить кривую восстановления ядерной намагниченности $M_z(t)$. При значении спина $I = 3/2$, наличии квадрупольного взаимодействия и возбуждении только центрального перехода намагниченность $M_z(t)$ восстанавливается по следующему закону [73]:

$$M_z(t) = M_0 - 2M \left[0.1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.9 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \right], \quad (2.3)$$

где M_0 – равновесная ядерная намагниченность невозбужденной спиновой системы.

Если в процессе измерения спин-решеточной релаксации РЧ- импульс возбуждает все переходы в спиновой системе, то восстановление намагниченности $M_z(t)$ становится одноэкспоненциальным:

$$M_z(t) = M_0 - 2M \left[\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (2.4)$$

Последний случай имел место при измерении спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов лития, поскольку можно было возбуждать все переходы ${}^7\text{Li}$ одним импульсом вследствие малости квадрупольной частоты этих ядер.

ГЛАВА 3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИИ СПЕКТРОВ ЯМР В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОМ СОСТОЯНИИ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2

В данной главе показана схема расчетов частот и интенсивностей резонансных линий, а также возможности и интерфейс программы, используемой при моделировании ЯМР спектров. В этой же главе дано описание модели пространственной ориентации магнитных моментов, используемой при симуляции полученных в магнитоупорядоченном состоянии экспериментальных данных.

3.1 Гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия

Полный гамильтониан взаимодействия ядра с окружением можно представить следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{en} + \hat{H}_Q. \quad (3.1)$$

Первое слагаемое – зеемановский гамильтониан взаимодействия ядер с приложенным внешним магнитным полем \mathbf{H}_0 :

$$\hat{H}_z = -\gamma_n \hbar \hat{I} H_0, \quad (3.2)$$

где γ_n – ядерное гиромагнитное отношение, а \hat{I} оператор спина ядра.

Два других слагаемых описывают магнитную \hat{H}_{en} и электрическую \hat{H}_Q части взаимодействия ядер с окружающими их электронами. Магнитные взаимодействия ядер с электронами, или иначе сверхтонкие взаимодействия, обусловлены магнитными полями, возникающими либо благодаря движению электрических зарядов, либо вследствие наличия магнитных моментов, связанных со спином электронов. Слагаемое \hat{H}_{en} соответствует дополнительному, или локальному, магнитному полю. В диамагнитном и парамагнитном состояниях значение этого локального магнитного поля стремится к нулю при $H_0 \rightarrow 0$. При $H_0 \neq 0$ среднее значение локального магнитного поля отлично от нуля, что обусловлено поляризацией электронов во внешнем магнитном поле [74]. Существующую связь между локальным и внешним магнитными полями выражают через тензор сдвига ЯМР K :

$$\hat{H}_{en} = -\gamma_n \hbar \hat{I} K H_0. \quad (3.3)$$

В магнитоупорядоченном состоянии связь вида (3.3) в общем случае не реализуется. В таких системах, полный магнитный момент электронов и поле, обусловленное взаимодействием \hat{H}_{en} , могут быть отличными от нуля даже при нулевом значении H_0 .

Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия \hat{H}_{en} включает в себя взаимодействие ядерного момента с орбитальным движением электрона, прямое диполь-дипольное и контактное фермиевское, взаимодействия:

$$\hat{H}_{en} = \hat{H}_{orb} + \hat{H}_{dip} + \hat{H}_{cont}. \quad (3.4)$$

В многоэлектронном атоме или молекуле магнитное поле одного электрона экранируется другими, каждый электрон разное время проводит на разных расстояниях по отношению к ядру, поэтому определение вида каждого слагаемого в (3.4) является сложной квантовомеханической задачей [75]. Ниже приведены выражения для наиболее простых случаев, которые можно использовать лишь как первое приближение. Так для одноэлектронного атома гамильтониан \hat{H}_{orb} имеет вид:

$$H_{orb} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \frac{\hat{I} \hat{L}}{r^3}, \quad (3.5)$$

где $\gamma_e \gamma_n$ – гиромагнитное отношение электрона, \mathbf{r} – радиус вектор электрона, а \hat{L} – оператор орбитального момента электрона.

Гамильтониан диполь - дипольного взаимодействия ядерного момента со спиновым моментом электрона записывается следующим образом

$$\hat{H}_{dip} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \left(\frac{3(\hat{I} \mathbf{r})(\hat{S} \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\hat{I} \hat{S}}{r^3} \right), \quad (3.6)$$

где \hat{S} – оператор спинового момента электрона.

Гамильтониан взаимодействия Ферми \hat{H}_{cont} является характерным квантовым эффектом, предполагающим нахождение электрона и ядра в одной и той же точке пространства. Контактное взаимодействие ядра и электрона в s -состоянии, используя дельта – функцию δ , можно записать как

$$\hat{H}_{cont} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \frac{8\pi \hat{I} \hat{S} \delta(r)}{3}. \quad (3.7)$$

Взаимодействия ядра с электроном в другом состоянии в случае атома или иона не вносит вклада в энергию, но в молекулярном состоянии этот вклад может быть отличным от нуля.

Под электрической частью взаимодействия ядер с зарядовым окружением понимается взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра eQ с градиентом электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра. Данное взаимодействие описывается гамильтонианом квадрупольных взаимодействий \hat{H}_Q [74]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) - \delta_{\alpha,\beta} I(I+1) \right] \quad (3.8)$$

с обозначением

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right|_{r=0}, \quad (3.9)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ - символ Кронекера, U и $V_{\alpha\beta}$ – это, соответственно, обусловленный внешними по отношению к выбранному ядру электрическими зарядами электростатический потенциал и компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) в системе координат с началом в центре масс ядра. Тензора $V_{\alpha\beta}$ является симметричным тензором второго ранга, для которого можно найти главные оси, такие, что

$$V_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

при $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Поскольку для $V_{\alpha\beta}$ справедливо уравнение Лапласа $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, то независимыми параметрами являются V_{zz} и $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, которые обычно называют градиентом поля и параметром асимметрии. Стоит заметить, что V_{xx} и V_{yy} всегда одного знака, а $1 \geq \eta \geq 0$.

В системе, связанной с главными осями тензора ГЭП, \hat{H}_Q имеет вид:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)). \quad (3.11)$$

3.2 Расчет энергетических уровней, вероятностей переходов между ними и интенсивностей линий ЯМР

Для расчета уровней энергии E_j ядерной системы и частот переходов, им соответствующих, используют стационарное уравнение Шрёдингера со спиновым гамильтонианом

$$\hat{H}\psi(r, I) = E\psi(r, I). \quad (3.12)$$

Собственные состояния, имеющие различные собственные значения, всегда ортогональны. Поэтому если ψ_1, ψ_2, \dots являются собственными состояниями оператора \hat{H} , то матрица из матричных элементов \hat{H}_{kn} диагональна

$$\begin{bmatrix} E_1 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

Таким образом, стандартная процедура расчета E_j заключается в вычислении матричных элементов оператора \hat{H} в каком-нибудь представлении и диагонализации матрицы, составленной из этих элементов. Элементы диагональной матрицы будут являться собственными значениями – уровнями энергий – оператора Гамильтона.

Собственные функции ψ оператора \hat{H} можно разложить в ряд по ортонормированным функциям φ_m

$$\psi = \sum_m c_m \varphi_m. \quad (3.14)$$

Подстановка (3.14) в уравнение (3.12), дальнейшее умножение обеих частей получившегося уравнения на $\varphi_{m'}$ и его интегрирование дают

$$\sum_m c_m \hat{H}_{m'm} = E c_{m'} \quad (3.15)$$

или в матричном виде

$$\begin{bmatrix} \hat{H}_{11} - E & \hat{H}_{12} & \cdots \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} - E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = 0. \quad (3.16)$$

Значения E являются корнями так называемого векового (секулярного) уравнения

$$|\hat{H}_{mm'} - E\delta_{mm'}| = 0, \quad (3.17)$$

представленного матрицей в уравнении (3.16). Коэффициенты $c_{m'}$, которые удовлетворяют уравнению (3.16), нормированы ($\sum_{m'} |c_{m'}|^2 = 1$) и являются собственными векторами \hat{H} . Таким образом, стандартная процедура расчета E_j заключается в вычислении матричных элементов оператора \hat{H} в каком-нибудь представлении и решении секулярного уравнения. Далее найденные значения E_j последовательно подставляются в систему уравнений (3.16) и для каждого E_j находится, с учетом нормировки $\sum_{m'} |c_{m'}|^2 = 1$, набор коэффициентов $c_{m'}$ (а значит и набор собственных волновых функций гамильтониана \hat{H}).

Обычно гамильтониан (3.11) записывают в более удобном для поиска его собственных значений виде. Для этого переходят к повышающим $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ и понижающим $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ операторам, а компоненты магнитного поля H_i в главных осях тензора ГЭП выражают через полярный θ и азимутальный φ углы. В этом случае гамильтониан (3.1) с учетом (3.3) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right) \\ & - \gamma_n \hbar H_0 \left(\hat{I}_z (1 + K_z) \cos \theta + \frac{\hat{I}_+ + \hat{I}_-}{2} (1 + K_y) \sin \theta \cos \varphi \right. \\ & \left. + \frac{\hat{I}_+ - \hat{I}_-}{2i} \sin \theta \sin \varphi \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

В общем случае точное решение уравнения Шредингера для такого гамильтониана получить невозможно. Для расчета энергетических уровней и частот переходов используется теория возмущений. В случае сильных магнитных полей, когда $|\gamma_n \hbar H| \gg |eQV_{zz}|$, в качестве возмущения рассматривают гамильтониан \hat{H}_Q . Когда квадрупольное взаимодействие намного больше магнитных, в качестве первого приближения рассматривается квадрупольное взаимодействие. В первом случае во втором порядке теории возмущений было получено следующее выражение для резонансных частот, соответствующих переходам $m \rightarrow m - 1$ [76]:

$$\begin{aligned}
(m \rightarrow m - 1) = & v_0 [1 + K_{iso} + K_{ax}(3\mu^2 - 1) + K_{aniso}(1 - \mu^2) \cos 2\varphi] \\
& - \frac{v_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right) [3\mu^2 - 1 - \eta(1 - \mu^2) \cos 2\varphi] \\
& + \frac{v_Q^2}{32v_0} [2f - 6m(m - 1) - 3] \\
& \times \left\{ (1 - \mu^2)^2 - \frac{2}{3}\eta(1 - \mu^4) \cos 2\varphi + \frac{4}{9}\eta^2\mu^2(1 - \cos^2 2\varphi) \right. \\
& \left. + \frac{1}{9}\eta^2(1 + \mu^2)^2 \cos^2 2\varphi \right\} - \frac{v_Q^2}{8v_0} [4f - 24m(m - 1) - 9] \\
& \times \left\{ (1 - \mu^2)\mu^2 + \frac{2}{3}\eta(1 - \mu^2)\mu^2 \cos 2\varphi + \frac{1}{9}\eta^2(1 - \mu^2)\mu^2 \cos^2 2\varphi \right. \\
& \left. + \frac{1}{9}\eta^2(1 - \mu^2)(1 - \cos^2 2\varphi) \right\}, \tag{3.19}
\end{aligned}$$

где $v_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar}$ – квадрупольная частота, пропорциональная главному значению тензора ГЭП $V_{zz} \equiv eq$; K_{iso} , K_{ax} , K_{aniso} – соответственно, изотропная, аксиальная и анизотропная компоненты тензора магнитного сдвига линии ЯМР в сферической системе координат; $\mu = \cos\theta$, $f = I(I + 1)$, θ и φ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление магнитного поля H_0 в главных осях тензора ГЭП. Компоненты тензора магнитного сдвига в сферической системе координат K_{iso} , K_{ax} , K_{aniso} , связаны следующими выражениями с соответствующими декартовыми компонентами $\{K_{xx}; K_{yy}; K_{zz}\}$, заданными в системе главных осей тензора ГЭП:

$$K_{iso} = \frac{1}{3}(K_{zz} + K_{xx} + K_{yy}), \tag{3.20}$$

$$K_{ax} = \frac{1}{3} \left(K_{zz} - \frac{1}{2}(K_{xx} + K_{yy}) \right), \tag{3.21}$$

$$K_{aniso} = \frac{1}{2}(K_{yy} - K_{xx}). \tag{3.22}$$

Во втором случае, используя методы теории возмущений, было получено следующее общее выражение для уровней энергии ядерных спинов при произвольных значениях величины спина I , параметра асимметрии η в слабом магнитном поле \mathbf{H}_0 , ориентированном произвольным образом в главных осях ГЭП [77]:

$$E_{\pm m} = E_{\pm m}(H_0 = 0) \pm \frac{\gamma\hbar H_0}{2} [a_m^2 \cos \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos 2\varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}, \tag{3.23}$$

где m – магнитное квантовое число, θ и φ – углы, задающие направление внешнего магнитного поля,

$$\begin{aligned}
 a_m &= 2m, \\
 b_{\frac{1}{2}} &= I + \frac{1}{2}, \\
 b_m &= 0 \text{ при } m > \frac{1}{2}, \\
 c_m &= -c_{\frac{3}{2}} = -\left(I - \frac{1}{2}\right)\left(I + \frac{1}{2}\right)\left(I + \frac{3}{2}\right)\frac{\eta}{6}, \\
 c_m &= 0 \text{ при } m > \frac{3}{2}.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Отсюда для частот переходов между уровнями можно получить

$$\nu(m_1 \leftrightarrow m_2) = \frac{E_{m_1} - E_{m_2}}{h} = \nu_Q(m_1 \leftrightarrow m_2, H_0 = 0) \pm \frac{\gamma H_0}{2} ([m_1] \pm [m_2]), \tag{3.25}$$

где

$$[m] = [a_m^2 \cos \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos 2\varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \tag{3.26}$$

Первое слагаемое в выражении (3.23) есть ничто иное как собственные значения гамильтониана квадрупольного взаимодействия (3.11). Если параметр асимметрии $\eta \neq 0$, то даже приближенное решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (3.11) в общем виде для любого спина получить невозможно. Последнее связано с тем, что обе некоммутирующие между собой части гамильтониана (3.11) имеют один и тот же порядок, и применение теории возмущений в этом случае не целесообразно: необходимо учитывать очень высокие приближения теории возмущений. Поэтому задачу об определении уровней энергии и частот переходов в ЯКР решают для каждого спина отдельно. Для спинов 1, 3/2, 2 и 3 удается получить точное решение уравнения Шредингера, для остальных спинов оказываются возможны лишь приближенные решения [75].

В нашем исследовании все ядра ($^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na , ^7Li) имели спин $I = 3/2$, поэтому рассмотрим только этот конкретный случай. Включение слабого магнитного поля снимает вырождение уровней энергии $E_{\pm\frac{3}{2}}$ и $E_{\pm\frac{1}{2}}$. При этом возникают четыре уровня энергии, соответствующих следующим значениям энергии.

$$\begin{aligned}
E_4 = E_{-\frac{1}{2}} &= -\frac{\nu_Q}{2}A - \frac{\gamma h H_0}{2}C, \\
E_3 = E_{\frac{1}{2}} &= -\frac{\nu_Q}{2}A + \frac{\gamma h H_0}{2}C, \\
E_2 = E_{-\frac{3}{2}} &= \frac{\nu_Q}{2}A - \frac{\gamma h H_0}{2}B, \\
E_1 = E_{\frac{3}{2}} &= \frac{\nu_Q}{2}A + \frac{\gamma h H_0}{2}B,
\end{aligned}
\tag{3.27}$$

где $A = \sqrt{1 - \frac{\eta^2}{3}}$, $C = [\cos^2 \theta + (4 + \eta^2 - \eta \cos 2\varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}$, $B = [9 \cos^2 \theta + \eta^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}$

При получении (3.27) мы воспользовались выражениями (3.23), (3.24). Отсюда для частот переходов получаем:

$$\begin{aligned}
\nu_{14} &= \nu_Q A + \frac{\gamma H_0}{2}(B + C), \\
\nu_{13} &= \nu_Q A + \frac{\gamma H_0}{2}(B - C), \\
\nu_{24} &= \nu_Q A - \frac{\gamma H_0}{2}(B - C), \\
\nu_{23} &= \nu_Q A - \frac{\gamma H_0}{2}(B + C).
\end{aligned}
\tag{3.28}$$

Переходы между уровнями 1 и 2 на частоте $\nu_{12} = \gamma H_0 B$ и уровнями 3 и 4 на частоте $\nu_{34} = \gamma H_0 C$ возможны только в случае, если возбуждающее поле \mathbf{H}_1 направлено вдоль главной оси ГЭП Z. В наших же экспериментах монокристаллы в катушке размещались так, что \mathbf{H}_1 было перпендикулярно оси ГЭП Z.

В ЯМР экспериментах не менее важной величиной, чем частота, соответствующая той или иной резонансной линии, является интенсивность этой линии, которая, в свою очередь, определяется вероятностью перехода между соответствующими энергетическими уровнями. Использование стационарного уравнения Шредингера (3.12) для расчета ЯМР спектров не предполагает “размытости” энергетических уровней, то есть считается, что все ядра находятся в одинаковых условиях и резонансная линия представляет собой дельта-функцию. В экспериментальных условиях каждая линия спектра не является бесконечно узкой, а занимает некоторый интервал частот с распределением амплитуды внутри этого интервала. Существуют

как естественные, так и аппаратурные факторы, приводящие к такому уширению резонансных линий: тепловое движение молекул, неоднородность магнитного поля и другие. Для описания этого факта вводят функцию $g(\nu)$, отражающую форму линии спектра, или другими словами, амплитуду линии на частоте ν около частоты перехода $\nu_{mm'}$. Данная функция нормирована на единицу: $\int g(\nu) d\nu \equiv 1$. Во многих случаях ЯМР твердого тела $g(\nu)$ является гауссовой функцией [75]:

$$g(\nu) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}\delta\nu_0} \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_{mm'}}{\delta\nu_0}\right)^2\right), \quad (3.29)$$

где $\delta\nu_0$ - полуширина спектра ЯМР на половине высоты.

При воздействии на ядерную подсистему последовательностью радиоимпульсов гамильтониан взаимодействия ядерных спинов с переменным радиочастотным (РЧ) полем $\mathbf{H}_1 = (H_{1x}, H_{1y}, H_{1z})$ записывается в виде:

$$\hat{H}_1 = -\gamma_n \hbar (I_x H_{1x} + I_y H_{1y} + I_z H_{1z}). \quad (3.30)$$

Под действием переменного поля \mathbf{H}_1 между энергетическими уровнями E_m и $E_{m'}$ возникают переходы с вероятностью

$$W_{mm'} \sim |\langle \psi_m | \hat{H}_1 | \psi_{m'} \rangle|^2 g(\nu), \quad (3.31)$$

где ψ_m и $\psi_{m'}$ – собственные волновые функции, соответствующие собственным значениям E_m и $E_{m'}$.

В ЯМР под интенсивностью линии чаще всего понимают её интегральную интенсивность: $\int W_{mm'}(\nu) d\nu$. При анализе спектров имеет смысл говорить об отношении интенсивностей разных линий. При этом нужно помнить, что некоторые ЯМР параметры, влияющие на интенсивность линий, такие, например, как времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества, являются, вообще говоря, зависимыми от резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удастся записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это может приводить к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы (см. Главу 5), сделанные в данной работе, основываются на данных

о *положении* пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

Таким образом мы видим, что вероятность того или иного перехода, а следовательно и интенсивность резонансной линии, соответствующей этому переходу, зависит как от ориентации возмущающего поля по отношению к осям ГЭП (или по отношению к внешнему магнитному полю), так и от вида волновых функций ψ_m и $\psi_{m'}$. Выше были рассмотрены только ситуации предельных значений отношений между магнитным и квадрупольным взаимодействиями в системе ядерных спинов, т. е. случаи $\left| \frac{\gamma_n \hbar H}{eQV_{zz}} \right| \gg 1$ и $\left| \frac{\gamma_n \hbar H}{eQV_{zz}} \right| \ll 1$. В реальности часто имеют место ситуации, когда $\left| \frac{\gamma_n \hbar H}{eQV_{zz}} \right| \approx 1$, например, при наблюдении ЯМР во внутреннем поле магнитоупорядоченных веществ при наличии в этих веществах сильного квадрупольного взаимодействия. При таком соотношении магнитных и квадрупольных взаимодействий невозможно использовать теорию возмущений для решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (3.18). В этом случае собственные значения и функции данного гамильтониана находятся численными методами. В данной работе для анализа спектров ЯМР и ЯКР использовалась специальная симуляционная программа, в дальнейшем условно именуемая «Simul», численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов между ними.

3.3 Моделирование ЯМР/ЯКР спектров с помощью программы «Simul»

3.3.1 Описание программы «Simul»

Интерфейс программы «Simul» представлен на рисунке 3.1. Данная программа позволяет выбрать ядро, на котором наблюдается ядерный резонанс. При выборе ядра автоматически задаются соответствующие ему спин, гиромагнитное отношение, квадрупольный момент.

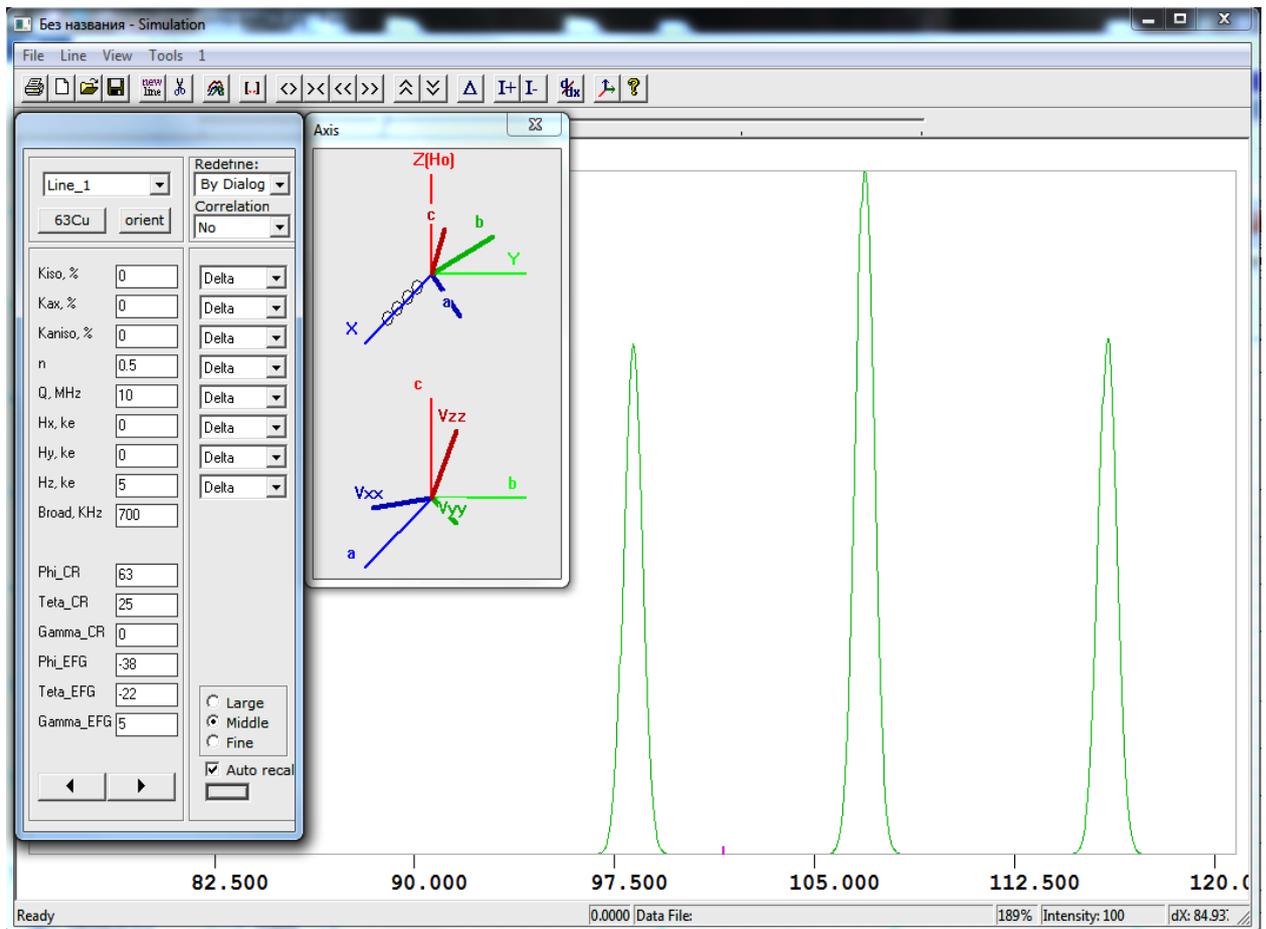


Рисунок 3.1. Интерфейс программы «Simul».

В программе предусмотрен выбор состояния вещества: поликристаллический порошок, упорядоченный порошок, монокристалл. В качестве примера, на рисунке 3.1 представлен ЯМР спектр ^{63}Cu в монокристалле.

Панель программы слева предназначена для задания и варьирования параметров линий ЯМР. В «Simul» имеется возможность задания множества линий (если, например, исследуемое

ядро имеет больше одного наблюдаемого изотопа, или ядра одного и того же изотопа находятся в неэквивалентных кристаллографических или магнитных позициях). Каждой резонансной линии можно задать полуширину на половине высоты $\delta\nu_0 \equiv \textit{Broad}$ для гауссова или лоренцева уширения, величину сдвига ЯМР K_α ($\alpha = x, y, z$) в осях ГЭП, квадрупольную частоту $\nu_Q \equiv Q$, параметр асимметрии ГЭП $\eta \equiv n$, интенсивность. Параметры нескольких линий можно связать между собой с помощью вспомогательного файла, выбор которого осуществляется в диалоговом окне “Correlation”.

Ориентация системы координат **a**, **b**, **c**, связанной с исследуемым монокристаллом, по отношению к лабораторной системе координат XYZ задается углами Эйлера Phi_CR, Teta_CR, Gamma_CR, а ориентация осей ГЭП $V_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) – углами Phi_EFG, Teta_EFG, Gamma_EFG. Для определенности направление внешнего магнитного поля, величина которого может варьироваться исследователем, принято вдоль оси Z, а оси регистрирующей катушки – вдоль оси X. Для облегчения представления взаимной ориентации систем координат предусмотрена панель с названием “Axis”.

Компоненты локального поля \mathbf{h}_{loc} , в оболочке программы, обозначенные как H_α ($\alpha = x, y, z$) (см. рисунок 3.1), могут быть заданы пользователем в системе, связанной либо с кристаллом, либо с ГЭП. Программа «Simul» позволяет использовать при симуляции различные модели распределения внутренних локальных полей \mathbf{h}_{loc} в твердом теле (волна спиновой поляризации, АФ и ФМ структуры, различные типы неколлинеарных магнитных структур и т.д.). В рамках каждой модели компоненты \mathbf{h}_{loc} на ядрах-зондах изменяются по определенному закону при перемещении вдоль осей x, y, z . Задание $\mathbf{h}_{loc,\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) осуществляется либо созданием текстового файла, содержащего столбцы с детерминированными значениями компонент вдоль осей x, y, z , либо созданием динамически подключаемой библиотеки (dynamic link library (DLL)), генерирующей компоненты локального поля в соответствии с заложенной в ней магнитной структурой.

«Simul» считывает из текстового или DLL файлов значения компонент локального поля. Для каждого набора $\mathbf{h}_{loc,\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) при фиксированных других параметрах симуляции программа вычисляет резонансные частоты и вероятности переходов, соответствующие им. Визуализация зависимости вероятности перехода от частоты происходит в главном окне программы в виде точечной диаграммы: напротив значения частоты откладывается точка. Высота, на которой расположена точка, прямо пропорциональна вероятности перехода на соответствующей частоте. Измерение высоты ведется от шкалы частот, изображенной внизу главного окна. Совокупность точек диаграммы представляет собой симуляционный ЯМР спектр. Подключение DLL к «Simul» происходит с помощью текстового файла (RDF-файла), который выбирается в диалоговом окне “Redefine”. В RDF-файле прописаны название подключаемой

динамической библиотеки, названия варьируемых параметров, которые будут изменяться пользователем в левой панели или автоматически при загрузке DLL, а также границы и шаг их изменения.

Задача симуляции заключается в том, чтобы максимально точно совместить теоретический спектр с экспериментальным, варьируя параметры резонансных линий. Тем самым мы определяем, каковы значения этих параметров в реальном исследуемом соединении. Для однозначного определения параметров некоторые из них определяются в различных типах экспериментов. Так в данной работе ν_Q и η были вначале определены в экспериментах по «чистым» ЯКР и ЯМР, выполненных при температурах, соответствующих парамагнитному состоянию исследуемых веществ. Найденные значения затем использовались для симуляции спектров ЯМР и ЯКР, измеренных при наличии внутренних локальных магнитных полей ниже температуры магнитного фазового перехода в образцах.

3.3.2 Расчет формы линии ЯМР в системах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

Для описания оригинальных данных в представляемой работе использовалась модель планарных спиновых спиралей (так называемых *геликсов*). В данной модели поворот магнитных моментов относительно друг друга при переходе с одного магнитного иона на другой, расположенный в том же слое m ($m = \text{I, II, III, IV}$) или в эквивалентном ему (см. раздел 1.1), происходит в одной плоскости – плоскости поляризации, или плоскости геликса. В такой модели пространственная ориентация магнитного момента иона меди Cu^{2+} $\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} = \mu \mathbf{e}_{m,i,j,k}$, на позиции с радиус-вектором $\mathbf{r}_{m,i,j,k}$, определяется единичным вектором $\mathbf{e}_{m,i,j,k} = (e_{m,i,j,k}^a, e_{m,i,j,k}^b, e_{m,i,j,k}^c)$, компоненты которого выражаются следующим образом:

$$e_{m,i,j,k}^a = -\cos \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} - \sin \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (3.32)$$

$$e_{m,i,j,k}^b = -\sin \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} + \cos \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (3.33)$$

$$e_{m,i,j,k}^c = \sin \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k}. \quad (3.34)$$

Здесь θ_m ($m = \text{I, II, III, IV}$) – угол между осью кристалла \mathbf{c} и нормалью $\mathbf{n}_m = [\boldsymbol{\mu}_{m,i,1,k} \times \boldsymbol{\mu}_{m,i,2,k}]$ к плоскости геликса; ψ_m – угол между проекцией \mathbf{n}_m на плоскость ab и осью \mathbf{a} , $\varphi_{m,i,j,k}$ – угол между направлением магнитного момента в спиновой спирали и линией пересечения плоскости геликса с плоскостью ab (угол свободного вращения). Данные углы схематично показаны на рисунке 3.2. Углы $\varphi_{m,i,j,k}$ для четырех плоскостей I–IV могут быть выражены через волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{q} = (\pi/a, 0.174 \times 2\pi/b, 0)$ [1, 8, 10] для LCO и $\mathbf{q} = (\pi/a, 0.228 \times 2\pi/b, 0)$ [3, 43] для NCO и начальные фазы ϕ_m следующим образом:

$$\varphi_{m,i,j,k} = \mathbf{q} \cdot (ia, jb, kc) + \phi_m. \quad (3.35)$$

Значение локального магнитного поля $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$, создаваемого в точке \mathbf{R} (\mathbf{R} – позиция меди Cu^+ или натрия Na^+ (лития Li^+) магнитными моментами ионов Cu^{2+} с координатами \mathbf{r}_i , определяется дальнедействующим дипольным полем \mathbf{H}_{DIP} и наведенным сверхтонким полем \mathbf{H}_{TR} [75]:

$$\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R}) = \mathbf{H}_{\text{DIP}}(\mathbf{R}) + \mathbf{H}_{\text{TR}}(\mathbf{R}) = \sum_i (H_{\text{dip},i}^{\text{out}} + H_{\text{tr},i}) \boldsymbol{\mu}_i. \quad (3.36)$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}_i$ - магнитный момент, измеряемый в магнетонах Бора μ_B , на i -й позиции иона Cu^{2+} , $H_{\text{dip}}^{\text{out}}$ – константа диполь - дипольного взаимодействия (ДДВ) ядер с магнитными моментами соседних ионов Cu^{2+} , H_{tr} – константа наведенного сверхтонкого поля (СТП). Отметим, что величины $H_{\text{dip}}^{\text{out}}$ и H_{tr} в общем случае являются тензорами, компоненты которых измеряются в $\text{Э}/\mu_B$. Это приводит к тому, что $H_{\text{dip}}^{\text{out}}$ и H_{tr} часто называют, соответственно, дипольным и наведенным сверхтонким полями, опуская слова “константа” и “взаимодействия”. Такая же практика будет применена нами далее по тексту и к другим “константам взаимодействия”.

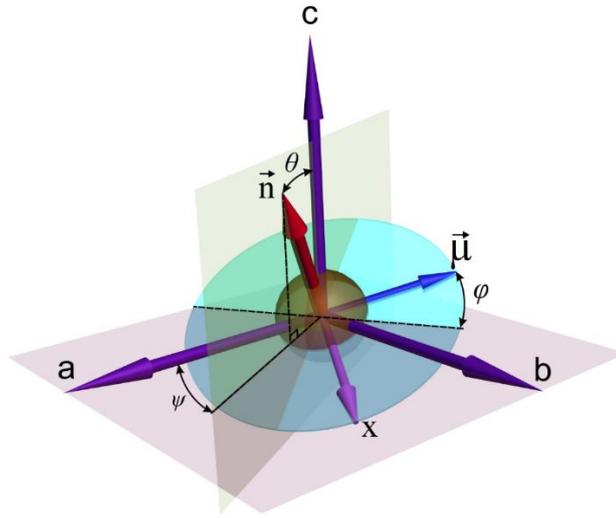


Рисунок 3.2. Углы θ , ψ , ϕ , используемые для задания ориентации магнитного момента меди Cu^{2+} .

Компоненты тензора $H_{\text{dip}}^{\text{out}}$ достаточно просто рассчитать, используя

$$D_{i,\alpha\beta} = \mu_B \frac{(3\alpha_i\beta_i - \delta_{\alpha,\beta}r_i^2)}{r_i^5} \quad (\alpha, \beta = a, b, c), \quad (3.37)$$

где δ – символ Кронекера, r_i – расстояние от ядра зонда до i -го иона Cu^{2+} . Компоненты же тензора H_{tr} не поддаются точному расчету, но с высокой степенью точности могут быть определены в экспериментах по измерениям сдвигов линии ЯМР и магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии (см. раздел 4.4), либо получены подбором (варьированием) при симуляции ЯМР спектров в магнитоупорядоченном состоянии (см. разделы 5.1 - 5.3).

Для определения значений компонент $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R})$ мною был создан DLL - файл, исходный код которого содержал параметры элементарной ячейки и координаты, входящих в неё ионов меди Cu^{2+} , Cu^+ и натрия Na^+ (лития Li^+), а также компоненты волнового вектора \mathbf{q} . Кроме этого были закодированы формулы (3.32) - (3.36), составлены циклы для перебора значений переменных m , i , j , k и наложены условия выходов из них. В рамках DLL также закладывалась связь между θ_m , ψ_m в различных плоскостях m в соответствии с возможными моделями пространственной ориентации спиновых спиралей, продиктованными анализом экспериментальных данных. Анализ формы линии ЯМР представлен в разделе 5.3. Мы также предполагали, что величина магнитного момента $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$ одинакова на всех позициях Cu^{2+} . Сверхтонкое поле H_{tr} в выражении (3.36) рассчитывалось суммированием по четырем, ближайшим к Cu^+ , магнитным ионам Cu^{2+} . При суммировании учитывались изотропность H_{tr} на ядрах меди, демонстрируемая температурными зависимостями сдвига линии ЯМР (см. раздел 4.4), и примерное равенство СТП H_{tr}^1 , наводимого от одного иона Cu^{2+} , вытекающее из кристаллографической симметрии (см. рисунок 1.1). При расчете дипольного поля \mathbf{H}_{DIP} учитывался вклад от соседних ионов Cu^{2+} , расположенных внутри сферы с радиусом более 40 ангстрем.

Варьируемыми пользователем параметрами были θ_m , ψ_m в плоскостях I и II, величина магнитного момента μ на ионе Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе (для спектров ^{23}Na , ^7Li), амплитуда локального сверхтонкого поля $|h_{loc,1}| = H_{tr,\alpha}^1 \mu_{eff}$ (для спектров $^{63,65}\text{Cu}$), наводимого на позициях Cu^+ одним соседним магнитным моментом иона Cu^{2+} , разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях $m = \text{I, II, III, IV}$ $\Delta\phi_{21} = \phi_{II} - \phi_I$, $\Delta\phi_{32} = \phi_{III} - \phi_{II}$ и $\Delta\phi_{43} = \phi_{IV} - \phi_{III}$. Изменение начальной фазы ϕ происходило автоматически от 0 до 2π с шагом $\sim 0,063$ при фиксированных остальных параметрах. При каждом изменении ϕ вычислялось локальное поле \mathbf{h}_{loc} строилась диаграмма, или субспектр, как описано выше. На экране ПК отображался набор субспектров, ширина линий которых зависела от задаваемого значения полуширины на половине высоты $\delta\nu_0$. Примеры спектров из субспектров при различном уширении линии показаны на рисунке 3.3.

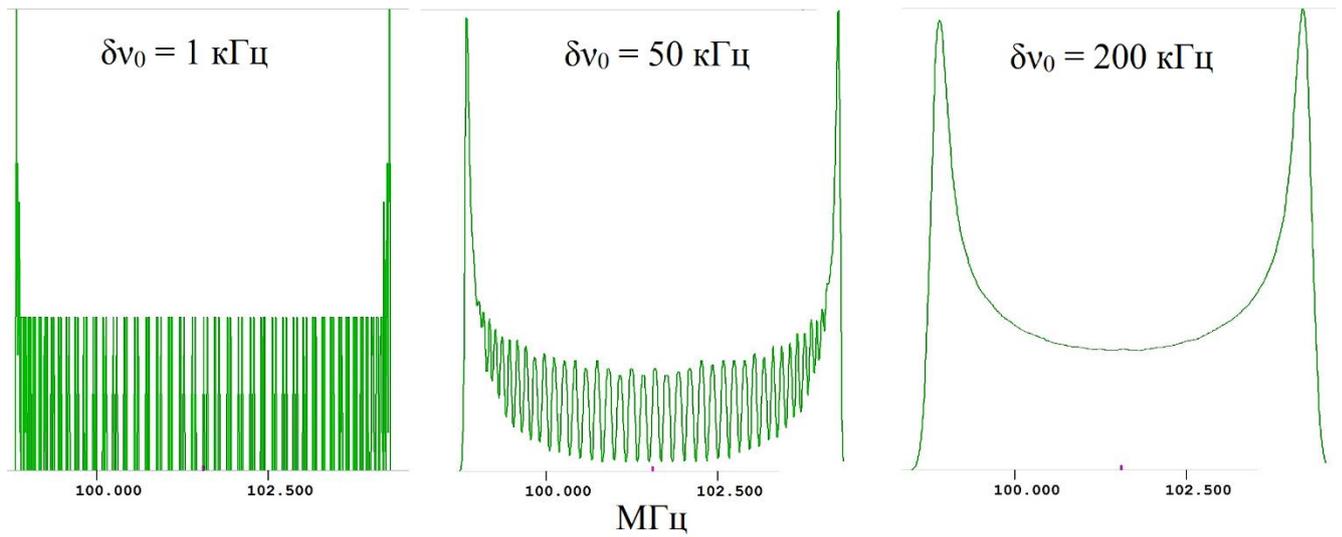


Рисунок 3.3. Примеры спектров, полученных в программе «Simul», в случае модели планарной спиральной структуры при различных значениях полуширины на половине высоты $\delta\nu_0$ при гауссовом уширении.

3.4 Выводы

В данной главе приведены следующие основные результаты:

1. Показана схема расчетов частот и интенсивностей резонансных линий в случае сильных ($\left| \frac{\gamma_n \hbar H}{eQV_{zz}} \right| \gg 1$) и слабых ($\left| \frac{\gamma_n \hbar H}{eQV_{zz}} \right| \ll 1$) магнитных полей. Описана модель пространственной ориентации магнитных моментов, используемая при симуляции полученных в магнитоупорядоченном состоянии экспериментальных данных.

2. Усовершенствована компьютерная программа моделирования спектров ЯМР «Simul», позволяющая численно рассчитывать энергетические уровни, соответствующие им волновые функции и вероятности переходов между уровнями. Разработан и добавлен в программу новый блок, значительно расширяющий возможности программы симулировать (моделировать) сложные ЯМР спектры. Новая версия «Simul» позволяет использовать при симуляции спектров различные модели распределения внутренних локальных магнитных полей в твердом теле (волна спиновой поляризации, АФ и ФМ структуры, различные типы неколлинеарных магнитных структур и т.д.). Усовершенствован интерфейс программы, облегчающий работу пользователя.

ГЛАВА 4 ЯДЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДОВ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2 В ПАРАМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

В данной главе приводятся результаты статических и динамических $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na ЯМР/ЯКР измерений исследуемых соединений LCO/NCO в парамагнитной фазе: спектры, температурные зависимости сдвига резонансной линии и скорости спин-решеточной релаксации. На основе анализа экспериментальных данных определяются компоненты тензора ГЭП в месте расположения ядер-зондов, вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость, оцениваются вклады от отдельных ионов Cu^{2+} в сверхтонкие поля, анализируется анизотропия спиновых флуктуаций. В этой же главе сравниваются параметры ГЭП, полученные экспериментально и теоретически из *ab initio* расчетов.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [A4, A5, A18].

4.1 Спектры ЯМР / ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na

ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na , зарегистрированные при $T = 290$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ, показаны на рисунках 4.1 - 4.4. Все ядра, используемые в данной работе в качестве ЯМР-зондов, имеют спин $I = 3/2$ и некубическое зарядовое окружение. ЯМР спектры исследуемых ядер в парамагнитной фазе оксидов LCO/NCO представляют собой набор из трех узких линий ($\Delta\nu_{1/2} < 100$ кГц), одна из которых соответствует центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие – сателлитным переходам ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m_I = +1/2 \leftrightarrow +3/2$) (см. работы A2, A3). В разделе 1.1 отмечалось, что в LCO/NCO содержится одинаковое количество ионов Cu^{2+} и Cu^+ , которые находятся в кристаллически-неэквивалентных позициях и, вследствие различного ближнего окружения, их ядра должны резонировать на разных частотах ЯМР. В наших измерениях резонансный сигнал наблюдался только от одной позиции меди. Мы полагаем, что спектры, представленные на рисунках 4.1a,b, представляют собой резонансный отклик от немагнитных ионов Cu^+ . Отсутствие резонансного сигнала от Cu^{2+} часто имеет место в медьсодержащих оксидах, испытывающих фазовый магнитный переход [79, 80]. Основная причина невозможности детектирования сигнала ЯМР – крайне высокая скорость спин-спиновой релаксации ядерного спина $T_2^{-1} > 10^6$ с⁻¹, обусловленная высокой спектральной плотностью на частотах ЯМР флуктуаций магнитного момента электронов частично заполненной *d*-оболочки иона Cu^{2+} .

ЯКР спектры $^{63,65}\text{Cu}$, измеренные при $T = 290$ К в нулевом внешнем магнитном поле,

представлены на рисунке 4.4. Узкие резонансные пики на частотах 27.17(1) МГц и 25.14(1) МГц в случае LCO и на частотах 28.56(1) МГц и 26.48(1) МГц в случае NCO относятся к изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu , соответственно. Отношения резонансных частот и интенсивностей наблюдаемых линий соответствуют отношениям квадрупольных моментов ($e^{63}Q = 0.220 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, $e^{65}Q = 0.204 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) и природных содержаний этих изотопов (69 % и 31 %, соответственно для ^{63}Cu и ^{65}Cu). На вставке рисунка 4.4 показана температурная зависимость квадрупольной частоты ^{63}Cu для поликристаллического образца NCO, полученного измельчением исследуемого монокристалла. Рост квадрупольных частот в интервале температур $T = (T_N \div 300) \text{ К}$ не превышает 1%.

Представленные в данном разделе спектры дают возможность определить параметры, необходимые для анализа локальной симметрии кристаллографических позиций и локальных магнитных полей на этих позициях.

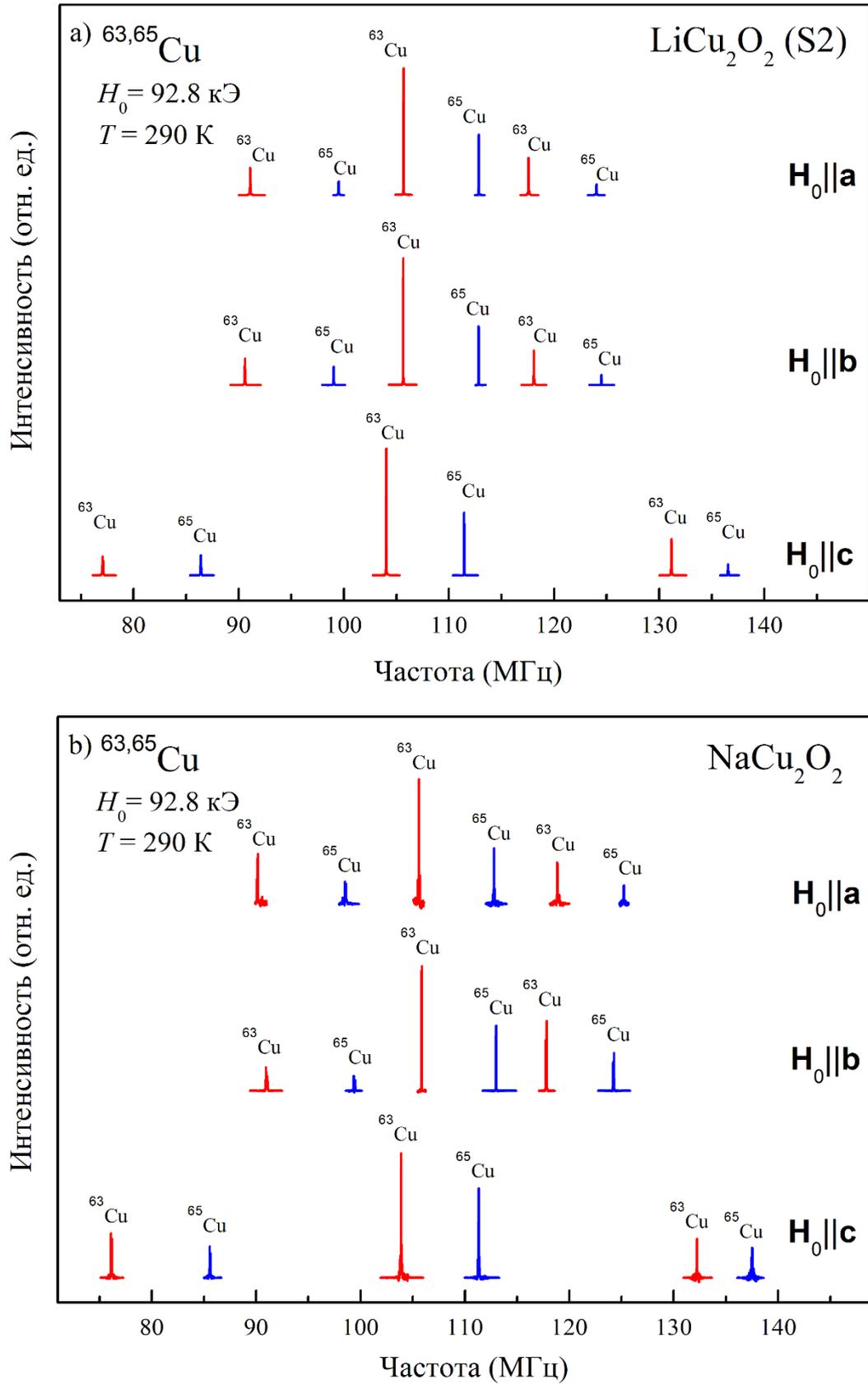


Рисунок 4.1. ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в парамагнитной фазе монокристалла LiCu_2O_2 (S2) (a) и NaCu_2O_2 (b) при температуре $T = 290$ К и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

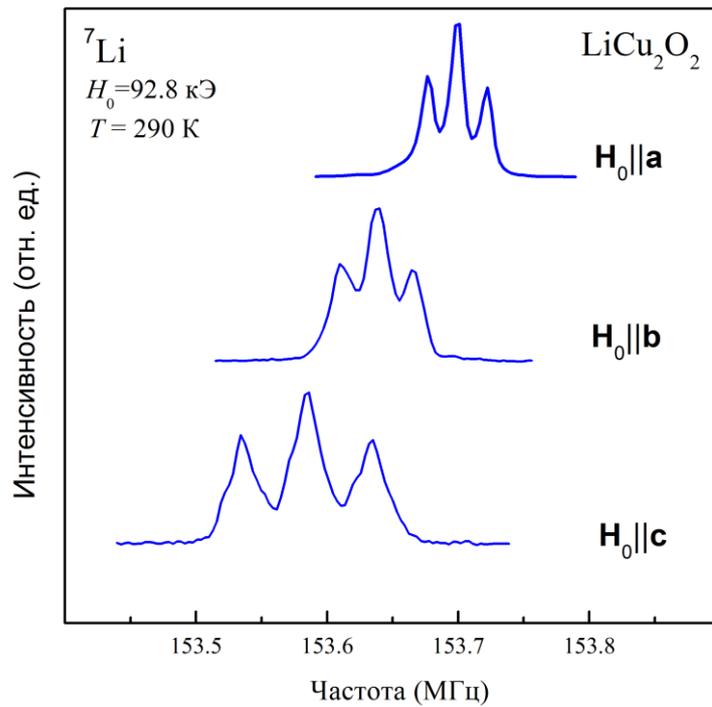


Рисунок 4.2. ЯМР спектры ${}^7\text{Li}$ в парамагнитной фазе монокристалла LiCu_2O_2 (S2) при температуре $T = 290 \text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

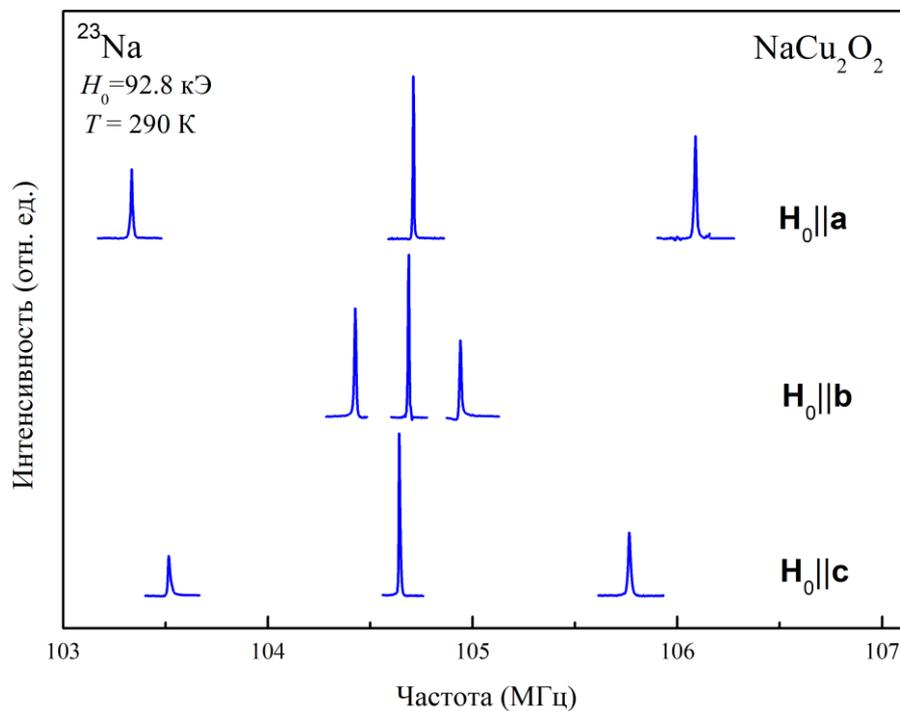


Рисунок 4.3. ЯМР спектры ${}^{23}\text{Na}$ в парамагнитной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 290 \text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

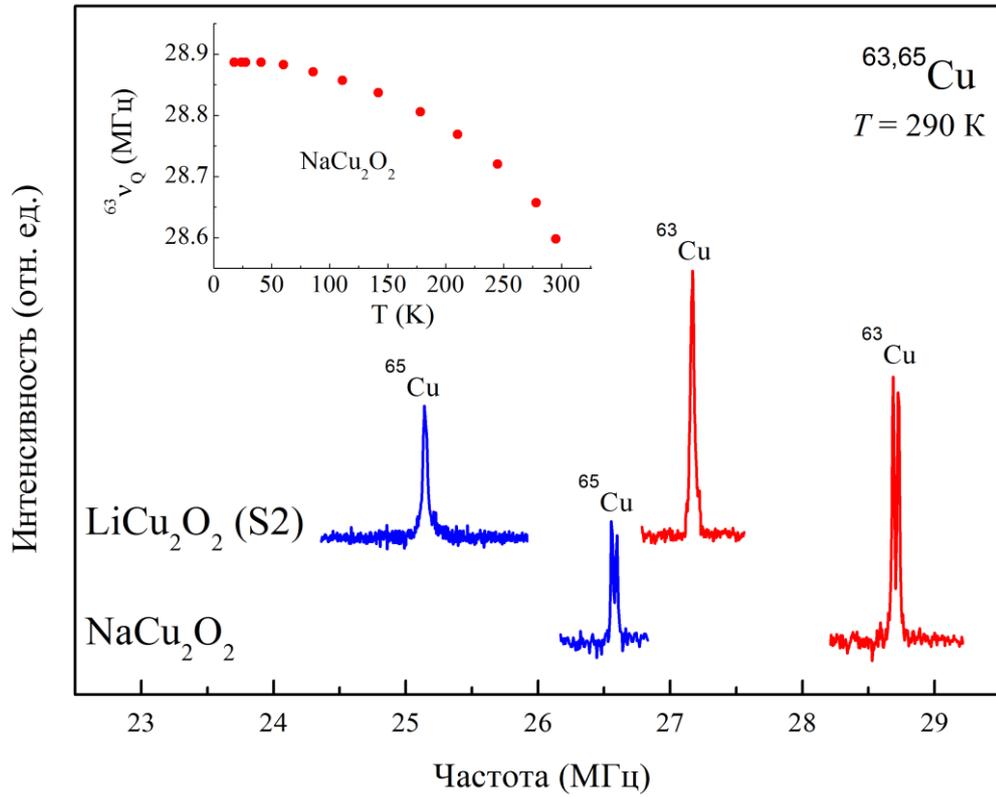


Рисунок 4.4. Спектры $^{63,65}\text{Cu}$ монокристаллов LiCu_2O_2 (S2) и NaCu_2O_2 в нулевом магнитном поле при $T = 290\text{ K}$. На вставке показана температурная зависимость резонансной частоты ЯКР ^{63}Cu для образца NaCu_2O_2 .

4.2 Анализ градиентов электрического поля на ядрах $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na

Структура спектров, представленная на рисунках 4.1 - 4.3, обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер eQ с градиентом электрического поля V_{ii} ($i = x, y, z$ – оси системы координат ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na позволил определить значения компонент тензора ГЭП V_{ii} , выраженные через частоты квадрупольного расщепления $\nu_Q^i = 3V_{ii}eQ/2I(2I - 1)h$ (Q – ядерный квадрупольный момент), а также направления главных осей системы координат ГЭП относительно осей кристалла [81].

ГЭП на ядрах меди как в LCO, так и в NCO обладает аксиальной симметрией: $^{63}\nu_Q^z = 27.16(1)$ МГц, $^{63}\nu_Q^y \cong ^{63}\nu_Q^x = 13.58(1)$ МГц (LCO); $^{63}\nu_Q^z = 28.59(1)$ МГц, $^{63}\nu_Q^y \cong ^{63}\nu_Q^x = 14.30(1)$ МГц (NCO); $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$. Соответствующие значения для ядер лития и натрия: $^7\nu_Q^z = 50(1)$ кГц, $^7\nu_Q^y = 28(1)$ кГц, $^7\nu_Q^x = 22(1)$ кГц, при этом ось z ГЭП лежит в плоскости ac , составляя с осью c угол 10° , а ось x направлена вдоль оси \mathbf{b} ; $^{23}\nu_Q^z = 1.377(5)$ МГц, $^{23}\nu_Q^y = 1.123(5)$ МГц, $^{23}\nu_Q^x = 0.254(5)$ МГц, $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{b}$. Интересно отметить, что ГЭП на ядрах лития близок к аксиальной симметрии, и направление V_{zz} почти параллельно оси c . В тоже время, ГЭП на ядрах натрия менее симметричен, и компонента V_{zz} направлена вдоль оси \mathbf{a} . С понижением температуры все $^k\nu_Q^i$ ($k = 7, 23, 63, 65$) монотонно возрастают, выходя на насыщение вблизи $T = 50$ К.

В данном исследовании были получены теоретические значения ГЭП на ядрах Li и Na. Расчеты ГЭП выполнялись полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменнокорреляционного потенциала. Для расчета использовался программный пакет ABINIT [13]. Для соединения LiCu_2O_2 получены значения $^7\nu_Q^z = 40$ кГц, $^7\nu_Q^y = 27$ кГц, $^7\nu_Q^x = 13$ кГц, ось z ГЭП лежит в плоскости ac , составляя с осью c угол 18° , а ось x направлена вдоль оси \mathbf{b} кристалла. Для NaCu_2O_2 : $^{23}\nu_Q^z = 1.62$ МГц, $^{23}\nu_Q^y = 1.33$ МГц, $^{23}\nu_Q^x = 0.29$ МГц, $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{b}$. Их отличие от экспериментальных значений не превышает 20%, что считается очень хорошим согласием в такого рода расчетах. Значения ГЭП на ядрах Li и Na были также рассчитаны в рамках модели точечных зарядов с учетом искажений замкнутых электронных оболочек возмущающими электростатическими полями, то есть с учетом фактора Штернахаймера: $^7\nu_Q^z = 160$ кГц, $^7\nu_Q^y = 102$ кГц, $^7\nu_Q^x = 58$ кГц, ось z ГЭП составляет с осью c угол 12° , а ось y направлена вдоль оси \mathbf{b} кристалла; $^{23}\nu_Q^z = 90$ кГц, $^{23}\nu_Q^y = 62$ кГц, $^{23}\nu_Q^x = 28$ кГц, при этом ось z отклоняется от оси c на угол 10° , а $\mathbf{y} \parallel \mathbf{b}$. Представленные значения в несколько раз отличаются от экспериментально

полученных величин и *ab initio* расчетов. Данный результат может свидетельствовать о значительном валентном вкладе в ГЭП на ядрах Li и Na, возникающем за счет несферичности внешних (валентных) электронных оболочек, и, следовательно, о ненулевой заселенности 2p(3p)-состояний ионов лития(натрия).

4.3 Температурные зависимости сдвига линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na

Сдвиг линии ЯМР определяется отношением $K_{\text{tot},\alpha} = (\nu_\alpha - \nu_0)/\nu_0$, где ν_α - резонансная частота линии ЯМР в исследуемом образце, а ν_0 - в диамагнитной субстанции. В случае некубического зарядового окружения ядра и при $I \geq 3/2$ суммарный сдвиг $K_{\text{tot},\alpha} = (\nu - \nu_0)/\nu_0$ состоит из двух вкладов: магнитного K_α и квадрупольного K_Q , зависящего от I , ν_Q^i и ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. [76]. Все представленные в данном разделе экспериментальные данные получены при условии $|\gamma_n \hbar H| \gg |eQV_{zz}|$, что позволяет, кроме численного расчета, использовать теорию возмущений для определения квадрупольной части сдвига (см. разделы 3.1, 3.2).

Во втором порядке теории возмущений для спина $I = 3/2$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ имеют место следующие выражения для сдвига линии ЯМР центрального ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) перехода $K_{\text{tot},\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) [76]:

$$K_{\text{tot},x} = K_x + \frac{\nu_Q^2 (3 + \eta)^2}{\nu_0^2 48}, \quad (4.1)$$

$$K_{\text{tot},y} = K_y + \frac{\nu_Q^2 (3 - \eta)^2}{\nu_0^2 48}, \quad (4.2)$$

$$K_{\text{tot},z} = K_z + \frac{\nu_Q^2 \eta^2}{\nu_0^2 12}, \quad (4.3)$$

где $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ - параметр асимметрии ГЭП.

На рисунках 4.5, 4.6 представлены температурные зависимости магнитных сдвигов $^k K_\alpha$ в области парамагнитного состояния оксидов LCO и NCO, полученные для трех различных ориентаций кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. В случае NCO измерения сдвигов были выполнены на изотопе меди ^{65}Cu , поскольку сигнал ЯМР от изотопа ^{63}Cu , который более чем на порядок слабее сигнала от ^{23}Na , в некоторых температурных диапазонах перекрывается с последним по частоте. Величина сдвига не зависит от изотопа. Обращает на себя внимание, что сдвиги линии ЯМР ядер меди отрицательны, слабо анизотропны и близки по значениям в обоих соединениях. Сдвиги ^7K и ^{23}K положительны и заметно отличаются по величине. Для области $T > 100$ К поведение сдвигов удовлетворительно описывается зависимостью в форме закона Кюри-Вейса.

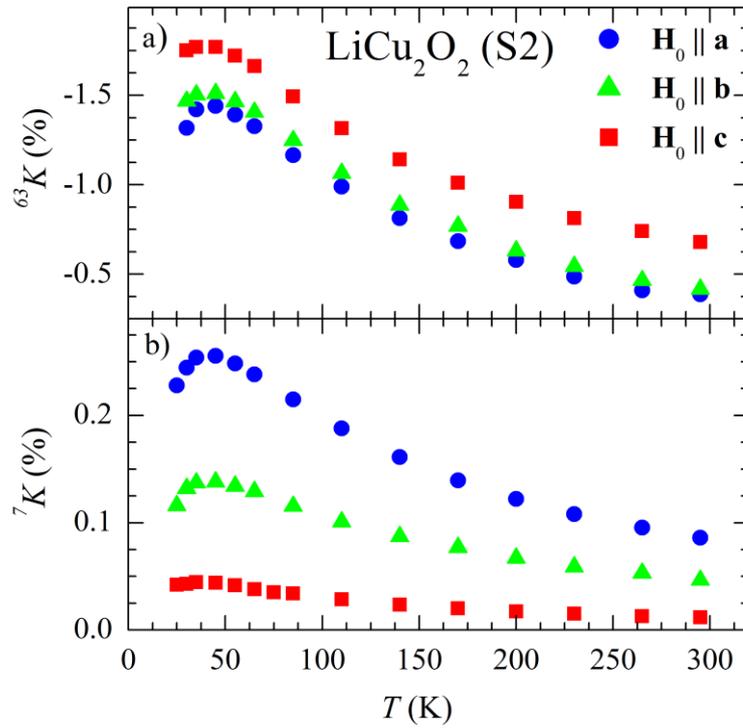


Рисунок 4.5. Зависимость от температуры сдвига ЯМР ^{63}Cu (a) и ^7Li (b) при трех различных ориентациях монокристалла LiCu_2O_2 (S2) во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ.

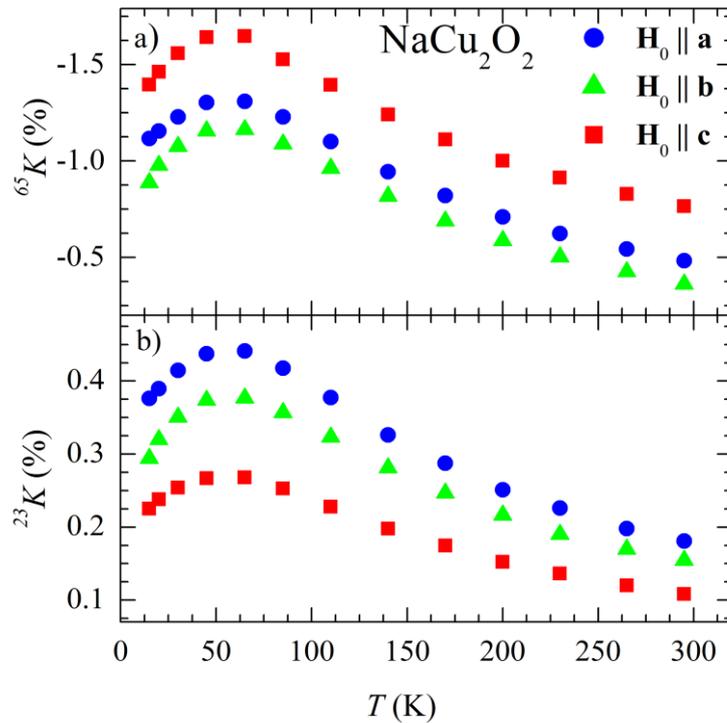


Рисунок 4.6. Зависимость от температуры сдвига ЯМР ^{65}Cu (a) и ^{23}Na (b) при трех различных ориентациях монокристалла NaCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ.

Главной особенностью кривых $K(T)$ является наличие широкого максимума вблизи $T_{\max} = 35$ К (LCO) и $T_{\max} = 50$ К (NCO). Такое поведение сдвига является характерным для низкоразмерных спиновых систем и указывает на переход вблизи T_{\max} к состоянию с ближним АФ порядком.

Отметим, что T -зависимости сдвигов в точности повторяют изменение с температурой магнитной восприимчивости в LCO (см. рисунок 2.3) и NCO [3, 32, 34,]. Данное утверждение проиллюстрировано на рисунке 4.7, который показывает так называемые $K - \chi$ диаграммы Джаккарينو – Клогстона [14], построенные для всех исследуемых в данной работе ядер при трех различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Как видно на рисунке, все параметрические $K(\chi)$ зависимости представляют собой прямые во всей области температур парамагнитной фазы, что является свидетельством пропорциональности сдвига и магнитной восприимчивости.

На рисунке 4.8 представлены параметрические зависимости ${}^{63}K_{\alpha}({}^7K_{\alpha})$, ${}^{23}K_{\alpha}({}^{65}K_{\alpha})$, несущие информацию об электронном состоянии исследуемых образцов.

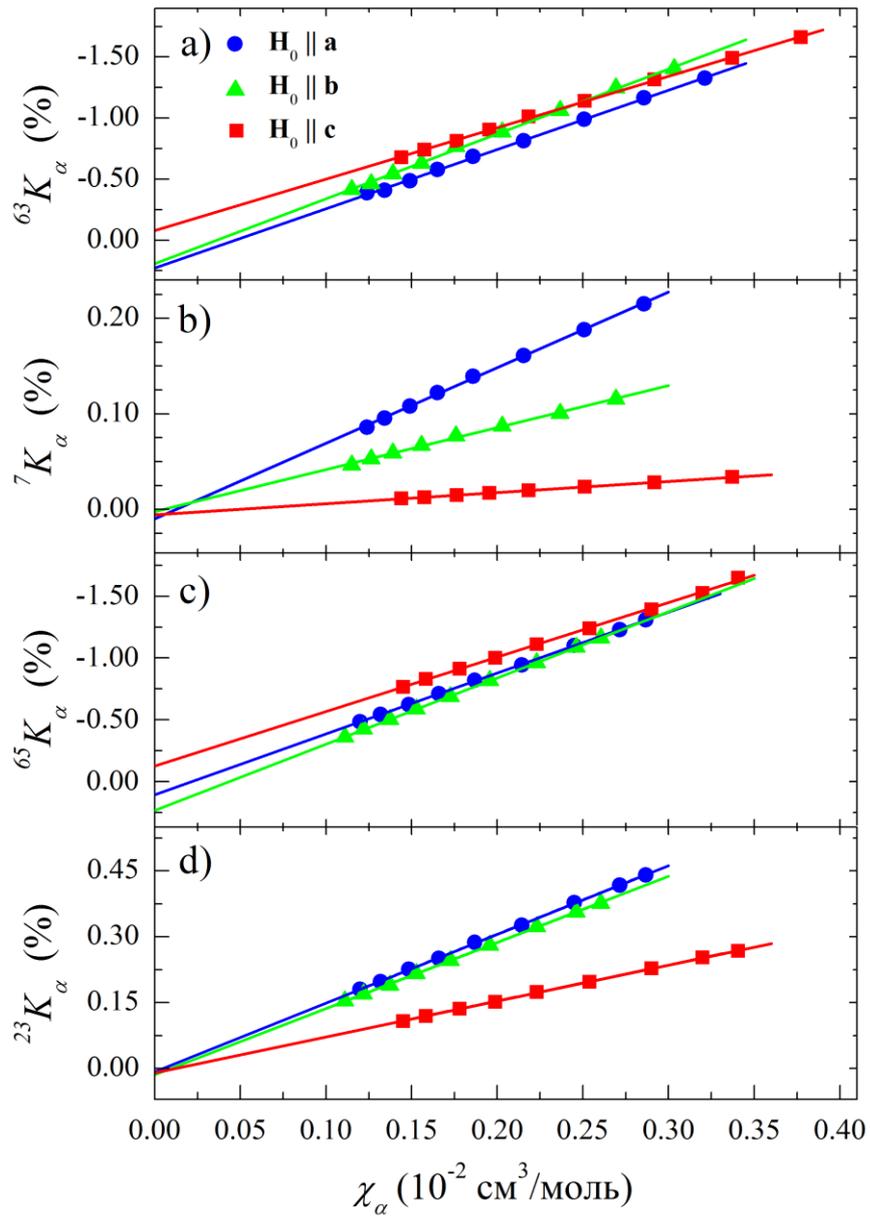


Рисунок 4.7. Параметрические зависимости ${}^kK_\alpha(T)$ от $\chi_\alpha(T)$ для ${}^{63}\text{Cu}$ (a), ${}^7\text{Li}$ (b) в LiCu_2O_2 (S2) и ${}^{65}\text{Cu}$ (c) и ${}^{23}\text{Na}$ (d) в NaCu_2O_2 при трёх различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, аппроксимированные прямыми линиями.

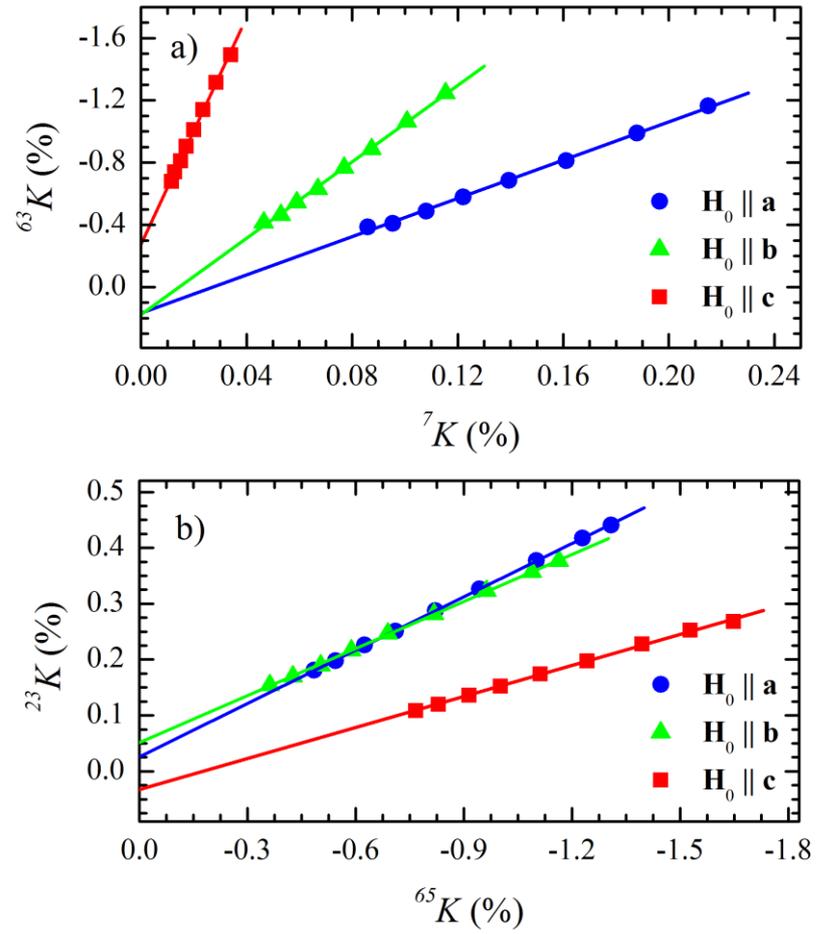


Рисунок 4.8. Зависимости $^{63}K_a(^7K_a)$ для LiCu_2O_2 (S2) (a), $^{23}K_a(^{65}K_a)$ для NaCu_2O_2 (b) с температурой в качестве параметра, аппроксимированные прямыми линиями.

4.4 Выделение различных вкладов в ЯМР сдвиг и магнитную восприимчивость

В общем случае магнитный сдвиг линии ЯМР можно записать в виде двух вкладов: орбитального K_{orb} , и спинового K_s , связанных соответственно с орбитальными и спиновыми степенями свободы:

$${}^k K_{\alpha}(T) = {}^k K_{s,\alpha}(T) + {}^k K_{orb,\alpha} = \frac{1}{N_A \mu_B} ({}^k H_{tot,\alpha} \chi_s(T) + {}^k H_{orb,\alpha} {}^k \chi_{orb,\alpha}), \quad (4.4)$$

где ${}^k H_{tot,\alpha}$ и ${}^k H_{orb,\alpha}$ – константы спинового и орбитального сверхтонких взаимодействий (СТВ). В свою очередь однородная магнитная восприимчивость χ_{α} также состоит из двух слагаемых: зависящей от температуры спиновой восприимчивости χ_s и орбитальной восприимчивости $\chi_{orb,\alpha}$, которая в экспериментах, ведущихся при достаточно низких температурах $T \leq 300$ К, полагается T -независимой:

$$\chi_{\alpha}(T) = \chi_s(T) + \chi_{orb,\alpha}. \quad (4.5)$$

Орбитальный вклад в сдвиг имеет парамагнитную и диамагнитную составляющие. Первая обусловлена ван-флековским парамагнетизмом валентных электронов иона, имеющих ненулевой орбитальный момент (т. е. p-, d-, и f-электронов). Этот положительный сдвиг, $K_{orb,\alpha}^{par}$, возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле и определяется следующим выражением $K_{orb,\alpha}^{par} = \frac{1}{N_A \mu_B} H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}^{par} \propto \frac{1}{\Delta}$, где Δ – энергия, отделяющая основное состояние орбитального момента от возбужденного. Поскольку $\Delta \sim 10^4$ К, $K_{orb,\alpha}^{par}$ обычно не зависит от T при $T \leq 300$ К. Диамагнитный вклад $K_{orb,\alpha}^{dia} = \frac{1}{N_A \mu_B} H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}^{dia} \propto r^2$ (r – радиус электронной орбиты) в орбитальный сдвиг $K_{orb,\alpha}$ также не зависит от температуры и определяется ланжевеновским диамагнетизмом ионных остовов, обусловленным медленной прецессией заполненных электронных оболочек иона во внешнем магнитном поле. Причем индуцировать данный сдвиг (хотя и очень слабый) могут даже s-электроны, поскольку во внешнем магнитном поле их орбитальный момент не равен нулю [74].

Спиновый сдвиг $K_{s,\alpha}(T)$, пропорциональный спиновой восприимчивости χ_s включает в себя несколько вкладов:

$$\begin{aligned}
K_{s,\alpha}(T) &= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha} + H_{dip,\alpha}^{out} + H_{dem,\alpha}) \chi_s(T) \\
&= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_{hf,\alpha} + H_{dem,\alpha}) \chi_s(T) = \frac{1}{N_A \mu_B} H_{tot,\alpha} \chi_s(T).
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

Здесь N_A – число Авагадро, H_c и H_{cp} – изотропные константы контактного фермиевского взаимодействия и поляризации остова, соответственно. $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ – анизотропные константы спин-дипольного и спин-орбитального сверхтонких взаимодействий ядер с собственными электронами иона, $H_{dip,\alpha}^{out}$ – константа дипольного взаимодействия ядер с магнитными моментами соседних ионов Cu^{2+} , $H_{dem,\alpha}$ – размагничивающее поле, создаваемое электронными магнитными моментами. Последняя величина обусловлена тем, что в магнитных материалах конечных размеров на краях образуются магнитные полюсы. Создаваемое при этом дополнительное собственное магнитное поле немного изменяет значение внешнего поля в месте расположения исследуемого образца, приводя к дополнительному сдвигу линий ЯМР. Величина $H_{dem,\alpha} = \frac{4}{3} \pi \frac{\mu_B}{v} (1 - 3N_\alpha)$ определяется объемом v , приходящимся на одну формульную единицу $\text{Li}(\text{Na})\text{Cu}_2\text{O}_2$, и размагничивающим фактором N_α , зависящим только от геометрической формы образца. Мы оценили величины N_α для LCO/NCO в приближении эллипсоида [82], получив следующие значения для N_α и $H_{dem,\alpha}$: LCO ($N_a = 0.31$, $N_b = 0.21$, $N_c = 0.48$, $H_{dem,a} = 0.070$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,b} = 0.370$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,c} = -0.440$ кЭ/ μ_B), NCO ($N_a = 0.14$, $N_b = 0.20$, $N_c = 0.66$, $H_{dem,a} = 0.320$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,b} = 0.220$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,c} = -0.540$ кЭ/ μ_B).

Контактный вклад в сдвиг $H_c \chi_s$ обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое $H_{cp} \chi_s$ описывает сдвиг линии ЯМР, обусловленный поляризацией неспаренными валентными p - или d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот сдвиг изотропен, положителен в случае p - и отрицателен в случае d -электронов [83, 84]. Величины $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от направления α [84]. В легких атомах, имеющих слабую спин-орбитальную связь, вклад $H_{so,\alpha}$ очень мал и им можно пренебречь [75]

На рисунке 4.7 представлены параметрические зависимости ${}^k K_\alpha$ от χ_α для всех исследуемых в данной работе ядер при трёх различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Аппроксимируя эти зависимости прямыми линиями, мы можем определить константы СТВ ${}^k H_{hf,\alpha}$, орбитальные вклады в сдвиг линии ЯМР ${}^k K_{orb,\alpha}$ и вклады χ_s и χ_{orb} в полную магнитную восприимчивость χ_α .

Ионы Li^+ . Поскольку ионы Li^+ не имеют собственных электронов с неравными нулю

орбитальными моментами, парамагнитная составляющая $K_{orb,\alpha}^{par}$ орбитального сдвига равна нулю (либо пренебрежимо мала в случае низкой концентрации электронов (дырок) в р-оболочке лития). Диамагнитный вклад $|K_{orb,\alpha}^{dia}|$ не превышает 10 ppm (или 10^{-3} %) [14], а потому им можно пренебречь. В этом случае выражение (4.4) преобразуется для ядер ${}^7\text{Li}$ в следующее: ${}^7K_\alpha(T) = {}^7H_{tot,\alpha}\chi_s(T)$, а зависимость ${}^7K_\alpha$ от χ_α будет определяться прямой линией

$${}^7K_\alpha(T) = \frac{1}{N_A\mu_B} ({}^7H_{tot,\alpha}\chi_\alpha(T) - {}^7H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}). \quad (4.7)$$

Тогда по тангенсу угла наклона прямых (4.7) с учетом известных $H_{dem,\alpha}$ находим значения спиновых сверхтонких полей на ядрах лития ${}^7H_{hf,\alpha}$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Пересечение прямых ${}^7K_\alpha(\chi_\alpha)$ с осью ${}^7K_\alpha$ определяет значения ${}^7H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}$, из которых, зная ${}^7H_{tot,\alpha}$, получаем величины $\chi_{orb,\alpha}$ и, используя (4.5), зависимость $\chi_s(T)$.

Ионы Cu^+ . Ионы Cu^+ имеют полностью заполненную внешнюю электронную оболочку, а потому парамагнитная часть орбитального сдвига ${}^{63}K_{orb,\alpha}^{par} = 0$. Если же, в случае эффектов ковалентности, 3d зона Cu^+ становится заполненной не полностью, то на ядрах Cu может возникнуть ван-флековское парамагнитное поле. Кроме того, наличие в ионном остове Cu^+ электронов с ненулевым орбитальным моментом не позволяет считать вклад $K_{orb,\alpha}^{dia}$ пренебрежимо малым. Таким образом, при анализе данных по сдвигам линии ЯМР ${}^{63}\text{Cu}$ мы должны использовать полное выражение (4.4). Комбинируя его с выражением (4.5), получаем для ${}^{63}K_\alpha(\chi_\alpha)$ прямой:

$${}^{63}K_\alpha(T) = \frac{1}{N_A\mu_B} {}^{63}H_{tot,\alpha}\chi_\alpha(T) + {}^{63}K_{orb,\alpha} - \frac{1}{N_A\mu_B} {}^{63}H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}. \quad (4.8)$$

Аппроксимируя данные параметрической зависимости ${}^{63}K_\alpha(\chi_\alpha)$ прямой (4.8), и используя ранее полученные значения $\chi_{orb,\alpha}$, находим величины ${}^{63}H_{hf,\alpha}$ и ${}^{63}K_{orb,\alpha}$. Определенные таким образом значения констант СТВ, орбитальных сдвигов и $\chi_{orb,\alpha}$ представлены в таблице 4.1

Ионы Na^+ и Cu^+ в NCO. Для этих ионов справедливы те же самые рассуждения, что и для ионов Cu^+ в оксиде LCO. Аппроксимируя параметрические зависимости ${}^{23}K_\alpha(\chi_\alpha)$, ${}^{65}K_\alpha(\chi_\alpha)$ выражениями типа (4.4) мы определили константы сверхтонкого взаимодействия ${}^{23}H_{hf,\alpha}$ и ${}^{65}H_{hf,\alpha}$. Далее, предполагая, что в изоструктурных соединениях LCO и NCO орбитальные сдвиги $K_{orb,\alpha}$ линий ЯМР меди равны, находим значения $\chi_{orb,\alpha}$ и ${}^{23}K_{orb,\alpha}$ в NCO. Орбитальные вклады в сдвиг линии ЯМР могут быть определены и другим способом. На рисунке 4.8 представлены

параметрические зависимости ${}^{63}K_{\alpha}({}^7K_{\alpha})$, ${}^{23}K_{\alpha}({}^{65}K_{\alpha})$, которые хорошо описываются прямыми линиями, демонстрируя пропорциональность сдвигов ${}^{63}K_{\alpha}$ и ${}^7K_{\alpha}$ (${}^{65}K_{\alpha}$ и ${}^{23}K_{\alpha}$) одной и той же спиновой восприимчивости $\chi_s(T)$. Данный факт свидетельствует в пользу того, что в LCO и NCO реализуется единая зона, образованная гибридованными электронными состояниями всех ионов, входящих в состав этих оксидов. Подобная ситуация имеет место во многих медь содержащих оксидах, в частности в ВТСП купратах. Мы можем использовать линейные параметрические зависимости ${}^{k1}K_{\alpha}({}^{k2}K_{\alpha})$ для определения орбитального вклада в сдвиг для ядра $k1$, зная $K_{orb,\alpha}$ на ядре $k2$. Действительно, записывая выражение (4.4) для ядер $k1$ и $k2$ и выражая $\chi_s(T)$ через сдвиги на ядрах $k2$, получаем для сдвигов ${}^{k1}K_{\alpha}$:

$${}^{k1}K_{\alpha} = \frac{{}^{k1}H_{tot,\alpha}}{{}^{k2}H_{tot,\alpha}} {}^{k2}K_{\alpha} - \frac{{}^{k1}H_{tot,\alpha}}{{}^{k2}H_{tot,\alpha}} {}^{k2}K_{orb,\alpha} + {}^{k1}K_{orb,\alpha}. \quad (4.9)$$

Нетрудно видеть, что значение функции ${}^{k1}K_{\alpha}({}^{k2}K_{\alpha})$ в точке ${}^{k2}K_{\alpha} = {}^{k2}K_{orb,\alpha}$ равно ${}^{k1}K_{\alpha} = {}^{k1}K_{orb,\alpha}$. Учитывая, что ${}^7K_{orb,\alpha} = 0$, из параметрических зависимостей ${}^{63}K_{\alpha}({}^7K_{\alpha})$ находим значения ${}^{63}K_{orb,\alpha}$, а из зависимостей ${}^{23}K_{\alpha}({}^{65}K_{\alpha})$ — ${}^{23}K_{orb,\alpha}$. Полученные таким способом значения $K_{orb,\alpha}$ показаны в таблице 4.1 в скобках.

Мы также рассчитали константы диполь-дипольного взаимодействия ядерных магнитных моментов ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ с электронными магнитными моментами Cu^{2+} ионов (см. $H_{dip,\alpha}^{out}$ в таблице 4.1). При этом выяснилось, что полные величины ${}^{7,23}H_{hf,\alpha}$ содержат кроме $H_{dip,\alpha}^{out}$ наведенные анизотропные сверхтонкие поля $H_{tr,\alpha} = H_{hf,\alpha} - H_{dip,\alpha}^{out}$. $H_{tr,\alpha}$ значительно превышают по величине дипольные поля $H_{dip,\alpha}^{out}$ (особенно на ионах натрия), но никак не проявляют себя в магнитоупорядоченном состоянии оксидов [A2, A3].

Таблица 4.1. Спиновый и орбитальный вклады в сдвиги ЯМР и магнитную восприимчивость, дипольные и наведенные сверхтонкие поля для ядер $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na . Погрешность определения данных величин не превышала 5 %.

			H_{hf} , кЭ/μВ	K_{orb} , ppm	H_{dip}^{out} , кЭ/μВ	$H_{tr} = H_{hf} - H_{dip}^{out}$, кЭ/μВ	$\chi_{orb,\alpha} * 10^{-4}$, см ³ /моль
LiCu ₂ O ₂	^{63}Cu	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	-27.1	1653 (1684)	-0.42	-25.98	$\chi_{orb,a} = 1.26$; $\chi_{orb,b} = 0.5$; $\chi_{orb,c} = 4.72$
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	-29.7	1670 (1781)	-0.43	-27.07	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	-23.5	-2775 (-2742)	0.85	-23.35	
	^7Li	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	4.35	0	1.30	3.05	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	2.08	0	-0.75	2.83	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1.09	0	-0.55	1.64	
NaCu ₂ O ₂	^{65}Cu	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	-27.5	1653 (1684)	-0.24	-27.26	$\chi_{orb,a} = -1.22$; $\chi_{orb,b} = 1.19$; $\chi_{orb,c} = 3.43$
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	-29.9	1670 (1781)	-0.32	-29.58	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	-24.6	-2775 (-2742)	0.56	-25.16	
	^{23}Na	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	8.41	-263 (-273)	0.91	7.50	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	8.17	44 (-13)	-0.64	8.81	
		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	5.11	185 (-179)	-0.27	5.38	

4.5 Сверхтонкие взаимодействия в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Связь с электронной структурой

Ионы Cu^{2+} в оксидах LCO/NCO имеют 5-кратную пирамидальную координацию соседних ионов кислорода CuO_5 . Кристаллохимическое строение подобных кластеров было хорошо изучено при исследовании ВТСП купратов [84, 85]. Было выяснено, что в медно-кислородных оксидах с симметрией кристаллического поля ниже кубической в ионах Cu^{2+} наполовину заполненной (или, в дырочном приближении, имеющей одну неспаренную дырку со спином $S = 1/2$) является орбиталь $3d_{x^2-y^2}$. При этом имеет место достаточно сильное ковалентное смешивание этой орбитали с $2p_\sigma$ -орбиталями плоскостных ионов кислорода. Действительно, в экспериментах по рентгеновской спектроскопии [31] было показано, что в LCO незанятое $3d$ состояние в ионах Cu^{2+} имеет ab -плоскостную орбитальную поляризацию, а именно $3d_{x^2-y^2}$. Мы предполагаем следующий механизм переноса спиновой плотности от наполовину заполненной $3d_{x^2-y^2}$ орбитали ионов Cu^{2+} к ионам $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ и Cu^+ в присутствии статического магнитного поля \mathbf{H}_0 . На ядра ионов $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ сверхтонкое поле наводится от восьми ионов Cu^{2+} , обозначенных на рисунке 4.9 цифрами 1–6, 9, 10. $3d_{x^2-y^2}$ орбитали ионов 1, 3, 4 и 6 перекрываются с заполненными кислородными $2p_\sigma$ -орбиталями. В этом случае $2p$ -электрон со спином, направленным противоположно спину электрона в $3d_{x^2-y^2}$ оболочке, проводит некоторое время в незанятом состоянии $3d_{x^2-y^2}$ орбитали, тем самым создавая «положительную» спиновую плотность на ионе O^{2-} . Эта положительная спиновая плотность передается на ионы $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ вследствие перекрытия $2p_\sigma$ орбитали с незанятыми $2sp$ ($3sp$) состояниями иона Li^+ (Na^+), что, в свою очередь, приводит к возникновению положительного сверхтонкого поля на ядрах этих ионов. От ионов Cu^{2+} 2, 5, 9 и 10 наведенное СТП будет также положительным, но меньшим по величине, т. к. перенос спиновой плотности от Cu^{2+} $3d_{x^2-y^2}$ к ионам Li^+ (Na^+) в этом случае осуществляется через две ортогональных друг к другу кислородные $2p$ орбитали.

Анизотропия $H_{tr,\alpha}$ позволяет оценить заселенности $2sp$ ($3sp$) орбиталей ионов Li^+ (Na^+). Действительно, как было показано в разделе 4.4, наведенное СТП $H_{tr,\alpha}$ может быть представлено в виде суммы изотропного вклада $A_s = H_c + H_{cp}$ и анизотропного слагаемого $H_{dip,\alpha}$, обусловленного дипольными взаимодействиями с p_j -электронами незаполненных внешних оболочек ионов $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ [75, 86]:

$$H_{tr,\alpha} = H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} = A_s + \sum_j A_{2p(3p)} n_j (3 \cos^2 \theta_{\alpha j} - 1), \quad (4.10)$$

где $A_{2p(3p)} = \frac{2}{5} \mu_B \langle r^{-3} \rangle_{2p(3p)}$, $\langle r^{-3} \rangle_{2p(3p)}$ – среднее квантовомеханическое значение величины r^{-3} для 2p(3p)-оболочки, n_j – заселенность p_j -орбитали, θ_{aj} – угол между осью \mathbf{a} и локальными осями $\mathbf{j} = (\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}')$ трех p-орбиталей. Поскольку шпур дипольного тензора равен нулю, $A_s = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} H_{tr,\alpha}$. Тогда, зная $H_{tr,\alpha}$, получаем для ${}^7\text{Li}$ $A_s = 2.51$ кЭ/μв, $H_{dip,\alpha} = (0.54; 0.32; -0.86)$ кЭ/μв и для ${}^{23}\text{Na}$ $A_s = 7.23$ кЭ/μв, $H_{dip,\alpha} = (0.27; 1.58; -1.85)$ кЭ/μв.

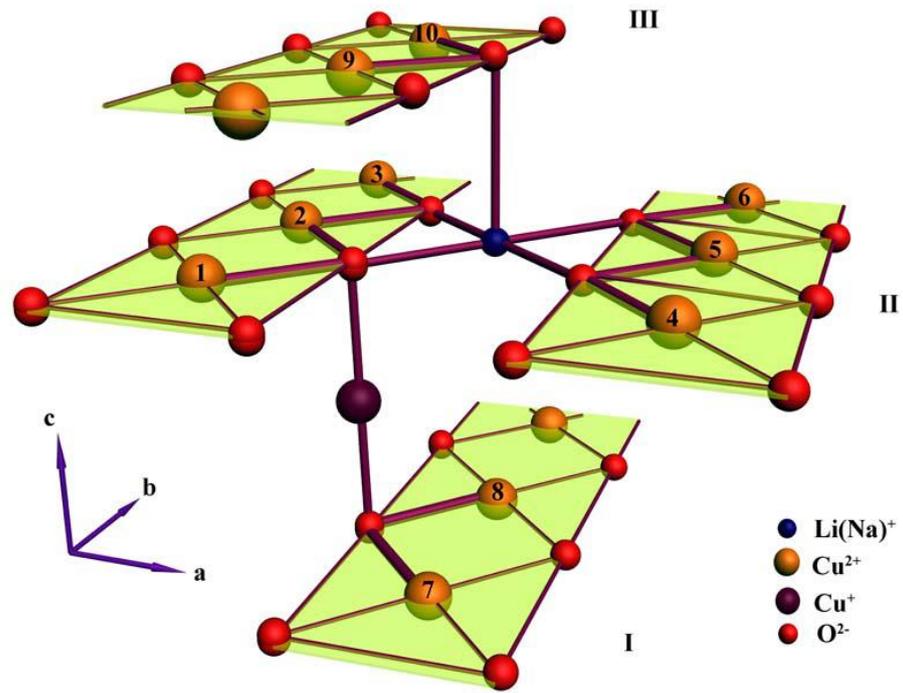


Рисунок 4.9. Схематическое представление кристаллической структуры LCO/NCO, демонстрирующее ближайшее окружение ионов Cu^+ и $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$.

К сожалению, система уравнений (4.10) имеет бесконечное множество решений относительно значений n_j . Мы, однако, можем оценить минимальное значение суммарной заселенности p-орбитали $n_{p,\min}$. Поскольку электроны в $p_{x'(y')}$ орбиталях и в $p_{z'}$ -орбитали создают на ядре дипольные поля разного знака, а $H_{dip,c}$ отрицательно, то такому минимальному значению соответствует условие $n_{z'} = 0$, т. е. $n_{p,\min} = n_{x'} + n_{y'}$. Учитывая, что $\theta_{cx'(y')} = 90$, получаем: $H_{dip,c} = -A_{2p(3p)}(n_{x'} + n_{y'}) = -A_{2p(3p)}n_{p,\min}$. Для оценки величин $A_{2p(3p)}$ мы использовали известные значения $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 0.778$ а. у. и $\langle r^{-3} \rangle_{3p} = 1.313$ а. у. [87], полученные соответственно для атомов бора и алюминия – элементов с одним валентным p-электроном. Тогда $n_{p,\min}(\text{Li}^+) = 0.044$ и $n_{p,\min}(\text{Na}^+) = 0.057$. Известно, что один электрон в 2p(3p)-оболочке создает на ядре изотропное СТП поляризации остова $H_{cp} = 30(15)$ кЭ/μв [83], следовательно, ${}^7H_{cp} = 30n_{p,\min}(\text{Li}^+) =$

$1.32 \text{ кЭ}/\mu\text{В}$, ${}^{23}H_{cp} = 15n_{p,\min}(\text{Na}^+) = 0.85 \text{ кЭ}/\mu\text{В}$, ${}^7H_c = {}^7A_s - {}^7H_{cp} = 1.19 \text{ кЭ}/\mu\text{В}$, ${}^{23}H_c = {}^{23}A_s - {}^{23}H_{cp} = 6.38 \text{ кЭ}/\mu\text{В}$. Наконец, учитывая, что неспаренный $2s(3s)$ электрон порождает на ядре изотропное СТП $H_c = 122(331) \text{ кЭ}/\mu\text{В}$ [83], находим $n_s(\text{Li}^+) = 0.010$, $n_s(\text{Na}^+) = 0.019$. Таким образом, получаем, что степени окисления ионов лития и натрия составляют соответственно $+0.95$ и $+0.93$.

Стоит отметить, что ненулевая вероятность обнаружения электронов на $2p$ -орбиталях ионов лития и $3p$ -орбиталях ионов натрия была также предсказана в разделе 4.2 на основе сравнения результатов теоретических расчетов значений ГЭП с экспериментально найденными.

Как будет показано в разделе 5.3, в магнитоупорядоченном состоянии LCO/NCO для описания расщепления линий ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ достаточно дипольных полей $H_{dip,\alpha}^{out}$. Это свидетельствует о взаимной компенсации при $T < T_N$ сверхтонких полей, наведенных от соседних ионов Cu^{2+} , подтверждая тем самым вывод нейтронных исследований [1] об АФ корреляции магнитных моментов вдоль направления \mathbf{a} . Некомпенсированный же вклад в $H_{tr,\alpha}$ от ионов Cu^{2+} , расположенных в Cu^{2+}O_2 цепочках вне рассматриваемого слоя $-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}(\text{Na})$ (ионы 9 и 10, рисунок 4.9), по-видимому, пренебрежимо мал.

Наведенные сверхтонкие поля на ядрах меди в LCO и NCO $H_{tr,\alpha}$ являются отрицательными, почти изотропными (см. таблицу 4.1). Учитывая, что основной вклад в $H_{tr,\alpha}$ дают 4 ближайших к Cu^+ соседних иона Cu^{2+} , находим СТП $H_{tr,\alpha}^1$, наводимое от одного иона Cu^{2+} . Абсолютная величина реального локального магнитного поля (в эрстедах), наводимого в магнитоупорядоченном состоянии на ядро иона Cu^+ от одного иона Cu^{2+} , определяется следующим образом: $|h_{loc,1}| = H_{tr,\alpha}^1 \mu$. Используя значения $\mu \approx 1 \text{ мВ}$ (LCO) и $\mu \approx 0.6 \text{ мВ}$ (NCO), определенные в наших работах [A1 – A3] и представленные в разделе 5.3, получаем средние значения $|h_{loc,1}| = 6.6(6) \text{ кЭ}$ в LCO и $|h_{loc,1}| = 4.8(6) \text{ кЭ}$ в NCO, которые в пределах погрешности согласуются со значениями $|h_{loc,1}| = 5.4(6) \text{ кЭ}$ и $|h_{loc,1}| = 5.3(6) \text{ кЭ}$, определенными при анализе спектров ЯМР меди в магнитоупорядоченном состоянии оксидов LCO и NCO соответственно (см. раздел 5.3).

Результирующее наведенное СТП на ядрах Cu^+ $H_{tr,\alpha} = H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha}$, как уже отмечалось выше, является почти изотропным и отрицательным. Единственным СТП, отвечающим этому условию, является вклад H_{cp} от поляризации остова электронами не полностью заполненной $3d$ оболочки иона Cu^+ [80, 83, 84]. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о том, что в $3d$ -орбиталях иона Cu^+ присутствуют дырки. В работах [27, 28, 31, 33] было показано, что $2p$ -орбитали кислорода в Cu^{2+}O цепочках LCO и NCO перекрываются как с $\text{Cu}^{2+} 3d_{x^2-y^2}$ -орбиталями, так и с $\text{Cu}^+ 3d_{3z^2-r^2}$ -орбиталями. Поэтому наиболее вероятно, что дырки в $3d$ оболочке иона Cu^+ заполняют $3d_{3z^2-r^2}$ состояния. Поскольку же $(H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha}) \sim 0$ (поле $H_{tr,\alpha}$ почти изотропно), то можно предположить, что кроме $3d_{3z^2-r^2}$ дырками заполняются

и другие 3d орбитали, лежащие в плоскости $xу$. В этом случае дырки в орбиталях $3d_{3z^2-r^2}$ и, например в $3d_{x^2-y^2}$, дают вклады в $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ разного знака, что приводит к частичной или полной компенсации этих полей [88]. Исходя из вышесказанного, мы полагаем, что в оксидах LCO и NCO медь в бескислородных цепочках является слабомагнитной и имеет валентность $+(1+\delta)$. Данный вывод согласуется с результатами исследований купратов LCO методами рентгеновской спектроскопии [31], которые указывают на присутствие 3d дырок в Cu^+ ионах. Целая дырка в 3d орбитали создает на ядре поле поляризации остова равное $H_{cp} = -125$ кЭ/μв [83, 84]. В случае оксидов LCO и NCO это поле примерно в 5 раз меньше, следовательно, получаем $\delta \approx 0.2$. Поскольку исследованные в данной работе соединения стехиометричны по составу (см. раздел 2.1), то, с учетом найденных выше заселенностей электронных орбиталей, для них можно записать: $Li^{+0.95}Cu^{+1.85}Cu^{+1.20}O_2^{-2}$, $Na^{+0.93}Cu^{+1.85}Cu^{+1.22}O_2^{-2}$.

Наличие слабого магнетизма в цепочках $Cu^{+1.2}$ заставляет по-новому взглянуть на модель возникновения электрической поляризации \mathbf{P} в LCO, предложенной в работах Москвина и др. [7]. Возможно, для возникновения \mathbf{P} вовсе не обязательно наличие примесных Cu^{2+} ионов в цепочке немагнитной меди. Роль таких примесных центров могут играть 3d дырки на позициях Cu^+ ионов. Действительно, эффективные магнитные моменты на ионах Cu^+ участвуют в обменных взаимодействиях с моментами ионов Cu^{2+} в соседних $Cu^{2+}O$. Эти взаимодействия могут приводить к возникновению спонтанной электрической поляризации в кристалле посредством обменно - индуцированного механизма, рассмотренного в разделе 1.4 первой главы.

4.6 Низкочастотная спиновая динамика в купратах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

Значения скорости спин-решеточной релаксации на ядрах изотопов ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{63,65}\text{Cu}$, $kT_{1,\alpha}^{-1}$ ($k=7, 23, 63, 65$; $\alpha = a, b, c$) были измерены в диапазоне температур $T_N \leq T \leq 290$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Все измерения были выполнены на резонансных линиях, соответствующих центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности M_z , описанной в разделе 2.4.

На рисунке 4.10 представлены температурные зависимости $kT_{1,\alpha}^{-1}$ ($k=7, 23, 63, 65$; $\alpha = a, b, c$). Можно заметить подобие кривых ${}^{7,23}T_{1,\alpha}^{-1}(T)$, а также подобие ${}^{63,65}T_{1,\alpha \neq c}^{-1}(T)$. В диапазоне от комнатной температуры до $T^* \approx 150$ К в NCO и до $T^* \approx 90$ К в LCO скорости релаксации ${}^{7,23}T_{1,\alpha}^{-1}$ остаются практически независимыми от температуры. Ниже T^* ${}^{7,23}T_{1,\alpha}^{-1}(T)$ заметно уменьшаются, а при температурах близких к T_N резко возрастают. Что касается величин ${}^{63,65}T_{1,\alpha \neq c}^{-1}(T)$, с понижением температуры они возрастают, демонстрируя широкий максимум вблизи T^* , и, также как в случае ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$, показывают значительный рост вблизи T_N . Несколько особняком стоит T -зависимость релаксации ядерных магнитных моментов ${}^{63}\text{Cu}$ в LCO при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ ${}^{63}T_{1,c}^{-1}(T)$ (рисунки 4.10a). Температура $T \approx 140$ К, соответствующая максимуму ${}^{63}T_{1,c}^{-1}(T)$, отличается от характеристической для LCO температуры $T^* \approx 90$ К.

Как известно, скорость спин-решеточной релаксации может быть выражена через \mathbf{q} -зависящую мнимую часть динамической электронной восприимчивости $\chi''_{\alpha}(\mathbf{q})$ на частоте ЯМР ω_n [89]:

$$\frac{1}{T_{1,\alpha}} \equiv W_{\alpha} = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} \sum_{\mathbf{q}} [F_{\beta}(\mathbf{q})\chi''_{\beta}(\mathbf{q}) + F_{\gamma}(\mathbf{q})\chi''_{\gamma}(\mathbf{q})] \quad (\alpha, \beta, \gamma = a, b, c) \quad (4.11)$$

где $F_{\beta,\gamma}(\mathbf{q})$ – поперечные по отношению к направленному вдоль α внешнему полю \mathbf{H}_0 компоненты так называемого структурного форм-фактора (СФФ), который в общем случае является тензором [90].

Восприимчивость $\chi''_{\alpha}(\mathbf{q})$ характеризует плотность магнитных флуктуаций с волновым вектором \mathbf{q} и частотой ЯМР в направлении α . Величина $F(\mathbf{q})$ определяется сверхтонкими полями $H(\mathbf{q})$, создаваемыми на исследуемом ядре электронным окружением. При наличии корреляции между соседними магнитными моментами суммарное СТП $H(\mathbf{q})$ зависит от волнового вектора \mathbf{q} , поскольку значение \mathbf{q} задает взаимную ориентацию соседних спинов.

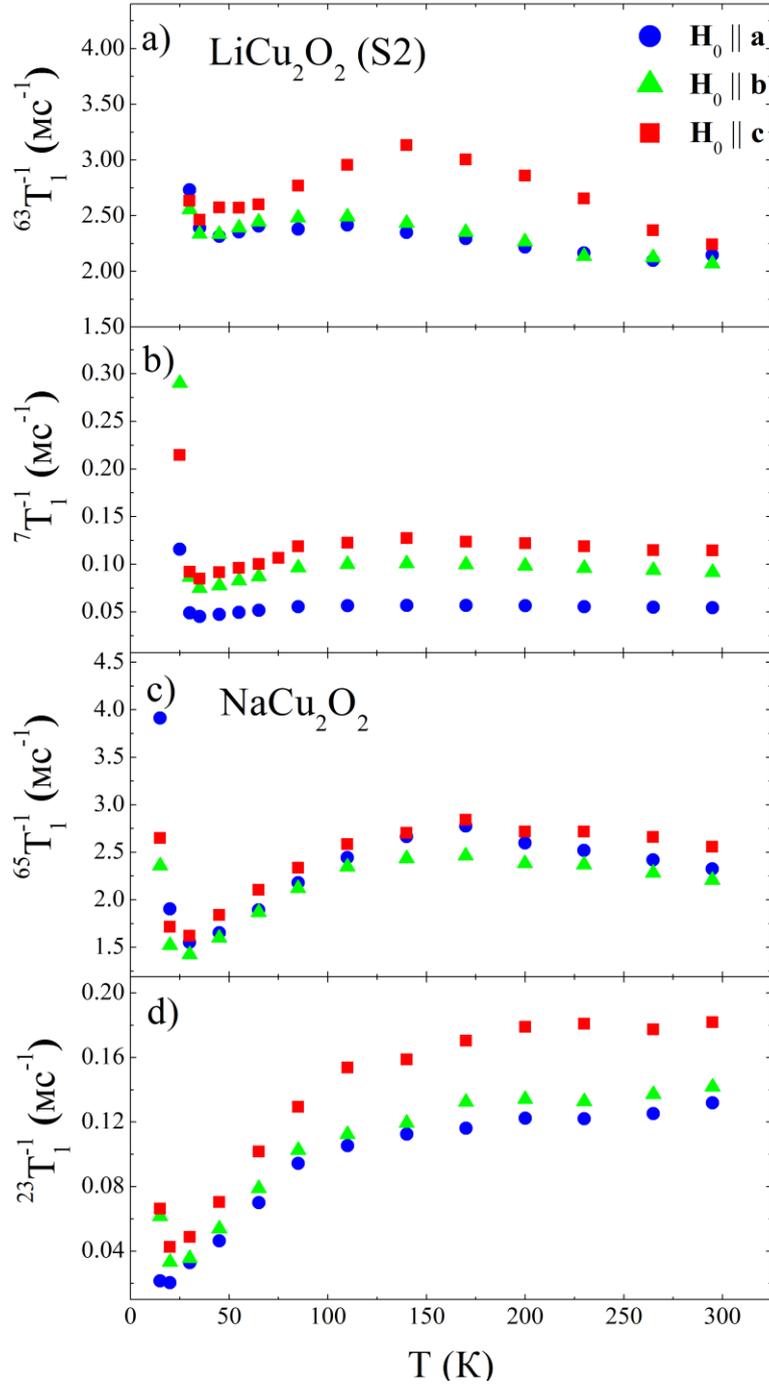


Рисунок 4.10. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} на ядрах изотопов ^{63}Cu (a), ^7Li (b) в LiCu_2O_2 (S2), ^{65}Cu (c) и ^{23}Na (d) в NaCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

В этом случае α компонента СФФ F_α определяется следующим выражением [90]:

$$F_\alpha(\mathbf{q}) = H_\alpha(\mathbf{q})H_\alpha(-\mathbf{q}), \quad (4.12)$$

где

$$H_\alpha(\mathbf{q}) = \sum_i H_{hf,\alpha}^i e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}. \quad (4.13)$$

Здесь $H_{hf,\alpha}^i$ – α -компонента СТП, наводимого от i -го магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_i$, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го соседа относительно исследуемого ядра. Суммирование ведется по ближайшим соседним моментам $\boldsymbol{\mu}_i$.

Ионы Cu^+ в LCO/NCO. Структурный форм-фактор для ядер ионов Cu^+ , учитывающий вклады от четырех ближайших соседних ионов Cu^{2+} (ионы 1, 2, 7, 8 на рисунке 4.9) имеет следующий вид:

$${}^{63,65}F_\alpha(\mathbf{q}) = ({}^{63,65}H_{hf,\alpha}^1)^2 \left(4 \cos \frac{q_b}{2} b \cos \frac{q'_c}{2} c' \right)^2, \quad (4.14)$$

где ${}^{63,65}H_{hf,\alpha}^1$ – СТП от одного иона Cu^{2+} , c' – расстояние между ионами 1 и 7 (2 и 8), q_b и q'_c – компоненты волнового вектора вдоль \mathbf{b} и c' . Из флуктуационно-диссипационной теоремы [91] непосредственно следует, что, если спины флуктуируют изотропно, анизотропия восприимчивости $\chi''_\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ для любого \mathbf{q} определяется анизотропией g -фактора для магнитного момента Cu^{2+} :

$$\frac{\chi''_\alpha(\mathbf{q}, \omega)}{\chi''_\beta(\mathbf{q}, \omega)} = \left(\frac{g_\alpha}{g_\beta} \right)^2 = \text{const} \quad (\alpha, \beta = a, b, c). \quad (4.15)$$

Поскольку было найдено, что g -факторы $g_a = g_b = 2.0$, $g_c = 2.2$ (LCO) [35], $g_a = g_b = 2.16$, $g_c = 2.19$ (NCO) [70], при $T \gg T_N$ имеем для LCO/NCO:

$$\frac{\chi''_c(\mathbf{q}, \omega)}{\chi''_a(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\chi''_c(\mathbf{q}, \omega)}{\chi''_b(\mathbf{q}, \omega)} = 1.21(1.01), \quad (4.16)$$

$$\chi''_a(\mathbf{q}, \omega) = \chi''_b(\mathbf{q}, \omega) \equiv \chi''_{ab}(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.17)$$

Определим далее величину анизотропии спин-решеточной релаксации следующим образом: $R_\beta^\alpha = \frac{W_\alpha}{W_\beta}$. Тогда, используя (4.11) – (4.14) и учитывая, что в случае изотропных

флуктуаций отношение

$$\frac{\sum_{\mathbf{q}} \left(\cos \frac{q_b}{2} b \cos \frac{q'_c}{2} c' \right)^2 \chi''_{ab}(\mathbf{q})}{\sum_{\mathbf{q}} \left(\cos \frac{q_b}{2} b \cos \frac{q'_c}{2} c' \right)^2 \chi''_c(\mathbf{q})} = \frac{\chi''_c}{\chi''_{ab}} = const, \quad (4.18)$$

получаем:

$${}^{63,65}R_c^a = \frac{({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2}{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2 + ({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2} + \frac{({}^{63,65}H_{hf,c}^1)^2}{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2 + ({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2} \frac{\chi''_c}{\chi''_{ab}}, \quad (4.19)$$

$${}^{63,65}R_c^b = \frac{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2}{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2 + ({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2} + \frac{({}^{63,65}H_{hf,c}^1)^2}{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2 + ({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2} \frac{\chi''_c}{\chi''_{ab}}. \quad (4.20)$$

На рисунках 4.11a,c представлены экспериментально полученные температурные зависимости анизотропии ${}^{63,65}R_\beta^\alpha$. Рисунок демонстрирует, что скорость релаксации ${}^{63,65}T_1^{-1}$ в LCO/NCO имеет плоскостную изотропию ${}^{63,65}R_a^b \cong 1$ во всем диапазоне температур. Напротив, анизотропия релаксации ${}^{63}R_a^c$ (${}^{63}R_b^c$) показывает немонотонную температурную зависимость с широким максимумом вблизи $T \approx 150$ К. В NCO, в отличие от LCO, анизотропия релаксации ${}^{65}R_\beta^\alpha$ остается примерно постоянной во всем диапазоне температур.

Сверхтонкое поле ${}^{63,65}H_{hf,\alpha}^1$ представляет собой сумму основного наведенного СТП ${}^{63,65}H_{tr,\alpha}^1$ и небольшого добавочного дипольного поля ${}^{63,65}H_{dip,\alpha}^{out,1}$, которым можно пренебречь, поскольку его вклад в релаксацию на три порядка величины меньше вклада от наведенного СТП. Что касается величин ${}^{63,65}H_{tr,\alpha}^1$, они были определены в разделе 4.4 (см. таблицу 4.1): ${}^{63}H_{hf,a}^1 = -6.5(1)$ кЭ/ μ_B , ${}^{63}H_{hf,b}^1 = -6.8(1)$ кЭ/ μ_B , ${}^{63}H_{hf,c}^1 = -5.8(1)$ кЭ/ μ_B ; ${}^{65}H_{hf,a}^1 = -6.8(1)$ кЭ/ μ_B , ${}^{65}H_{hf,b}^1 = -7.4(1)$ кЭ/ μ_B , ${}^{65}H_{hf,c}^1 = -6.3(1)$ кЭ/ μ_B . Подставляя эти значения в (4.19) и (4.20) и учитывая (4.16) и (4.17), находим следующие величины анизотропии релаксации ${}^{63}R_a^c = 1.010$, ${}^{63}R_b^c = 1.064$; ${}^{65}R_a^c = 1.073$, ${}^{65}R_b^c = 1.176$. Они превосходно согласуются с экспериментальными данными при $T = 300$ К.

Это свидетельствует о том, что при этой температуре экспериментально определенные значения анизотропии релаксации могут быть объяснены в приближении изотропных спиновых флуктуаций в LCO и NCO.

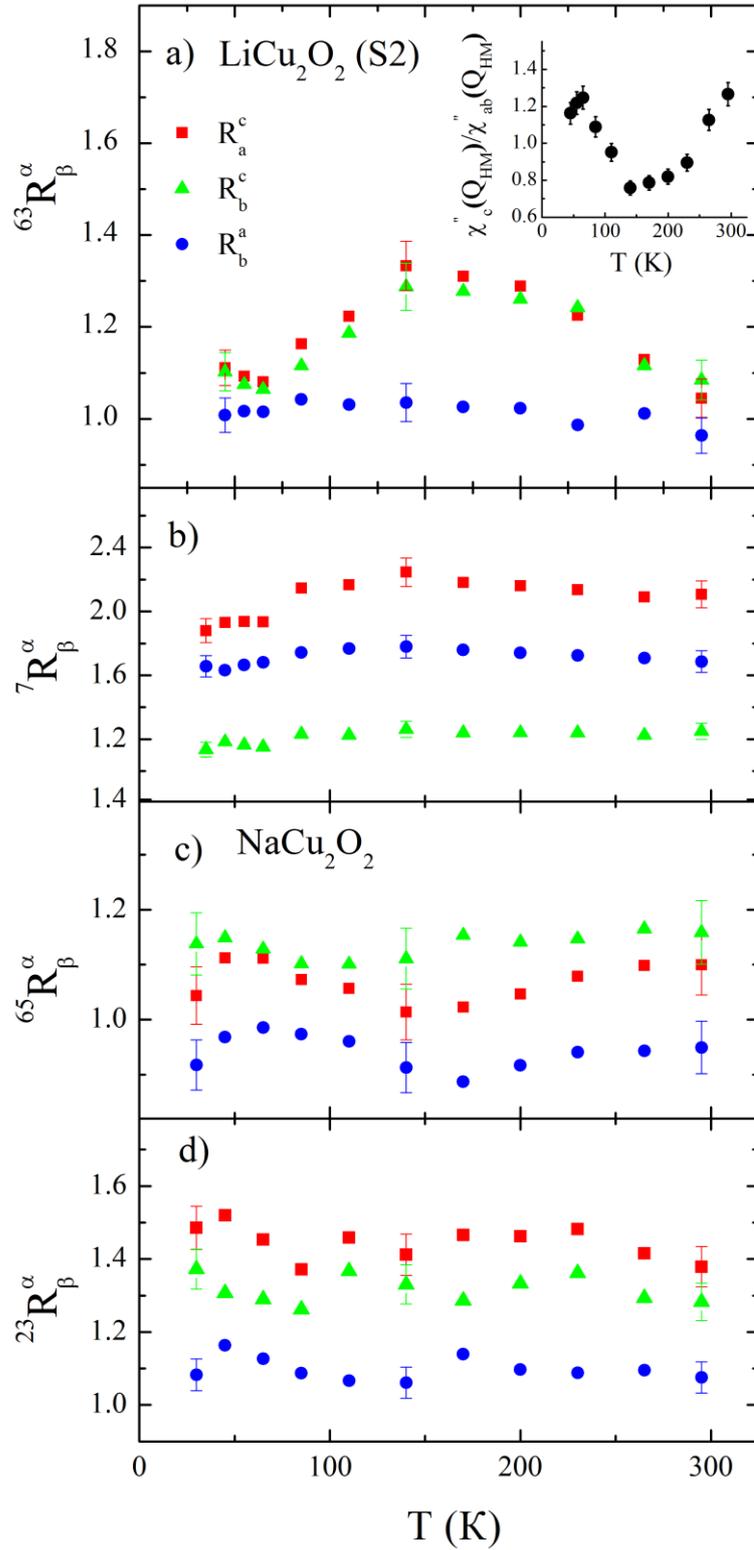


Рисунок 4.11. Зависимости от температуры анизотропии спин-решеточной релаксации R_β^α ($\alpha, \beta = a, b, c$) для ядер изотопов ^{63}Cu (a), ^7Li (b) в LiCu_2O_2 (S2), ^{65}Cu (c) и ^{23}Na (d) в NaCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. На вставке показана T -зависимость отношения $\frac{\chi_c''(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}{\chi_{ab}''(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}$ для LiCu_2O_2 (S2).

В диапазоне температур, в котором спиновые флуктуации остаются изотропными, т. е. когда выполняются соотношения (4.16) и (4.17), анизотропия спин-решеточной релаксации должна быть T -независимой, поскольку СТП ${}^{63,65}H_{hf,\alpha}^1$ не зависят от температуры (см. разделы 4.3, 4.4). Отсюда следует, что возрастание ${}^{63}R_a^c$ (${}^{63}R_b^c$) в LCO при понижении температуры может быть объяснено лишь нарушением изотропии спиновых флуктуации в системе, а именно значительным подавлением флуктуаций в направлении оси c кристалла.

Поскольку в W_α входит сумма по \mathbf{q} , мы не можем определить, при каких именно \mathbf{q} подавляются колебательные моды вдоль оси c . В разделе 1.2 указывалось, что дальний магнитный порядок, возникающий в LCO и NCO, соответствует следующим волновым векторам магнитной структуры: $q_a = 0.5 \cdot 2\pi/a$, $q_b = 0.174 \cdot 2\pi/b$, $q_c = 0$ (LCO) [1], $q_a = 0.5 \cdot 2\pi/a$, $q_b = 0.228 \cdot 2\pi/b$, $q_c = 0$ (NCO) [3]. В работах [A2, A3] также показано, что в магнитоупорядоченном состоянии разность начальных фаз между спиновыми цепочками, находящимися в плоскостях I и II (см. рисунок 4.9), составляет 0.5π . Следовательно, можно ожидать, что вблизи этих значений волнового вектора $\mathbf{Q}_{\text{НМ}} = (q_b, q'_c)$ восприимчивость $\chi''(\mathbf{q})$ имеет пик [1, 3], и релаксация W_α определяется, главным образом, флуктуациями, соответствующими вектору $\mathbf{Q}_{\text{НМ}}$. В этом случае выражение (1) может быть заменено на его приближенное значение:

$$W_\alpha \approx \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} [F_\beta(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})\chi''_\beta(\mathbf{Q}_{\text{НМ}}) + F_\gamma(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})\chi''_\gamma(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})]. \quad (4.21)$$

Кроме того, учитывая, что во всем диапазоне температур $R_b^a = \frac{W_a}{W_b} \cong 1$, и ${}^{63,65}H_{hf,a}^1 \cong {}^{63,65}H_{hf,b}^1$, получаем $\chi''_a(\mathbf{Q}_{\text{НМ}}) \cong \chi''_b(\mathbf{Q}_{\text{НМ}}) \equiv \chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})$. И тогда для отношения восприимчивостей $\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})$ и $\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})$ легко находим:

$$\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})} = ({}^{63,65}R_c^a + {}^{63,65}R_c^b - 1) \frac{({}^{63,65}H_{hf,a}^1)^2 + ({}^{63,65}H_{hf,b}^1)^2}{2({}^{63,65}H_{hf,c}^1)^2} \quad (4.22)$$

Можно воспользоваться выражением (4.22) для получения температурной зависимости $\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})}$. Результат показан на вставке рисунка 4.11а. Вблизи $T \approx 150$ К отношение мнимых частей восприимчивости достигает своего минимума $\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{НМ}})} = 0.72$ и возвращается к величине, соответствующей изотропным флуктуациям при приближении к T_N .

Появление минимума $\frac{\chi_c''(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}{\chi_{ab}''(\mathbf{Q}_{\text{HM}})} = 0.72$ можно связать с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих Cu^{2+} моменты. Действительно, обменные гейзенберговские взаимодействия в Cu^{2+} -O цепочках между ближайшими (J_1) и следующими за ближайшими (J_2) ионами Cu^{2+} , а также взаимодействие между цепочками внутри $\text{Li}(\text{Na}) - \text{Cu}^{2+}\text{O}$ слоев (J_3) имеют значения, достаточно близкие к $T \approx 150$ К: $|J_1|/k_B = 94$ К, $|J_2|/k_B = 166$ К, $|J_3|/k_B = 66$ К [2]. Возможно последовательное «включение» при понижении температуры вышеназванных внутрислойных корреляций ближнего порядка приводит к столь широкому максимуму в T -зависимостях как самой спин-решеточной релаксации, так и ее анизотропии. При дальнейшем понижении температуры на асимметрию спиновых флуктуаций, начинают оказывать влияние межплоскостные обменные гейзенберговские взаимодействия, которые хотя и являются слабыми, по-видимому, способны восстановить изотропию этих колебаний.

Переход от изотропных спиновых флуктуаций к преимущественно внутрислойным при понижении температуры до T_N наблюдался и в хорошо известном антиферромагнетике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ с $T_N = 410$ К [92]. В этом соединении имеются Cu^+ цепочки, которые так же, как и в LCO, через кислород связаны с магнитными моментами ионов Cu^{2+} , расположенных в соседних слоях. ЯМР исследование [92] спин-решеточной релаксации на ядрах ионов Cu^+ выше T_N показало, что отношение $\frac{\chi_c''(\mathbf{Q}_{\text{AF}})}{\chi_{ab}''(\mathbf{Q}_{\text{AF}})}$ изменяется от 1.2 при 500 К, что соответствует изотропным флуктуациям, до 0.1 при T_N , что свидетельствует о сильном подавлении антиферромагнитных спиновых флуктуаций в направлении, перпендикулярном слоям Cu^{2+}O_2 . Данный результат не является неожиданным, поскольку надежно установлено, что магнитные моменты меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ в магнитоупорядоченном состоянии лежат в плоскости ab . Отличие нашего результата от полученного в [92] заключается в том, что вблизи T_N спиновые флуктуации, по-видимому, вновь становятся изотропными. Данный факт указывает на то, что в LCO при температуре вблизи, но выше, T_N для спиновой системы отсутствует какая-то выделенная кристаллографическая плоскость, явно более других предпочтительная для возникновения в ней дальнего геликоидального магнитного порядка. Что касается NCO, то отсутствие температурной зависимости анизотропии релаксации ${}^{65}\text{R}_{\beta}^{\alpha}$, говорит о том, что спиновые флуктуации в этом соединении остаются симметричными (изотропными) во всем диапазоне температур.

Ионы Li^+ и Na^+ в LCO/NCO. В разделе 4.4 было выяснено, что диагональные элементы тензора полного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на ядрах ионов Li^+ и Na^+ , ${}^{7,23}\text{H}_{hf,\alpha\alpha}$, представляют собой сумму сравнимых по величине дипольного $H_{dip,\alpha\alpha}^{\text{out}}$ и наведенного $H_{tr,\alpha\alpha}$ вкладов: ${}^{7,23}\text{H}_{hf,\alpha\alpha} = {}^{7,23}\text{H}_{tr,\alpha\alpha} + {}^{7,23}\text{H}_{dip,\alpha\alpha}^{\text{out}}$. Поле $H_{tr,\alpha\alpha}$ наводится на $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ от 8 ионов Cu^{2+} , обозначенных на рисунке 4.9 цифрами 1–6 и 9, 10. Пути передачи спиновой плотности от

различных Cu^{2+} ионов отличаются. В этом случае необходимо рассматривать три различных вклада в $H_{tr,\alpha\alpha}$: $H_{tr,\alpha\alpha} = 4B_{4,\alpha\alpha} + 2B_{2,\alpha\alpha} + 2B'_{2,\alpha\alpha}$. Константа $B_{4,\alpha\alpha}$ учитывает перенос спиновой плотности от одного из четырех ионов 1, 3, 4, и 6. Этот перенос осуществляется вследствие перекрытия орбиталей $\text{Cu}^{2+} 3d_{x^2-y^2} - \text{O}^{2-} 2p_{\sigma} - \text{Li}^+(\text{Na}^+) 2p_{\sigma}(3p_{\sigma})$ (180° связь между ионами Cu^{2+} и $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$). $B_{2,\alpha\alpha}$ и $B'_{2,\alpha\alpha}$ описывают перенос спиновой плотности от одного из ионов 2, 5 и 9, 10, соответственно, который осуществляется через две ортогональные друг к другу кислородные $2p$ орбитали ($90^\circ \text{Cu}^{2+} - \text{Li}^+(\text{Na}^+)$ связь). В работе [A5] было выяснено, что $B'_{2,\alpha\alpha} \approx 0$, поэтому в дальнейшем анализе мы этот вклад не учитываем. Что касается дипольного СТВ $H_{dip,\alpha\beta}^{out}$, его тензор имеет недиагональные элементы, которые также дают вклад в спин-решеточную релаксацию. $H_{dip,\alpha\beta}^{out}$ тоже представляет собой сумму трех вкладов, а именно: $4D_{4,\alpha\beta}$ – от ионов 1, 3, 4, 6, $2D_{2,\alpha\beta}$ – от ионов 2, 5 и $2D'_{2,\alpha\beta}$ – от ионов 9, 10 ($H_{dip,\alpha\beta}^{out} = 4D_{4,\alpha\beta} + 2D_{2,\alpha\beta} + 2D'_{2,\alpha\beta}$). Включение в рассмотрение различных по величине анизотропных дипольных ($D_{4,\alpha\beta}$, $D_{2,\alpha\beta}$, $D'_{2,\alpha\beta}$) и наведенных ($B_{4,\alpha\alpha}$, $B_{2,\alpha\alpha}$) тензоров СТВ делает количественный анализ спин-решеточной релаксации на Li^+ и Na^+ в приближении сильно коррелированных спиновых флуктуаций чрезвычайно сложным. Расчеты, однако, значительно упрощаются в случае некоррелированных флуктуаций в спиновой подсистеме. Эта ситуация вполне может иметь место при $T \gg T_N$, когда тепловое движение сильно подавляет спиновые корреляции, делая флуктуации магнитных моментов меди независимыми друг от друга. При этом СТВ становится \mathbf{q} -независимым, а компоненты тензора структурного форм-фактора определяются суммой квадратов компонент тензора СТВ $H_{hf,\alpha\beta}^i$ от каждого из соседних спинов: $F_{\alpha\beta} = \sum_i (H_{hf,\alpha\beta}^i)^2$ [90]. В этом случае зависимость от \mathbf{q} в выражении (4.11) снимается, и мы имеем:

$$W_a = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} [(F_{ba} + F_{ca})\chi_a'' + (F_{bb} + F_{cb})\chi_b'' + (F_{bc} + F_{cc})\chi_c''], \quad (4.23)$$

$$W_b = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} [(F_{aa} + F_{ca})\chi_a'' + (F_{ab} + F_{cb})\chi_b'' + (F_{ac} + F_{cc})\chi_c''], \quad (4.24)$$

$$W_c = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} [(F_{aa} + F_{ba})\chi_a'' + (F_{ab} + F_{bb})\chi_b'' + (F_{ac} + F_{bc})\chi_c''], \quad (4.25)$$

где $F_{\alpha\beta}$ – матричные элементы тензора \mathbf{F} .

$$\begin{aligned}
\mathbf{F} = & 4 \begin{pmatrix} (B_{4,aa} + D_{4,aa})^2 & D_{4,ab}^2 & D_{4,ac}^2 \\ D_{4,ba}^2 & (B_{4,bb} + D_{4,bb})^2 & D_{4,bc}^2 \\ D_{4,ca}^2 & D_{4,cb}^2 & (B_{4,cc} + D_{4,cc})^2 \end{pmatrix} \\
& + 2 \begin{pmatrix} (B_{2,aa} + D_{2,aa})^2 & D_{2,ab}^2 & D_{2,ac}^2 \\ D_{2,ba}^2 & (B_{2,bb} + D_{2,bb})^2 & D_{2,bc}^2 \\ D_{2,cb}^2 & D_{2,cb}^2 & (B_{2,cc} + D_{2,cc})^2 \end{pmatrix} \\
& + 2 \begin{pmatrix} D_{2,aa}'^2 & D_{2,ab}'^2 & D_{2,ac}'^2 \\ D_{2,ba}'^2 & D_{2,bb}'^2 & D_{2,bc}'^2 \\ D_{2,ca}'^2 & D_{2,cb}'^2 & D_{2,cc}'^2 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Значения матричных элементов тензоров дипольного взаимодействия ($D_{4,\alpha\beta}$, $D_{2,\alpha\beta}$, $D_{2,\alpha\beta}'$) рассчитываются по формуле (3.37). Кроме того, воспользовавшись таблицей 4.1, имеем для Li:

$$\begin{aligned}
4B_{4,aa} + 2B_{2,aa} &= 3.05 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}, \\
4B_{4,bb} + 2B_{2,bb} &= 2.83 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}, \\
4B_{4,cc} + 2B_{2,cc} &= 1.64 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

и для Na:

$$\begin{aligned}
4B_{4,aa} + 2B_{2,aa} &= 7.50 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}, \\
4B_{4,bb} + 2B_{2,bb} &= 8.81 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}, \\
4B_{4,cc} + 2B_{2,cc} &= 5.38 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Если предполагать, что вклад в СТП на ядрах Li и Na одинаков от каждого из ионов 1, 3, 4, 6 (также от ионов 2 и 5), а симметрия расположения этих ионов относительно $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ требует именно такого предположения, то из этого следует, что населенности орбиталей $p_{x'}$, $p_{y'}$ ионов $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ примерно равны, $n_{x'} \approx n_{y'}$. Данное условие приводит к тому, что должны выполняться следующие равенства:

$$\begin{aligned} B_{4,bb} &= kB_{4,aa}, \\ B_{2,bb} &= kB_{2,aa}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

где $k \approx 1$. Тогда, используя (4.23) - (4.26), находим: $k(\text{Li}) = 0.93$, $k(\text{Na}) = 1.17$. Учитывая далее, что для LCO при $T = 300 \text{ K}$ $\chi'_a = \chi'_b = 0.83\chi'_c$, а для NCO $\chi'_a = \chi'_b = \chi'_c$, получаем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} R_c^a = W_a/W_c \\ R_c^b = W_b/W_c \end{cases} \quad (4.30)$$

Решение данной системы с учетом (4.27) - (4.29) дает несколько корней для элементов тензора наведенных сверхтонких полей. Выбор физически значимых корней основывался на условии $B_{4,\alpha\alpha} \geq B_{2,\alpha\alpha}$, ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$), вытекающем из симметрии расположения ионов Cu^{2+} относительно $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$. Результаты расчета показаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Сверхтонкие поля, наведенные на ядра ионов $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ от магнитных моментов ионов Cu^{2+} .

		$B_{4,\alpha}$, кЭ/ μB	$B_{2,\alpha}$, кЭ/ μB
Li	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	0.60(3)	0.33(2)
	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	0.56(3)	0.30(2)
	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	0.32(3)	0.18(2)
Na	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	1.30(9)	0.92(9)
	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	1.58(9)	1.24(9)
	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1.28(9)	0.12(9)

4.7 Выводы

В данной главе приведены следующие основные результаты:

1. Впервые методами ЯМР/ЯКР проведено комплексное исследование монокристаллов LCO/NCO в области парамагнитного состояния. Получены и детально рассмотрены температурные зависимости магнитных сдвигов линий ЯМР, скорости и анизотропии спин-решеточной релаксации на различных ядрах LCO/NCO, а также магнитной восприимчивости при различных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость.

2. На основе анализа экспериментальных спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na , записанных при различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле, определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения исследуемых ядер.

3. Сделаны оценки вкладов в дипольные и наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ от отдельных ближайших соседних ионов Cu^{2+} . Анализ природы этих полей позволил выявить ненулевую степень ковалентности между ионами в LCO/NCO. Кроме того, установлено, что «немагнитные» ионы $\text{Cu}^{+(1+\delta)}$ имеют отличную от нуля дырочную заселенность ($\delta \approx 0.2$) и, следовательно, имеют эффективные магнитные моменты. Данный результат позволяет говорить о возможности реализации в LCO обменно - индуцированного механизма возникновения спонтанной электрической поляризации.

4. Обнаружено, что в мультиферроике LiCu_2O_2 наблюдается значительное подавление спиновых флуктуаций в направлении оси c при понижении температуры. Анализ температурной зависимости анизотропии релаксации позволил заключить, что данное подавление связано с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих Cu^{2+} моменты. Максимум ослабления таких флуктуаций достигается при $T \approx 150$ К. Дальнейшее охлаждение LCO до $T \approx T_N$ восстанавливает изотропию флуктуаций в системе, что косвенно указывает на отсутствие вблизи, но выше T_N , некоторой выделенной кристаллографической плоскости, явно более других предпочтительной для возникновения в ней планарного геликоидального магнитного порядка. В купрате NCO спектр спиновых флуктуаций остается изотропным во всем диапазоне температур.

ГЛАВА 5 МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2

В данной главе приводятся результаты статических $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na ЯМР/ЯКР измерений исследуемых соединений LCO/NCO в магнитоупорядоченной фазе. Проводится анализ формы линии ЯМР. Экспериментально полученные спектры моделируются в рамках планарной спиральной структуры. Определяются пространственная ориентация магнитных моментов ионов Cu^{2+} , их значения и направления закручивания. Полученные результаты обсуждаются в применении к имеющимся теоретическим моделям сегнетомагнетизма.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [A1 - A3, A6 - A17].

5.1 Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в высоком внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na были записаны в поле $H_0 = 94$ кЭ при $T = 10$ К (LiCu_2O_2 (S2) и LiCu_2O_2 (S1)) и $H_0 = 92.8$ кЭ при $T = 7$ К (NaCu_2O_2). Охлаждение образцов производилось при включенном внешнем поле. По сравнению со спектрами в парамагнитном состоянии спектры, полученные ниже температуры Нееля, имеют более сложный вид и значительно уширены (рисунки 5.1 - 5.4). В результате анализа спектров $^{63,65}\text{Cu}$, записанных во внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии, было выяснено, что они могут быть удовлетворительно описаны в предположении преобразования каждой из представленных на рисунках 5.1, 5.3, 5.4 узких линий (парамагнитная фаза) в характерную двугорбую спектральную линию. При этом центр симметрии получившегося дублета соответствовал резонансной частоте нерасщепленной линии. Такое расщепление спектров при переходе в упорядоченное магнитное состояние может являться признаком того, что локальное поле $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$ в месте расположения ионов Cu^+ индуцируется магнитной структурой с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [93]. На рисунке 5.3 для случая $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$, в качестве примера, проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу (^{63}S , ^{65}S) и спутникам (^{63}S , ^{65}S); также показаны величины расщепления ($\Delta^{63\nu}$, $\Delta^{65\nu}$) центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и спутников ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Здесь же отметим, что на рисунке 5.1 наблюдается ожидаемое сходство спектров при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ для LiCu_2O_2 (S2) и LiCu_2O_2 (S1), что свидетельствует об идентичности магнитного упорядочения и воспроизводимости

результатов в случае высококачественных образцов. Далее по тексту речь будет идти только об образце LiCu_2O_2 (S2), поскольку, к сожалению, дефект двойникования LiCu_2O_2 (S1) является серьезной преградой для изучения анизотропии свойств данного соединения. По этой же причине в Главе 4 анализировались результаты, полученные лишь на монодоменном образце.

Спектры ^7Li и ^{23}Na ниже температуры Нееля, как и спектры меди, приобретают вид, характерный для несоизмеримых с решеткой магнитных структур. При направлении магнитного поля вдоль кристаллографических осей **b** и **c** спектры ЯМР ^7Li представляют собой четырехгорбые уширенные линии, а вдоль оси **a** резонансная линия лития имеет только два максимума. Резонансные пики ^{23}Na расщепляются лишь в двугорбые линии ЯМР во всех ориентациях поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Явные различия в спектрах ^7Li и ^{23}Na непосредственно свидетельствуют о не идентичности магнитных структур исследуемых купратов.

Отметим, что на рисунке 5.3 для каждой из ориентаций отсутствует часть экспериментального спектра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в диапазоне частот 102-109 МГц. Дело в том, что в этом диапазоне имеет место наложение сигнала ЯМР от ядер $^{63,65}\text{Cu}$ и более интенсивного сигнала от ядер ^{23}Na . Поскольку время спин-спиновой релаксации T_2 ^{23}Na на порядок величины длиннее чем T_2 $^{63,65}\text{Cu}$, то получить спектр только от ^{23}Na в частотном диапазоне 102-109 МГц (подавив сигнал от меди) удастся записью спектра ЯМР с большой задержкой $t_{\text{del}} \gg ^{63,65}T_2$ между двумя радиочастотными импульсами, формирующими спиновое эхо. К сожалению, выделить спектр от $^{63,65}\text{Cu}$ подавлением сигнала от натрия не удалось.

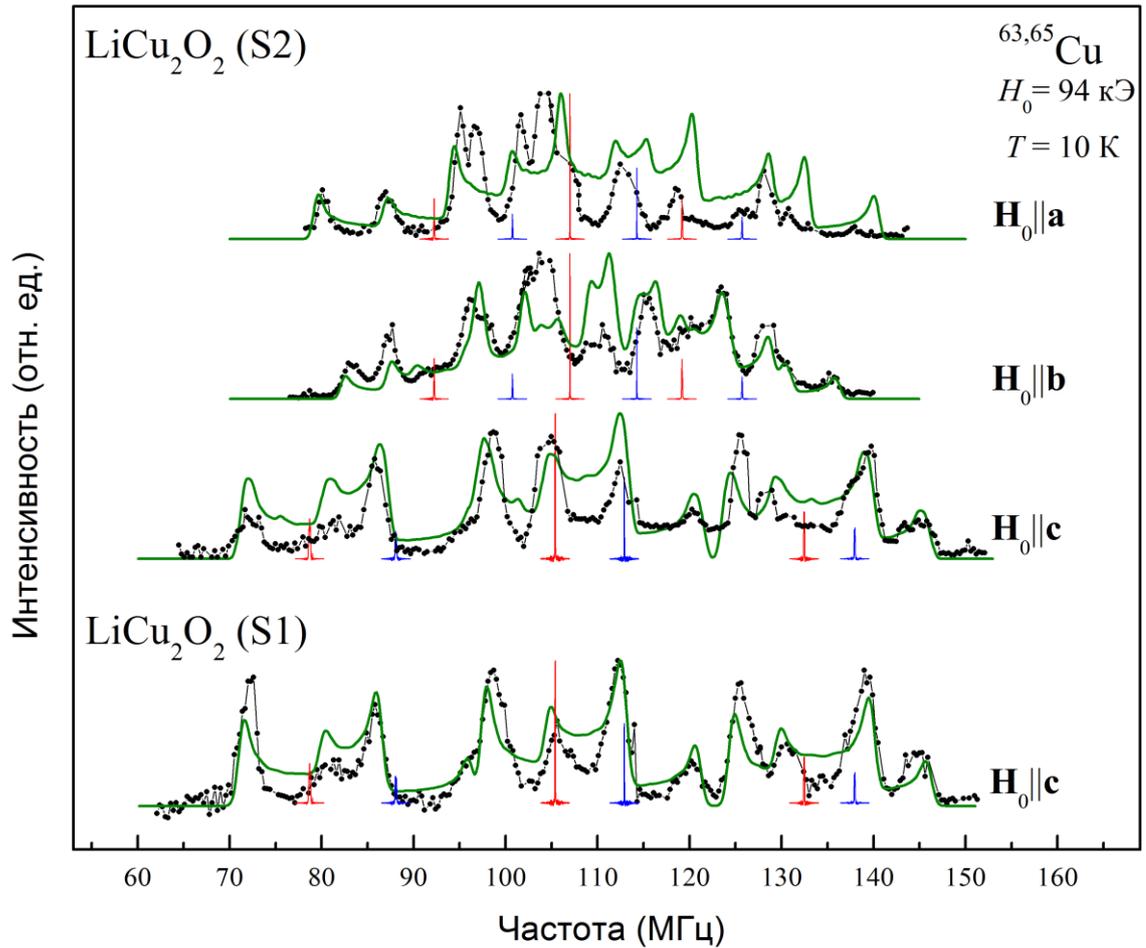


Рисунок 5.1. ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристаллов LiCu_2O_2 (S2) и LiCu_2O_2 (S1) при температуре $T = 10 \text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , \mathbf{c} (•). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам $^{63,65}\text{Cu}$ при комнатной температуре. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали в $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$ цепочках.

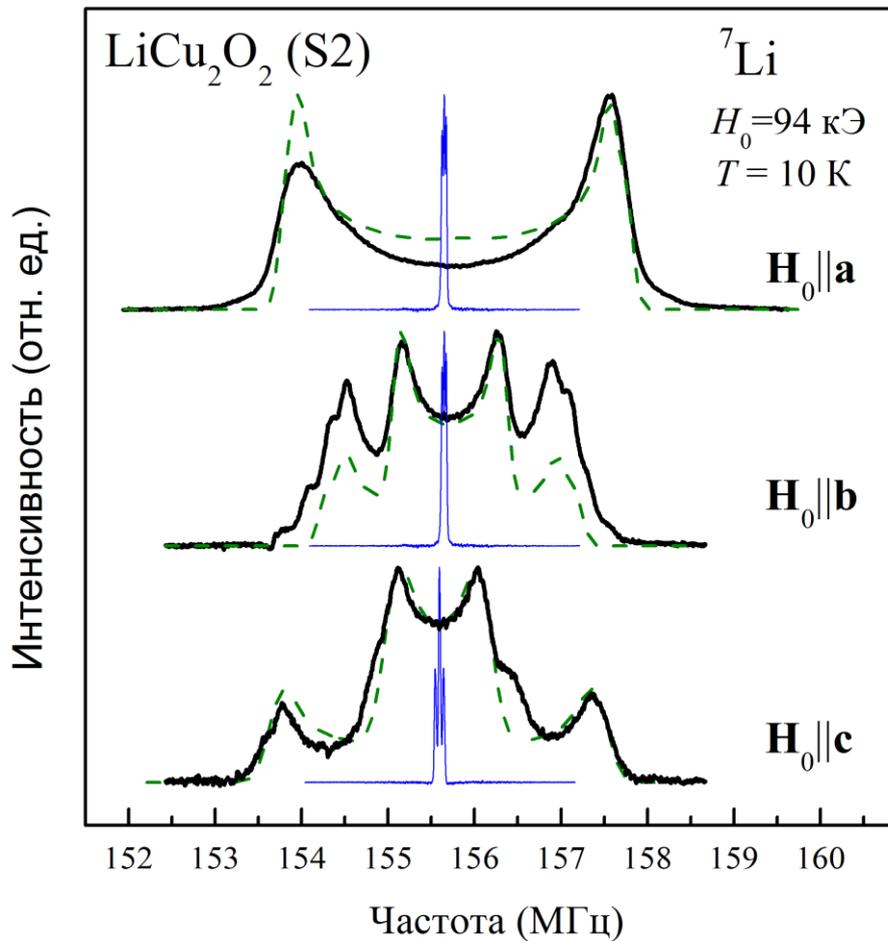


Рисунок 5.2. Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 (S2) при температуре $T = 10$ К и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , \mathbf{c} (сплошные линии). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам ${}^7\text{Li}$ при комнатной температуре. Штриховые линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали.

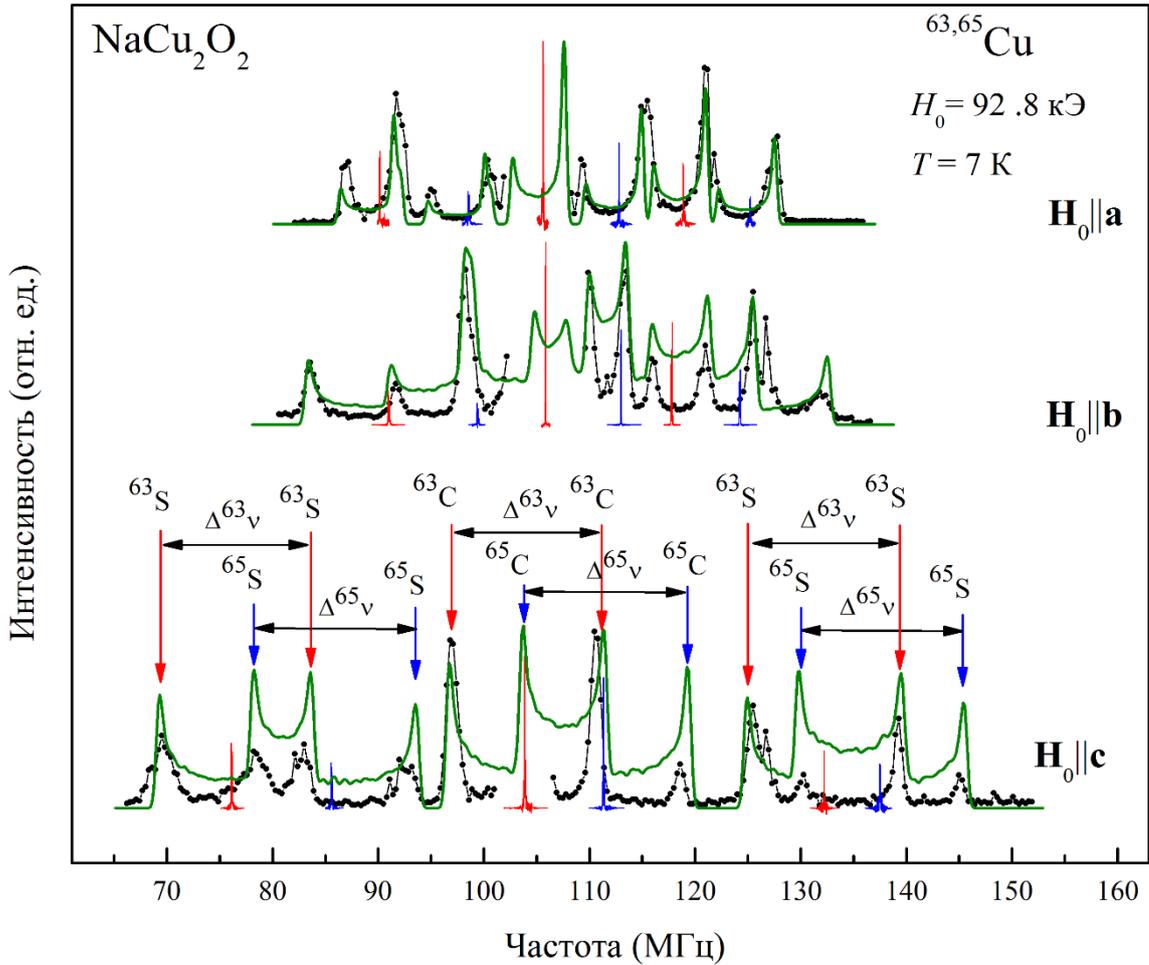


Рисунок 5.3. ЯМР спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 7$ К и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , \mathbf{c} (\bullet). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам $^{63,65}\text{Cu}$ при комнатной температуре. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали в $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$ цепочках. Для случая $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу (^{63}C , ^{65}C) и спутникам (^{63}S , ^{65}S); также показаны величины расщепления (Δ^{63v} , Δ^{65v}) центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и спутников ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние.

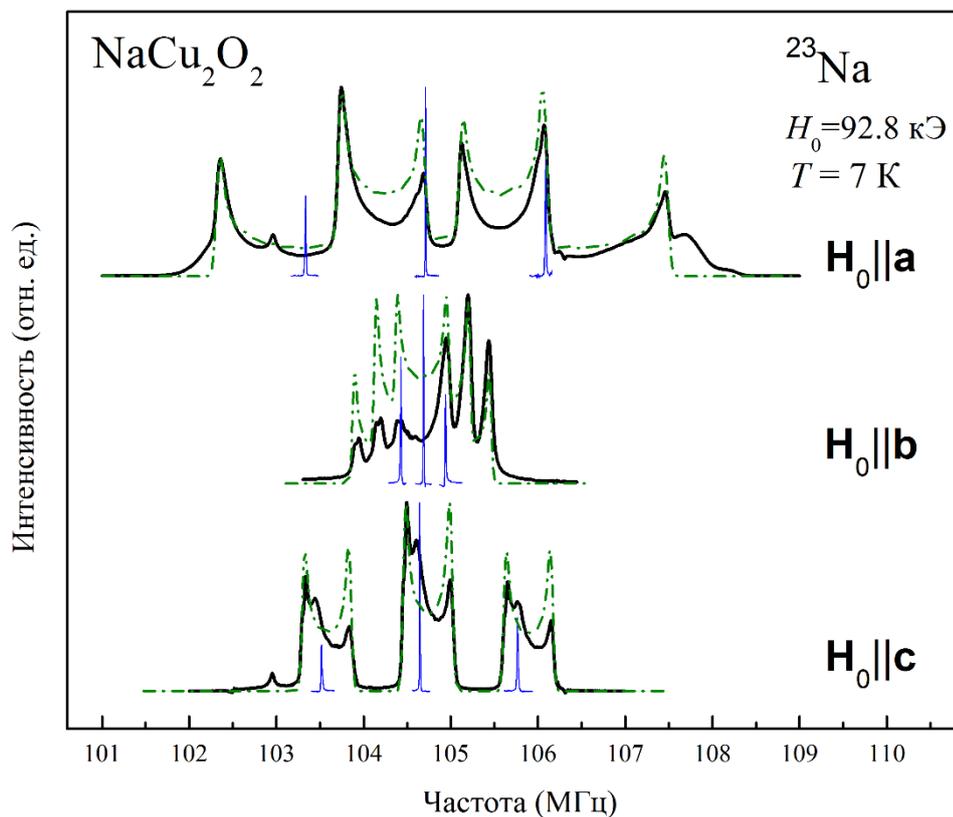


Рисунок 5.4. Спектры ЯМР ^{23}Na в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 7 \text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (сплошные линии). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам ^{23}Na при комнатной температуре. Штриховые линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали.

5.2 Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле ниже температуры Нееля

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом внешнем магнитном поле представлены на (рисунки 5.5, 5.6). Трансформацию формы данных спектров при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние достаточно сложно проиллюстрировать также наглядно, как в случае ЯМР в высоком внешнем поле (см. раздел 5.1). В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при $T > T_N$ и $H_0 = 0$ спектр представляет собой две узкие одиночные линии, соответствующие изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu , как уже указывалось в разделе 4.1. При включении слабого произвольно направленного внешнего магнитного поля $\gamma H_0 \ll \nu_Q$ одиночная линия ЯКР трансформируется в 5 резонансных пиков (для спина $I = 3/2$) [94].

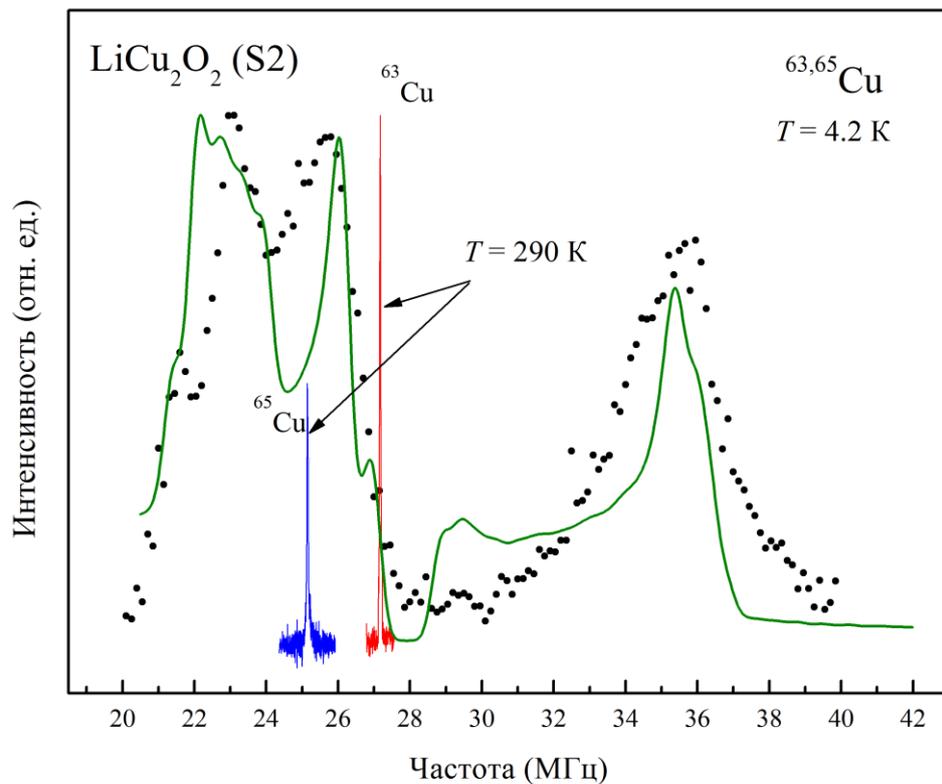


Рисунок 5.5. Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 (S2) при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ (\bullet). Также показаны спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра.

Такое усложнение спектра происходит вследствие снятия вырождения состояния $|\pm 3/2\rangle$ и смешивания состояний $|-1/2\rangle$ и $|+1/2\rangle$. Положение, количество пиков и их интенсивность зависят

от направления внешнего магнитного поля. При включении внутреннего локального магнитного поля, изменяющегося в пространстве по тому или иному закону, результирующий спектр S будет представлять собой сумму субспектров S_i , записанных при определенном направлении локального магнитного поля. При этом при суммировании перебираются все возможные направления локального поля, заложенные в модель магнитной структуры.

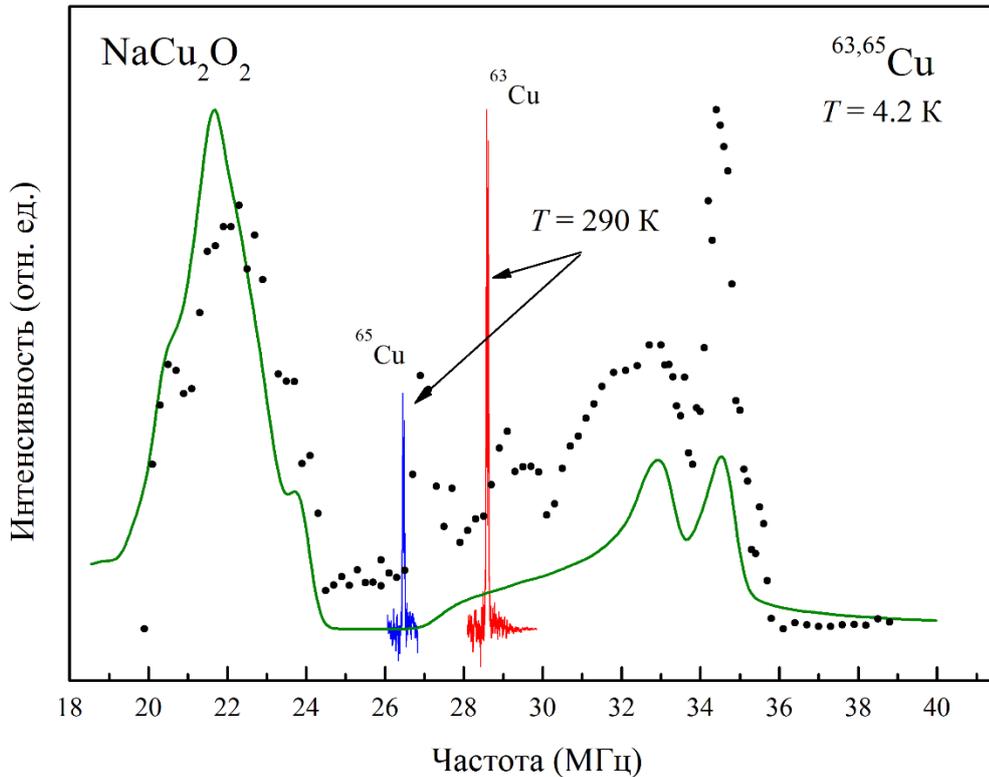


Рисунок 5.6. Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ (\bullet). Также показаны спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра.

5.3 Анализ формы линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в модели планарной спиральной структуры

Представленные в разделах 5.1, 5.2 спектры в магнитоупорядоченном состоянии получены на ядрах немагнитных ионов и смоделированы в модели планарной спиральной структуры, описанной в раздел 3.3. Магнитное поле на ядре немагнитного иона, как уже отмечалось, определяется дальнедействующим дипольным полем H_{dip} , создаваемым магнитным окружением, и наведенным, главным образом, от ближайших магнитных ионов, сверхтонким полем $H_{tr,\alpha}$. Расчет дипольных магнитных полей на позициях Cu^+ в предположении спиральной магнитной структуры показал, что $H_{dip} \approx 2$ кЭ много меньше экспериментально определенного локального поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Cu}}) \sim 10\text{--}15$ кЭ. Однако при дальнейшем анализе спектров меди мы учитывали оба вклада, используя значение величины моментов ионов Cu^{2+} μ , определенное в результате моделирования спектров ^{23}Na (^7Li). В Главе 4, было показано, что поле $^{63}H_{tr,\alpha}$ является почти изотропным и обусловлено в основном отрицательным сверхтонким полем поляризации остова (поляризацией 3d электронами внутренних s-оболочек ионов Cu^+) [A4]. Данное поле наводится от ионов Cu^{2+} вследствие перекрытия орбиталей $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu}^{2+}) - 2p_{x,y,z}(O^{2-}) - 3d_{3z^2-r^2}, 3d_{x^2-y^2}(\text{Cu}^+)$. Что касается спектров ЯМР ^{23}Na и ^7Li , то для описания их расщепления ниже $T = T_N$ достаточно учесть только вклад H_{dip} в локальное поле $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Na(Li)}})$. Это свидетельствует о взаимной компенсации при $T < T_N$ сверхтонких полей, наведенных от соседних ионов Cu^{2+} и подтверждает тем самым вывод нейтронных исследований [1] об АФ корреляции магнитных моментов вдоль направления \mathbf{a} . Нескомпенсированный же вклад в $H_{tr,\alpha}$ от ионов Cu^{2+} , расположенных в Cu^{2+}O_2 цепочках вне рассматриваемого слоя $-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}(\text{Na})$ (ионы 9 и 10, рисунок 4.9), по-видимому, пренебрежимо мал.

Поскольку элементарная ячейка NaCu_2O_2 (LiCu_2O_2) содержит четыре магнитно-неэквивалентные позиции ионов Cu^{2+} , расположенные в слоях $m = \text{I--IV}$, моделирование ЯМР спектров меди и натрия (лития) требует использования довольно большого количества варьируемых параметров. Это обстоятельство удастся частично обойти при анализе реальных спектров, полученных в настоящей работе. При произвольных значениях углов θ_m , ψ_m и начальных фаз ϕ_m (см. раздел 3.3) можно ожидать расщепления каждой линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na , ^7Li в сложный спектр с четырьмя парами максимумов. Реальные же экспериментально полученные спектры в NCO при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и в LCO при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ представляют собой набор симметрично расщепленных двугорбых линий, которые могут быть описаны только вполне ограниченным набором взаимных пространственных ориентаций плоскостей геликсов в цепочках I, II, III, IV. Так нами было выяснено, что двухпиковое расщепление ЯМР линий $^{63,65}\text{Cu}$

и ^{23}Na , ^7Li возможно лишь, при определенных сочетаниях разностей фаз $\Delta\phi_{m,m\pm 1}$ и условии попарной коллинеарности нормалей геликсов \mathbf{n}_m . Кроме того, для углов ψ_m должно выполняться условие:

$$\psi_i - \psi_j = 0 \text{ или } \pm 180^\circ \quad (i, j = \text{I, II, III, IV}). \quad (5.1)$$

Это согласуется с результатом работы [46], в которой авторы, минимизируя спиновый гамильтониан относительно параметров \mathbf{q} , θ_m , ψ_m , ϕ_m и учитывая симметричные свойства пространственной группы P_{nma} , получили единое значение ψ_m для всех m . С учетом вышеназванных ограничений на углы θ_m , ψ_m в NCO и LCO становятся возможными только 6 различных моделей пространственной ориентации спиновых спиралей в слоях I, II, III, IV. Это три модели, в которых нормали геликсов \mathbf{n}_m попарно параллельны (1 $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$ и $\mathbf{n}_\text{II} \parallel \mathbf{n}_\text{III}$; 2. $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{II}$ и $\mathbf{n}_\text{III} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$; 3. $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{III}$ и $\mathbf{n}_\text{II} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$) плюс три модели, в которых нормали \mathbf{n}_m попарно антипараллельны).

Полный набор спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na , при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ удалось полностью смоделировать в рамках только одной из шести моделей. Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчётными и экспериментальными спектрами, записанными в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $H_0 = 92.8$ кЭ при ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ представлены в таблице 5.1. Отметим, что полученное нами значение магнитного момента ионов меди Cu^{2+} $\mu = 0.59(3) \mu_B$ в NCO очень хорошо согласуется со значением $\mu = 0.56 \mu_B$, найденным в экспериментах по нейтронной дифракции [3].

Моделирование экспериментальных спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^7Li в LCO с одинаковыми параметрами также было возможным лишь при определенных сочетаниях разностей фаз $\Delta\phi_{(m+1)m}$, условии попарной коллинеарности нормалей геликсов \mathbf{n}_m и единого значения ψ_m для всех m (последнее условие нарушается при ориентации $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$). Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчётными и экспериментальными спектрами, записанными в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $H_0 = 94$ кЭ при ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, представлены в таблице 5.2. Отметим также, что полученное нами при моделировании спектров ЯМР ^7Li значение магнитного момента иона Cu^{2+} $\mu = 1.1(1) \mu_B$ немного превосходит значение $\mu = 0.85 \pm 0.15 \mu_B$, определенное в экспериментах по рассеянию нейтронов [9]. Возможно, данное расхождение связано с тем, что в локальное магнитное поле на ядрах лития небольшой вклад кроме дипольного вносит еще и контактное сверхтонкое поле, которое не учитывалось при анализе литиевых спектров.

Необходимо отметить, что линии ЯМР ^{23}Na при $T < T_N$ имеют асимметричную форму. При этом степень асимметрии нарастает при переходе от $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ к $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ и далее к $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ (рисунок 5.4).

Аналогичное искажение спектров ЯМР ^{23}Na в NCO наблюдалось также в работах [66, 67]. Данная асимметрия может означать, что распределение числа ионов Cu^{2+} N в Cu^{2+}O_2 цепочке по углу вращения φ их магнитных моментов внутри геликса неравномерно, т. е. $dN/d\varphi \neq 0$.

Таблица 5.1. Значения параметров моделирования спектров ЯМР NaCu_2O_2 .

	m	θ_m , град.	ψ_m , град.	$\Delta\phi_{21}$, град.	$\Delta\phi_{32}$, град.	$\Delta\phi_{43}$, град.	$ h_{\text{loc},1} $, кЭ	μ , μ_B
$\mathbf{H}_0 = 0$	1	150(1)	-45(1)	-90(1)	-	-90(1)	5.3(1)	0.59(3)
	2	-150(1)						
	3	30(1)						
	4	-30(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1	145(1)	-45(1)	-90(1)	52(2)	-90(1)	5.3(1)	0.59(3)
	2	-145(1)						
	3	35(1)						
	4	-35(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	1	102(1)	180(1)	-90(1)	-30(2)	-90(1)	5.3(1)	0.59(3)
	2	-102(1)						
	3	78(1)						
	4	-78(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	1	128(1)	-90(1)	-90(1)	-112(2)	-90(1)	5.3(1)	0.59(3)
	2	-128(1)						
	3	52(1)						
	4	-52(1)						

Такая ситуация может возникать при воздействии достаточно высокого внешнего магнитного поля на магнитные моменты, составляющие спиновую спираль. Некоторые направления магнитных моментов (например, вдоль поля) становятся энергетически более выгодными, чем другие направления (в частности против поля).

Таблица 5.2. Значения параметров моделирования спектров ЯМР LiCu_2O_2 .

	m	θ_m , град.	ψ_m , град.	$\Delta\phi_{21}$, град.	$\Delta\phi_{32}$, град.	$\Delta\phi_{43}$, град.	$ h_{\text{loc}} $, кЭ	μ , μ_B
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1	-32(1)	-45(1)	90(1)	-	90(1)	5.3(2)	1.1(1)
	2	-32(1)						
	3	-32(1)						
	4	-32(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1	-29(1)	-45(1)	90(1)	-33(2)	90(1)	5.3(2)	1.1(1)
	2	-29(1)						
	3	-29(1)						
	4	-29(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	1	-20(1)	0(1)	90(1)	45(2)	90(1)	5.3(2)	1.1(1)
	2	20(1)						
	3	20(1)						
	4	-20(1)						
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	1	-60(1)	80(1)	90(1)	145(2)	90(1)	5.3(2)	1.1(1)
	2	-60(1)	-80(1)					
	3	-60(1)	-80(1)					
	4	-60(1)	80(1)					

Проведя анализ искажения спектров, подобный выполненному в [66] и требующий введения в схему моделирования двух дополнительных варьируемых параметров, мы выяснили, что анизотропия наших спектров ЯМР ^{23}Na может быть описана как в bc -модели, так и в модели предлагаемой нами. Хотя учет дополнительных параметров и описывает асимметрию наблюдаемых спектров, он, как выяснилось, не оказывает влияния на определенную нами пространственную ориентацию спиновых спиралей в медно-кислородных цепочках. Чтобы не увеличивать число варьируемых параметров, мы отказались от количественного описания асимметрии спектров в данной работе.

Мы также отмечаем некоторое несоответствие интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров $^{63,65}\text{Cu}$. Здесь причина несоответствия не столь однозначна как в случае натрия. Дело в том, что некоторые ЯМР параметры, влияющие на интенсивность спектров, такие, например, как времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества η , являются, вообще говоря, зависимыми от

резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удается записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это и приводит к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о *положении* пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

5.4 Магнитные структуры LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 : сходства и отличия

В соответствии с данными, приведенными в таблицах 5.1, 5.2, картина магнитной структуры в NaCu_2O_2 и LiCu_2O_2 и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляются следующими. В нулевом магнитном поле спиновые спирали во всех слоях m имеют один и тот же угол $\psi_m = -45^\circ$. В случае NCO, в слоях I и IV, плоскости спиновых геликсов параллельны, так же как и в бислое II, III. Нормаль \mathbf{n} к плоскости геликса в слое I отклонена от оси \mathbf{c} на угол $\theta_I = 150^\circ$, в слое IV на угол $\theta_{IV} = -30^\circ$, в слоях II, III на $\theta_{II} = -150^\circ$ и $\theta_{III} = 30^\circ$, соответственно. Таким образом, мы получили, что спиновые спирали внутри бислоя (II-III) лежат в одной плоскости, но имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов, то же самое имеет место и в бислое (I-IV). Вышеописанная магнитная структура изображена на рисунке 5.7a. Отметим, что такая же последовательность направлений закручивания спиновых спиралей в слоях $m = \text{I, II, III, IV}$ была предложена для объяснения результатов исследований методом нейтронной дифракции магнитной структуры NaCu_2O_2 [43]. В случае LCO, во всех слоях $m = \text{I, II, III, IV}$ плоскости спиновых спиралей параллельны, направление закручивания спиновых спиралей одинаковое, а нормаль \mathbf{n} к этим плоскостям отклонена от оси \mathbf{c} на угол 32° . Пространственные ориентации планарных геликсов в спиновых цепочках LCO представлены на рисунке 5.7b. Данный результат подтверждает вывод о неидентичности магнитных структур оксидов LCO и NCO, а именно о противоположности направлений вращения магнитных моментов в соседних цепочках CuO_2 в NCO и их совпадении в LCO, впервые сделанном в работе [67].

При охлаждении образцов NCO и LCO, соответственно, в магнитных полях $H_0 = 92.8$ кЭ и $H_0 = 94$ кЭ, направленных вдоль оси кристалла \mathbf{c} , магнитные структуры соединений практически не изменяются.

Магнитные поля \mathbf{H}_0 , направленные вдоль оси \mathbf{a} , поворачивают плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль или против направления поля. При этом в LCO параллельность друг другу спиновых плоскостей сохраняется только внутри бислоев (II-III) и (I-IV). Направления закручивания спиралей в бислоях: в NCO – противоположное, в LCO – в одном направлении.

Подобное стремление к перпендикулярному относительно магнитного поля расположению спиновых плоскостей наблюдается и при охлаждении кристаллов в поле при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ ниже температур магнитного перехода. При этом, в случае NCO, проекции нормали \mathbf{n} на плоскость ab в каждом слое m лежат вдоль оси \mathbf{b} , а, в случае LCO, отклонены от этой оси на ~ 10 градусов. Взаимная ориентация спиновых плоскостей в бислоях и направления закручивания в

них аналогичны случаю $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$.

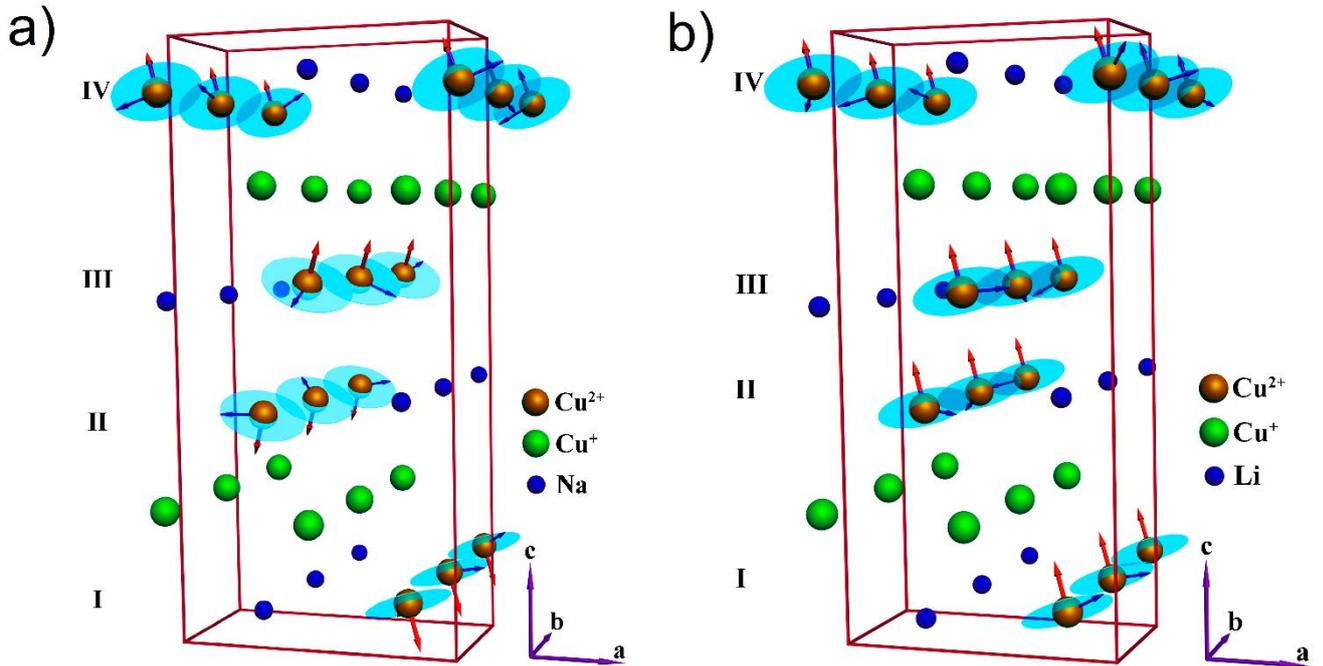


Рисунок 5.7. Показаны ионы Cu^+ , Cu^{2+} , Na^+ и Li^+ в кристаллической решетке, а также пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu^{2+} -O цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$ в нулевом и во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ, направленном вдоль оси кристалла c , в случае NaCu_2O_2 (а) и $H_0 = 94$ кЭ в случае LiCu_2O_2 (б). Магнитные моменты Cu^{2+} условно показаны синими стрелками, плоскости их поляризации – голубыми кругами, нормали к плоскостям поляризации – красными стрелками.

Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в слоях $m = \text{I, II, III, IV}$ для $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} представлена на рисунках 5.8, 5.9. Ее вид определяется конкуренцией между магнитокристаллической анизотропией, определяющей плоскость легкого намагничивания, и анизотропией магнитной восприимчивости ($\chi \parallel \mathbf{n} \neq \chi \perp \mathbf{n}$). В сильном внешнем магнитном поле плоскость поляризации спиновых магнитных моментов может изменять свою пространственную ориентацию [63, 41], занимая положение, в котором общая энергия системы минимальна. Мы, однако, не можем сказать является ли переориентационный переход, наблюдаемый нами при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , резким, типа «спин-флопа», или же имеет место постепенный поворот плоскостей геликса при возрастании величины внешнего магнитного поля.

Как уже упоминалось в разделе 1.5, в работе [66] на основе анализа ЯМР спектров изотопа ^{23}Na было показано, что спиновые спирали в цепочках CuO_2 лежат в плоскости bc .

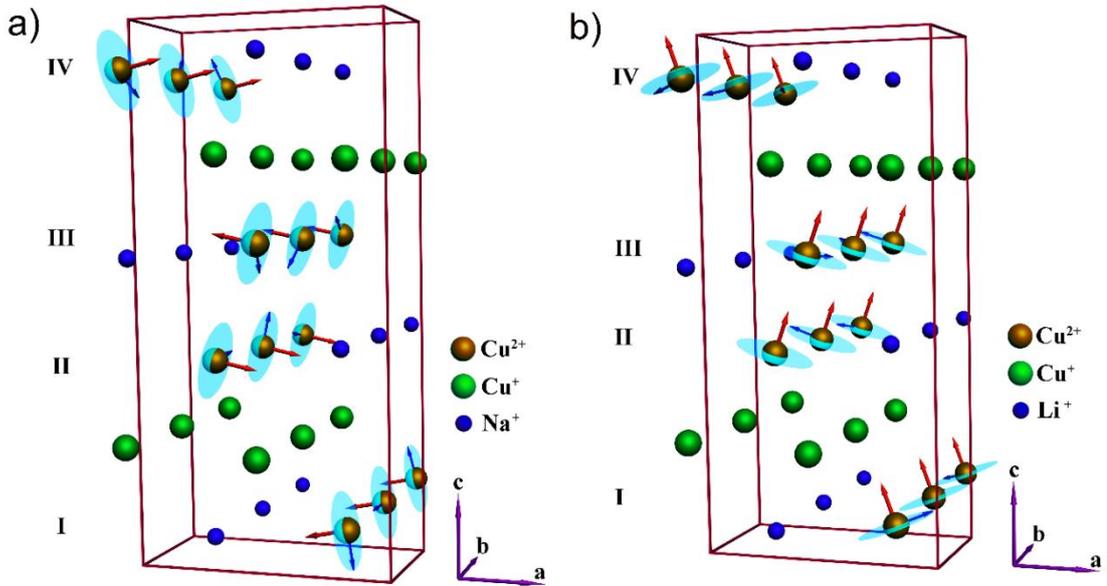


Рисунок 5.8. Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu^{2+} -O цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$ во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ при $H_0 = 92.8$ кЭ для NaCu_2O_2 (a) и $H_0 = 94$ кЭ для LiCu_2O_2 (b). Магнитные моменты Cu^{2+} условно показаны синими стрелками, плоскости их поляризации – голубыми кругами, нормали к плоскостям поляризации – красными стрелками.

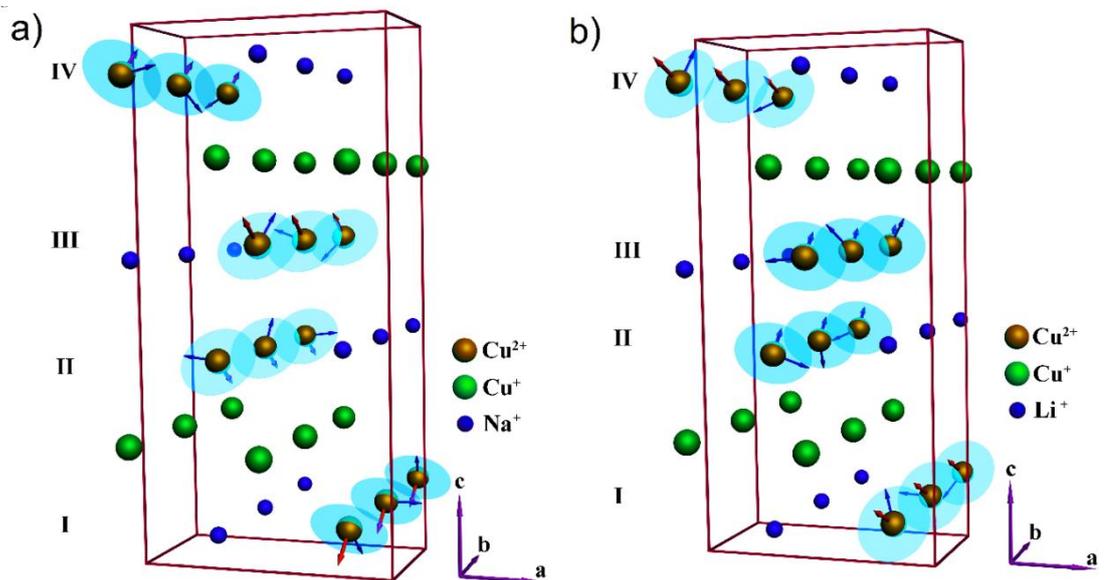


Рисунок 5.9. Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu^{2+} -O цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$ в LiCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ при $H_0 = 92.8$ кЭ для NaCu_2O_2 (a) и $H_0 = 94$ кЭ для LiCu_2O_2 (b). Магнитные моменты Cu^{2+} условно показаны синими стрелками, плоскости их поляризации – голубыми кругами, нормали к плоскостям поляризации – красными стрелками.

Поэтому мы приложили максимум усилий в попытках проанализировать полученные нами $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na ЯМР спектры в модели, предложенной в [66]. В результате, мы пришли к выводу, что спиновая спираль в соединении NCO не может лежать точно в плоскости bc . Действительно, для случая $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ наведенные «контактные» поля на ядрах немагнитной меди Cu^+ будут направлены перпендикулярно внешнему полю, а поэтому не будут вносить вклад в расщепление ЯМР линии. Дипольный же вклад, вследствие его анизотропности, не исчезает на позициях немагнитной меди. Следовательно, локальное поле $h_{\text{loc,a}}(\mathbf{R}_{\text{Cu}})$ будет определяться только дипольным вкладом, величины которого ($H_{\text{dip}}(R) \sim 1-2$ кЭ) явно недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемую величину расщепления ЯМР спектра меди при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, равную $\Delta H_{\text{split,a}} \cong 10$ кЭ (см. рисунок 5.3). ЯМР спектр $^{63,65}\text{Cu}$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ может быть более или менее удовлетворительно теоретически смоделирован только при использовании нефизически большого для иона Cu^{2+} значения магнитного момента $\mu = 1.5 \mu_B$, величина которого в 2.5 раза превышает значение $\mu = 0.56 \mu_B$, найденное в экспериментах по нейтронной дифракции [3].

Аналогичный анализ проводился и в случае LCO. Мы также не нашли подтверждения выводам работ [9, 10, 11] о том, что нормаль геликса \mathbf{n} лежит в плоскости ab и направлена вдоль диагонали квадратного кластера CuO_4 (вдоль связи $\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}$). Вследствие симметричности такой пространственной ориентации спиновой спирали относительно направлений \mathbf{a} и \mathbf{b} спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ должны быть идентичны, чего, однако, не наблюдается в эксперименте.

Как уже упоминалось ранее, в общем случае элементарные ячейки соединений LCO и NCO содержат четыре магнитно-неэквивалентные позиции Li и Na. Однако симметрия магнитных спиралей в цепочках Cu^{2+}O_2 может быть такой, что количество пар максимумов сокращается до двух в случае LCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ [A2] и до одной пары в случае LCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ и NCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Число максимумов, наблюдаемых в спектрах ^7Li и ^{23}Na , зависит от пространственных ориентаций геликсов в каждой из Cu^{2+}O_2 цепочек, направлений закручивания спиралей \mathbf{q} и от разности начальных фаз $\Delta\phi_{m,m\pm 1}$ соседних цепочек.

5.5 Особенности макроскопической электрической поляризации, предсказываемые различными моделями сегнетомагнетизма для систем с магнитной структурой, предложенной в данной работе. Сравнение с результатами экспериментальных исследований поляризации в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

Поведение макроскопической электрической поляризации, возникающей в LiCu_2O_2 ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние, рассматривается главным образом в рамках трех теоретических моделей: *спин-токовой* модели Катсуры – Нагаоши - Балатского, модели Сергиенко – Даготто или *inversion DM model* и модели Москвина - Дрешлера, описанных в разделе 1.4. Аргументация отсутствия сегнетомагнетизма в NaCu_2O_2 в литературе также приводится в рамках этих моделей. КНБ и СД модели дают одни и те же предсказания о зависимости поляризации \mathbf{P} от вида магнитной структуры, поэтому в дальнейшем мы рассмотрим только две модели: КНБ и МД.

Применения моделей КНБ (или СД) и МД для оценки компонент нормированного вектора макроскопической поляризации $\mathbf{P} = \mathbf{P}_I + \mathbf{P}_{II} + \mathbf{P}_{III} + \mathbf{P}_{IV}$ вдоль кристаллографических осей \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} в рамках предлагаемой нами магнитной структуры, приводит к результатам, представленным в таблице 5.3. В рамках модели КНБ нормировка вектора поляризации, направление которого определялось соотношением (1.9), состояла в том, что его абсолютная величина $|\mathbf{P}_m|$ в каждой цепочке m бралась равной единице. Что касается МД модели, в ней авторы привели значения и направления макроскопической поляризации, индуцируемой только спиновыми спиралями, лежащими в базисных плоскостях кристалла: (ab) , (bc) и (ac) . Плоскость геликса, произвольно ориентированного в пространстве, можно разложить на три составляющие, лежащие в плоскостях (ab) , (bc) , (ac) . Беря за единицу значения P_α ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$), индуцированные спиновыми спиралями, лежащими в базисных плоскостях кристалла (см. [7], рисунки 5.7, 5.8, 5.9), мы определили величины P_α для каждой из цепочек $m = (I, II, III, IV)$. После чего нашли суммарное значение $\bar{\mathbf{P}} = \sum_m \mathbf{P}_m$.

Проанализируем теперь полученные значения P_α на их соответствие (или несоответствие) результатам экспериментального определения компонент спонтанной поляризации в работах Парка и др. [4] и Жао и др. [11], а также выясним, какая из моделей сегнетомагнетизма (КНБ или МД) лучше описывает эти результаты при использовании определенной нами в данной работе магнитной структуры кристалла LCO.

В работе Парка и др. [4] сообщается о $P_c \neq 0$ в отсутствии внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 и увеличении этой компоненты при увеличении поля, направленного вдоль оси \mathbf{c} . Следуя таблице 5.3, ненулевые значения вектора поляризации вдоль оси \mathbf{c} при $H_0 = 0$ и $H_c = 94$ кЭ дают и КНБ, и

МД модели.

Таблица 5.3. Оценочные значения компонент нормированного вектора макроскопической поляризации \mathbf{P} , предсказываемые различными моделями сегнетомагнетизма для зависящей от направления внешнего магнитного поля магнитной структуры LCO, определенной в настоящей работе.

	Модель	P_a	P_b	P_c
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	КНБ	3.76	0	0
	МД	0	0	3.76
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	КНБ	3.83	0	1.15
	МД	0	0	2.34
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	КНБ	3.72	0	1.46
	МД	1.36	0.81	4.84
$H_0 = 0$	КНБ	3.66	0	1.62
	МД	1.50	0.90	4.86

Однако КНБ предсказывает $P_a \sim 2.5 P_c$, что полностью противоречит результатам работы [4], в которой было установлено, что в нулевом магнитном поле $P_c \gg P_a$. Подобного противоречия не возникает в МД модели, в которой P_c в несколько раз превышает P_a , что, по крайней мере, качественно согласуется с результатами Парка и др. С другой стороны, как видно из таблицы 5.3, при включении поля $H_c = 94$ кЭ не происходит увеличения P_c , которое наблюдалось в экспериментах Парка и др. [4] и Жао и др. [11]. С точки зрения наших результатов неизменность P_c в высоком магнитном поле $H_c = 94$ кЭ объясняется устойчивостью пространственной ориентации геликса к внешнему полю, направленному вдоль оси \mathbf{c} кристалла. В связи с этим можно предположить, что рост P_c во внешнем магнитном поле H_c обусловлен, помимо изменения пространственной ориентации геликсов, какой-то еще дополнительной причиной.

При включении внешнего магнитного поля, лежащего в плоскости (ab) примерно под углом в 45° к осям $\mathbf{a}(\mathbf{b})$ взаимно перпендикулярных доменов наблюдается рост поляризации в плоскости (ab) (у Парка она обозначается P_a) как вдоль приложенного магнитного поля, так и в направлении ему перпендикулярном. При этом P_c наоборот уменьшается. Мы не проводили ЯМР исследований при таком направлении внешнего магнитного поля, поэтому не можем сказать, как ориентируются геликсы, если направить магнитное поле под 45° градусов к оси \mathbf{b} (или \mathbf{a}) нашего

монокристалла. Если же предположить, что и при таком «диагональном» направлении \mathbf{H}_0 геликсы (как и в случаях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) стремятся сориентироваться так, чтобы их нормаль \mathbf{n} была параллельна полю, то мы получим следующие предсказания эволюции \mathbf{P} в рамках моделей КНБ и МД. Первая модель предсказывает увеличение P_c и уменьшение P_a , т. е. результат обратный тому, что наблюдали Парк и др. В рамках второй модели ожидается уменьшение P_c и рост P_a (из-за уменьшения проекции геликсов на плоскость (ab) и роста таковой на плоскость (ac)), что и наблюдалось в экспериментах Парка и др.

В отличие от [4] в работе Жао и др. [11] измерения спонтанной электрической поляризации P_c в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля были выполнены на монокристалле LCO. Авторы обнаружили, что при включении магнитного поля либо вдоль оси \mathbf{a} , либо вдоль оси \mathbf{b} в монокристалле LCO величина поляризации P_c уменьшается по сравнению с ее значением в нулевом поле. Как видно из таблицы 5.3 результаты применения обеих, КНБ и МД, моделей сегнетомагнетизма к предложенной нами магнитной структуре при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ не противоречат экспериментальным данным [11]. Поэтому по данным работы [11] мы не можем судить, какая из двух моделей лучше описывает эволюцию поляризации в LCO. Теории КНБ и МД дают принципиально разные предсказания о величине поляризации вдоль оси кристалла \mathbf{a} , при наличии внешнего магнитного поля, направленного вдоль \mathbf{a} или \mathbf{b} , а именно: МД, в отличие от КНБ, предсказывает нулевое значение P_a при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$. К сожалению, авторы [11] ограничились измерениями лишь P_c компоненты электрической поляризации в LCO.

Итак, на основании вышеизложенного анализа поведения макроскопической электрической поляризации в монокристалле LCO можно заключить следующее. Приложение теории КНБ к определенной в данной работе магнитной структуре мультиферроика LCO приводит к серьезным несоответствиям результатам экспериментальных исследований электрической поляризации в этом соединении. Что же касается теории МД, то она, по крайней мере, качественно описывает все особенности эволюции поляризации в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Соединение NaCu_2O_2 , в отличие от LiCu_2O_2 , не подвержено дефектам замещения, поэтому в рамках МД модели не должно демонстрировать сегнетоэлектрических свойств. Мы также не можем исключить и возможность того, что в NCO внутри каждого бислоя происходит взаимная компенсация противоположно направленных макроскопических электрических моментов, как предсказывает КНБ модель, или, другими словами, того, что NCO является антисегнетоэлектриком.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что из сравнений имеющихся теоретических и экспериментальных данных однозначность выбора между двумя моделями, КНБ

и МД, не обеспечивается. Да, теория МД в целом описывает результаты Парка и др. при использовании вида магнитной структуры, определенного в данной работе. Однако не стоит забывать, что работа Парка и др. была выполнена на двойниковых кристаллах. На монокристаллических же LCO были выполнены измерения лишь компоненты поляризации P_c . В идеале необходимым условием для подтверждения применимости какой - либо модели сегнетомагнетизма к исследуемым системам является экспериментальное обнаружение электрической поляризации в использованных в данной работе образцах. Но изучение сегнетоэлектрических свойств, использованных в данном исследовании объектов, которое само по себе может составлять большую научную работу, не входило в цели и задачи представляемой диссертации.

5.6 Выводы

В данной главе приведены следующие основные результаты:

1. Методами ЯМР выполнено комплексное исследование магнитной структуры квазидвумерных магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Все спектры ЯМР ядер, входящих в состав LCO/NCO, были удовлетворительно описаны в единой модели планарной спиральной магнитной структуры. Установлена пространственная ориентация спиновых спиралей в LCO/NCO в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле $H_0 = 94 \text{ кЭ}/H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$, направленным вдоль той или иной оси кристалла. Выяснено, что спиновые спирали в данных соединениях не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . Плоскости геликсов параллельны только в цепочках Cu^{2+}O_2 , образующих так называемый бислой (в случае LCO при $H_0 = 0$ и при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ плоскости геликсов параллельны во всех цепочках Cu^{2+}O_2). Направления закручивания магнитных моментов в этих цепочках в NCO – противоположны, а в LCO – совпадают.

2. Внешнее магнитное поле $H_0 = 94 \text{ кЭ}/H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$, направленное вдоль оси \mathbf{c} кристалла, практически не изменяют пространственной ориентации геликсов в цепочках Cu^{2+} , имеющей место при $H_0 = 0$, а направленное вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{b} , поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль внешнего магнитного поля.

3. В купратах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 определены значения магнитных моментов ионов меди Cu^{2+} .

4. Выполнено сравнение предсказанных различными теориями сегнетомагнетизма величин и направлений спонтанной электрической поляризации \mathbf{P} для магнитной структуры, определенной в настоящей работе. Показано, что однозначный выбор микроскопической теории, объясняющей природу сегнетомагнетизма в LCO/NCO, затруднен в виду недостатка экспериментальных данных о поляризации \mathbf{P} в монокристаллах этих купратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе методами ЯМР, ЯКР и магнитной восприимчивости экспериментально исследованы особенности электронной и магнитной структур, а также низкочастотной спиновой динамики в квазидвумерных магнетиках LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Результаты исследований опубликованы в статьях рецензируемых международных научных журналов [A1 – A5] и в тезисах докладов [A6 – A18]. Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты.

1. В результате моделирования экспериментальных спектров ЯМР/ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na , записанных выше и ниже T_N при различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле, были определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения исследуемых ядер и значения электронных магнитных моментов ионов меди Cu^{2+} в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

2. Впервые методами ЯМР/ЯКР выполнено комплексное исследование монокристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в области парамагнитного состояния. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость. Сделаны оценки вкладов от отдельных ближайших соседних ионов Cu^{2+} в дипольные и наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ . Анализ природы этих полей позволил выявить ненулевую степень ковалентности между ионами в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Кроме того, установлено, что «немагнитные» ионы $\text{Cu}^{+(1+\delta)}$ имеют отличную от нуля дырочную заселенность ($\delta \approx 0.2$) 3d-орбитали и, следовательно, имеют эффективные магнитные моменты. Данный результат позволяет говорить о возможности реализации в LiCu_2O_2 обменно - индуцированного механизма возникновения спонтанной электрической поляризации.

3. Обнаружено, что в парамагнитной фазе мультиферроика LiCu_2O_2 наблюдается значительное подавление спиновых флуктуаций в направлении оси c при понижении температуры. Анализ температурной зависимости анизотропии спин-решеточной релаксации позволил заключить, что данное подавление связано с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях кристалла, содержащих Cu^{2+} ионы. Максимум анизотропии флуктуаций достигается при $T \approx 150$ К. Дальнейшее охлаждение LiCu_2O_2 до $T \approx T_N$ восстанавливает изотропию флуктуаций в системе, что указывает на отсутствие, вблизи, но выше T_N , некоторой выделенной кристаллографической плоскости, явно более других предпочтительной для возникновения в ней планарного геликоидального магнитного порядка. В купрате NaCu_2O_2 спектр спиновых флуктуаций остается изотропным во всем диапазоне температур.

4. Методами ЯМР выполнено комплексное исследование магнитной структуры квазидвумерных магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Все спектры ЯМР ядер, входящих в состав LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , были удовлетворительно описаны в единой модели планарной спиральной магнитной структуры. Установлена пространственная ориентация спиновых спиралей в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле $H_0 = 94 \text{ кЭ} / H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$, направленным вдоль той или иной оси кристалла. Выяснено, что спиновые спирали в данных соединениях не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . Плоскости спиралей параллельны только в цепочках, образующих бислой: $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{M}-$ и $-\text{M}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$. Направления закручивания магнитных моментов в этих цепочках в NaCu_2O_2 – противоположны, а в LiCu_2O_2 – совпадают.

5. Внешнее магнитное поле $H_0 = 94 \text{ кЭ} / H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$, направленное вдоль оси c кристалла, практически не изменяет пространственной ориентации спиновых спиралей в цепочках Cu^{2+} , имеющей место при $H_0 = 0$, а направленное вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{b} , поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать их нормаль \mathbf{n} вдоль внешнего магнитного поля.

В заключение, хочу выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю Пискунову Юрию Владимировичу за отзывчивость, терпение и профессионализм. При выполнении работы огромную ценность представляли его мудрые советы и передача опыта “на личном примере”.

Я хочу также выразить мою признательность дружному коллективу лаборатории кинетических явлений, в особенности Геращенко Александру Павловичу, Оглобличеву Василию Владимировичу, Михалеву Константину Николаевичу, Буздукову Антону Леонидовичу, Араповой Ирине Юрьевне, Волковой Зое Насимьяновне, Бабановой Ольге Анатольевне, Смольникову Алексею Геннадьевичу за разностороннюю помощь, критические замечания и значимые предложения.

Автор чрезвычайно благодарен своим учителям и наставникам Верховскому Станиславу Владиславовичу и Танкееву Анатолию Петровичу за расширение моего кругозора, за теплую симпатию и интерес к моей работе.

И наконец, не в последнюю очередь, я обязан моей жене и моим родителям за поддержку и понимание.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

LCO – LiCu_2O_2

NCO – NaCu_2O_2

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводящий

ФМ – ферромагнитный

АФ – антиферромагнитный

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс

ГЭП – градиент электрического поля

2D – двумерный

ВАХ – вольт - амперные характеристики

LSDA – local spin density approximation

LSDA+U - local spin density approximation + Hubbard U-parameter

XES - x-ray emission spectra

XPS - x-ray photoelectron spectra

ARPES - angle - resolved photoemission spectroscopy

УНБ - upper Hubbard band

XAS - x-ray absorption spectroscopy

GGA - generalized gradient approximation

GGA+U - generalized gradient approximation + Hubbard U-parameter

RMXS - resonant magnetic x-ray scattering

КНБ – Катсура – Нагаоши - Балатский

МЭ – магнитоэлектрический

СЭ – сегнетоэлектричество

ДМ - Дзялошинского-Мория

СОВ - спин-орбитальное взаимодействие

СТ – спин-токовый

СД - Сергиенко и Даготто

IDM - *inversion DM model*

МД – Москвин - Дрешлер

МО – медленное охлаждение

ТГА - термогравиметрический анализ

ЗП – зонная плавка

ПК – персональный компьютер

ПГИП - программируемый генератор импульсных последовательностей

РЧ – радиочастотный

СЧ - синтезатор частоты

УМ - усилитель мощности

ВЧ – высокочастотный

АЦП - аналого-цифровой преобразователь

DLL - dynamic link library

ДДВ - диполь - дипольное взаимодействие

СТП - наведенное сверхтонкое поле

СФФ - структурный форм-фактор

СТВ - сверхтонкое взаимодействие

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

- A1. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика LiCu_2O_2 методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, К. Кумагаи // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т.92, Вып.8. – С. 580 – 584.
- A2. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика LiCu_2O_2 : исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, Э.А. Тищенко, А.А. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2012. — Т.142, Вып.4 — С. 753 – 760.
- A3. Магнитная структура низкоразмерного магнетика NaCu_2O_2 : исследования методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, А.Л. Бузлуков, И.Ю. Арапова, Y. Furukawa, А.Ю. Якубовский, А.А. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2014. — Т.146, Вып.5 — С. 990—1001.
- A4. ЯМР-исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, И.Ю. Арапова, З.Н. Волкова, К.Н. Михалев, А.А. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т.151, Вып.2. – С. 335 – 345.
- A5. Спиновая динамика в низкоразмерных геликоидальных магнетиках LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, И.Ю. Арапова, З.Н. Волкова, А.А. Буш // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т.151, Вып.11. – С. 685 – 690.
- A6. $^{63,65}\text{Cu}$ ЯМР/ЯКР исследование геликоидальной магнитной структуры мультиферроика LiCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, К.Н. Михалев, С.В. Верховский // Тезисы докладов XXXV Совещания по физике низких температур (НТ-35). – М.: Граница, 2009. – С. 146 – 147.
- A7. Геликоидальный магнетизм LiCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев // Тезисы докладов XXXVI Международной конференции «Совещание по физике низких температур». – С.–Петербург: ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – 2012. – С. 102.

- A8. $^{63,65}\text{Cu}$ NMR study of the magnetic structure in the multiferroic LiCu_2O_2 / A.F. Sadykov, Yu.V. Piskunov, A.P. Gerashenko, V.V. Ogloblichev, A.L. Buzlukov, K.N. Mikhalev, S.V. Verkhovskii // Proceedings of XII International young scientist school «Actual problems of magnetic resonance and its applications». – Kazan: Kazan State University. – 2009. – P. 126 – 128.
- A9. Magnetic structure in the multiferroic LiCu_2O_2 : $^{63,65}\text{Cu}$ and ^7Li NMR studies / A.F. Sadykov, Y.V. Piskunov, A.P. Gerashenko, V.V. Ogloblichev, A.L. Buzlukov, K.N. Mikhalev, S.V. Verkhovskii // Proceedings of XIII International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application». – Kazan: Kazan Federal University. – 2010. – P. 100 – 102.
- A10. The features of the magnetic properties of low-dimensional isostructural cuprates NaCu_2O_2 and LiCu_2O_2 investigated by NMR/ A.F. Sadykov, V.V. Piskunov, A.P. Gerashenko, V.V. Ogloblichev, A.G. Smolnikov, A.A. Bush // Proceedings of XVII International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application». – Kazan: Kazan University. – 2014. – P. 93 – 95.
- A11. $^{63,65}\text{Cu}$ ЯМР/ЯКР исследование несоизмеримого геликоидального магнитного порядка в мультиферроике LiCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, К.Н. Михалев, С.В. Верховский // Тезисы докладов X (Юбилейной) Молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2009. – С. 43 – 44.
- A12. Исследование магнитной структуры мультиферроика LiCu_2O_2 методами ядерного магнитного резонанса / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, К.Н. Михалев, С.В. Верховский // Тезисы докладов XI Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния (СПФКС-XI). – Екатеринбург: УрО РАН. – 2010. – С. 129.
- A13. Поиск слабого ферромагнетизма в соединении LiCu_2O_2 методами ядерного магнитного резонанса / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, К.Н. Михалев, С.В. Верховский // Тезисы докладов XII Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2011. – С. 95.
- A14. Helicoidal magnetic ordering in multiferroic LiCu_2O_2 : $^{63,65}\text{Cu}$ and ^7Li NMR study / A. F. Sadykov, Yu. V. Piskunov, A. P. Gerashchenko, V. V. Ogloblichev, A.L. Buzlukov, K.N. Mikhalev, S.V. Verkhovskii // “IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism: Nanospintronics”, School of

young scientist “Spintronics” (EASTMAG 2010): Book of Abstracts, 28 June – 2 July 2010. – Ekaterinburg, Russia, 2014. – P. 349.

A15. Application of NMR technique to definition of magnetic structure LiCu_2O_2 / A.F. Sadykov, A.P. Gerashchenko, Yu.V. Piskunov, V.V. Ogloblichev, A.G. Smolnikov // Proceedings of International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (NMRCM 2012), 9-th Meeting «NMR in Heterogeneous Systems». – S.-Petersburg. – 2012. – P. 119.

A16. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика LiCu_2O_2 : исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский // Тезисы докладов научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2012 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2013. – С. 68 – 69.

A17. Магнитоупорядоченная фаза низкоразмерного магнетика NaCu_2O_2 : исследования методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский // Тезисы докладов научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2014 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2015. – С. 92 – 93.

A18. NMR Study of the Paramagnetic State of Low-Dimensional Magnets LiCu_2O_2 and NaCu_2O_2 / A. F. Sadykov, Yu. V. Piskunov, A. P. Gerashchenko, V. V. Ogloblichev, A. G. Smol'nikov, S. V. Verkhovskii, Z. N. Volkova // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM): Book of Abstracts, 1 – 5 July 2017. – Moscow, 2017. – P. 301.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in LiCu_2O_2 / T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, A. Vasiliev // *Physical Review Letters* – 2004. – Vol. 92, Iss. 17. – P. 177201 (1-4).
2. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu_2O_2 / A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, A. V. Zalessky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, S.-L. Drechsler // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, Iss. 2. – P. 020406.
3. Helicoidal magnetic order in the spin-chain compound NaCu_2O_2 / L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Soffin, A. Maljuk, M. Jansen, B. Keimer // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71, Iss. 14. – P. 140402.
4. Ferroelectricity in an $S = 1/2$ Chain Cuprate / S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S-W. Cheong // *Physical Review Letters* – 2007. – V. 98, Iss. 5. – P. 057601.
5. Katsura, H. Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets / H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky // *Physical Review Letters* – 2005. – V. 95, Iss. 5. – P. 057205.
6. Sergienko, I. A. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites / I. A. Sergienko, E. Dagotto // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, Iss. 9. – P. 094434.
7. Moskvin, A. S. Nonrelativistic multiferrocity in the nonstoichiometric spin-1/2 spiral-chain cuprate LiCu_2O_2 / A. S. Moskvin, Y. D. Panov, S.-L. Drechsler // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, Iss. 10. – P. 104112.
8. Correlation between Spin Helicity and an Electric Polarization Vector in Quantum-Spin Chain Magnet LiCu_2O_2 / S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, Y. Tokura // *Physical Review Letters* – 2008. – Vol. 100, Iss. 12. – P. 127201.
9. Studies of Multiferroic System LiCu_2O_2 : I. Sample Characterization and Relationship between Magnetic Properties and Multiferroic Nature / Y. Yasui, K. Sato, Y. Kobayashi, M. Sato // *Journal of the Physical Society of Japan* – 2009. – V. 78, I. 8. – P. 084720.
10. Studies of Multiferroic System of LiCu_2O_2 : II. Magnetic Structures of Two Ordered Phases with Incommensurate Modulations / Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, K. Kakurai // *Journal of the Physical Society of Japan* – 2009. – V. 78, I. 8. – P. 084721.

11. Anisotropic dielectric and ferroelectric response of multiferroic LiCu_2O_2 in magnetic field / Li Zhao, Kuo-Wei Yeh, Sistla Muralidhara Rao, Tzu-Wen Huang, Phillip Wu, Wei-Hsiang Chao, Chung-Ting Ke, Cheng-En Wu and Maw-Kuen Wu // *Europhysics Letters*. – 2012. – V. 97. – P. 37004.
12. Туров, Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. – 260 с.
13. ABINIT [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.abinit.org/>
14. Clogston, A.M. Interpretation of Knight Shifts and Susceptibilities of Transition Metals: Platinum / A. M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet // *Physical Review*. – 1964. – V. 134, № 3A. - P. 650 – 661.
15. Оглобличев, В. В. Косвенные взаимодействия ядерных спинов в сверхпроводящих оксидах $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$: исследования методами двойного ядерного магнитного резонанса: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Оглобличев Василий Владимирович. – Екатеринбург, 2006. – 112 с.
16. Berger, R. The structure of LiCu_2O_2 with mixed-valence copper from twin-crystal data / R. Berger, A. Meetsma, S. van Smaalen, M. Sundberg // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1991. – V. 175. – P. 119 – 129.
17. Flux-growth and characterization of NaCu_2O_2 single crystals / A. Maljuk, A.B. Kulakova, M. Sofin, L. Capogna, J. Strempera, C.T. Lin, M. Jansen, B. Keimer // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 263. – P. 338 – 343.
18. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica A*. – 1976. – V. 32. – P. 751 – 767.
19. Выращивание и свойства кристаллов системы $\text{LiCu}_2\text{O}_2 - \text{NaCu}_2\text{O}_2$ / А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, В. М. Черепанов // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44, № 6 – С. 720 – 726.
20. Magnetic phase transitions in the double spin-chains compound LiCu_2O_2 / B. Roessli, U. Staub, A. Amato, D. Herlach, P. Pattison, K. Sablina, G.A. Petrakovskii // *Physica B*. – 2001. – V. 296. – P. 306 – 311.

21. Высокотемпературный структурный фазовый переход в мультиферроике LiCu_2O_2 / К. Е. Каменцев, А. А. Буш, Э. А. Тищенко, С. А. Иванов, М. Оттоссон, Р. Матье, П. Нордبلاد // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 144, В. 2. – С. 371 – 378.
22. Temperature evolution of structural and magnetic properties of stoichiometric LiCu_2O_2 : Correlation of thermal expansion coefficient and magnetic order / S. A. Ivanov, P. Anil Kumar, R. Mathieu, A. A. Bush, M. Ottosson, P. Nordblad // Solid State Sciences. – 2014. – V. 34. – P. 97 – 101.
23. Hibble, S.J. The chemical and electrochemical lithiation of CuO : an analytical, electron microscopy investigation / S.J. Hibble, C. Malitesta, P.G. Dickens // Solid State Ionics. – 1990. – V. 39. – P. 289 – 295.
24. Berger, R. A note on the Li-Cu-O system / R. Berger // Journal of the Less-Common Metals. – 1991. – V. 169. – P. 33 – 43.
25. Буш, А. А. Выращивание, термическая стабильность и электрические свойства кристаллов LiCu_2O_2 // А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, №1. – С. 51 – 57.
26. Буш, А. А. Электрическая неустойчивость кристаллов LiCu_2O_2 / А. А. Буш, К. Е. Каменцев // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, В. 3. – С. 433 – 440.
27. Valence states of copper ions and electronic structure of LiCu_2O_2 / D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin, V. V. Fedorenko, E. Z. Kurmaev // Physical Review B. – 1998. – V. 57, № 8. – P. 4377 – 4381.
28. Wannier functions and exchange integrals: The example of LiCu_2O_2 / V. V. Mazurenko, S. L. Skornyakov, A. V. Kozhevnikov, F. Mila, V. I. Anisimov // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – P. 224408.
29. Electronic structure of one-dimensional copper oxide chains in LiCu_2O_2 from angle-resolved photoemission and optical spectroscopy / M. Papagno, D. Pacilé, G. Caimi, H. Berger, L. Degiorgi, M. Grioni // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – P. 115120.
30. Zhang, F.C. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides / F.C. Zhang, T.M. Rice // Physical Review B. – 1988. – V. 37, I. 7. – P. 3759 – 3761.

31. Orbital polarization of the unoccupied states in multiferroic LiCu_2O_2 / C. L. Chen, K. W. Yeh, D. J. Huang, F. C. Hsu, Y. C. Lee, S. W. Huang, G. Y. Guo, H.-J. Lin, S. M. Rao, M. K. Wu // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78, I. 21. – P. 214105.
32. Electronic structure, magnetic, and dielectric properties of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu_2O_2 / Ph. Leininger, M. Rahlenbeck, M. Raichle, B. Bohnenbuck, A. Maljuk, C. T. Lin, B. Keimer, E. Weschke, E. Schierle, S. Seki, Y. Tokura, J. W. Freeland // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81, I. 8. – P. 085111.
33. Anisotropic optical response of the mixed-valent Mott-Hubbard insulator NaCu_2O_2 / Y. Matiks, A. N. Yaresko, K. Myung-Whun, A. Maljuk, P. Horsch, B. Keimer, A. V. Boris // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84, I. 24. – P. 245116.
34. Helical ground state and weak ferromagnetism in the edge-shared chain cuprate NaCu_2O_2 / S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius, A. Vasiliev, A. A. Bush, A. S. Moskvina, J. M'alek, Yu. Prots, W. Schnelle, H. Rosner // *Europhysics Letters*. – 2006. – V. 73, №1. – P. 83 – 89.
35. Магнитные и резонансные свойства монокристаллов LiCu_2O_2 / А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1998. – Т. 113, В. 5. – С. 1866 – 1876.
36. Dimer liquid state in the quantum antiferromagnet compound LiCu_2O_2 / S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunel, A. Angerhofer, J. E. Crow // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66, I. 6. – P. 064424.
37. Multiferroicity in the spin-1/2 quantum matter of LiCu_2O_2 / A. Ruydi, I. Mahns, S. Müller, M. Rübhausen, S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, S. Smadici, P. Abbamonte, M. v. Zimmermann, G. A. Sawatzky // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92, I. 26. – P. 262506.
38. Anisotropic Applied Field Dependency of Two Successive Magnetic Transitions in LiCu_2O_2 / ZHENG Ping, LUO Jian-Lin, WU Dong, SU Shao-Kui, LIU Guang-Tong, MA Yong-Chang, CHEN Zhao-Jia // *Chinese Physics Letters*. – 2008. – V. 25, N. 9. – P. 3406 – 3409.
39. Li nonstoichiometry and crystal growth of an untwinned one-dimensional quantum spin system $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ / H. C. Hsu, H. L. Liu, F. C. Chou // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78, I. 21. – P. 212401.
40. Spontaneous Magnetization and Antiferromagnetic Correlations in Low-Dimensional Quantum ($S=1/2$) Single Crystal $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\Delta}$ / E. A. Tishchenko, O. E. Omelyanovskii, A. V. Sadakov, D. G.

- Eshchenko, A. A. Bush, K. E. Kamenzev // *Solid State Phenomena*. – 2011. – V. 168 – 169. – P. 497 – 500.
41. Magnetic phase diagram of the frustrated $S=1/2$ chain magnet LiCu_2O_2 / A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, K. Omura, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A.M. Vasiliev, A. Zheludev // *Physical Review B*. – 2012. V. 85, I. 5. – P. 054421.
 42. Spin orientation in spin frustrated system LiCu_2O_2 / Y.L. Xie, J.J. Ying, G. Wu, R.H. Liu, X.H. Chen // *Physica E*. – 2010. – V. 42. – P. 1579 – 1582.
 43. Magnetic structure of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu_2O_2 / L. Capogna, M. Reehuis, A. Maljuk, R. K. Kremer, B. Ouladdiaf, M. Jansen, B. Keimer // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82, I. 1. – P. 014407.
 44. Magnetic order of LiCu_2O_2 studied by resonant soft x-ray magnetic scattering / S.W. Huang, D.J. Huang, J. Okamoto, W.B. Wu, C.T. Chen, K.W. Yeh, C.L. Chen, M.K. Wu, H.C. Hsu, F.C. Chou // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 147, I. 5 – 6. – P. 234 – 237.
 45. Spin waves and magnetic interactions in LiCu_2O_2 / T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli, A. Bush, M. Markina, A. Vasiliev // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72, I. 1. – P. 014405.
 46. Furukawa, S. Chiral Order and Electromagnetic Dynamics in One-Dimensional Multiferroic Cuprates / S. Furukawa, M. Sato, S. Onoda // *Physical Review Letters* – 2010. – V. 105, I. 25. – P. 257205.
 47. Cheong, S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nature Materials*. – 2007. – V.6, I. 1. – P. 13 – 20.
 48. Femtoscale Magnetically Induced Lattice Distortions in Multiferroic TbMnO_3 / H.C. Walker, F. Fabrizi, L. Paolasini, F. de Bergevin, J. Herrero-Martin, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, D. F. McMorrow // *Science*. – 2011. – V. 333, I. 6047. – P. 1273 – 1276.
 49. Tokura, Y. Multiferroics of spin origin / Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa // *Reports of Progress in Physics*. – 2014. – V. 77, I. 7. – P. 076501.
 50. Brink, J. Multiferroicity due to charge ordering / J. van den Brink, D.I. Khomskii // *Journal of Physics – Condensed Matter*. – 2008. – V. 20, I. 43. – P. 434217.
 51. Arima, T. J. Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order / T. J. Arima // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2007. – V. 76, №7. – P. 073702

52. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: в 2 т. / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – II т.
53. Keffer, F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in bMnS / F. Keffer // *Physical Review*. – 1962. – V. 126, №3. – P. 896.
54. Москвин, А. С. Некоторые особенности обменного взаимодействия в ортоферритах-ортохромитах /А. С. Москвин, И. Г. Бострем // *Физика твердого тела*. – 1977. – Т. 19. – С 1616 – 1626.
55. Чупис, И. Е. Магнитоэлектрические состояния TbMnO₃ в магнитных полях различных направлений / И. Е. Чупис // *Физика низких температур*. – 2008. – Т. 34, В. 6. – С. 530 – 535.
56. Kenzelmann, M. Comment on “Ferroelectricity in Spiral Magnets” / M. Kenzelmann, A. B. Harris // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100. – P. 089701.
57. Moskvin, A. S. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides / A. S. Moskvin, S.-L. Drechsler // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, Iss. 2. – P. 024102.
58. Moskvin, A.S. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides / A. S. Moskvin, S. – L. Drechsler // *The European Physical Journal B*. – 2009. – V. 71. – P. 331 – 338.
59. Panov, Yu. D. Nonstoichiometry Effect on Magnetoelectric Coupling in Cuprate Multiferroics / Yu. D. Panov, A. S. Moskvin, N. S. Fedorova, S.-L. Drechsler // *Ferroelectrics*. – 2013. – V. 442. – P. 27 – 41.
60. Moskvin, A. S. Multiferroicity due to nonstoichiometry in the chain cuprate LiVCuO₄ / A. S. Moskvin, S. – L. Drechsler // *Europhysics Letters*. – V. 81. – P. 57004.
61. Tanabe, Y. Magnon – Induced Electric Dipole Transition Moment / Y. Tanabe, T. Moriya, S. Sugano // *Physical Review Letters*. – 1965. – V. 15, № 26. – P. 1023.
62. Incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates LiCu₂O₂ and NaCu₂O₂ as seen by NMR / A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, S.-L. Drechsler, M. Baenitz // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 300. – P. 335 – 338.
63. Магнитная структура квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCu₂O₂ со спином S=1/2 / Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин, А. А. Гиппиус, К. С. Охотников, А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 135, № 6. – С. 1151 – 1161.

64. On the magnetic structure of frustrated antiferromagnets LiCu_2O_2 and NaCu_2O_2 / L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. A. Bush, K. E. Kamentsev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 200. – P. 022062.
65. High-Field NMR Insights into Quantum Spin Systems / M. Horvatic, C. Berthier, F. Tedoldi, A. Comment, M. Sofin, M. Jansen, R. Stern // *Progress of Theoretical Physics Supplement*. – 2005. – Vol. 159. – P. 106 – 113.
66. Gippius, A. A. Spin polarization of the magnetic spiral in NaCu_2O_2 as seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy / A. A. Gippius, A. S. Moskvina, S.-L. Drechsler // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 180403.
67. Охотников, К. С. Магнитные взаимодействия в сильно коррелированных электронных системах на основе 3d элементов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.09 // Охотников Кирилл Сергеевич. – Москва, 2009. – 133 с.
68. Каменцев, К. Е. Выращивание, электрические и магнитные свойства монокристаллов мультиферроидных фаз системы $\text{Li}_2\text{CuO}_2 - \text{CuO}_x$: дис. ... канд. тех. наук: 05.27.06 / Каменцев Константин Евгеньевич. – Москва, 2013. – 138 с.
69. Nonstoichiometry of $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_{2+\delta}$ single crystal and its relation to magnetic ordering / K. W. Yeh, T. W. Huang, C. T. Ke, P. M. Wu, L. Zhao, W. H. Chao, Y. C. Lee, C. L. Chen, M. K. Wu // *Journal of applied physics*. – 2010. – V. 108. – P. 083919.
70. Multi-frequency ESR in NaCu_2O_2 / T. Kashiwagi, S. Kimura, A. Bush, A. Vasiliev, A. Zheludev, K. Kindo, M. Hagiwara // *Journal of Physics Conference Series (60th Yamada Conference on Research in High Magnetic Fields, Sendai, Japan, 16-19 august 2006)*. – 2006. – Vol. 51. – P. 71 – 74.
71. Волкова, З. Н. Ядерный магнитный резонанс в слабодопированных манганитах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волкова Зоя Насимьяновна. – Екатеринбург, 2013. – 141 с.
72. Медведев, Е. Ю. Магнитометр Я.М.Р. с частотной модуляцией / Е. Ю. Медведев, Ю. И. Дерябин // *Приборы и техника эксперимента*. – 2008. – № 6. – С. 72–75.
73. Narath, A. Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium / A. Narath // *Physical Review*. – 1967. – V. 162, №2. – P. 320.

74. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
75. Квантовая радиофизика: Учебное пособие / П. М. Бородин, В. С. Касперович, А. В. Комолкин, А. В. Мельников, В. В. Москалев, В. В. Фролов, Ю. С. Чернышев, В. И. Чижик Под ред. В. И. Чижика. – СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2004. – 689 с.
76. Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. II. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB / R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger, R. G. Barnes, D. R. Torgeson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – V. 60. – P. 2310 – 2322.
77. Dean, C. Zeeman Splitting of Nuclear Quadrupole Resonances / C. Dean // *Physical Review*. – 1954. – V. 96, № 4. – P. 1053 – 1059.
78. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры / пер. с англ. под ред. Е. А. Турова. – Москва: Мир, 1970. – 368 с.
79. Rigamonti, A. Basic aspects and main results of NMR-NQR spectroscopies in high-temperature superconductors / A. Rigamonti, F. Borsa, P. Carretta // *Reports on Progress in Physics* – 1998. – Vol. 61, Iss. 10. – P. 1367 – 1439.
80. Walstedt, R. E. The NMR Probe of High-Tc Materials / R. E. Walstedt // *Springer Tracts in Modern Physics*. – 2008. – V. 228. – P. 1 – 276.
81. Creel, R.B. Exact analytic solution of the spin 3/2 combined Zeeman – quadrupole Hamiltonian / R.B. Creel, D.A. Drabold // *Journal of Molecular Structure*. 1983. – V. 111. – P. 85 – 90.
82. Osborn, J.A. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid / J.A. Osborn // *Physical Review*. – 1945. – V. 67, № 11-12. – P. 351 – 357.
83. Carter, G.C. Metallic shifts in NMR, *Progress in Materials Science* / G. C. Carter, L. N. Bennett, D. J. Kahan. – Pergamon Press, 1977. – V. 20, Part I.
84. F. Mila, ANALYSIS OF MAGNETIC RESONANCE EXPERIMENTS IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / F. Mila, T. M. Rice // *Physica C*. – 1989. – V. 157. – P. 561 – 570.
85. Плакида, Н.М. Высокотемпературные сверхпроводники / Н.М. Плакида. – М.: Международная программа образования, 1996. – 288 с.

86. Туров, Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро – и антиферро – магнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. – М.: Наука, 1969. – 260 с
87. Harvey, J. S. M. Diagonal and Off-Diagonal Hyperfine Structure in the Ground Multiplets of Boron and Aluminum by the Atomic Beam Method; Magnetic Dipole Radial Parameters / J. S. M. Harvey, L. Evans, H. Lew // Canadian Journal of Physics. – 1972. – V. 50, № 15. – P. 1719 – 1727.
88. ^{89}Y NMR Study of the Anisotropy of the Static and Dynamic Susceptibilities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ / H. Alloul, A. Mahajan, H. Casalta, O. Klein // Physical Review Letters. – 1993. – V. 70, №8. – P. 1171 – 1174.
89. Moriya, T. The Effect of Electron-Electron Interaction on the Nuclear Spin Relaxation in Metals / T. Moriya // Journal of the Physical Society of Japan. – 1963. – V. 18, №4. – P. 516 – 520.
90. Mehring, M. What does NMR Tell Us About the Electronic State of High – Tc Superconductors? / M. Mehring // Applied Magnetic Resonance. – 1992. – V. 3. – P. 383 – 421.
91. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Часть I: Статистическая физика / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. – 3-е издание, дополненное Лифшицем Е. М. и Питаевским Л. П. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1976. – V т. – 584 с.
92. Spin dynamics in the paramagnetic phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ as seen by Cu NMR / R. Pozzi, M. Mali, D. Brinkmann, A. Erb // Physical Review B. – 1999. – V. 60, № 13. – P. 9650 – 9661.
93. Blinc, R. Magnetic – Resonance and Relaxation in Structurally Incommensurate System // Physics Reports. – 1981. – Vol. 79, Iss. 5. – P. 331 – 398.
94. Абрагам, А. Ядерный магнетизм: пер. с англ. / А. Абрагам; под редакцией Г. В. Скродского. – М.: Иностранная Литература, 1963. – 551 с.