

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

На правах рукописи

СМОЛЬНИКОВ Алексей Геннадьевич

**Сверхтонкие взаимодействия и магнитный порядок в мультиферроике  
 $\text{CuCrO}_2$  по данным ядерного магнитного резонанса**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Оглобличев Василий Владимирович

Екатеринбург – 2019 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{CuCrO}_2$ .....	9
1.1 Кристаллическая структура.....	9
1.2 Электронные и магнитные свойства .....	12
1.3 Современные модели сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах .....	17
1.4 ЯМР и сверхтонкие взаимодействия .....	24
1.5 ЯМР в спиральных магнитных системах.....	34
1.6 Фазовые превращения и данные ЯМР в $\text{CuCrO}_2$ .....	38
2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	42
2.1 Синтез, аттестация и подготовка образцов.....	42
2.2 Блок-схема спектрометра ЯМР .....	47
2.3 Регистрация спектров ЯМР .....	50
2.4 Измерение релаксационных характеристик .....	52
3 ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{CuCrO}_2$ И $\text{CuFeO}_2$ В ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЕ .....	53
3.1 Спектры ЯМР и ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{CuCrO}_2$ .....	53
3.2 Спектры ЯМР $^{17}\text{O}$ в $\text{CuCrO}_2$ .....	57
3.3 Температурные зависимости сдвигов линий ЯМР $^{63}\text{Cu}$ и $^{17}\text{O}$ в $\text{CuCrO}_2$ .....	60
3.4 Спектры и температурные зависимости сдвигов линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{CuFeO}_2$ .....	65
3.5 Спиновый обмен и магнитные сверхтонкие взаимодействия в $\text{CuFeO}_2$ .....	69
3.6 Спиновый обмен и магнитные сверхтонкие взаимодействия в $\text{CuCrO}_2$ .....	73
3.7 Выводы .....	76
4 ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{CuCrO}_2$ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЕ .....	77
4.1 Спектры ЯМР и спин-спиновая релаксация $^{53}\text{Cr}$ в локальном поле .....	77
4.2 Спектры ЯМР $^{17}\text{O}$ .....	83
4.3 Спин-спиновая релаксация и зарядовое распределение на позициях ядер $\text{O}^{2-}$ .....	86
4.4 Спектры ЯМР и ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ .....	90
4.5 Распределение локальных магнитных полей на позициях ядер $\text{Cu}^+$ .....	95
4.6 Выводы .....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	104
СПИСОК РАБОТ АВТОРА .....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	117

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Диссертационная работа посвящена исследованию электронной и магнитной структуры низкоразмерного Гейзенберговского магнетика  $\text{CuCrO}_2$ . Исследуемое соединение обладает одной из наиболее типичных фрустрированных магнитных структур, в которой конкуренция близких по величине обменных взаимодействий происходит между атомами, формирующими плоскую треугольную решетку. В результате происходит вырождение основного состояния системы взаимодействующих спинов, связанное с появлением дополнительных ориентационных степеней свободы. Такие соединения, как правило, обладают богатой фазовой диаграммой с необычными примерами дальнего и ближнего магнитного порядка, что делает их хорошими объектами для изучения с целью решения фундаментальных задач физики фазовых переходов.

Настоящий всплеск интереса к магнитным и электрическим свойствам  $\text{CuCrO}_2$  был вызван открытием в нем управляемой внешним магнитным полем электрической поляризации [1, 2]. Другими словами,  $\text{CuCrO}_2$  является мультиферроиком. Термин мультиферроики был введен Гансом Шмидом в 1994 г. [3] для класса кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. Магнитоэлектрические (МЭ) эффекты, возникающие в мультиферроиках, открывают огромные перспективы их практических приложений в современной микроэлектронике и спинтронике: сенсорная техника, увеличение скорости и плотности записи информации, датчики магнитных и электрических полей, энергосберегающие технологии и т.д. [4].

Информацию о локальном пространственном распределении электронной и спиновой плотностей в твердом теле можно получить методами ядерного магнитного (ЯМР) и квадрупольного (ЯКР) резонансов. Конечно, имеются и более прямые – дифракционные методы (нейтронные и рентгеновские), однако ЯМР и ЯКР имеют перед ними некоторые преимущества, связанные с большей точностью, присущей радиоспектроскопии [5]. Последовательное исследование методом ЯМР выше и ниже температуры фазового перехода позволяет отследить происходящие в кристалле изменения локального зарядового и/или спинового порядка. Кроме того, с использованием ЯМР, меняя внешнее магнитное поле, возможно исследовать фазовые превращения, что трудно достичь с использованием методов нейтронной дифракции. Вместе с тем расшифровка спектров ЯМР в системах с микроскопически неоднородной магнитной структурой является сложной многопараметровой задачей, зачастую имеющей не единственное решение. Данные ЯМР в таких системах необходимо рассматривать комплексно, используя как

можно большее число структурно неэквивалентных ядер в качестве ЯМР-зонда.

В диссертационной работе были использованы изотопы:  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{53}\text{Cr}$ . ЯМР данные от ядер всех трех химических элементов, входящих в состав  $\text{CuCrO}_2$ , помогли составить наиболее полную картину происходящих фазовых изменений. Кроме того, в диссертационной работе использовались данные ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в изоструктурном  $\text{CuFeO}_2$ . Комплексный подход к исследованию методом ЯМР значительно увеличивает точность и уменьшает неоднозначность интерпретации результатов измерений.

Приведенная выше научная проблема обуславливает **актуальность исследования** электронной и магнитной структур соединения  $\text{CuCrO}_2$ .

Актуальность диссертационной работы подтверждается также тем, что исследования по теме диссертации были выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № АААА-А18-118020290104-2) при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ МК-1232.2011.2), РФФИ (гранты № 09-02-00310, № 11-02-00354, № 12-02-31814, 15-02-02000), Уральского отделения РАН (проекты № 6-М, № 11-2-НП-477, № 12-У-2-1025, № 14-2-НП-199) и РФФИ (грант № 16-12-10514).

**Целью работы** являлось определение особенностей магнитного порядка и зарядового распределения в магнетике  $\text{CuCrO}_2$  методами ядерного магнитного резонанса.

**Задачи работы** заключались в следующем:

1. Выполнить регистрацию спектров ЯМР на природных изотопах  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{53}\text{Cr}$ , входящих в состав системы  $\text{CuCrO}_2$ , а также на образцах искусственно обогащенных изотопом  $^{17}\text{O}$  в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах.
2. Определить спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  в парамагнитной фазе  $\text{CuCrO}_2$ .
3. Определить компоненты и направления главных осей тензора градиента электрического поля в месте расположения ядер ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах в  $\text{CuCrO}_2$ .
4. Определить тип формирующейся в  $\text{CuCrO}_2$  магнитной структуры и значение магнитных моментов ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Выяснить пространственную ориентацию магнитных моментов ионов хрома в магнитоупорядоченной фазе.
5. Выявить особенности дальнего и ближнего магнитного порядка в  $\text{CuCrO}_2$ , а также получить информацию о зарядовом распределении на позициях ядер этого магнетика.

**Объектом** исследования является мультиферроик  $\text{CuCrO}_2$ .

**Предметом** исследования являются электронная и магнитная структуры  $\text{CuCrO}_2$ .

**Методология и методы исследования.**

В диссертационной работе для решения поставленных задач совместно использовались методы ЯМР, ЯКР и магнитометрии, а также компьютерное моделирование. Сигналы ЯМР и ЯКР детектировались методом спинового эха. Регистрация затухания амплитуды ЯМР/ЯКР сигнала в зависимости от задержки между импульсами в последовательности спинового эха использовалась при измерении времен спин-спиновой релаксации. Магнитная восприимчивость измерялась на SQUID-магнитометре в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» отдел магнитных измерений. Компьютерное моделирование ЯМР и ЯКР спектров в магнитоупорядоченной фазе применялось для установления пространственной ориентации магнитных моментов, их значений и наводимых ими сверхтонких полей. Компоненты тензора и направления главных осей градиента электрического поля были получены моделированием ЯМР спектров и осцилляций в затухании сигнала спинового эха при различных направлениях внешнего магнитного поля.

**Научная новизна диссертации.** В работе методами ЯМР, ЯМР в локальном поле, ЯКР и методами магнитометрии экспериментально исследованы особенности зарядового и магнитного порядка магнетика  $\text{CuCrO}_2$ . Впервые выполнено комплексное ЯМР исследование монокристаллических и поликристаллических образцов  $\text{CuCrO}_2$  на природных изотопах меди  $^{63,65}\text{Cu}$  и хрома  $^{53}\text{Cr}$ , входящих в состав материала, а также на образцах искусственно обогащенных изотопом  $^{17}\text{O}$  кислорода. Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих **положениях, выносимых на защиту:**

1. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  соединения  $\text{CuCrO}_2$ . Предложена модель спинового обмена в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ .
2. Определено значение и пространственная ориентация магнитных моментов хрома в магнитоупорядоченном состоянии  $\text{CuCrO}_2$ . Выяснено, что магнитные моменты ионов хрома с собственным значением  $\mu = 2.72(3)\mu_B$  формируют несоизмеримую геликоидальную магнитную структуру с ферромагнитным упорядочением вдоль оси  $c$  кристалла.
3. Определены компоненты и направления главных осей градиента электрического поля в месте расположения ядер ионов меди и кислорода выше и ниже температуры магнитного фазового перехода в  $\text{CuCrO}_2$ .
4. Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходит однородное по кристаллу изменение зарядового распределения на позициях ядер ионов  $\text{O}^{2-}$ , при этом на позициях ядер ионов  $\text{Cu}^+$  такого рода изменений не происходит. Эти данные свидетельствуют о

возникновении локальных искажений в треугольной решетке из атомов хрома при сохранении линейной конфигурации цепочек O – Cu – O.

**Научная и практическая значимость работы:**

1. Данные об электронной и магнитной структуре магнетика  $\text{CuCrO}_2$ , полученные в настоящей работе, дополняют и развивают современные представления о таком важном классе объектов, как фрустрированные несоизмеримые магнетики с треугольной антиферромагнитной решеткой.
2. Сведения локального характера о значении и пространственной ориентации магнитных моментов в  $\text{CuCrO}_2$ , маршрутах спинового обмена между ионами, константах сверхтонкого взаимодействия и зарядового распределения, полученные в диссертационной работе, крайне важны при построении теоретических моделей сегнетомагнетизма в магнетиках с геликоидальной магнитной структурой.

**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 имени М.Н. Михеева УрО РАН, сотрудниками ведущих научных центров России: Российский научный центр «Курчатовский институт», (г. Москва), Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН (г. Москва) и зарубежных институтов и университетов: Ames Laboratory (Ames, USA), Hokkaido University (Sapporo, Japan).

Автором лично выполнены ЯМР/ЯКР измерения  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{17}\text{O}$ , представленные в данной работе: регистрация спектров ЯМР/ЯКР в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах монокристаллов и поликристаллов  $\text{CuCrO}_2$  и парамагнитной фазе монокристалла  $\text{CuFeO}_2$ , измерения температурных зависимостей сдвигов линий ЯМР, времен спин-спиновой релаксации. Автором лично проведена обработка, анализ и систематизация полученного массива экспериментальных данных, промоделирован большой набор спектров ЯМР и ЯКР. Автор принимал участие в разработке методов компьютерной обработки спектров, а также внес основной вклад в подготовку текста публикаций. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов. Материал диссертации неоднократно докладывался автором лично на международных и отечественных конференциях.

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

**Апробация результатов.**

Результаты настоящей работы были представлены на следующих конференциях: XIV, XVI International Conference «Resonances in Condensed Matter» (Россия, Казань, 2011, 2013), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Россия, Москва, 2011, 2017), International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (NMRCM 2012), 9-th Meeting «NMR in Heterogeneous Systems» (Россия, Санкт-Петербург, 2012), Научная сессия Института физики металлов УрО РАН (Россия, Екатеринбург, 2016), XIX Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-19) (Россия, Ростов-на-Дону, 2016), 2nd International Workshop «Novel Trends in Physics of Ferroics» (NTPF 2017) (Россия, Санкт-Петербург, 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 диссертационной работе, изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Перечень ВАК и индексируемых в Web of Science [A1 – A4]. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091 [A5]. Результаты работы были представлены на 8 российских и международных конференциях [A6 – A13].

**Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы, содержащего 96 наименований. Полный объем работы составляет 123 страницы, включая 4 таблицы и 53 рисунка.

В первой главе приводится краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований, посвященных кристаллической структуре  $\text{CuCrO}_2$ , его электрическим и магнитным свойствам. Представлен обзор современных моделей сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах и обозначены проблемы применимости этих моделей к соединению  $\text{CuCrO}_2$ . Представлены сведения о взаимодействиях ядер с их зарядовым и магнитным окружением.

Во второй главе приведено описание условий приготовления образцов, методов и результатов их аттестации, данные магнитометрии. В этой главе также описываются используемое в данной работе оборудование, методы регистрации спектров ЯМР и измерения релаксационных характеристик.

В третьей главе представлены результаты исследования методами ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  монокристаллического и поликристаллического образцов  $\text{CuCrO}_2$ , а также ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  монокристаллического  $\text{CuFeO}_2$  в парамагнитной фазе. Приведены спектры и температурные зависимости сдвигов резонансных линий. Определены компоненты и направления главных осей тензора ГЭП в месте расположения ядер-зондов, спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР. Определены константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$ .

В четвертой главе представлены результаты исследования методами ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  монокристаллического и поликристаллического образцов  $\text{CuCrO}_2$  в магнитоупорядоченной фазе. Приведены спектры и времена спин-спиновой релаксации, температурные зависимости формы резонансных линий. На основе анализа экспериментальных данных, компьютерного моделирования спектров ЯМР и ЯКР определяются магнитная структура, магнитное состояние атомов хрома и параметры ГЭП на позициях исследуемых ядер. Из особенности затухания амплитуды спинового эха ядер  $^{17}\text{O}$  в зависимости от задержки между парой регистрирующих импульсов и спектров ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  делаются выводы об изменении локального зарядового окружения исследуемых ядер при переходе в магнитоупорядоченную фазу.



# 1 ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ CuCrO<sub>2</sub>

В первой главе приводится краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований, посвященных кристаллической структуре CuCrO<sub>2</sub>, его электрическим и магнитным свойствам. В частности, приведены данные об изменении параметров кристаллической решетки, магнитной восприимчивости и электрической поляризации от температуры и внешних магнитного и электрического полей. Представлен обзор современных моделей сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах и обозначены проблемы применимости этих моделей к соединению CuCrO<sub>2</sub>. Рассмотрены основные особенности исследований методом ЯМР соединений со сложной несоизмеримой магнитной структурой, а также необходимые для дальнейшего изложения сведения о взаимодействиях ядер с их зарядовым и магнитным окружением.

## 1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура соединения CuCrO<sub>2</sub> при температуре  $T = 300$  К описывается ромбоэдрической структурой с пространственной группой  $R\bar{3}m$  и параметрами элементарной ячейки в гексагональной установке:  $a = b = 2.9760(1)$  Å,  $c = 17.1104(6)$  Å,  $V = 131.2(1)$  Å<sup>3</sup> [9]. Структура кристаллов CuCrO<sub>2</sub> может быть представлена как последовательное чередование вдоль оси  $c$  слоев Cr – O – Cu – O – Cr (Рисунок 1.1.1). Трехвалентные ионы хрома Cr<sup>3+</sup> находятся в центре искаженных кислородных октаэдров CrO<sub>6</sub> и формируют треугольную решетку в кристаллографической плоскости  $ab$ . Слои CrO<sub>6</sub> разделены между собой ионами одновалентной меди Cu<sup>+</sup>, в ближайшее окружение которых входят два иона кислорода O<sup>2-</sup>. Базис элементарной ячейки CuCrO<sub>2</sub> содержит три магнитных иона Cr<sup>3+</sup>, три немагнитных иона Cu<sup>+</sup> и шесть ионов O<sup>2-</sup>. Каждый тип ионов, входящих в состав CuCrO<sub>2</sub>, расположен в структурно эквивалентных позициях.

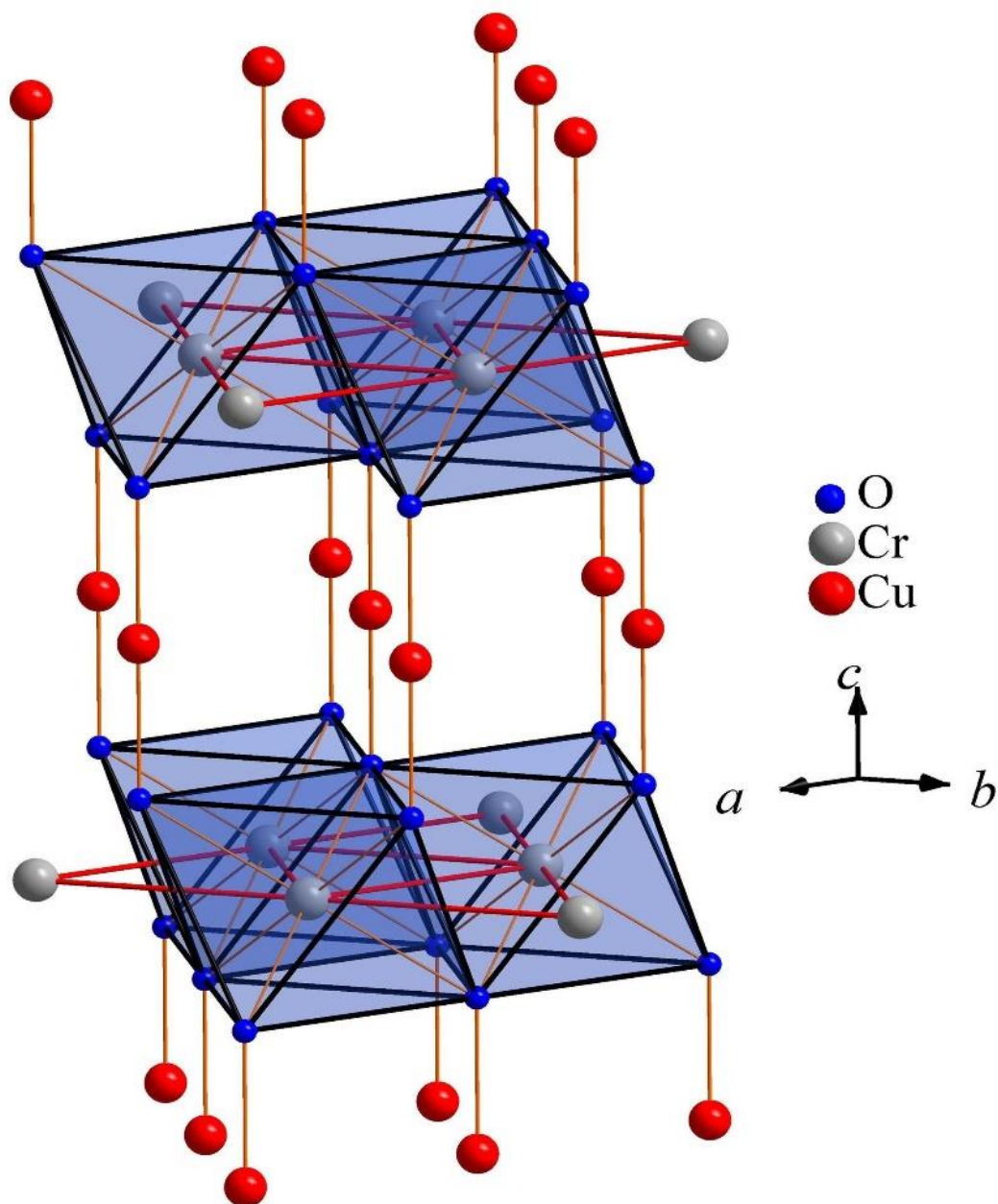


Рисунок 1.1.1 – Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CuCrO}_2$ .

Эволюция параметров кристаллической решетки с температурой была исследована методом нейтронной дифракции на порошке [9] и приведена на рисунке 1.1.2 (а, б). Из рисунка видно, что с понижением температуры происходит увеличение параметра решетки  $c$ , уменьшение параметра  $a$  и объема элементарной ячейки  $V$ . Температурные изменения кристаллической решетки приводят к уменьшению расстояний между ионами кислорода, находящимися в плоскости  $ab$  кристалла ( $\text{O} - \text{O}_{\text{in}}$ ), и увеличению расстояния между ионами кислорода, расположенными вне этой плоскости ( $\text{O} - \text{O}_{\text{out}}$ ) (вставка рисунка 1.1.2 (б)). Такие структурные изменения происходят вплоть до температуры антиферромагнитного фазового перехода при  $T_N \approx 24$  К.

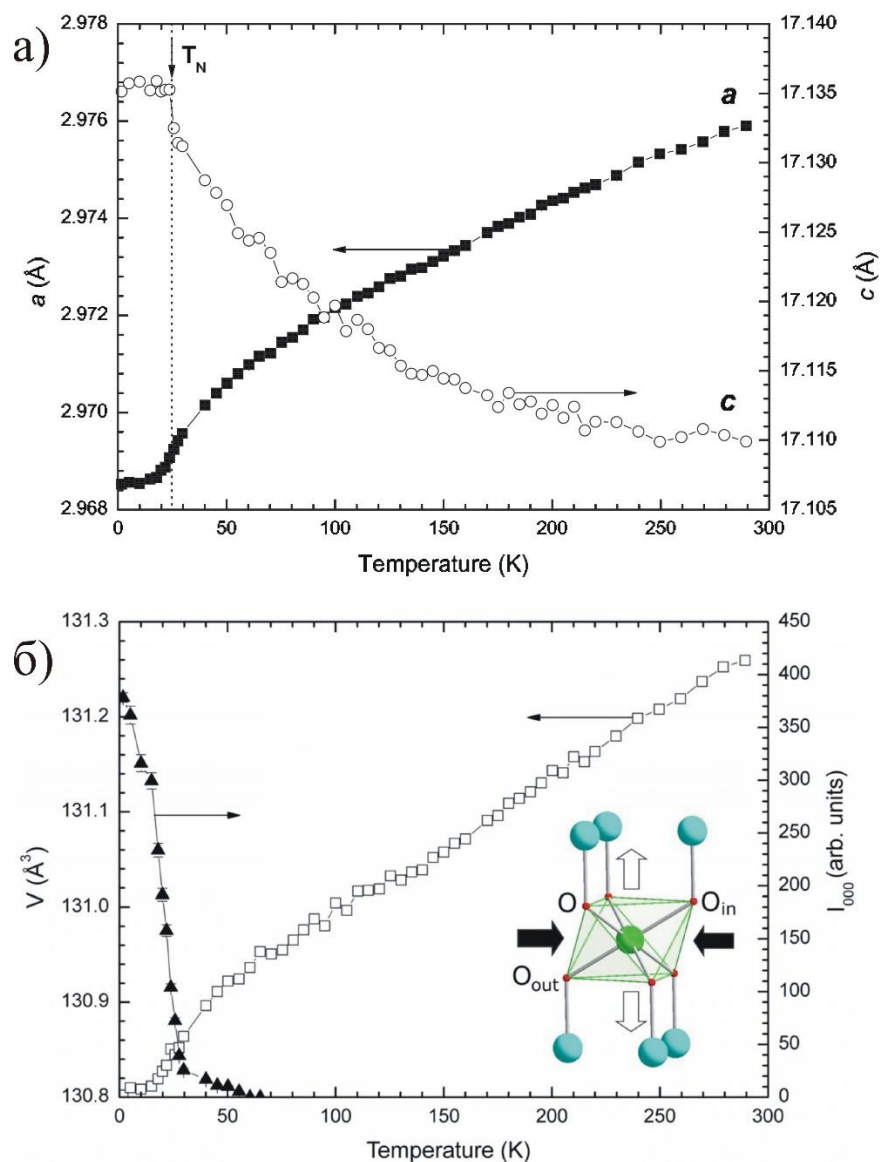


Рисунок 1.1.2 – Температурные изменения (а) параметров решетки, (б) объема элементарной ячейки  $V$  и интенсивности магнитного пика (000) для CuCrO<sub>2</sub>. Во вставке приведена иллюстрация температурной деформации октаэдров CrO<sub>6</sub> [9].

В изоструктурном CuFeO<sub>2</sub> методами рентгеновской спектроскопии и нейтронной дифракции на порошке было обнаружено, что магнитный фазовый переход при  $T_N \approx 14$  K сопровождается структурным переходом ( $R\bar{3}m \rightarrow C2/m$ ) [10]. Понижающий симметрию структурный переход с одновременным появлением магнитной структуры с выделенной осью приводит к нарушению инверсной симметрии и симметрии зеркального отражения, а значит и к возможности появления магнитоэлектрических эффектов [11]. Подобный структурный переход возможен и в CuCrO<sub>2</sub> [12, 13], но экспериментально пока не подтвержден.

## 1.2 Электронные и магнитные свойства

Исследовательский интерес к электронным свойствам соединений  $\text{CuBO}_2$  ( $B = \text{Al, Ga, In, Cr, Y}$  и др.) со структурой делафоссита был вызван возможностью их практического применения в качестве оптически прозрачных полупроводников  $p$ -типа [14], где введение дырок связано с окислением  $3d^{10} \text{Cu}^+$  до  $3d^9 \text{Cu}^{2+}$ . Такой химический процесс возможен и в  $\text{Cu}_2\text{O}$  путем введения дефектов, однако, ширина запрещенной зоны  $\text{Cu}_2\text{O}$  равна 2.17 eV [15]. Ширина запрещенной зоны является определяющим параметром для прозрачности в видимом диапазоне излучения. Для того чтобы оксид был применим в качестве оптически прозрачного покрытия, он должен иметь ширину запрещенной зоны более 3.0 eV [16].

Ширина энергетической щели для соединений со структурой делафоссита: 3.1 eV ( $\text{CuCrO}_2$ ) < 3.5 eV ( $\text{CuAlO}_2$ ) < 3.6 eV ( $\text{CuGaO}_2$ ) < 3.9 eV ( $\text{CuInO}_2$ ) [17]. Исследование методом фотоэмиссионной спектроскопии показало, что уровень Ферми в  $\text{CuCrO}_2$  находится чуть выше валентной зоны, в нижней части зонной щели. При этом  $\text{Cu/Cr } 2p\text{-}3d$  резонансная фотоэлектронная спектроскопия [18] показала, что вблизи уровня Ферми находятся в основном  $\text{Cr}(3d)$  с незначительным вкладом электронов  $\text{Cu}(3d)$ , гибридованных в цепочке  $\text{Cu}(3d) - \text{O}(2p) - \text{Cr}(3d)$ . Это свидетельствует о том, что электронные дырки возникают в основном в  $\text{Cr}(3d)$  состояниях. При этом авторы работы приходят к выводу, что в  $\text{CuCrO}_2$  в основном состоянии существуют  $\text{Cu}(4s)$  состояния, имеет место зарядовый перенос  $\text{Cr}(3d) \rightarrow \text{O}(2p) \rightarrow \text{Cu}(4s)$ . Основное состояние  $\text{CuCrO}_2$  описано в виде:

$$|g\rangle = \alpha|d^{10}d^3\rangle + \beta|d^9sd^3\rangle + \gamma|d^9d^4\rangle + \delta|d^{10}\underline{L}d^4\rangle, \quad (1.2.1)$$

где левые  $d^9$ ,  $d^{10}$ ,  $s$  соответствуют  $\text{Cu}3d$  и  $\text{Cu}4s$  состояниям, правые  $d^3$  и  $d^4$   $\text{Cr}3d$  состояниям,  $\underline{L}$  обозначает  $\text{O}(2p)$  дырку на лиганде.

В работе [19] приведены зависимости удельного электросопротивления от температуры для монокристаллического и поликристаллического образцов  $\text{CuCrO}_2$  (Рисунок 1.2.1). Важным результатом этих измерений является наличие значительной анизотропии в удельном сопротивлении. Сопротивление в **ab** плоскости кристалла ( $\rho_{\text{ab}(300 \text{ K})} = 3.4 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{см}$ ) в 35 раз меньше чем вдоль оси **c** ( $\rho_{\text{c}(300 \text{ K})} = 1.25 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{см}$ ).

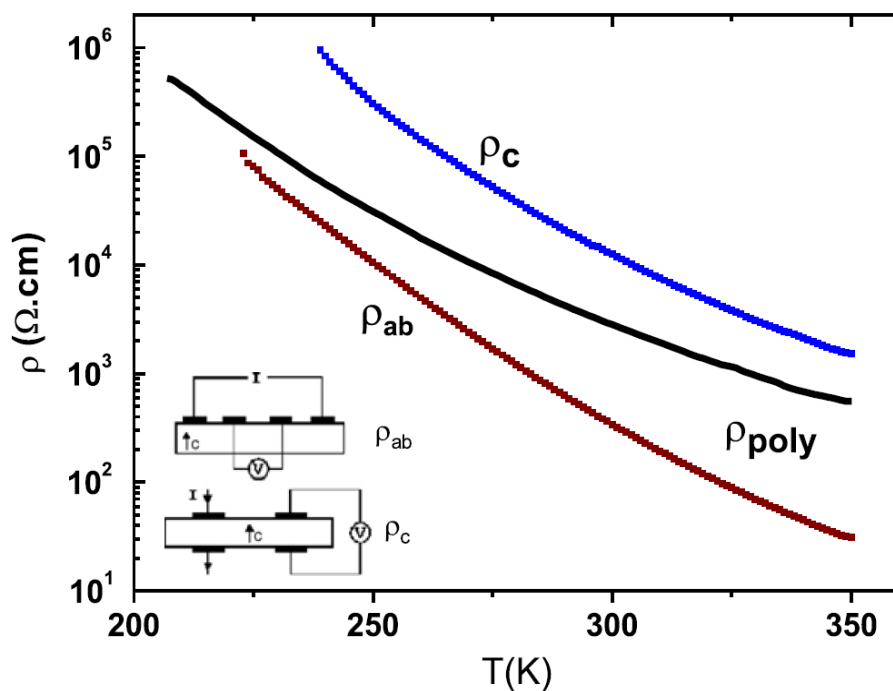


Рисунок 1.2.1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные на монокристаллическом ( $\rho_c$  и  $\rho_{ab}$ ) и поликристаллическом ( $\rho_{poly}$ ) образце  $\text{CuCrO}_2$ . Во вставке рисунка представлена геометрия эксперимента [19].

Соединения со структурой делафоссита вызывают интерес и в качестве низкоразмерных гейзенберговских магнетиков. Впервые о наличии в  $\text{CuCrO}_2$  перехода из парамагнитной в антиферромагнитную фазу с установлением в нем дальнего магнитного порядка было сообщено в работе [20]. В треугольной антиферромагнитной решетке из-за конкуренции обменных взаимодействий может возникнуть спиновая фрустрация, т.е. вырождение основного состояния, связанное с появлением дополнительных ориентационных степеней свободы. Исследование особенностей магнитного упорядочения в  $\text{CuCrO}_2$  методом нейтронной дифракции впервые было выполнено на порошке *H. Kadowaki et. al.* в работе [21]. В ней авторы приходят к выводу, что  $\text{CuCrO}_2$  ниже  $T_N = 25 \pm 0.5$  K является антиферромагнетиком с анизотропией типа легкая ось, в котором формируется  $120^\circ$  магнитная структура в плоскости *ac* кристалла с собственным магнитным моментом атомов хрома  $(3.1 \pm 0.2)\mu_B$ . Такая магнитная структура является типичной для магнетиков, в которой магнитные ионы, находясь в вершинах правильных треугольников, стремятся к антиферромагнитному упорядочению.

Новый всплеск интереса к магнитным и электрическим свойствам  $\text{CuCrO}_2$  был вызван открытием в нем спонтанной электрической поляризации [1]. Исследования на монокристаллическом образце показали сильную зависимость магнитоэлектрических свойств от направления и величины приложенных магнитных и электрических полей [2, 22, 23]. На рисунке 1.2.2 (а, б) представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и электрической поляризации монокристалла  $\text{CuCrO}_2$ . Из рисунка видно, что при температурах ниже магнитного фазового перехода наблюдаются петли гистерезиса, демонстрирующие переполяризацию образца.

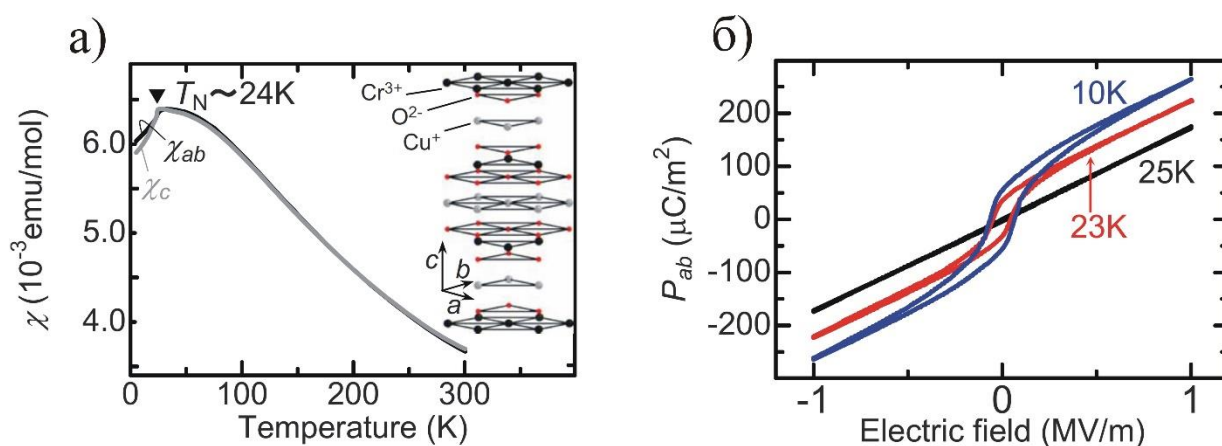


Рисунок 1.2.2 – Температурные зависимости: (а) магнитной восприимчивости и (б) электрической поляризации монокристалла  $\text{CuCrO}_2$  [2].

Авторам работы [2] по температурным зависимостям магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и теплоемкости  $C(T)$  (Рисунок 1.2.3 (а, б)) удалось обнаружить, что  $\text{CuCrO}_2$  испытывает серию магнитных фазовых переходов в узком интервале температур  $T_{N2} = 24.2$  К и  $T_{N1} = 23.6$  К. Электрическая поляризация образца возникает в том же температурном интервале и преимущественно в **ab** плоскости кристалла (Рисунок 1.2.3 (в)). Кроме того, наблюдается сильная зависимость электрической поляризации от направления и величины (до 8 Т) приложенных магнитных полей  $\mathbf{H}$  (Рисунок 1.2.3 (г – е)). Так, при приложении магнитного поля в **ab** плоскости параллельно электрическому полю  $\mathbf{H}_{ab} \parallel \mathbf{P}_{ab}$  с увеличением магнитного поля наблюдается рост электрической поляризации, при  $\mathbf{H}_{ab} \perp \mathbf{P}_{ab}$  наблюдается обратный эффект, а при направлении магнитного поля вдоль оси **c** кристалла  $\mathbf{H}_c \perp \mathbf{P}_{ab}$  изменений в электрической поляризации с ростом магнитного поля не наблюдается. Эти данные четко указывает на то, что электрическая поляризация в  $\text{CuCrO}_2$  индуцируется формирующейся магнитной структурой.

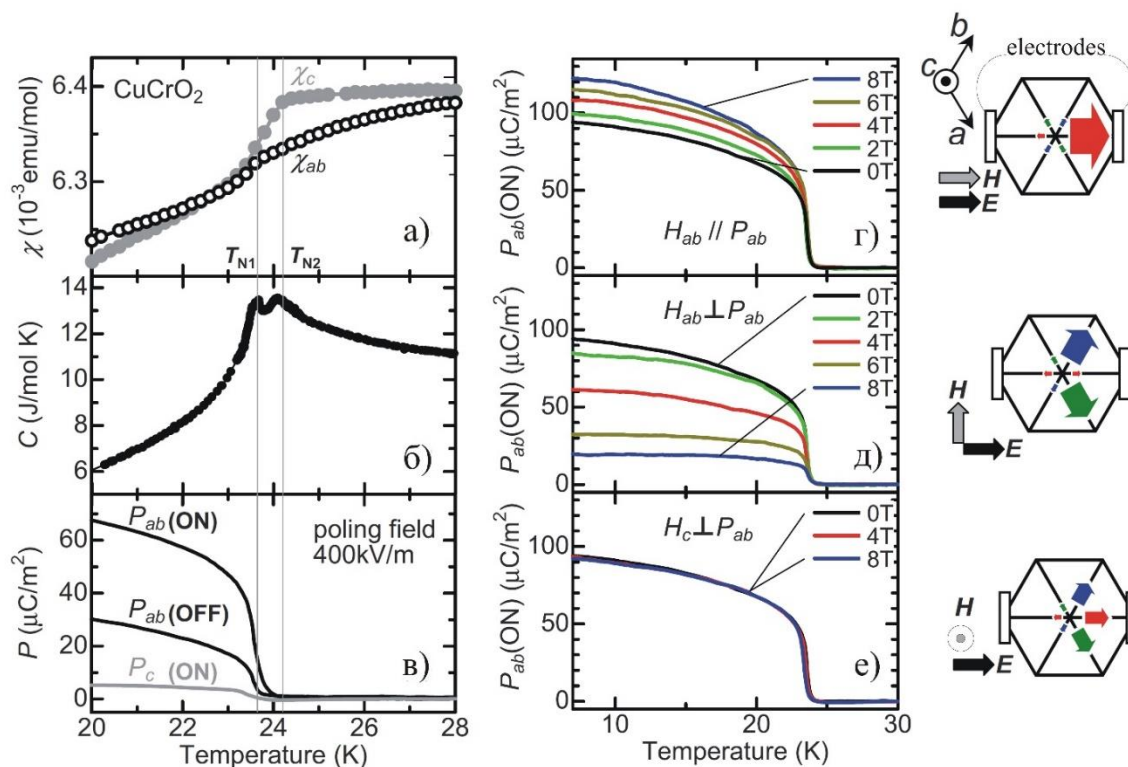


Рисунок 1.2.3 – Температурные зависимости: (а) магнитной восприимчивости  $\chi_{ab,c}(T)$ , (б) теплоемкости  $C(T)$ , (в) электрической поляризации  $\mathbf{P}_{c,ab}$  в присутствии (ON) и отсутствии (OFF) электрического поля (400 кВ/м), (г-е) электрической поляризации  $\mathbf{P}_{ab}$  (ON) в зависимости от направления и величин внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Справа приведено схематичное изображение доменной структуры при различном направлении внешних электрических и магнитных полей [2].

Основываясь на полученных данных и симметрии кристалла, авторы выдвигают предположение о сосуществовании в антиферромагнитной фазе шести эквивалентных спиральных магнитных структур. Эти предположения нашли свое подтверждение в исследованиях методами нейтронной дифракции на монокристаллических образцах. В работах [9, 22 – 26] утверждается, что в  $\text{CuCrO}_2$  формируется несоизмеримая с периодом кристаллической решётки магнитная структура с вектором распространения  $\mathbf{Q}$  ( $q; q; 0$ ), где  $q = 0.3298$ , что соответствует повороту магнитного момента на угол  $118.728^\circ$ . Остальные пять магнитных структур можно получить путем симметричного поворота данной магнитной структуры в плоскости  $\mathbf{ab}$  кристалла на углы кратные  $60^\circ$ .

В качестве возможных выделяют три типа магнитных структур:

- I. Циклоида, в которой магнитные моменты хрома вращаются в плоскости (001);
- II. Циклоида, в которой магнитные моменты хрома вращаются в плоскости  $(1\bar{1}0)$ ;
- III. Геликоида, в которой магнитные моменты вращаются в плоскости (110).

В большинстве работ, в качестве наиболее вероятного, рассматривают геликоидальный тип магнитного порядка [22 – 26]. При этом, теоретические модели, предсказывающие поведение электрической поляризации в большинстве спиральных магнетиков, не объясняют появления электрической поляризации одновременно со спиновой геликоидой. Эти модели подробнее будут рассмотрены в следующем разделе 1.3. Таким образом,  $\text{CuCrO}_2$  может стать примером проявления новых механизмов образования магнитоэлектрических связей.

До конца невыясненной остается и причина возникновения несоизмеримой магнитной структуры. Значение вектора  $\mathbf{Q}$  (0.3298; 0.3298; 0) близко к вектору, соизмеримому с параметром решетки (1/3; 1/3; 0), что может объясняться наличием небольших различий во взаимодействии между спинами ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Эти различия могут возникать из-за обменных взаимодействий со спинами более дальних ионов, как внутри плоскости треугольной решетки, так и между плоскостями. Причиной возникновения несоизмеримой магнитной структуры также могут быть небольшие искажения треугольной решетки [24], приводящие к изменению обменного взаимодействия ближайших ионов хрома. Авторы работы [25] предлагают следующие значения обменных констант, схематично изображенных на рисунке 1.2.4:

$J_1 = -2.8$  мэВ;  $J_2 = -0.48$  мэВ;  $J_3 = -0.08$  мэВ;  $J_z = 0.02$  мэВ.

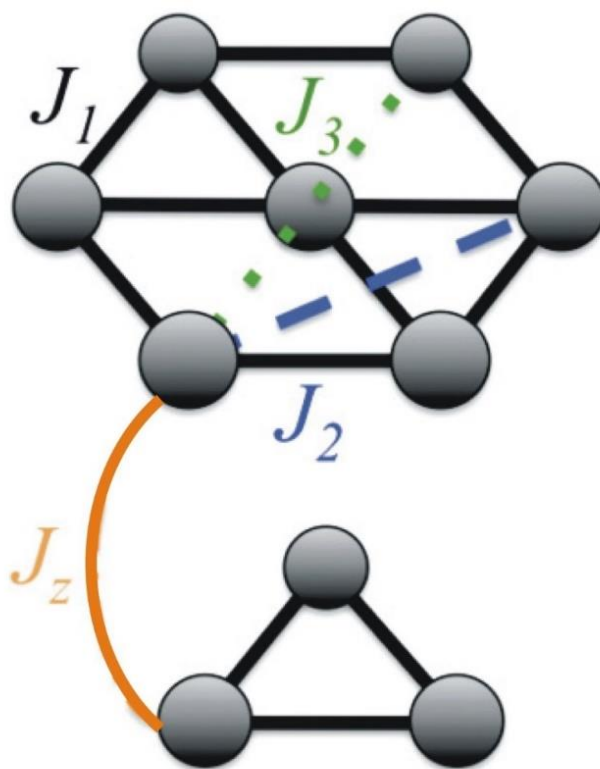


Рисунок 1.2.4 – Обменные константы  $\text{CuCrO}_2$  [25].



### 1.3 Современные модели сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах

Первым предположение о возможности веществ намагничиваться под действием электрических и электризоваться под действием магнитных полей высказал Пьер Кюри [33]. Впервые магнитоэлектрический (МЭ) эффект, предсказанный И.Е. Дзялошинским [38], был обнаружен в 1960 г. в антиферромагнетике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [35 – 37]. Для предсказания эффекта И.Е. Дзялошинским использовалась феноменологическая теория Л.Д. Ландау [34], допускающая МЭ-эффекты в соединениях с определенными классами симметрии. Сосуществование электрической 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  $\mathbf{M}$ , напротив, остается неизменной при пространственной инверсии, но изменяет знак при инверсии времени. Эти выводы резко сузили круг поиска соединений с МЭ-эффектом.

Соединения, в которых одновременно существуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения называют сегнетомагнетиками. Термин «сегнетомагнетик» чаще использовался в советской литературе, в настоящее время используется более общий термин «мультиферроик», который был введен Гансом Шмидом [3] для веществ, в которых сосуществуют хотя бы два из трех видов упорядочения: 1) ферромагнетики (антиферромагнетики); 2) сегнетоэлектрики; 3) сегнетоэластики. В данной работе термины мультиферроик и сегнетомагнетик будут использованы как равнозначные.

Мультиферроики можно разделить на два типа:

- Тип I

Соединения, в которых сегнетоэлектричество и магнетизм проявляются в значительной мере независимо друг от друга, температура сегнетоэлектрического упорядочения превышает температуру магнитного.

- Тип II

Соединения, в которых сегнетоэлектричество и магнетизм появляются одновременно и сильно связаны, электрическая поляризация порождается магнитным упорядочением и управляется им. Температура сегнетоэлектрического упорядочения ниже или совпадает с температурой магнитного упорядочения.

Большинство недавно открытых мультиферроиков II типа имеют спиральную магнитную структуру. 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). К такого рода мультиферроикам относится  $\text{CuCrO}_2$ . Статическая электрическая поляризация  $\mathbf{P}$  в  $\text{CuCrO}_2$  возникает одновременно со спиральной магнитной структурой, формирующейся вследствие спиновой фрустрации в треугольной решетке. Замечательным свойством сегнетоэлектричества, обусловленного спиральным спиновым порядком, является зависимость электрической поляризации от направления развития спиновой системы в кристалле.

В последние годы 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.

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 сравнимы по величине, и их сложно отделить друг от друга.

Микроскопические механизмы возникновения электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , индуцируемой спиновыми магнитными моментами (спининдуцируемой поляризации) обычно подразделяют на 3 типа: 1) обменно - стрикционную 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 1.3.1, взятым из обзора Токуры и др. [39].

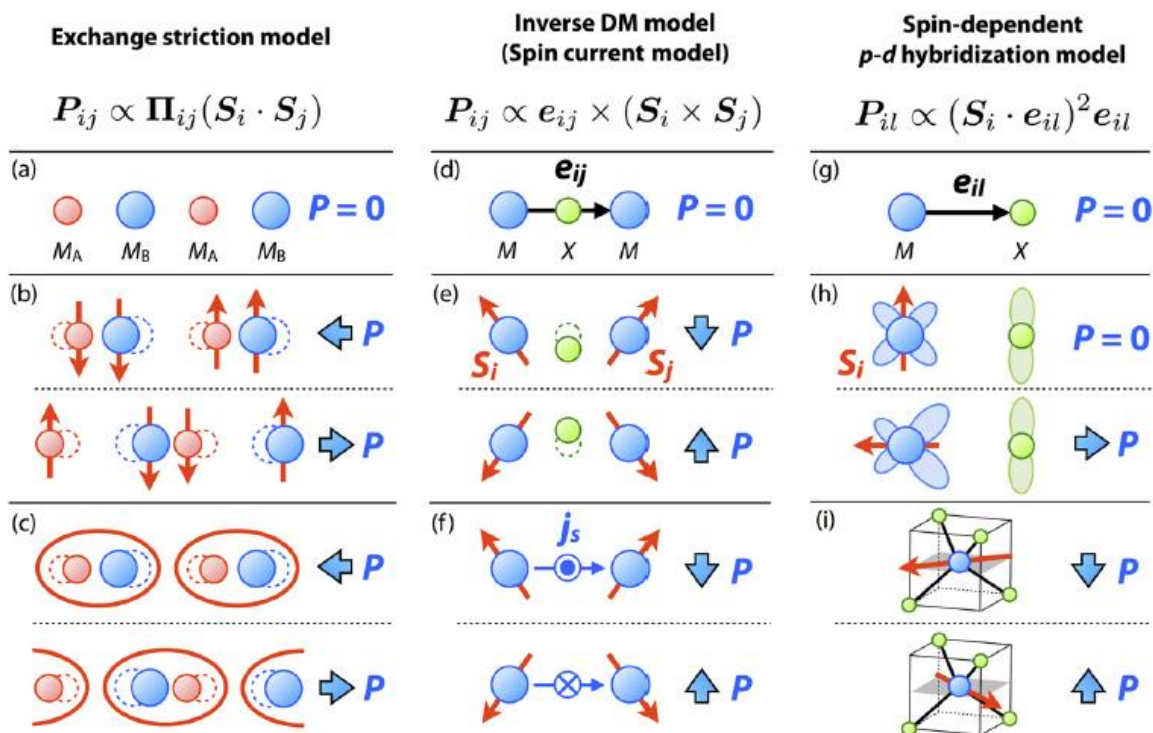


Рисунок 1.3.1 – Обменно-стрикционная модель (a) – (c), спин-токовая модель (d) – (f), модель спин зависимой *p – d* гибридизации (g) – (i) [39].

#### Обменно-стрикционная модель

Для того чтобы магнитострикция приводила к сегнетоэлектричеству, обычно требуется присутствие неэквивалентных магнитных ионов с различными зарядами. Это могут быть различные ионы переходных металлов или одинаковые элементы с различным валентным состоянием. Без учета магнитного упорядочения, кристаллическая структура обладает инверсной симметрией. Магнитная структура также является инверсно симметричной, но с другим центром инверсии. Принимая во внимание обе (электрическую и магнитную) подсистемы, происходит нарушение инверсной симметрии, следовательно, система может быть мультиферроиком. В этом случае возникновение электрической поляризации будет происходить посредством магнитострикции, индуцируемой симметричным гейзенберговским обменом между двумя соседними спинами  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$ , а электрическая поляризация будет направлена вдоль кристаллографического вектора  $\Pi_{ij}$  (Рисунок 1.3.1 (a)–(c)). Стоит отметить, что поляризация, связанная с обменно-стрикционным механизмом, может возникать в материалах с неколлинеарными и пространственно модулированными спиновыми структурами.

#### Спин-токовая модель

Модель спинового тока была разработана Катсурой, Нагаоши и Балатским [40], которые рассмотрели кластерную centrosymmetric модель с двумя магнитными ионами. Косвенное обменное взаимодействие между двумя магнитными ионами устанавливалось через ион

кислорода в результате ковалентной связи  $d$ - и  $p$ - электронов. Как показали авторы, в случае неколлинеарного направления электронных спинов на  $d$ - орбиталях магнитных ионов в системе возможно появление так называемого спинового тока, определяемого векторным произведением спинов  $\mathbf{j} \propto [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$  (Рисунок 1.3.1 (d) – (f)). Спиновый ток описывает прецессию спина  $\mathbf{S}_i$  в обменном поле, создаваемом соседним спином  $\mathbf{S}_j$ . Данная модель дает простое выражение для направления электрической поляризации в кристалле:

$$\mathbf{P} \propto (\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)) = \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{n}, \quad (1.3.1)$$

где  $\mathbf{n}$  – ось спиновой спирали. Спин-токовый механизм может работать в решетках любой симметрии, а необходимым условием является наличие неколлинеарной магнитной структуры, спин-орбитального взаимодействия и  $p-d$  гибридизации электронов магнитных ионов и лигандов.

Модель обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория.

Другая микроскопическая модель сегнетомагнетизма в спиральных магнетиках связана с антисимметричным обменом Дзялошинского - Мория (ДМ). Идея нового механизма была предложена Сергиенко и Даготто и представлена на примере перовскитов  $RMnO_3$  ( $R = Tb, Dy, Gd$ ) [41]. Смещение иона лиганда, связывающего два магнитных иона, приводит к изменению вектора Дзялошинского  $\mathbf{D} \propto \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$  [42, 43], где  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  – радиусы векторы, направленные от лиганда к магнитным ионам. Как результат, происходит подкос (кантинг) магнитной подрешетки, при котором величина  $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \neq 0$ . Знак  $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$  зависит от направления смещения лиганда. Возможен и обратный эффект. Спины, ставшие неколлинеарными по какой-либо причине (например, вследствие магнитной фрустрации), через ДМ взаимодействие могут привести к смещению ионов лигандов из centrosymmetric 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, что индуцирует макроскопическую поляризацию  $\mathbf{P}$ . Ее направление задается тем же самым двойным векторным произведением (1.3.1), что и в модели спинового тока. Механизм, 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 модели спинового тока (КНБ) и обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория (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.

Согласно данным нейтронной дифракции в  $\text{CuCrO}_2$  возможны три модели магнитного порядка (см. раздел 1.2), включающих циклоидальный и геликоидальный типы спиральных спиновых структур (Рисунок 1.3.2). Применяя модели спинового-тока и обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория к каждому из возможных типов магнитного порядка, можно предсказать поведение электрической поляризации.

В модели I циклоидальной магнитной структуры вектор распространения лежит в кристаллографической плоскости  $\mathbf{ab}$ , а нормаль к плоскости вращения направлена вдоль оси  $\mathbf{c}$ . Макроскопическая электрическая поляризация при таком магнитном порядке, следуя выражению (1.3.1), будет возникать в плоскости треугольной решетки, что и наблюдается в эксперименте. Однако по данным дифракции нейтронов возникновение данной магнитной структуры маловероятно [22 – 26].

Для модели II, также имеющей циклоидальный тип магнитной структуры, нормаль плоскости вращения и вектор распространения магнитной структуры перпендикулярны кристаллографической оси  $\mathbf{c}$ . В этом случае, модель КНБ предсказывает направление макроскопической электрической поляризации  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$ , что НЕ наблюдается в эксперименте.

Для геликоидального магнитного порядка (модель III), электрическая поляризация в модели КНБ равняется нулю, поскольку вектор распространения магнитной геликоиды совпадает с нормалью плоскости вращения магнитных моментов.

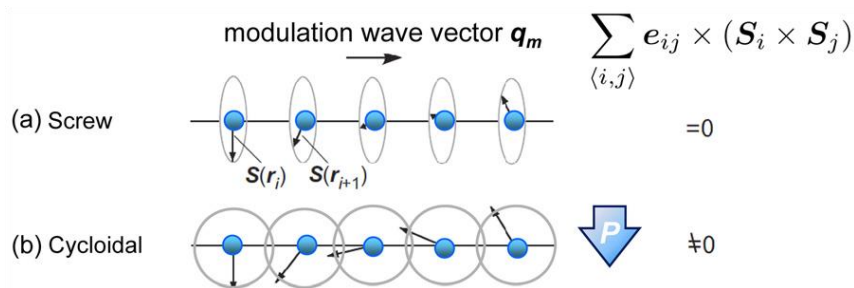


Рисунок 1.3.2 – Схематичное изображение различных типов спиральных магнитных структур в одномерной цепочке магнитных моментов  $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ . Направление макроскопической электрической поляризации  $\mathbf{P}$  определено согласно моделям спинового тока и обратного взаимодействия ДМ [39].

Модель спин-зависимой  $p-d$  гибридизации.

В работах [44, 45] с использованием теории возмущения была проанализирована модель, состоящая из двух магнитных ионов переходных металлов (М) и лиганда (Х) кислорода, находящегося между ними, с общей электронной конфигурацией. В результате авторы пришли к выводу, что в соединениях, в которых имеется сильное спин-орбитальное взаимодействие, во втором порядке теории возмущения возможно появление микроскопической электрической поляризации вдоль связи М–Х (Рисунок 1.3.1). Данный механизм основан на возникающей зависимости величины  $p-d$  гибридизации от направления спина. Макроскопическая электрическая поляризация в модели спин-зависимой  $p-d$  гибридизации будет определяться выражением:

$$\mathbf{P} \propto (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \mathbf{e}_{ij}, \quad (1.3.2)$$

где  $\mathbf{e}_{ij}$  – вектор, соединяющий М с Х (Рисунок 1.3.1).

Данная модель была развита для деллафосита  $\text{CuFeO}_2$  [11]. Т.Аrima рассмотрел кластер  $\text{Fe}_4\text{O}_2$  (Рисунок 1.3.3), в котором в ближайшее окружение иона кислорода входит три иона железа. Изменение в переносе заряда между лигандом и одним из ближайших ионов металла приводит к изменению ковалентной связи с двумя другими ионами. Так, например, сильная ковалентная связь между  $\text{O1}$  и  $\text{Fe2}$  приводит к ослаблению ковалентной связи  $\text{Fe1}-\text{O1}$  и  $\text{Fe4}-\text{O1}$ .

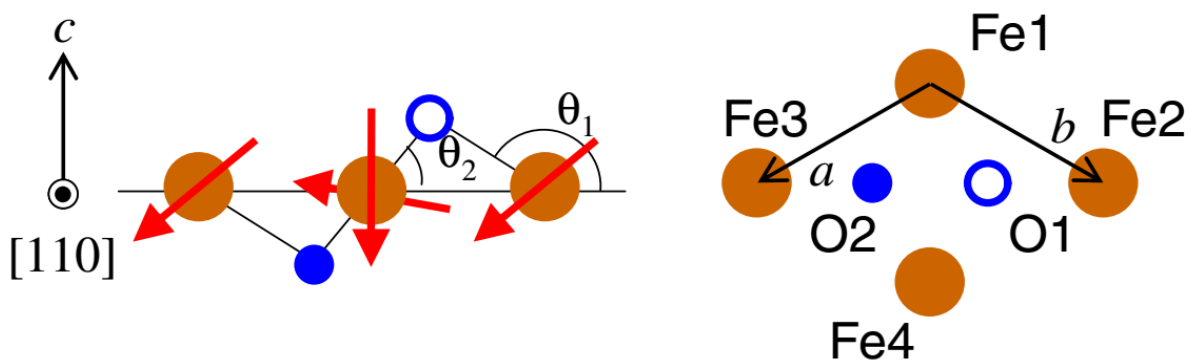


Рисунок 1.3.3 – Кластер  $\text{Fe}_4\text{O}_2$ , используемый для расчета индуцируемого геликоидальной магнитной структурой  $\text{CuFeO}_2$  электрического диполя [11].

При геликоидальном магнитном упорядочении с плоскостью поляризации магнитных моментов (110), изменение зарядового переноса от O1 к Fe1 будет пропорционально:

$$\{1 + \alpha \cos 2(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - q - \theta_2)\} \times \{1 - \beta \cos 2(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \theta_1) - \gamma \cos 2(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + q - \theta_2)\}, \quad (1.3.3)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – константы;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  углы, зависящие от положения кислорода. Константы  $\beta$  и  $\gamma$  различны, поскольку связи Fe1 – O1 и Fe4 – O1 наклонены к плоскости спиновой геликоида. Электрический диполь, индуцированный в направлении [110], определяется дисбалансом в переносе заряда между Fe1 – O1 и Fe4 – O1:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{[110]} = C \sin 2q [\alpha\beta \sin(\theta_1 - \theta_2) - 2(\alpha + \gamma) \times \sin 2(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \theta_2) \\ + \alpha\beta \sin 2(2\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \theta_1 - \theta_2)], \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

где  $C$  – константа. То же самое выражение получается и для диполя, индуцируемого на O2, окруженного Fe1, Fe3 и Fe4. Из уравнения (1.3.4) следует, что электрический диполь не только осциллирует с волновым вектором, но и имеет однородную компоненту. Изменение направления волнового вектора магнитной структуры приводит к изменению направления электрической поляризации, а в пределе  $|q| = \pi/2$  электрическая поляризация индуцироваться не будет.

Данная модель может быть обобщена и для изоструктурного  $\text{CuCrO}_2$ . Авторы большинства экспериментальных работ, посвященных проблеме сегнетомагнетизма в  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$ , в качестве возможного механизма образования МЭ связи рассматривают механизм, предложенный T.Arima, тем не менее, экспериментального подтверждения этот механизм так и не получил. Для подтверждения/опровержения данной модели важно знать степень ковалентности между ионами в  $\text{CuCrO}_2$ , а также механизм спинового обмена в цепочках Cr – O – Cu. Исследования мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$  методами ЯМР и ЯКР, чувствительными к распределению зарядовых и спиновых плотностей в кристалле, позволяют получить дополнительную информацию о природе возникающих в соединении МЭ эффектов [28 – 30, 46 – 51]. Необходимые сведения о взаимодействиях ядер с их локальным зарядовым и магнитным окружением изложены в следующих разделах.

### 1.4 ЯМР и сверхтонкие взаимодействия

Название «сверхтонкие взаимодействия» происходит от сверхтонкой структуры спектральных линий, в которой эти взаимодействия были впервые обнаружены [52]. Тонкая структура спектров ЯМР возникает вследствие взаимодействия ядра с его окружением.

Полный гамильтониан ядерной системы во внешнем магнитном поле может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{en} + \hat{H}_Q. \quad (1.4.1)$$

Энергию взаимодействия ядра с внешним магнитным полем определяет зеемановский гамильтониан:

$$\hat{H}_z = -\gamma_n \hbar \hat{I} H, \quad (1.4.2)$$

где  $\gamma_n$  – ядерное гироманнитное отношение, а  $\hat{I}$  – оператор спина ядра.

$\hat{H}_{en}$  и  $\hat{H}_Q$  определяют соответственно магнитную и электрическую части энергии взаимодействия ядра с окружением. Слагаемое  $\hat{H}_{en}$  соответствует энергии взаимодействия ядра с дополнительными локальными магнитными полями, источником которых является магнитное окружение ядра-зонда. В диамагнитном и парамагнитном состояниях исследуемого вещества значение локального магнитного поля зависит от внешних магнитных полей, что обусловлено поляризацией образца [53]. Связь между локальным и внешним магнитными полями выражают через тензор магнитного сдвига частоты ЯМР,  $K_m$ :

$$\hat{H}_{en} = -\gamma_n \hbar \hat{I} K_m H, \quad (1.4.3)$$

В магнитоупорядоченном состоянии связь вида (1.4.3) в общем случае не реализуется, и локальное магнитное поле может быть отлично от нуля даже в отсутствии внешнего магнитного поля. При достаточно большом значении локальных магнитных полей возможно наблюдение ЯМР и в отсутствии внешнего магнитного поля (ЯМР в локальном поле), ось квантования в этом случае будет совпадать с направлением векторной суммы локальных магнитных полей. Энергия взаимодействия ядра с локальным магнитным полем  $H_{loc}$  определяется гамильтонианом, подобным зеемановскому (1.4.2) [54]:



$$\hat{H}_{en} = -\gamma_n \hbar \hat{I} H_{loc}. \quad (1.4.4)$$

В случаях, когда электроны иона или ионного остова имеют некомпенсированный магнитный момент, наиболее важным является магнитное сверхтонкое взаимодействие (СТВ), возникающее благодаря связи этого момента с магнитным моментом ядра. Эту связь можно трактовать как взаимодействие ядерного магнитного момента с электронным облаком. Магнитный момент электронов обусловлен как их орбитальным движением, так и наличием спина [52]. Локальное поле на ядре, индуцированное магнитными СТВ, называют сверхтонким полем (СТП)  $H_{hf}$ . СТП определяется константой СТВ,  $A_{hf}$ :

$$\mathbf{H}_{hf} = A_{hf} \cdot \boldsymbol{\mu}, \quad (1.4.5)$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  – магнитный момент. Константа СТВ может быть измерена, в том числе и методом ЯМР.

Магнитные СТВ бывают изотропными и анизотропными: контактное фермиевское ( $A_c$ ) и поляризация остова ( $A_{cp}$ ) изотропны, спин-дипольное ( $A_{sd}$ ) и спин-орбитальное ( $A_{so}$ ) взаимодействия с собственными электронами иона анизотропны. К анизотропным может быть отнесено и дипольное взаимодействие ядер с магнитными моментами соседних ионов ( $A_{dip}$ ) [55]. В общем случае константа СТВ ( $A_{hf}$ ) определяется суммой перечисленных вкладов:

$$A_{hf} = A_{iso} + A_{ani} = A_c + A_{cp} + A_{sd} + A_{so} + A_{dip}. \quad (1.4.6)$$

Опишем подробнее каждый из этих вкладов.

Контактное фермиевское взаимодействие возникает между магнитным моментом ядра и спиновым магнитным моментом собственных  $s$ -электронов иона (орбитальный момент  $l = 0$ ). Волновая функция  $\psi_{ns}$  электрона на  $s$ -орбитали такова, что имеется ненулевая вероятность обнаружить электрон в месте расположения ядра. Другими словами, электроны, находящиеся на  $s$ -орбитали, создают ненулевую спиновую плотность на ядре. Константа контактного фермиевского взаимодействия будет зависеть от разности электронных плотностей разнонаправленных спинов на  $s$ -орбитали:

$$A_c = n \left( \frac{8\pi}{3} \right) \frac{g g_N \mu_B \mu_N}{h} |\psi_{ns}(0)|^2 = n \cdot A_c^{eff}, \quad (1.4.7)$$

где  $n = (n \uparrow - n \downarrow)$  – разность спиновых плотностей,  $g$  и  $g_N$  – электронный и ядерный  $g$ -фактор,

соответственно,  $\mu_B$  и  $\mu_N$  – магнетон Бора и ядерный магнетон, соответственно,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $A_c^{eff}$  – СТП, создаваемое одним электроном (дыркой). Следует отметить, что внутренние  $s$ - орбитали полностью заполнены и разность спиновых плотностей на них равна нулю, следовательно, они не дают вклада в  $A_c$ . В контактном фермиевском СТВ участвуют только электроны на внешней  $s$ - орбитали. Величина  $A_c^{eff}$  зависит от вероятности обнаружить на ядре электрон, участвующий во взаимодействии ( $|\psi_{ns}(0)|^2$ ).

Взаимодействие вследствие поляризации ионного остова возникает между магнитным моментом ядра и спиновым магнитным моментом электронов  $p$ -,  $d$ - и  $f$ - орбиталей. Волновые функции электронов, находящихся на этих орбиталях, в месте расположения ядра равны нулю и не могут создавать контактного фермиевского СТВ. В данном случае причиной возникновения изотропного СТВ является поляризация внутренних электронов ионного остова спином внешних электронов. Спиновая поляризация ионных остовов приводит к отличной от нуля полной спиновой плотности на ядре ( $n \neq 0$ ), в которую дают вклад замкнутые внутренние  $s$ - оболочки. Константа СТВ поляризации ионного остова определяется выражением, сходным выражению (1.4.7):

$$A_{cp} = n \cdot A_{cp}^{eff}, \quad (1.4.8)$$

где  $n = (n \uparrow - n \downarrow)$  – разность спиновых плотностей на  $p$ -,  $d$ - или  $f$ - орбитали,  $A_{cp}^{eff}$  – СТП создаваемое одним неспаренным электроном (дыркой). Значения  $A_{cp}^{eff}$  для валентных электронов различных орбиталей приведены в таблице 1.4.1 [57].

Таблица 1.4.1.  $A_{sp}^{eff}$  для валентных электронов различных орбиталей ( $l \neq 0$ ) [57].

Валентная оболочка	$A_{sp}^{eff}$ , кЭ/μВ
2p-	+30
3p-	+15
4p-	-50
5p-	-150
6p-	-300
3d-	-125 -100 [55]
4d-	-350
5d-	-750 -600
4f-	-50

Дипольное взаимодействие. Магнитный момент  $\mu$  в точке  $\mathbf{r}_0$  на расстоянии  $r$  создает дипольное поле:

$$\mathbf{H}_{dip} = \frac{3\mathbf{r}_0 \cdot (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_0)}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3}, \quad (1.4.9)$$

Дипольное поле, создаваемое несколькими магнитными моментами, будет определяться суперпозицией их вкладов и может быть записано в сферической системе координат:

$$\mathbf{H}_{dip} = \sum_i \left( \frac{3\mathbf{r}_i \cdot (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{r_i^3} \right) = \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i (3\cos^2(\theta_i) - 1)}{r_i^3}, \quad (1.4.10)$$

где  $\theta_i$  – угол между направлением  $\boldsymbol{\mu}_i$  и  $\mathbf{r}_i$ . Дипольное взаимодействие является дальнедействующим и возможно как с магнитным моментом соседних ионов, так и со спиновым магнитным моментом собственных электронов [55]. В первом случае говорят о прямом диполь-дипольном взаимодействии с магнитными ионами окружения. Данное взаимодействие анизотропно и по аналогии с другими СТВ может быть выражено через константу СТВ:

$$\mathbf{H}_{dip} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i A_{dip}^i. \quad (1.4.11)$$

Спин-дипольное взаимодействие возникает между ядерным магнитным моментом и спиновым магнитным моментом собственных электронов иона. Дипольное поле, возникающее на ядре, будет зависеть от радиального распределения спиновой плотности вне ядра (параметр  $\langle r^{-3} \rangle$ ) и симметрии волновой функции электрона, участвующего в СТВ. Так, дипольное поле в центре сферически симметричной электронной  $s$ -оболочки будет оставаться равным нулю даже при появлении на ней избыточной спиновой плотности [55]. Важность симметрии волновой функции электрона, участвующего в анизотропном спин-дипольном СТВ, отражает появление углового фактора ( $\alpha$ ) (таблица 1.4.2) в выражении для соответствующей константы:

$$A_{sd} = n \cdot \alpha \cdot \frac{g g_N \mu_B \mu_N}{h} \langle r^{-3} \rangle = n \cdot \alpha \cdot A_{sd}^{eff}. \quad (1.4.12)$$

Таблица 1.4.2. Угловые факторы для атомных орбиталей [58].

Орбиталь	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$
$p_x$	-2/5	-2/5	4/5
$p_y$	-2/5	4/5	-2/5
$p_z$	4/5	-2/5	-2/5
$d_{z^2}$	-2/7	-2/7	4/7
$d_{xz}$	2/7	-4/7	2/7
$d_{yz}$	-4/7	2/7	2/7
$d_{xy}$	2/7	2/7	-4/7
$d_{x^2-y^2}$	2/7	2/7	-4/7
$f_{z^3}$	-4/15	-4/15	8/15
$f_{xz^2}$	1/5	-3/5	2/5
$f_{yz^2}$	-3/5	1/5	2/5
$f_{xyz}$	0	0	0
$f_{z(x^2-y^2)}$	0	0	0
$f_{x(x^2-3y^2)}$	1/3	1/3	-2/3
$f_{y(3x^2-y^2)}$	1/3	1/3	-2/3

Спин-дипольное поле на ядре зависит от ориентации электронного спина относительно осей квантования его орбитали, которые, в свою очередь, определяются кристаллическим полем [55]. Наибольшую трудность представляет определение параметра  $\langle r^{-3} \rangle$ , чувствительного к эффектам ковалентности.

Спин-орбитальное взаимодействие.

Еще одним источником СТП на ядре является орбитальный магнитный момент собственных электронов иона. В данном случае поле на ядре возникает вследствие эффективного взаимодействия спинового магнитного момента электрона с собственным орбитальным магнитным моментом. Это взаимодействие еще называют  $LS$ -связью. В случае отсутствия  $LS$ -связи орбитальный момент электрона «заморожен» кристаллическими полями [53]. Результирующий магнитный момент является чисто спиновым, а фактор Ланде, или  $g$ -фактор, равен 2. Появление  $LS$ -связи приводит к частичному «размораживанию» орбитального момента, отклонению значения  $g$ -фактора от 2 и появлению дополнительных полей на ядре. СТП, появившиеся вследствие спин-орбитального взаимодействия, является дополнительным вкладом в энергию электрона. Этот вклад приводит к снятию вырождения основных энергетических уровней, задаваемых внутрикристаллическими полями и внешним магнитным полем. Возникает тонкая структура [55]. В данном случае константа СТВ будет зависеть от направления спина, разности энергии основных термов ( $\Delta$ ) и коэффициента спин-орбитальной связи ( $\lambda$ ):

$$A_{so} = \langle r^{-3} \rangle \frac{\lambda}{\Delta}. \quad (1.4.13)$$

Электрические квадрупольные взаимодействия.

Электрическая часть полного гамильтониана (1.4.1) определяется энергией взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра  $eQ$  с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым в месте расположения ядра его зарядовым окружением. Причиной возникновения квадрупольного момента ядра является отклонение распределения заряда в нем от сферической симметрии. Данное взаимодействие описывается гамильтонианом квадрупольных взаимодействий  $\hat{H}_Q$  [60]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \left[ \frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I(I+1) \right], \quad (1.4.14)$$

с обозначением

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right|_{r=0}, \quad (1.4.15)$$

где  $\delta_{\alpha,\beta}$  - символ Кронекера,  $U$  – электростатический потенциал, создаваемый на ядре его зарядовым окружением,  $V_{\alpha\beta}$  – тензор ГЭП.

Дифференцирование является линейной операцией, и порядок дифференцирования не меняет результат, следовательно, тензор ГЭП  $V_{\alpha\beta}$  является симметричным тензором второго ранга. Для такой матрицы всегда можно выбрать систему координат в которой она диагональна и определяется тремя компонентами. Эта система координат получила название *системы главных осей тензора ГЭП* ( $\mathbf{Xq}$ ;  $\mathbf{Yq}$ ;  $\mathbf{Zq}$ ):

$$V_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1.4.16)$$

при этом  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ .

Для  $V_{\alpha\beta}$  справедливо уравнение Лапласа  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , а независимыми параметрами являются  $V_{zz}$  и  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ , которые называют соответственно главным значением тензора ГЭП и параметром асимметрии. Стоит заметить, что  $V_{xx}$  и  $V_{yy}$  всегда одного знака и  $0 \leq \eta \leq 1$ . В системе главных осей тензора ГЭП  $\hat{H}_Q$  имеет вид:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left( 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right). \quad (1.4.17)$$

Иерархия взаимодействий в полном гамильтониане ядерной системы (1.4.1) определяет направление оси квантования. Когда внешнее магнитное поле отсутствует, а наибольшим является взаимодействие квадрупольного момента ядра с ГЭП, возможно наблюдение ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). В случае ЯКР ось квантования совпадает с направлением  $\mathbf{Zq}$  системы главных осей тензора ГЭП. Частота ЯКР определяется параметрами тензора ГЭП и характеристиками ядра [54]:

$$\nu_{NQR} = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}, \quad (1.4.18)$$

Обычно в экспериментах по ЯМР наибольшим является взаимодействие ядра с внешним магнитным полем, тогда ось квантования совпадает с направлением  $\mathbf{H}$ . Если направление внешнего магнитного поля не совпадает с направлением главных осей тензора ГЭП, то гамильтониан квадрупольного взаимодействия не коммутирует с гамильтонианом зеемановского взаимодействия. В этом случае точное решение уравнения Шредингера невозможно и для расчетов уровней энергии необходимо использовать теорию возмущений [54]. Поскольку зеемановское взаимодействие сильнее других, то его гамильтониан рассматривается как невозмущенный, а квадрупольный выступает как малый параметр. Энергия ядерных спинов будет определяться выражением:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots, \quad (1.4.19)$$

где  $E_m^{(p)}$  – поправка к энергии в  $p$ -ом порядке возмущения,  $m$  – магнитное квантовое число. Тогда энергия в первом порядке теории возмущения:

$$E_m = -\gamma\hbar Hm + \frac{e^2QV_{zz}}{4I(2I-1)} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (1.4.20)$$

и может быть выражена через частоты:

$$E_m = -h\nu_0 m + \frac{1}{4} h\nu_Q (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi) \left[ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right], \quad (1.4.21)$$

где  $\nu_0$  и  $\nu_Q$  – ларморовская и квадрупольная частоты, соответственно, углы  $\varphi$  и  $\theta$  – углы, определяющие направление внешнего магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП,  $I$  – ядерный спин. Вследствие поправок в энергию возникают дополнительные резонансные частоты:

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1}^{(1)} = \nu_0 - \frac{\nu_Q}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi), \quad (1.4.22)$$

На рисунке 1.4.1 изображены расщепления энергетических уровней для различных случаев взаимодействий и соответствующие им положения линий в спектре ЯМР (ЯКР) на примере ядер со спином  $I = 3/2$  и аксиально симметричного ГЭП,  $\eta = 0$ .

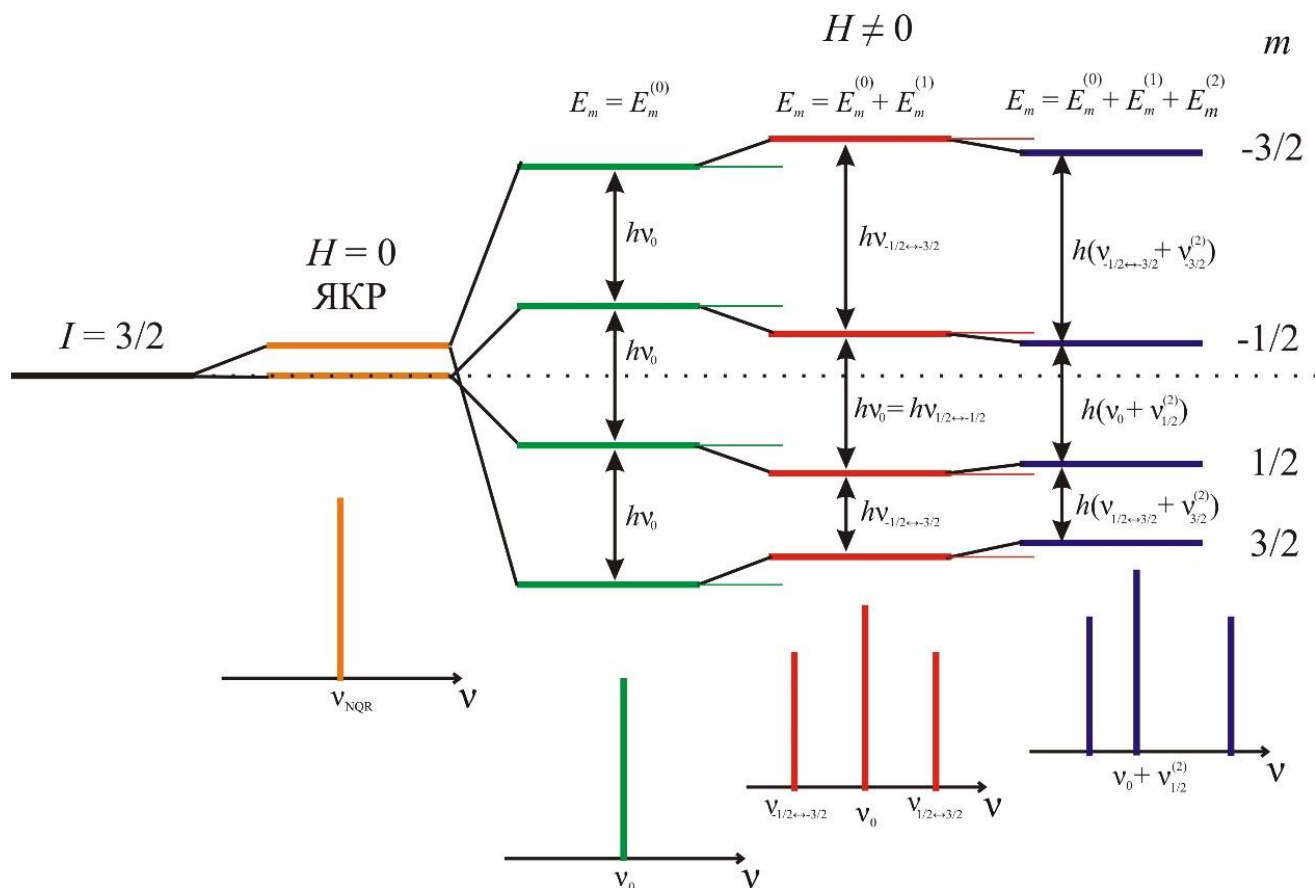


Рисунок 1.4.1 – Схематическое изображение энергетических уровней ядерной системы в случаях ЯКР ( $H = 0$ ), ЯМР ( $H \neq 0$ ) в нулевом, первом и втором приближениях теории возмущений и соответствующие им спектры ( $I = 3/2$ ;  $\eta = 0$ ,  $\theta \neq 0$ ).

В монокристалле углы  $\varphi$  и  $\theta$  имеют определенное значение, а ядерный спин  $I$  задает определенное число компонент спектра ( $2I$ ). В случае полуцелых спинов частота линии центрального перехода ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) в первом приближении не меняется. При этом, появляются сателлитные линии, соответствующие переходам ( $m \leftrightarrow m - 1$ ) при  $m \neq 1/2$ , которые расположены симметрично относительно линии центрального перехода. Интенсивности этих линий соотносятся как  $3 : 4 : 3$  для спина  $3/2$ ,  $5 : 8 : 9 : 8 : 5$  для спина  $5/2$  и т.д [60]. Разница между частотами линий ЯМР зависит от направления магнитного поля. Таким образом,



ориентационная зависимость спектров ЯМР, полученная на монокристалле, в отличие от спектров порошка, позволяет определить не только главное значение тензора ГЭП  $V_{zz}$  и параметр асимметрии  $\eta$ , но и направление его главных осей по отношению к осям кристалла.

Максимальное расщепление спектра наблюдается при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}_q$  с  $\Delta\nu = \nu_{m \leftrightarrow m-1}^{(1)} - \nu_{m-1 \leftrightarrow m-2}^{(1)} = \nu_Q$ . При аксиально симметричном ГЭП  $\nu_Q = \nu_{NQR}$ .

Во втором порядке теории возмущения возникает дополнительный вклад в энергию, который приводит к изменениям положений линий, в том числе и линии центрального перехода:

$$\nu_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}^{(2)} = \nu_0 + \frac{-\nu_Q^2}{16\nu_0} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta)(9 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.4.23)$$

в результате появляется асимметрия в положении линии центрального перехода и сателлитов (Рисунок 1.4.1). Полный сдвиг линии ЯМР  $K$  может быть представлен в виде суммы магнитной  $K_m$ , связанной с локальными магнитными полями, и квадрупольной  $K_Q$ , связанной с ГЭП, частей:

$$K = K_m + K_Q. \quad (1.4.24)$$

Исследуя тонкую структуру спектра возможно определить квадрупольную частоту и параметры тензора ГЭП. Однако вследствие уширения (однородного или неоднородного) линии ЯМР тонкая структура спектра не всегда явно выражена. В случае если однородное магнитное уширение линии ЯМР меньше квадрупольного расщепления, возможно исследование локального зарядового распределения по осцилляциям в затухании спинового эха [47, 61, 62]. Период таких осцилляций будет определяться квадрупольной поправкой в энергию системы ядерных спинов:

$$E(t) = B_1 \cos(\pi\nu t) + B_2 \cos(2\pi\nu t) + B_3 \cos(3\pi\nu t) + \dots, \quad (1.4.25)$$

где  $B_1, B_2, B_3$  – амплитуды осцилляций,  $\nu$  – частота, определяемая квадрупольной поправкой в энергию.

### 1.5 ЯМР в спиральных магнитных системах

Как отмечалось в разделе 1.2, методами нейтронной дифракции было обнаружено, что в  $\text{CuCrO}_2$  возникает несоизмеримая магнитная структура. Несоизмеримая магнитная структура – это тип магнитного упорядочения, при котором в кристалле период магнитного упорядочения несоизмерим с периодами кристаллической решетки.

Возможность использования методов ЯМР и ЯКР для изучения несоизмеримых структур заключается в том, что резонансная частота меняется в соответствии с модуляцией локальных полей, возникающих в кристалле. В соизмеримых системах число линий магнитного резонанса в спектре равно обычно малому числу физически неэквивалентных ядер на элементарную ячейку. В несоизмеримых системах, где теряется трансляционная периодичность, существует огромное число неэквивалентных ядер, которые вносят вклад в спектр магнитного резонанса. В таких системах можно ожидать квазинепрерывного распределения частот ЯМР вместо резких линий, как в соизмеримых кристаллах и магнетиках [63].

Рассмотрим случай, когда несоизмеримая магнитная структура представляет из себя одномерную плоскую волну, фаза которой  $\varphi(x)$  меняется линейно при движении от атома к атому в кристалле. Длина волны несоизмеримой модуляции велика в сравнении с областью, в которой происходит доминирующий вклад в частоту ЯМР или ЯКР. В этой области на ядре возникает дополнительное локальное поле (поле смещения  $u$ ) которое можно представить в виде:

$$u = A \cdot \cos\varphi(x) = A \cdot \cos(kx + \varphi_0), \quad (1.5.1)$$

а частоту резонанса  $\nu$  можно разложить по степеням поля смещения  $u$ .

$$\nu = \nu_0 + \nu_1 \cos\varphi(x) + \frac{1}{2}\nu_2 \cos^2\varphi(x) + \dots, \quad (1.5.2)$$

где  $\nu_0$  резонансная частота в отсутствии полей смещения,  $\nu_1$  пропорционально  $A$ ,  $\nu_2$  пропорционально  $A^2$  и т.д.

Уравнение (1.5.2) справедливо как для соизмеримой, так и несоизмеримой магнитной структуры. В соизмеримой структуре  $\cos\varphi(x)$  принимает одно или несколько дискретных значений, в несоизмеримой  $\cos\varphi(x)$  принимает непрерывно все значения от  $-1$  до  $+1$ . В силу несоизмеримости волнового вектора  $k$  значения  $\cos\varphi(x)$  будут отличаться при прохождении  $x$  через эквивалентные позиции кристалла. Для фазы  $\varphi(x) = kx + \varphi_0$  в интервале  $(0; 2\pi)$  можно

ввести функцию фазовой плотности  $\rho(\varphi)$ , постоянную в этом интервале и равную 0 в не его. Из условия  $f(\nu)d\nu = \rho(\varphi)d\varphi$  можно получить плотность спектральной линии [64, 65]:

$$f(\nu) = \frac{1}{2\pi \frac{d\nu}{d\varphi}}, \quad (1.5.3)$$

где  $\int f(\nu)d\nu = 1$ .

Наибольший вклад в уравнении (1.5.2) дают два первых члена, тогда функция спектральной плотности (1.5.3) принимает вид:

$$f(\nu) = \frac{1}{2\pi\nu_1 |\sin\varphi(x)|} = \frac{1}{2\pi\nu_1 (1 - X^2)^{1/2}}, \quad (1.5.4)$$

где  $X = (\nu - \nu_0)/\nu_1$ . Краевые особенности, соответствующие  $X = \pm 1$ , будут иметь место при  $\nu = \nu_0 \pm \nu_1$  и отражать тот факт, что плотность состояний имеет максимум при экстремальных значениях полей смещения (Рисунок 1.5.1). Разделение частот между двумя крайними особенностями будет пропорционально амплитуде полей смещения.

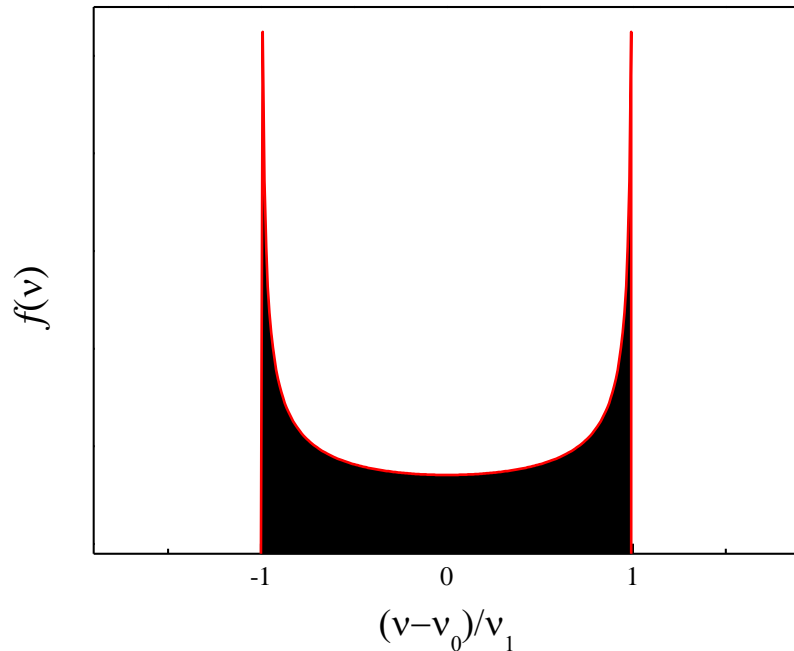


Рисунок 1.5.1 – Вид функции спектральной плотности  $f(\nu)$

Одной из причин изменения амплитуды полей смещения может быть изменение с температурой несоизмеримой структуры:

$$\Delta\nu = \nu_+ - \nu_- = 2\nu_1 \propto (T_1 - T)^\beta, \quad (1.5.5)$$

где  $T_1$  – температура фазового перехода,  $\beta$  – критический показатель параметра порядка. В модели Гейзенберга значение  $\beta$  зависит от размерности параметра порядка ( $n$ ). В представленном нами случае  $n = 2$ , а  $\beta = 0.36$ , поскольку волна модуляции задается амплитудой и фазой [63].

В случае, когда несоизмеримая структура является одномерной плоской волной, амплитуда полей смещения может зависеть и от направления оси квантования. В качестве модели рассмотрим магнетик с соизмеримой магнитной структурой, в котором распределение локальных магнитных полей по кристаллу на позиции какого-либо ядра остается постоянным по величине, но меняется по направлению. Конец вектора, соответствующего локальному полю, при движении по эквивалентным позициям кристалла описывает окружность. Такое распределение возможно, когда основной вклад в локальное поле обусловлен изотропными СТВ. Выберем оси координат таким образом, что плоскость этого распределения лежит в плоскости  $\mathbf{zy}$  (Рисунок 1.5.1)

В присутствии достаточно большого внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \gg h_{loc}$  ось квантования ядерной системы спинов будет совпадать с направлением  $\mathbf{H}$ , а распределение локальных магнитных полей будет приводить к его модуляции. Положение максимумов дуплетной линии ЯМР будет соответствовать экстремальным значениям полей смещения, равным в данном случае максимальным проекциям  $h_{loc}$  на направление внешнего магнитного поля. Если распределение локальных полей лежит в плоскости  $\mathbf{zy}$  и представляет из себя окружность, то максимальная ширина спектра будет наблюдаться в магнитном поле, приложенном в этой плоскости (Рисунок 1.5.1 (а)). При отклонении направления внешнего магнитного поля от этой плоскости, например, в плоскости  $\mathbf{zx}$  на угол  $\psi$ , ширина спектра будет уменьшаться в соответствии с уменьшением максимальной проекции  $h_{loc}$  (Рисунок 1.5.1 (б)). Совпадение направления нормали к плоскости распределения  $\mathbf{h}_{loc}$  ( $\psi = \pi/2$ ) с направлением внешнего магнитного поля приведет к исчезновению каких-либо серьезных модуляций  $\mathbf{H}$  (Рисунок 1.5.1 (в)), а спектр ЯМР будет представлять из себя одиночную линию.

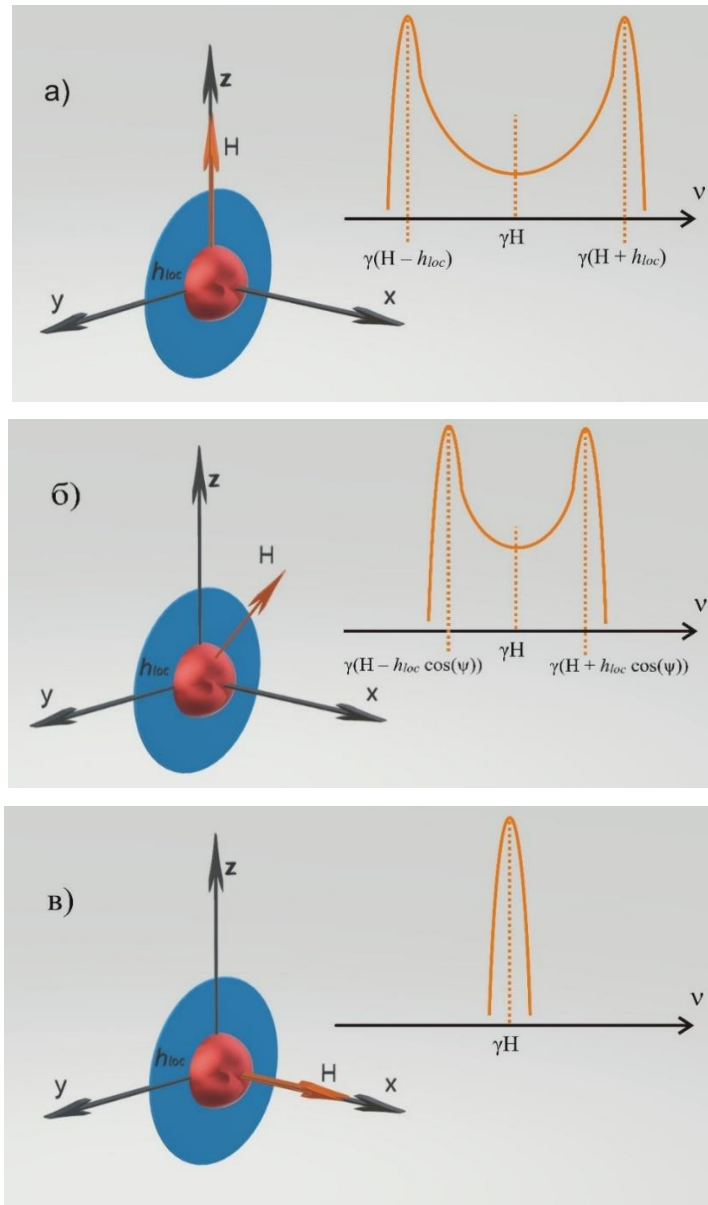


Рисунок 1.5.1 – Распределение локального поля в несоизмеримом магнетике и соответствующая форма спектральной линии ЯМР при трех различных направлениях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

Таким образом, методы ЯМР, оставаясь локальными, могут давать информацию об ориентации и эволюции несоизмеримых структур, период которых в кристалле значительно превышает размеры элементарной ячейки. Вместе с тем расшифровка спектров ЯМР в системах с микроскопически неоднородной магнитной структурой является сложной многопараметровой задачей, зачастую имеющей не единственное решение. Данные ЯМР в таких системах необходимо рассматривать совместно с данными по намагниченности, дифракции нейтронов и др. и использовать в качестве ЯМР-зонда как можно больше структурно неэквивалентных ядер.

## 1.6 Фазовые превращения и данные ЯМР в $\text{CuCrO}_2$

Как было показано в работах [22, 23, 27], в том числе и выполненных методами ЯМР [28 – 30], под действием внешних магнитных и/или электрических полей возможно изменение формирующейся магнитной структуры. При этом крайне важным является наличие/отсутствие поля в процессе охлаждения и перехода образца в магнитоупорядоченную фазу.

В работе [31], посвященной исследованию электрической поляризации, индуцированной различными магнитными полями (до 65 Т), была получена подробная  $H - T$  фазовая диаграмма (Рисунок 1.6.1 (в, г)). Как видно из рисунка, поведение электрической поляризации в  $\text{CuCrO}_2$  сильно зависит от величины и направления внешнего магнитного поля. В этой работе также подчеркивается возможность по изменениям электрической поляризации в зависимости от внешнего магнитного поля выявлять изменения магнитного порядка, что трудно достичь с помощью методов нейтронной дифракции. В работе [32] авторы из принципа минимума энергии системы взаимодействующих спинов рассчитали возможные типы магнитного порядка (Рисунок 1.6.1 (а, б)).

Метод ядерного магнитного резонанса также является методом исследования сильно коррелированных систем с микроскопически неоднородной магнитной структурой. Изменение магнитного окружения ядра-зонда приводит к изменению сигнала ЯМР. При этом ЯМР может наблюдаться в широкой области магнитных полей и температур, что, как и используемый в работе [31] метод, позволяет исследовать  $H - T$  фазовое пространство.

В 2011-м году на конференции [A6] нами были представлены первые результаты исследования методом ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  монокристалла  $\text{CuCrO}_2$ . Исследуя эволюцию формы линии ЯМР изотопов меди  $^{63,65}\text{Cu}$  при переходе  $\text{CuCrO}_2$  из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние в полях до 9 Т, были обнаружены явные признаки возникновения несоизмеримой магнитной структуры при  $T < T_N$ .

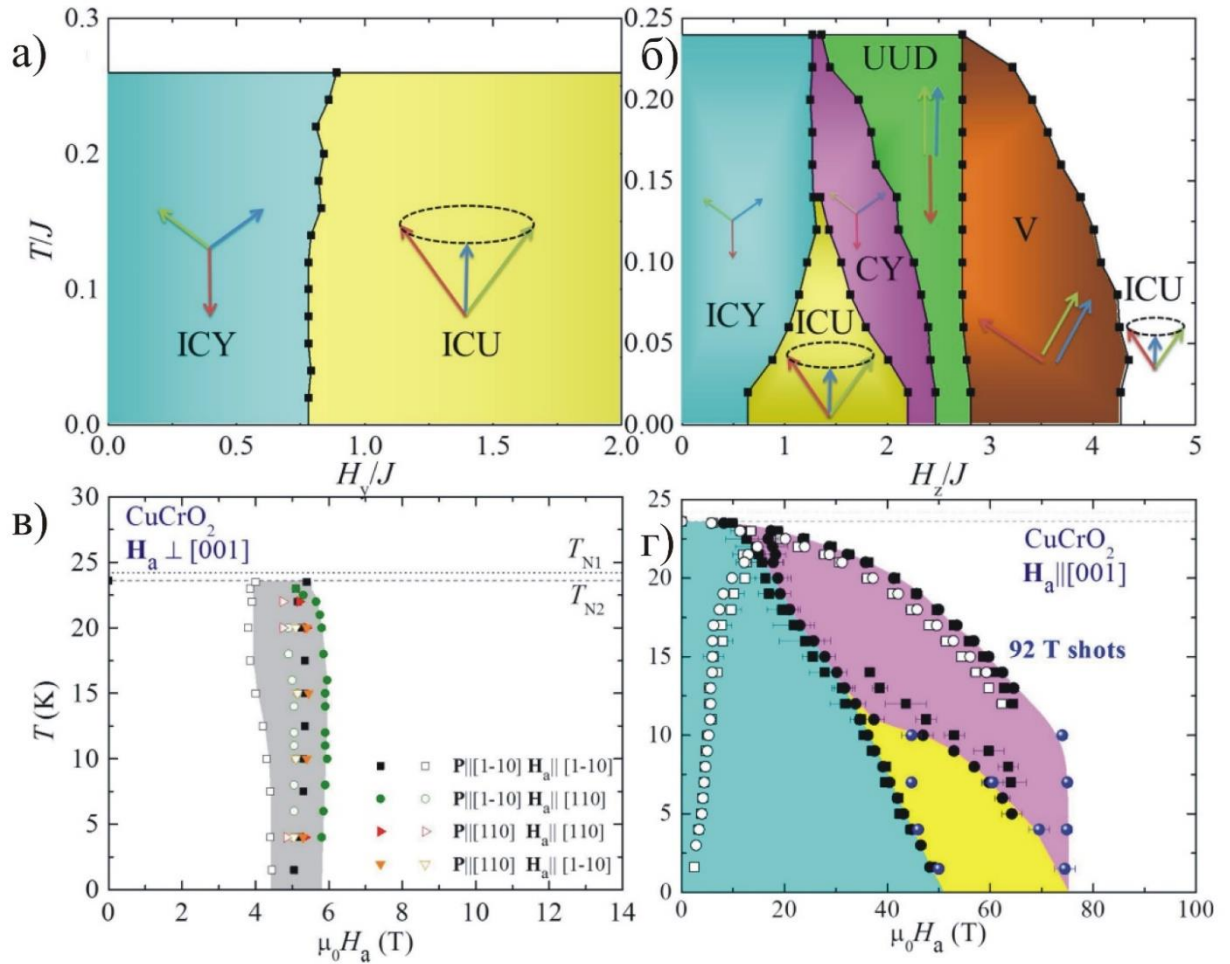


Рисунок 1.6.1 – Модели формирующихся в  $\text{CuCrO}_2$  магнитных структур при направлении внешнего магнитного поля (а)  $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$  и (б)  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , рассчитанные в работе [32]. CY и ICY – соизмеримая и несоизмеримая геликоидальные магнитные структуры; ICU – несоизмеримая конусообразная магнитная структура; UUD и V – соизмеримые магнитные структуры; (в) и (г) экспериментально полученные фазовые диаграммы [31].

В дальнейшем, появились работы [28, 29], в которых авторы проследили за изменением формы спектров ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в зависимости от температуры, величины и направления внешнего магнитного поля (до 45 T), режима охлаждения и перехода в магнитоупорядоченную фазу монокристалла  $\text{CuCrO}_2$ . Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ , полученные при ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{ab}$  в магнитоупорядоченной фазе, были описаны авторами [28, 29] суперпозицией линий, относящихся к трем парам магнитных структур с различной ориентацией плоскостей вращения магнитных моментов (Рисунок 1.6.2). В этих работах также показано, что изменение направления магнитного поля в плоскости  $\mathbf{ab}$  кристалла приводит к переориентации этих магнитных структур.

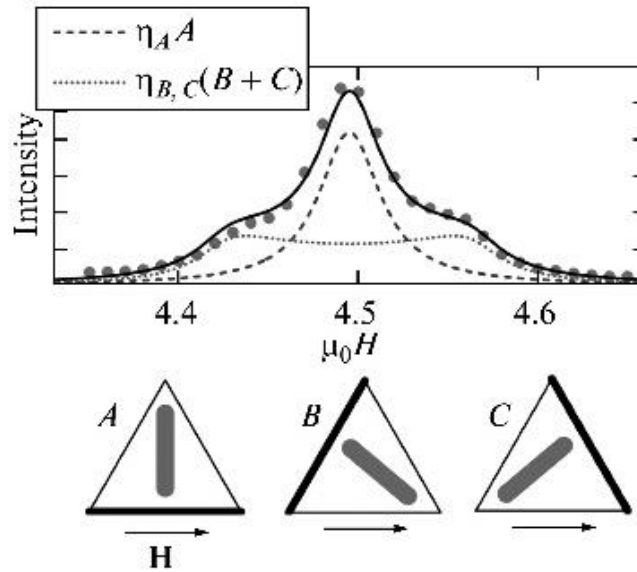


Рисунок 1.6.2 – Спектры ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ , полученные на монокристалле  $\text{CuCrO}_2$  в поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{ab}$  [28] и схематичное изображение доменной магнитной структуры.

В работе [29] авторы проследили за изменением спектров ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  с температурой и полем, направленным вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла. Сравнивая изменения формы спектральной линии ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  с полученной ранее  $\text{H} - \text{T}$  фазовой диаграммой, авторы делают вывод о существовании в  $\text{CuCrO}_2$  множества магнитных фаз с различной размерностью и сложной магнитной структурой (Рисунок 1.6.3).

Авторы работы [29] обрабатывали полученные ЯМР спектры в модели геликоидальной магнитной структуры с использованием выражения, предложенного в работе [25]. Локальное поле на ионах меди в магнитоупорядоченной фазе рассчитывалось с учетом дальнедействующего дипольного поля и изотропного контактного сверхтонкого поля, возникающего вследствие переноса спиновой намагниченности с ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$ . В такой модели спектры, полученные в  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{ab}$ , наилучшим образом обрабатывались при величине магнитного момента на хrome  $\mu = 0.91 \mu\text{B}$ , а спектры, полученные в  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  при  $\mu = 2.7 \mu\text{B}$ . Полученные значения для собственного магнитного момента ионов хрома отличаются между собой и от значений, полученных ранее в работах по нейтронной дифракции [9, 22 – 26]. Возникающие различия авторы объясняют подавлением флуктуирующей части магнитных моментов ионов  $\text{Cr}^{3+}$  внешним магнитным полем, приложенным вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла, являющейся легкой осью.



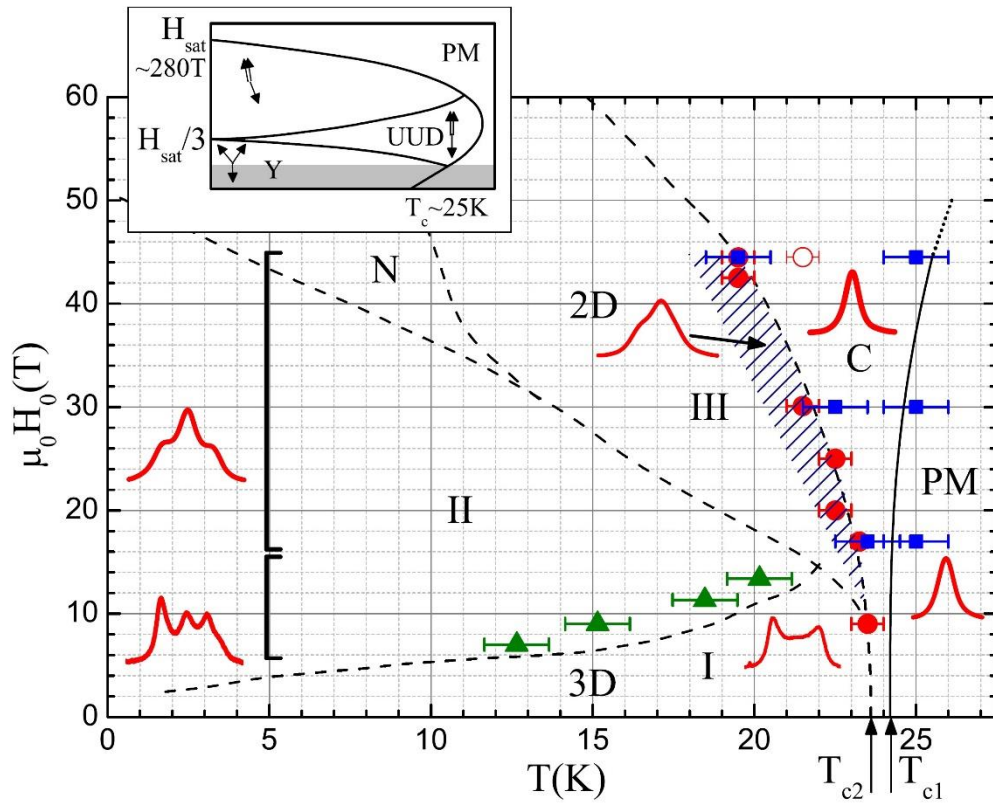


Рисунок 1.6.2 – H – T фазовая диаграмма  $\text{CuCrO}_2$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) и соответствующая форма спектров ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  [29].

Результаты исследования методом ЯМР магнитной структуры монокристалла  $\text{CuCrO}_2$  на ядрах хрома  $^{53}\text{Cr}$  и кислорода  $^{17}\text{O}$  в открытой литературе не найдено.

## 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Во второй главе даны характеристики образцов  $\text{CuBO}_2$  ( $B = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) и способы их синтеза. Описан метод обогащения образцов  $\text{CuCrO}_2$  изотопом  $^{17}\text{O}$ . Представлены данные о макроскопической магнитной восприимчивости и электрической поляризации. Подробно описаны методы регистрации спектров ЯМР и измерения релаксационных характеристик.

### 2.1 Синтез, аттестация и подготовка образцов

Исследование соединения  $\text{CuCrO}_2$  было выполнено на монокристалле с размерами  $3 \times 2 \times 1$  мм и поликристаллическом образце объемом  $6 \text{ мм}^3$ . Образцы были синтезированы в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси (город Минск, Беларусь) группой под руководством С. Н. Барило и С. В. Ширяева. Монокристаллы  $\text{CuCrO}_2$  выращивались в платиновом тигле путем термического разложения  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при  $860^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{CuO}$  [25]. Смесь  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (73 мол.%) и  $\text{CuO}$  (27 мол.%) помещали в тигель с высокой плотностью глинозема и быстро нагревали до  $850^\circ\text{C}$ . Затем температуру медленно опускали со скоростью  $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$  в течение нескольких дней. Такой способ приготовления приводил к образованию небольших монокристаллов  $\text{CuCrO}_2$  [66]. Кристаллы представляли собой пластинки толщиной  $d \leq 1 \text{ мм}$  с наиболее развитой  $ab$  плоскостью. Для получения поликристаллического образца часть монокристаллов размолоти. Рентгеноструктурная аттестация исследуемых образцов показала, что кристаллы соответствуют фазе  $\text{CuCrO}_2$  и имеют тригональную структуру (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) с размерами элементарной ячейки  $a = b = 2.976(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.111(2) \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [9].

В природе существуют три стабильных изотопа кислорода  $^{16,17,18}\text{O}$ . В качестве ЯМР-зонда могут быть использованы лишь ядра  $^{17}\text{O}$ . Однако изотоп  $^{17}\text{O}$  имеет крайне низкое природное содержание (0.038%). Наблюдение сигнала ЯМР в твердом теле при столь низком природном содержании крайне затруднительно. Для исследования  $\text{CuCrO}_2$  методом ЯМР  $^{17}\text{O}$  образцы проходили процедуру изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}$ . Для этого был проведен отжиг монокристаллического и поликристаллического образцов в атмосфере с повышенным содержанием  $^{17}\text{O}$  (38%). Отжиг производился при температуре  $900^\circ\text{C}$ , так как по данным группы, синтезировавшей образцы, при температурах вплоть до  $940^\circ\text{C}$  никаких изменений в составе образцов не наблюдается. Температура газа поднималась до  $900^\circ\text{C}$  за 90 минут при давлении

кислорода  $^{17}\text{O}$  в контуре 0.96 атм. Температура выдерживалась в течение 120 часов с последующим выключением нагрева и медленным остыванием образцов в печи до комнатной температуры со скоростью  $12^\circ\text{C}/\text{час}$ . Используя известные объем контура, давление кислорода, массу образцов и обогащение используемого газа, была произведена оценка степени обогащения, которая составила для монокристалла 8 – 10%, для поликристаллического образца 15 – 20%. Образцы до и после обогащения были аттестованы методом ЯМР с использованием в качестве ЯМР-зондов ядра  $^{63,65}\text{Cu}$  и хрома  $^{53}\text{Cr}$ . Спектры и времена релаксации ЯМР не изменились, что свидетельствует об отсутствии серьезных изменений в стехиометрии и структуре  $\text{CuCrO}_2$ . Процедура изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}$  была проведена в Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" (город Москва, Россия) группой под руководством А. Ю. Якубовского.

Зависимость электрической поляризации от температуры в  $\text{CuCrO}_2$  была исследована в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН (город Москва, Россия) под руководством А.А. Мухина и представлена на рисунке 2.1.1. Данные были получены на монокристаллическом образце из той же серии, что и исследуемый в данной работе. Для проведения измерений электрической поляризации из исходной шестиугольной пластинки был выпилен образец размером  $3 \times 1.2 \times 1.2$  мм (площадь поверхности около  $3.6$  мм<sup>2</sup>). Электроды наносились перпендикулярно кристаллографическому направлению  $[110]$  с помощью серебряной пасты (вставка на рисунке 2.1.1). Измерения электрической поляризации производились в температурном диапазоне от 40 К до 4.2 К при различном напряжении между электродами (кривые 1 – 4). Кривые 5 и 6 на рисунке 2.1.1 иллюстрируют переполяризацию образца после изменения полярности на электродах и включении/выключении напряжения  $U_{4.2\text{K}} = 970$  В при температуре 4.2 К. Все кривые были получены при отогреве образца при  $U = 0$ . В целом, полученные данные ведут себя подобно имеющимся в литературе [1, 2, 22, 23] и указывают на наличие сегнетоэлектричества в исследуемых образцах  $\text{CuCrO}_2$ .

Исследованные в данной работе образцы  $\text{CuFeO}_2$  представляли собой монокристаллы с размерами  $2 \times 2 \times 1$  мм. Монокристаллы  $\text{CuFeO}_2$  получили в платиновом тигле методом из раствора в расплаве [67]. В качестве растворяющегося вещества использовалась  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  смесь с повышенным содержанием  $\text{Cu}_2\text{O}$  (до 82 мол.%). Мольное соотношение исходных оксидов и область перенасыщения расплава выбирались согласно определенной опытным путем фазовой диаграмме бинарной системы  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [68]. В результате медленного остывания расплава ( $1 - 2^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$  в температурном интервале  $1190 - 1050^\circ\text{C}$ ) на поверхности расплава были получены плоские черные кристаллы гексагональной или треугольной формы толщиной примерно 1 мм. Кристаллы отделялись от поверхности путем выщелачивания в горячей разбавленной азотной кислоте.

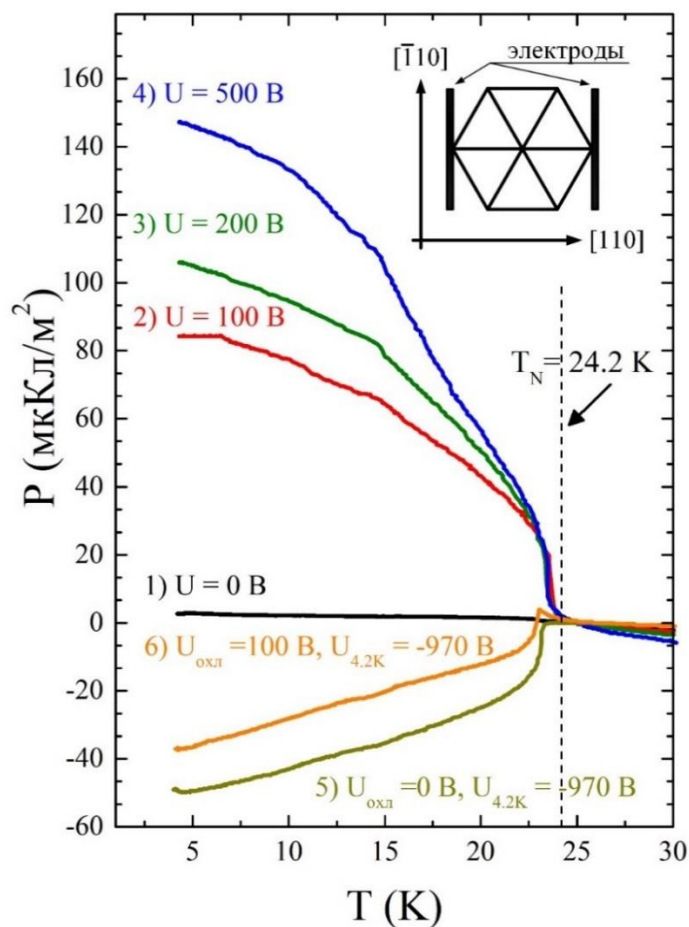


Рисунок 2.1.1 – Зависимость электрической поляризации от температуры  $P(T)$  вдоль направления  $[110]$  монокристалла  $\text{CuCrO}_2$  в нулевом внешнем магнитном поле. Охлаждение образца происходило при отмеченных на рисунке напряжениях. Измерения производились при  $U = 0$  В. На вставке схематично показана ориентация электродов относительно кристаллической решетки.

Рентгеноструктурный анализ размолотых в порошок кристаллов показал, что образцы соответствуют фазе  $\text{CuFeO}_2$  и имеют тригональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}m$ , гексагональная установка) с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 3.031(1) \text{ \AA}$  и  $c = 17.162(2) \text{ \AA}$  при комнатной температуре. Эти данные находятся в согласии с ранее полученными результатами в работах [67 – 69].

Исследование макроскопической магнитной восприимчивости  $\text{CuBO}_2$  ( $B = \text{Fe, Cr}$ ) проводилось в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с использованием СКВИД-магнитометра MPMS фирмы "Quantum Design" (США). Температурные зависимости магнитной восприимчивости и её обратной величины в магнитном поле с индукцией 50 кЭ, направленном вдоль двух кристаллографических осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ , представлены, соответственно, на рисунках 2.1.2 (а) и 2.1.2 (б) для  $\text{CuCrO}_2$  и 2.1.2 (в) и 2.1.2 (г) для  $\text{CuFeO}_2$ .

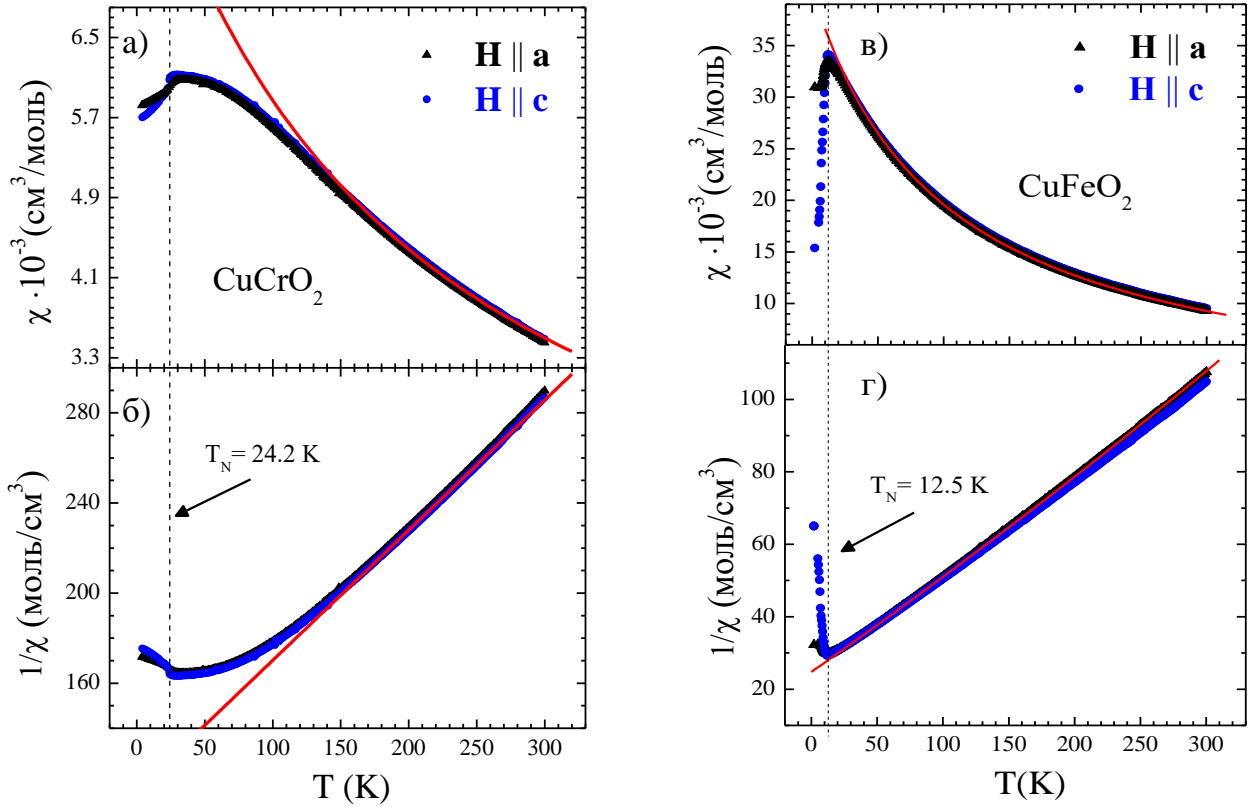


Рисунок 2.1.2 – Зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (а), (в) и обратной величины  $\chi^{-1}(T)$  (б), (г) от температуры во внешнем магнитном поле  $H = 50$  кЭ, направленном вдоль кристаллографических осей **a** и **c**, для монокристаллов  $\text{CuCrO}_2$  (а), (б) и  $\text{CuFeO}_2$  (в), (г). Сплошные линии – результат аппроксимации данных.

Из рисунков 2.1.2 (а, б) видно, что для  $\text{CuCrO}_2$  в области парамагнитного состояния (при  $T > 24.2$  К) магнитная восприимчивость изотропна. Вблизи серии фазовых переходов  $T_{N1} = 24.2$  К и  $T_{N2} = 23.6$  К происходит резкое изменение в поведении намагниченности, свидетельствующее об установлении в образце дальнего магнитного порядка. При температурах  $T > 150$  К поведение магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейса:  $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$  с константой Кюри  $C = 1.7(1)$  см<sup>3</sup> · К/моль, парамагнитной температурой Нееля  $\theta \approx -195$  К и независимым от температуры значением  $\chi_0 = -5.0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль ( $\chi_0 \ll C/(T - \theta)$ ). Соответствующий эффективный магнитный момент ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , выраженный в единицах магнетона Бора  $\mu_B$ :

$$\mu_{eff} = \left[ C \cdot 3k_B / \mu_B^2 N_A \right]^{1/2} = 3.7(1) \mu_B, \quad (2.1.1)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро.

Значение  $\mu_{eff}$  близко к теоретической величине:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_B, \quad (2.1.2)$$

вычисленной с учетом известного значения  $g$ -фактора ( $g_c \approx g_{ab} \approx 2$ ) [20, 59] и высокоспинового состояния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ). Следовательно, можно обоснованно утверждать, что поведение макроскопической намагниченности обусловлено в основном спиновым магнетизмом  $3d$ - электронов ионов хрома.

Из рисунков 2.1.2 (в, г) видно, что для  $\text{CuFeO}_2$  в области парамагнитной фазы (при  $T > 12.5$  К) магнитная восприимчивость, также как и для  $\text{CuCrO}_2$ , изотропна. Вблизи  $T_{N1} = 12.5$  К и  $T_{N2} = 9$  К происходит резкое изменение в поведении магнитной восприимчивости, свидетельствующее о серии магнитных фазовых переходов с установлением в образце дальнего магнитного порядка. При температурах  $T > 60$  К поведение магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейса с константой Кюри  $C = 4.1(1) \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ , парамагнитной температурой Нееля  $\theta \approx -100$  К и независимым от температуры значением

$\chi_0 = -7.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$  ( $\chi_0 \ll C/(T - \theta)$ ). Соответствующий эффективный магнитный момент  $\mu_{eff} = 5.7(1) \mu_B$ . Значение  $\mu_{eff}$  близко к теоретической величине в  $5.92 \mu_B$ , вычисленной с учетом известного значения  $g$ -фактора ( $g_{ab} \approx g_c \approx 2$ ) [70] и спина ( $S = 5/2$ ), соответствующего высокоспиновому состоянию ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Поведение макроскопической намагниченности в  $\text{CuFeO}_2$  обусловлено в основном спиновым магнетизмом  $3d$ - электронов ионов железа. Значения  $\mu_{eff}$ ,  $\theta$ ,  $T_N$ , полученные для  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$ , хорошо согласуются со значениями, полученными из измерений магнитной восприимчивости для данных соединений в работах [1, 2, 9, 71].

Важно отметить, что исследования методом нейтронной дифракции, представленные в работах [25, 26, 31], были выполнены на образцах  $\text{CuCrO}_2$  из той же серии, что и используемые в данной диссертационной работе. Этот факт позволяет приобщить данные нейтронной дифракции к анализу магнитной структуры  $\text{CuCrO}_2$  методом ЯМР.

## 2.2 Блок-схема спектрометра ЯМР

В зависимости от поставленных задач ЯМР/ЯКР измерения проводились на различных спектрометрах:

1) Модернизированный спектрометр фирмы "Bruker" SXP 4100 (диапазон рабочих частот 12 – 500 МГц) с криомагнитной системой производства фирмы "Oxford Instruments" с магнитным полем 92.8 кЭ. Температурный диапазон измерений 4.2 – 550 К;

2) Спектрометр фирмы "Bruker" Avance III 500 (диапазон рабочих частот 12 – 300 МГц) с криомагнитной системой производства фирмы "Bruker" с магнитным полем 117.5 кЭ и диапазоном температур 4.2 – 1000 К;

3) Самодельном спектрометре со сверхпроводящим магнитом "Oxford Instruments" с возможностью развертки магнитного поля 0 – 94 кЭ. Температурный диапазон 1.5 – 300 К. Диапазон рабочих частот 15 – 150 МГц.

Стабилизация и измерение температуры ( $\Delta T/T \leq 0.01$ ) образцов при исследовании методом ЯМР осуществлялась температурным контроллером ИТС 5 (фирма "Oxford Instruments"). Контроллер оснащался двумя датчиками: термопарой (Cu-Au:Fe07), размещенной на медном цилиндре рабочей камеры криостата и датчиком Cernox™ CX-1050 LakeShore, установленным в резонансной ячейке в непосредственной близости от образца. Принципиальная блок-схема основных узлов импульсных ЯМР-спектрометров представлена на рисунке 2.2.1.

Управление температурным режимом, задание параметров импульсных последовательностей и методов регистрации, накопление и математическая обработка сигнала осуществлялись персональным компьютером (ПК) посредством интерфейса программ «WinPulse» и «TopSpin» [73]. 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  $\approx 0.3$  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 [73].

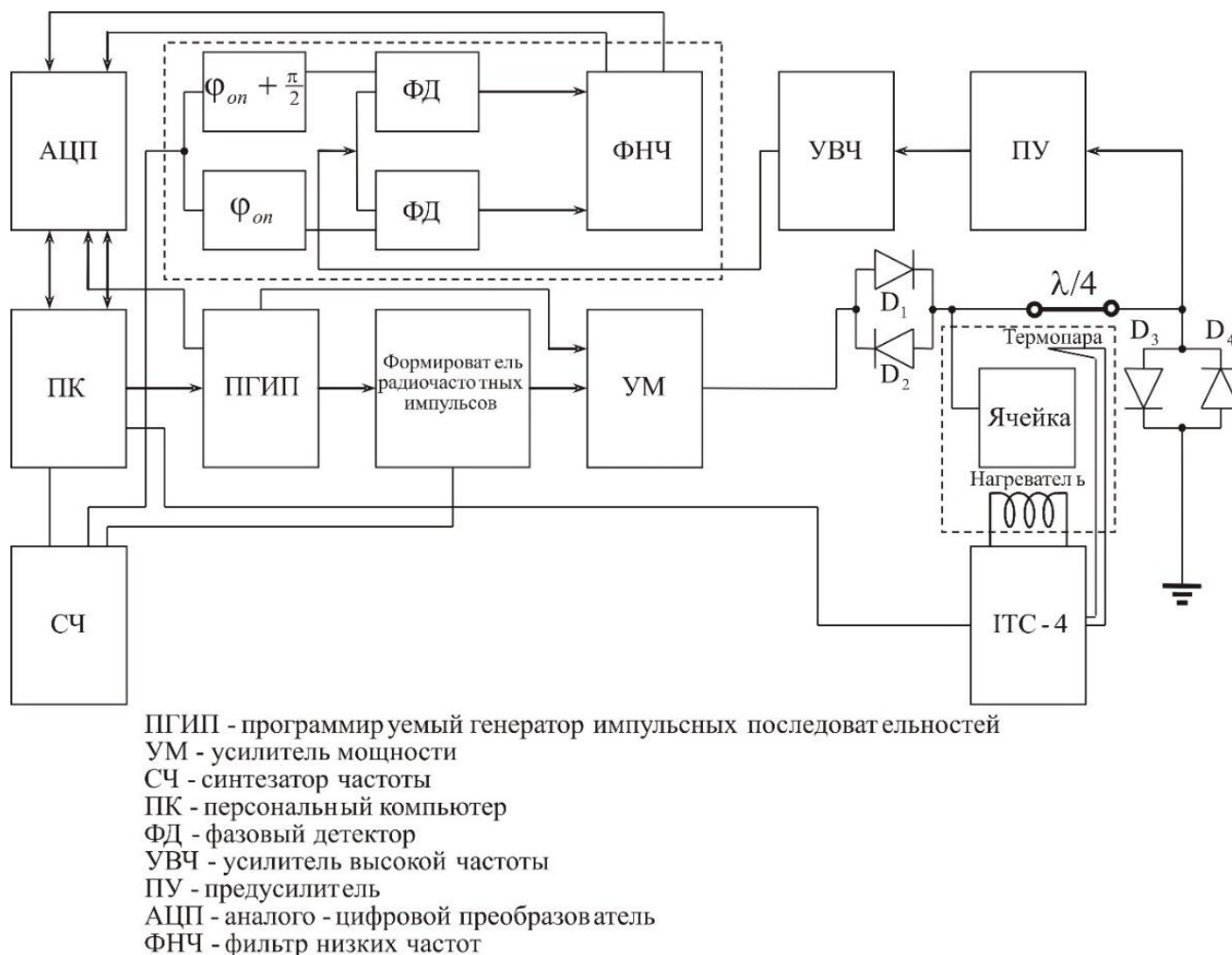


Рисунок 2.2.1 – Блок-схема импульсного ЯМР спектрометра [72].

Сигнал от ядерной спиновой системы, возникающий в катушке датчика ЯМР, поступает на вход малощумящего 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:*

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos((\omega_r - \omega)t + \varphi_{оп}), \quad (2.2.1)$$

*Сигнал 2:*

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos\left((\omega_r - \omega)t + \varphi_{оп} + \frac{\pi}{2}\right), \quad (2.2.2)$$

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;  $\omega_r$  – частота генератора;  $\varphi_{оп}$  – разность фаз, возникающая за счет различных путей следования перемноженных сигналов [73].

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 [73].

### 2.3 Регистрация спектров ЯМР

Частота ядерного магнитного резонанса в диамагнитном веществе определяется уравнением:

$$\nu_0 = \gamma / 2\pi H, \quad (2.3.1)$$

где  $\nu_0$  – резонансная частота,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

В данной диссертационной работе применялись два метода регистрации спектров ЯМР: 1) развертка поля – метод, при котором менялась напряженность внешнего магнитного поля  $H$  при постоянной частоте генератора  $\nu_0$ ; 2) частотная развертка – метод, при котором менялась частота  $\nu$  при постоянном  $H$ .

Связь эквивалентных точек частотной ( $\nu_x$ ) и полевой ( $H_x$ ) зависимостей этих двух методов регистрации определяется выражением [75]:

$$\nu_x = \nu_0 H / H_x. \quad (2.3.2)$$

Сигнал спинового эха  $f(t)$  формировался при воздействии на ядерную систему последовательности двух когерентных радиочастотных импульсов  $(\tau_p)_x - \tau_{del} - (\tau_p)_y - \tau_{del}$  – эхо (Рисунок 2.3.1), создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле  $H_1 \sim 50 - 200$  Э. Здесь  $\tau_{имп}$  – длительность импульса, индексы  $x$  и  $y$  показывают направление поля  $H_1$  во вращающейся системе координат,  $\tau_{del}$  – время задержки второго импульса относительно первого. Спектры  $f(\nu)$  получены путем последующего комплексного Фурье-преобразования второй половины эха. При регистрации спектров с шириной большей полосы частот, возбуждаемой радио частотным (РЧ) – импульсом  $\nu_i$ , применялось суммирование массива фурье-сигналов  $\sum_i \nu_i$ , накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом  $\Delta\nu < \nu_i/2$ . В случае, если ширина спектра превышала 5 МГц, регистрация производилась по точкам, положение которых определялось интегральной интенсивностью спектра в возбуждаемом РЧ – импульсом диапазоне частот.

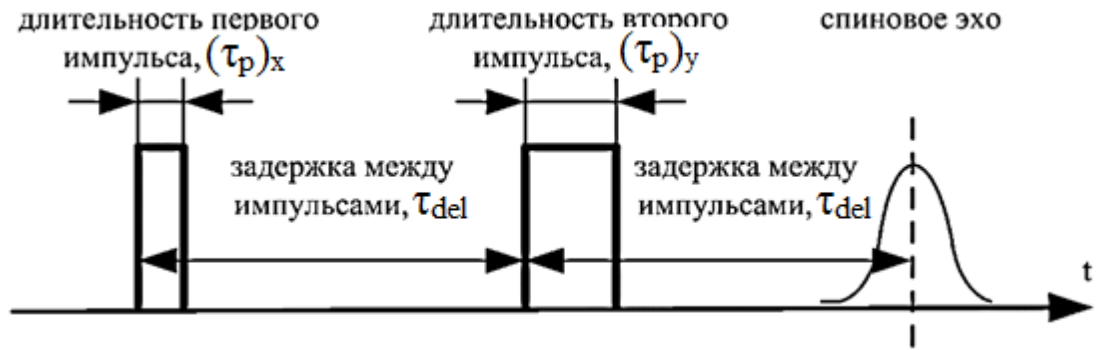


Рисунок 2.3.1 – Последовательность РЧ – импульсов для регистрации сигнала спинового эха

$(\tau_p)_x - \tau_{del} - (\tau_p)_y - \tau_{del} - \text{ЭХО}$  .

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.

## 2.4 Измерение релаксационных характеристик

Импульсное воздействие на систему магнитных моментов является наиболее удобным способом выведения этой системы из равновесного состояния. Процессы восстановления равновесия системы магнитных моментов характеризуются временами релаксации. Время восстановления продольной ( $M_z$ ) и поперечной ( $M_{\perp}$ ) к внешнему магнитному полю компоненты намагниченности называются, соответственно, временами спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации.

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  в настоящей работе измерялось методом спинового эха. Способ получения сигнала спинового эха описан в предыдущем разделе и схематично представлен на рисунке 2.3.1. Неравновесное состояние может быть создано с помощью импульса, поворачивающего вектор намагниченности на некоторый угол. Длительность и мощность регистрирующих РЧ-импульсов может быть подобрана таким образом, что поворот намагниченности будет происходить последовательно на углы  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . Повторяя последовательность  $90^\circ - \tau_{\text{del}} - 180^\circ$  при различных  $\tau_{\text{del}}$ , можно проследить за изменением амплитуды спинового эха, возникающего в момент времени  $t = 2\tau_{\text{del}}$  и спадающего по закону [54]:

$$A(2\tau_{\text{del}}) = A(0)\exp\left[-\frac{2\tau_{\text{del}}}{T_2}\right]. \quad (2.4.1)$$

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  измерялись с использованием метода инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности  $M_z$ . В данном методе вначале с помощью  $180^\circ$  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  $\tau$  после  $180^\circ$  импульса к системе приложить регистрирующую пару импульсов (Рисунок 2.3.1), то величина зарегистрированного сигнала будет пропорциональна значению  $M_z(\tau)$ . Измеряя зависимость  $M_z(\tau)$ , можно получить экспоненциальную кривую восстановления ядерной намагниченности  $M_z(t)$  [76]:

$$M_z(t) = M_0 - 2M_0 \left[ \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (2.4.2)$$

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{CuCrO}_2$ и $\text{CuFeO}_2$ В ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЕ

В данной главе представлены результаты исследования методами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  монокристаллического и поликристаллического образцов  $\text{CuCrO}_2$ , а также ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  монокристаллического  $\text{CuFeO}_2$  в парамагнитной фазе. Приведены спектры и температурные зависимости сдвигов резонансных линий. На основе анализа экспериментальных данных определены компоненты и направления главных осей тензора ГЭП в месте расположения ядер-зондов, спиновый, орбитальный и квадрупольный вклады в сдвиги линий ЯМР. Определены сверхтонкие поля и произведена оценка степеней заселенности орбиталей ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$ . Произведен сравнительный анализ данных ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  двух изоструктурных соединений  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$ . Данные, представленные в этой главе, были опубликованы в работах [A2 – A4].

#### 3.1 Спектры ЯМР и ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{CuCrO}_2$

Ионы  $\text{Cu}^+$  в кристаллической структуре  $\text{CuCrO}_2$  расположены между двумя соседними треугольными решетками из магнитных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Локальные магнитные и электрические поля на ядрах меди в такой структуре определяются обменными взаимодействиями в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu} - \text{O} - \text{Cr}$ . В структуре  $\text{CuCrO}_2$  ионы  $\text{Cu}^+$  имеют лишь одну кристаллографическую позицию (Рисунок 3.1.1).

Изотопы  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , природное содержание которых соответственно равно 69% и 31%, имеют спины  $I = 3/2$  и отношения  $^{63}\gamma/2\pi = 1.13$  кГц/Э и  $^{65}\gamma/2\pi = 1.21$  кГц/Э. Наличие ненулевого квадрупольного момента ( $e^{63}Q = -0.220 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>,  $e^{65}Q = -0.204 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>) позволяет использовать ядра  $^{63,65}\text{Cu}$  для исследования локального зарядового распределения с помощью методов ЯМР и/или ЯКР.

На рисунке 3.1.2 представлены спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ , полученные на монокристаллическом образце  $\text{CuCrO}_2$  при температуре  $T = 300$  К во внешнем магнитном поле  $H = 92.8$  кЭ при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в парамагнитной фазе  $\text{CuCrO}_2$  состоят из трех узких линий ( $\Delta\nu_{1/2} < 60$  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. раздел 1.4).

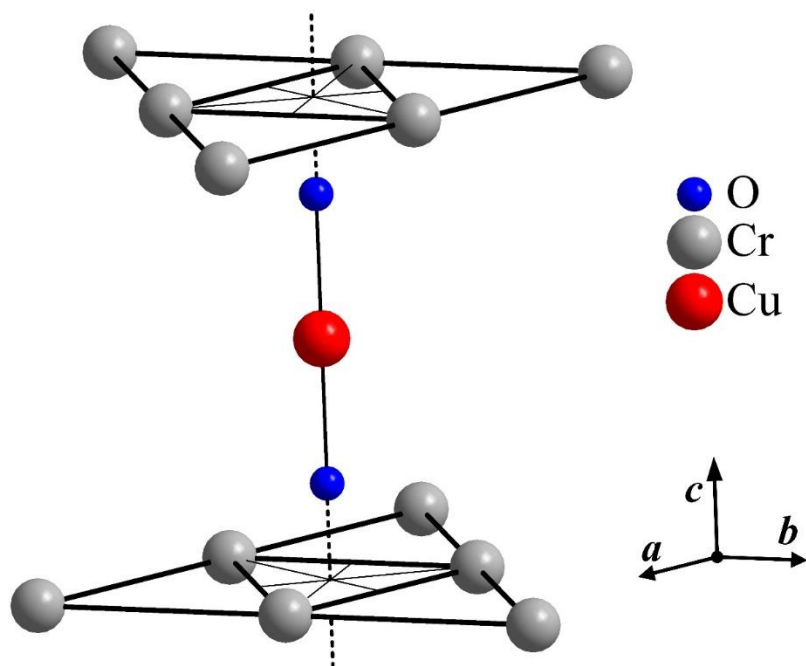


Рисунок 3.1.1 – Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CuCrO}_2$ .

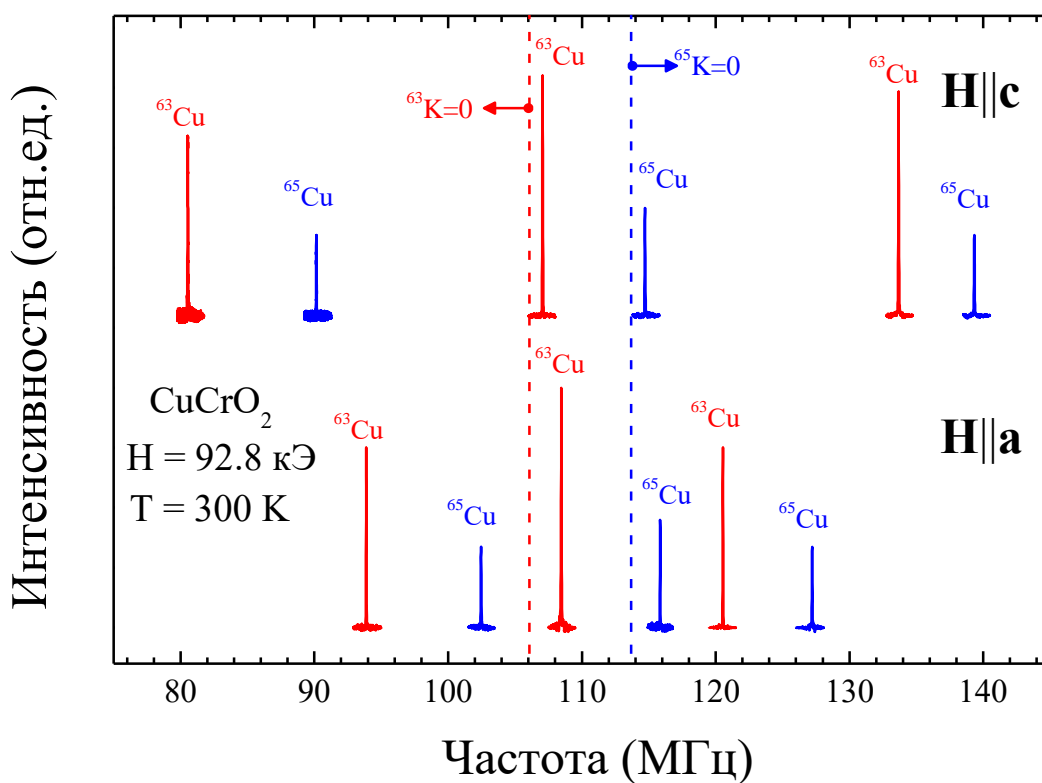


Рисунок 3.1.2 – Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ , полученные на монокристалле  $\text{CuCrO}_2$  во внешнем магнитном поле  $H = 92.8 \text{ кЭ}$  при  $H \parallel a$  и  $H \parallel c$  и температуре  $T = 300 \text{ К}$ . Пунктирные линии указывают частоту линий ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  со значением  $^{63,65}K = 0$ .

Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольных моментов ядер  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  с градиентом электрического поля, создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Разность резонансных частот  $\Delta\nu$  центральной линии и сателлитов определяется компонентами тензора ГЭП  $V_{ij}(i, j = x, y, z)$ .

Ориентационная зависимость спектров ЯМР, полученная на монокристалле, в отличие от спектров порошка, позволяет определить не только главное значение тензора ГЭП  $V_{zz}$  и параметр асимметрии  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ , но и направления главных осей по отношению к осям кристалла. Наибольшее значение расщепления  $\Delta\nu$  наблюдается при ориентации  $\mathbf{H}||\mathbf{c}$ , что свидетельствует о том, что главная ось тензора ГЭП  $\mathbf{Z}_q$  направлена вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла. При направлении магнитного поля вдоль оси  $\mathbf{a}$  значение  $\Delta\nu$  в два раза меньше наблюдаемого при  $\mathbf{H}||\mathbf{c}$ :  $\Delta\nu(\mathbf{H}||\mathbf{a}) \approx 0.5 \Delta\nu(\mathbf{H}||\mathbf{c})$ . Таким образом, тензор ГЭП обладает аксиальной симметрией  $V_{xx} \approx V_{yy} \approx 0.5V_{zz}$  с параметром асимметрии  $\eta \approx 0$  и квадрупольными частотами  $^{63}\nu_Q = 27.0(4)$  МГц,  $^{65}\nu_Q = 25.0(4)$  МГц.

Значения квадрупольных частот  $^{63,65}\nu_Q$  позволили дополнительно исследовать  $\text{CuCrO}_2$  методом ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ . ЯКР спектры  $^{63,65}\text{Cu}$ , измеренные при  $T = 77$  К в нулевом внешнем магнитном поле, представлены на рисунке 3.1.3. Узкие резонансные пики на частотах 27.10(1) МГц и 25.09(1) МГц относятся к изотопам  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , соответственно. Отношения резонансных частот и интенсивностей наблюдаемых линий соответствуют отношениям квадрупольных моментов и природных содержаний этих изотопов.

Резонансная частота ЯКР  $\nu_{NQR}$  для спина  $I = 3/2$  связана со значением квадрупольной частоты  $\nu_Q$  (см. раздел 1.4):

$$\nu_{NQR} = \nu_Q \left(1 + \eta^2/3\right)^{1/2}. \quad (3.1.1)$$

Близость резонансных частот  $\nu_{NQR}$  при  $T = 77$  К и значений  $\nu_Q$  при  $T = 300$  К является дополнительным свидетельством сохранения аксиальной симметрии  $\eta \approx 0$  тензора ГЭП при понижении температуры. Значения квадрупольных частот  $^{63,65}\nu_Q$  и их незначительные изменения с температурой в области парамагнитного состояния  $\text{CuCrO}_2$  хорошо согласуются с данными для изоструктурных соединений  $\text{CuBO}_2$  ( $B = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Mn}$ ) [78 – 80]. Максимальная ширина гауссова распределения,  $\Delta\nu_{NQR} \approx 0.02\nu_{NQR}$ , свидетельствует о зарядовой эквивалентности позиций атомов меди в парамагнитной фазе кристалла.

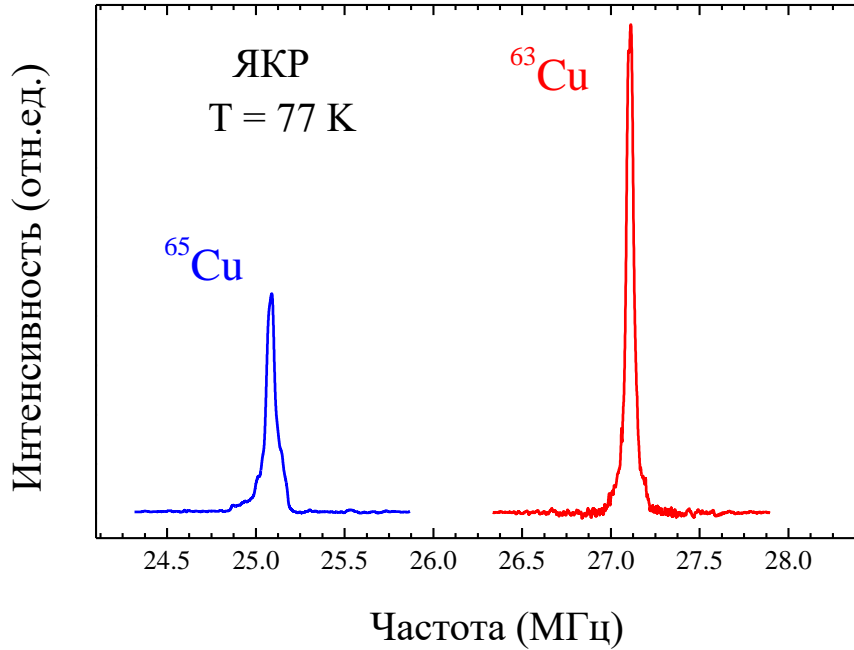


Рисунок 3.1.3 – Спектры ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ , измеренные на монокристаллах  $\text{CuCrO}_2$  в нулевом внешнем магнитном поле при температуре  $T = 77 \text{ К}$ .

В случае ионов в твердых телах градиенты электрического поля имеют два вклада: 1) ГЭП за счет внешнего кристаллического поля  $q_c$  и 2) ГЭП за счет несферичности внешних (валентных) оболочек  $q_v$ . Полный ГЭП приближенно можно записать в виде:

$$q = q_c(1 - \gamma_\infty) + q_v(1 - R_q), \quad (3.1.2)$$

где  $\gamma_\infty$  и  $R_q$  – коэффициенты Штернхаймера, ответственные за эффекты индуцируемые искажением замкнутых электронных оболочек [5].

Решеточный вклад  $q_c$  может быть рассчитан с использованием модели точечных зарядов (МТЗ). В результате расчета с использованием математической модели кристаллического кластера  $\text{CuCrO}_2$  (Приложение А) был получен аксиально симметричный тензор ГЭП ( $\eta \approx 0$ ) с осью  $\mathbf{Zq} \parallel \mathbf{c}$  и значениями квадрупольных частот:  $^{63}\nu_Q^{cal} = 4.9(1 - \gamma_\infty) \text{ МГц}$ ;  $^{65}\nu_Q^{cal} = 4.35(1 - \gamma_\infty) \text{ МГц}$ . Рассчитанные значение параметра асимметрии  $\eta$  и направление главной оси  $\mathbf{Zq}$  тензора ГЭП совпали с экспериментальными данными. Значение для  $\gamma_\infty$ , в случае наличия только решеточного вклада в ГЭП, должно составлять  $-4.5$ , что значительно меньше значений, встречаемых в литературе для иона  $\text{Cu}^+$  (от  $-7.5$  до  $-25.2$ ) [81, 82]. Следовательно, помимо решеточного вклада на ядрах  $^{63,65}\text{Cu}$  существует значительный валентный вклад в ГЭП. Эти данные свидетельствуют о наличии незамкнутых  $3d$ - орбиталей иона  $\text{Cu}^+$  в структуре  $\text{CuCrO}_2$ .



### 3.2 Спектры ЯМР $^{17}\text{O}$ в $\text{CuCrO}_2$

Важную роль в установлении магнитного порядка в  $\text{CuCrO}_2$  играют ионы  $\text{O}^{2-}$ , участвующие в косвенном обмене между ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , формирующими треугольную антиферромагнитную решетку. В ближайшее окружение иона  $\text{O}^{2-}$  входят три иона  $\text{Cr}^{3+}$  и один ион  $\text{Cu}^{+}$  (Рисунок 3.2.1).

Наиболее распространённым изотопом кислорода является  $^{16}\text{O}$  (природное содержание 99.76%), но он не обладает ядерным спином, поэтому наблюдать ЯМР на нем не представляется возможным. ЯМР-изотопом является  $^{17}\text{O}$  (природное содержание 0.038%), спин  $I = 5/2$ ,  $^{17}\gamma/2\pi = -0.577$  кГц/Э, квадрупольный момент  $e^{17}Q = -0.026 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>. Наблюдение сигнала ЯМР в твердом теле при столь низком природном содержании крайне затруднительно. Образцы  $\text{CuCrO}_2$ , исследованные в данной работе, проходили процедуру обогащения изотопом  $^{17}\text{O}$  (см. раздел 2.1).

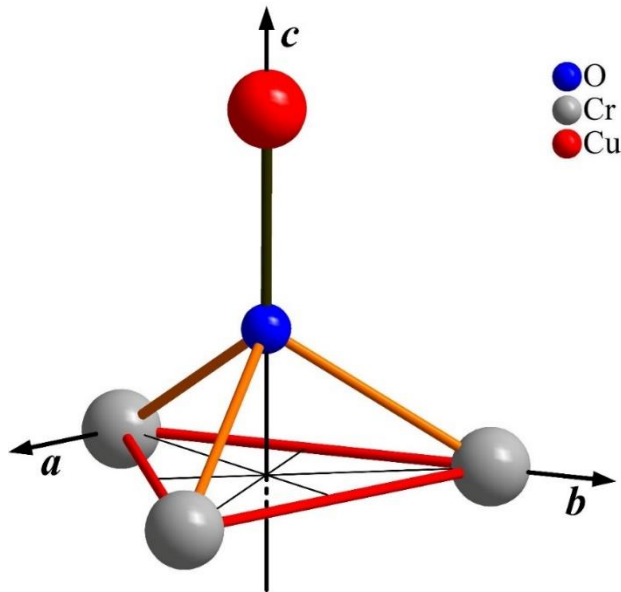


Рисунок 3.2.1 Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CuCrO}_2$ .

На рисунке 3.2.2 представлены спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$ , полученные при двух ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле  $H = 117.5$  кЭ при  $T = 90$  К. Спектры хорошо разрешены и состоят из  $2I = 5$  линий: наиболее интенсивной линии центрального перехода ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) и четырех сателлитных линий ( $m_I = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ ), ( $m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ ), ( $m_I = 3/2 \leftrightarrow 3/2$ ), ( $m_I = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ ). Тонкая структура спектров, как и в случае ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ , обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра  $^{17}\text{O}$  с ГЭП, создаваемым зарядовым окружением ядра иона  $\text{O}^{2-}$ . Наибольшее расстояние между сателлитными линиями  $\Delta\nu$  наблюдается при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , что свидетельствует о направлении главной оси ГЭП  $\mathbf{Z}_q$  вдоль оси  $\mathbf{c}$

кристалла. При направлении магнитного поля вдоль оси **a** кристалла величина  $\Delta\nu(\mathbf{H}||\mathbf{a})$  в два раза меньше  $\Delta\nu(\mathbf{H}||\mathbf{c})$ . Отсюда следует вывод, что тензор ГЭП на позициях ядер  $^{17}\text{O}$  обладает аксиальной симметрией ( $\eta \approx 0$ ).

Результат компьютерного моделирования спектров  $^{17}\text{O}$  монокристалла, выполненного в программе Simul [A5] с величинами  $\nu_Q = 200(2)$  кГц и  $\eta \approx 0$ , показан пунктирной кривой на рисунке 3.2.2. Используемая при моделировании максимальная ширина гауссова распределения,  $\Delta\nu_Q \approx 0.05\nu_Q$ , свидетельствует о зарядовой эквивалентности позиций атомов кислорода в парамагнитной фазе кристалла.

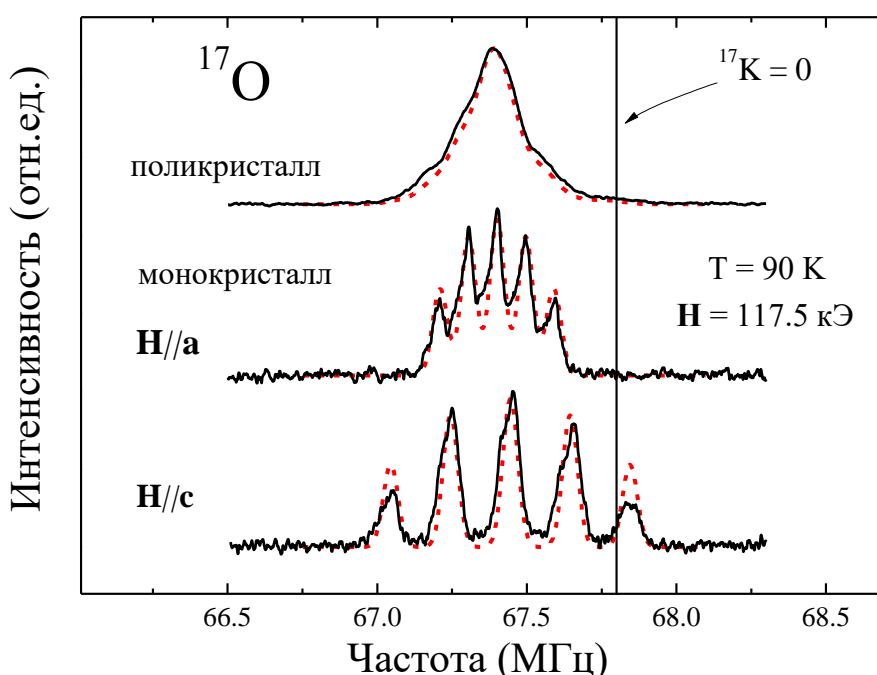


Рисунок 3.2.2 – Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  монокристалла и поликристалла  $\text{CuCrO}_2$  при  $T = 90$  К во внешнем магнитном поле  $H = 117.5$  кЭ. Пунктирные линии – результат аппроксимации данных. Прямая линия указывает частоту ЯМР  $^{17}\text{O}$  со значением сдвига  $^{17}K = 0$ .

Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  поликристаллического образца  $\text{CuCrO}_2$ , полученные в магнитных полях  $H = 117.5$  кЭ и  $H = 92.8$  кЭ, представлены на рисунках 3.2.2 и 3.2.3. Спектр ЯМР поликристалла является суперпозицией спектральных линий от кристаллитов образца, случайно ориентированных относительно внешнего магнитного поля. В спектре ЯМР  $^{17}\text{O}$  поликристаллического образца при  $H = 117.5$  кЭ (Рисунок 3.2.2) не наблюдается тонкой структуры из-за значительного магнитного уширения линии, пропорционального внешнему магнитному полю. Как видно из рисунка 3.2.3, в поле  $H = 92.8$  кЭ уширение линии уменьшается,

что позволяет различить тонкую структуру спектра. На рисунках 3.2.2 и 3.2.3 представлены результаты моделирования спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  поликристаллического образца  $\text{CuCrO}_2$  с параметрами  $\nu_Q$ ,  $\eta$  и  $^{17}K^{a,c}$ , полученными из спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  монокристалла.

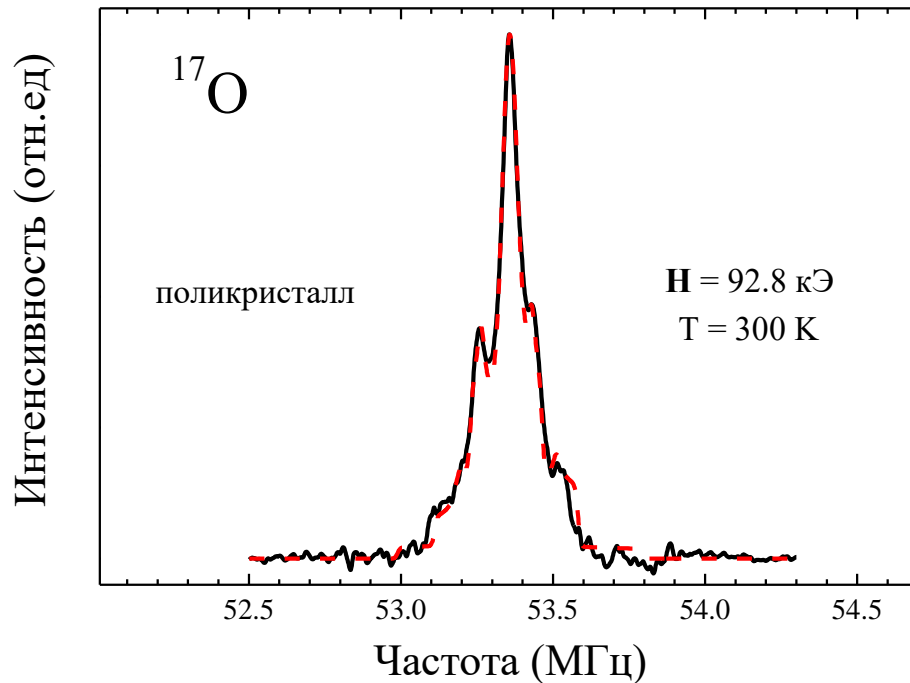


Рисунок 3.2.3 – Спектр ЯМР  $^{17}\text{O}$  поликристаллического образца  $\text{CuCrO}_2$  в поле  $H = 92.8$  кЭ при температуре  $T = 300$  К. Пунктирная линия – результат моделирования.

Значение параметра асимметрии и направление главной оси тензора ГЭП на позициях  $^{17}\text{O}$ , рассчитанные в МТЗ, совпали с экспериментальными данными, а значение квадрупольной частоты составило  $^{17}\nu_Q^{cal} = 41(1 - \gamma_\infty)$  кГц. Значение для  $\gamma_\infty$ , в случае наличия только решеточного вклада в ГЭП, должно составлять  $-4$ , что меньше значений, встречаемых в литературе для иона  $\text{O}^{2-}$  ( $-13.78$ ) [81]. Следовательно, помимо решеточного вклада на ядрах  $^{17}\text{O}$  возможен и валентный вклад в ГЭП.

### 3.3 Температурные зависимости сдвигов линий ЯМР $^{63}\text{Cu}$ и $^{17}\text{O}$ в $\text{CuCrO}_2$

Сдвиг линии ЯМР определяется отношением  $K_{tot} = (\nu - \nu_0)/\nu_0$ , где  $\nu$  – резонансная частота в исследуемом образце, а  $\nu_0$  – резонансная частота в диамагнитном окружении ядра ( $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi}$  Н). На рисунке 3.3.1 представлены температурные зависимости магнитных сдвигов ( $K \equiv K_m$ , см. раздел 1.4) центрального перехода  $^{17}K^{a,c}$  и  $^{63}K^{a,c}$  в области парамагнитного состояния  $\text{CuCrO}_2$ , полученные для двух различных ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ .

Из рисунка видно, что магнитный сдвиг линии ЯМР меди положителен и изотропен ( $^{63}K^a \approx ^{63}K^c$ ), а кислорода отрицателен и анизотропен ( $^{17}K^a \neq ^{17}K^c$ ). В общем случае магнитный сдвиг  $K$  (Т) на ядре определяется суммой двух слагаемых: независимым от температуры орбитальным вкладом  $K_0$  и зависимым от температуры спиновым вкладом  $K_s(T)$ :

$$K(T) = K_0 + K_s(T). \quad (3.3.1)$$

При  $T > 150$  К поведение сдвигов линий ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейса,

$$K^\alpha(T) = K_0 + C_{\text{NMR}}/(T - \theta_{\text{NMR}}), \quad (3.3.2)$$

со следующими значениями константы Кюри  $C_{\text{NMR}}$  и парамагнитной температуры Нееля  $\theta_{\text{NMR}}$ :

$$\begin{aligned} ^{63}\theta_{\text{NMR}}^{a,c} &= -205(5) \text{ К}; \quad ^{63}C_{\text{NMR}}^{a,c} = 12.0(1) \text{ К}; \quad ^{63}K_0^{a,c} = 0.2(1)\%; \\ ^{17}\theta_{\text{NMR}}^{a,c} &= -200(5) \text{ К}; \quad ^{17}C_{\text{NMR}}^{a,c} = 1.8(1) \text{ К}; \quad ^{17}K_0^a = -0.02(1)\%; \quad ^{17}K_0^c = 0.05(1)\%. \end{aligned}$$

Значения температура Нееля, полученные из сдвигов, близки к значениям, полученным из данных магнитной восприимчивости ( $\theta_{\text{NMR}} \approx \theta$ ) (см. раздел 2.1).

Вклад  $K_s^{a,c}(T)$  зависит от температуры и обусловлен дипольным вкладом, а также переносом спиновой поляризации от ближайших магнитных соседей на ядра меди и кислорода. Величина  $K_s^{a,c}(T)$  пропорциональна спиновой восприимчивости  $\chi_s(T)$  и определяется константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $A_{\text{hf}}$ :

$$K_s(T) = \frac{A_{\text{hf}}}{N_A \mu_B} \chi_s(T), \quad (3.3.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора.

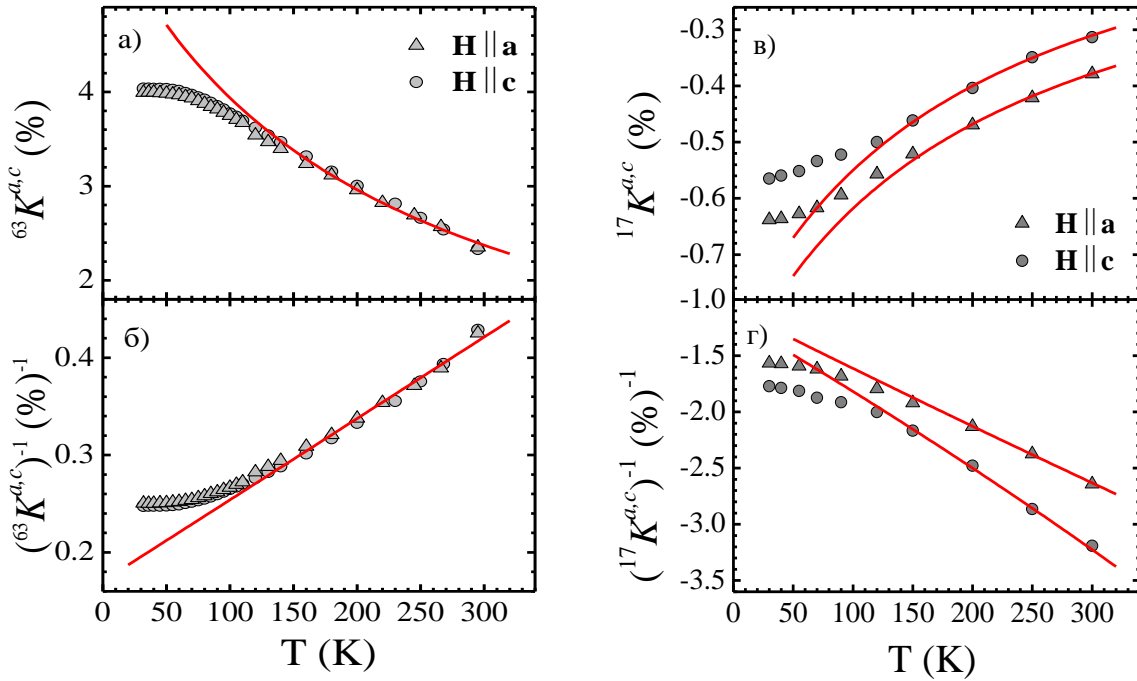


Рисунок 3.3.1 – Температурные зависимости (а), (в) магнитных сдвигов  ${}^{63}K^{a,c}$  и  ${}^{17}K^{a,c}$  и (б), (г) обратных величин магнитных сдвигов  $({}^{63}K^{a,c})^{-1}$  и  $({}^{17}K^{a,c})^{-1}$ , полученные при ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Сплошные линии – результат аппроксимации данных.

Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейными зависимостями на  $K - \chi$  диаграммах Джаккарينو-Клогстона [56, 57] во всей исследованной области температур парамагнитного состояния  $\text{CuCrO}_2$  (Рисунок 3.3.2). Аппроксимируя  $K$  ( $\chi$ ) прямыми линиями, можно определить орбитальные вклады  $K_0$  как пересечение прямых с осью ординат и константы СТВ  $A_{hf}$  как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:

$${}^{63}A_{hf} = {}^{63}A_{hf}^c = {}^{63}A_{hf}^a = 33.0(5) \text{ кЭ}/\mu\text{В} ; {}^{63}K_0^c = {}^{63}K_0^a = 0.2(1)\%;$$

$${}^{17}A_{hf} = {}^{17}A_{hf}^c = {}^{17}A_{hf}^a = -5.2(5) \text{ кЭ}/\mu\text{В}; {}^{17}K_0^c = 0.05(2)\%, {}^{17}K_0^a = -0.02(2)\%.$$

Видно, что константы СТВ для ядер меди изотропны и положительны, а для ядер кислорода изотропны и отрицательны.

Орбитальный вклад в сдвиг линии ЯМР имеет парамагнитную  $K_0^{par}$  и диамагнитную  $K_0^{dia}$  составляющие. Первый обусловлена ван-флековским парамагнетизмом валентных электронов ионов, имеющих ненулевой орбитальный момент (т. е. p-, d-, и f-электронов). Этот положительный сдвиг, возникающий вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, обратно пропорционален энергии, отделяющей основное состояние орбитального момента от возбужденного ( $\Delta \sim 10^4$  К). При температурах ниже

комнатной ( $T \leq 300$  K)  $K_0^{par}$  может считаться независимым от температуры.

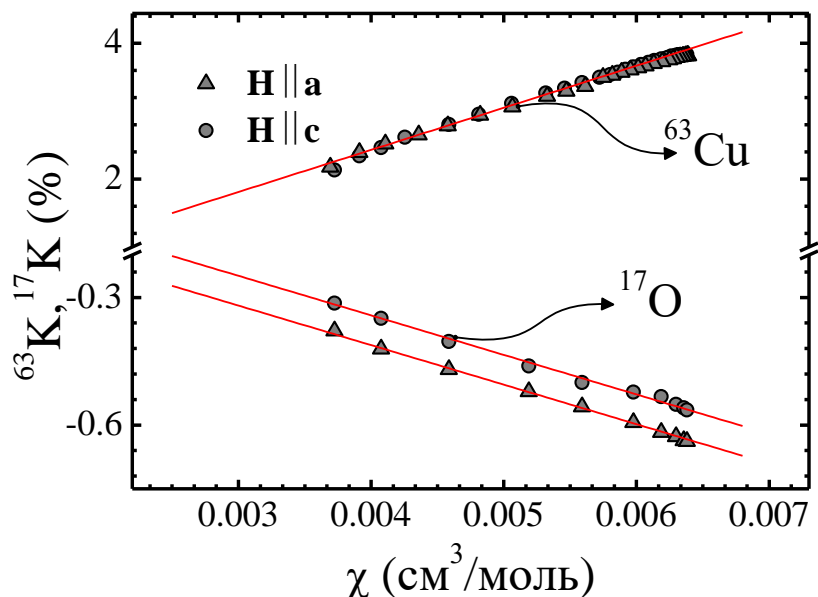


Рисунок 3.3.2 – Параметрические зависимости магнитных сдвигов  $^{17}K$  и  $^{63}K$  от магнитной восприимчивости  $\chi$  (Т) при различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле  $H \parallel a$  и  $H \parallel c$ , аппроксимированные прямыми линиями.

Диамагнитный вклад  $K_0^{dia} \propto r^2$  ( $r$  – радиус электронной орбиты) в орбитальный сдвиг не зависит от температуры и определяется ланжевеновским диамагнетизмом ионных остовов, обусловленным медленной прецессией заполненных электронных оболочек иона во внешнем магнитном поле. Индуцировать данный сдвиг, хоть и очень небольшой, могут и  $s$ -электроны, поскольку во внешнем магнитном поле их орбитальный момент не равен нулю [53].

Абсолютная величина орбитального сдвига  $^{17}K_0$  находится в области значений ( $\leq 0.1\%$ ), наблюдаемых в магнитных оксидах с перовскитной структурой [83, 84]. Орбитальный вклад  $^{63}K_0$  в полный сдвиг является изотропной положительной величиной, малой в сравнении со спиновым вкладом  $^{63}K_s$ , но значительной ( $\sim 2000$  мд). Ионы  $Cu^+$  в свободном состоянии имеют полностью заполненные  $3d$ - и пустую  $4s$ - электронные оболочки. Отклонение от нуля значения  $^{63}K_0$  может свидетельствовать об участии во взаимодействии электронных орбиталей иона  $Cu^+$ , имеющих ненулевой орбитальный момент.

Пропорциональность  $^{17,63}K \propto \chi$  ( $A_{hf} = const$ ) свидетельствует в пользу слабой температурной зависимости как внутри плоскостного косвенного обменного взаимодействия  $Cr-O-Cr$ , так и межплоскостного суперобменного взаимодействия через связь  $O-Cu-O$ . Данный вывод позволяет обоснованно использовать данные о СТВ для определения магнитного порядка в низкотемпературной магнитоупорядоченной фазе.

Коррелированные отклонения от закона Кюри-Вейса температурных зависимостей как магнитной восприимчивости, так и сдвига линий ЯМР  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$ , могут возникать вследствие зарождения и развития в области температур ниже 150 К ближнего антиферромагнитного порядка в подрешетке ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Ионы  $B^{3+}$  в структуре  $\text{CuBO}_2$  ( $B = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) окружены октаэдром из ионов кислорода [9, 68]. Согласно теории кристаллического поля для  $d$ - электронов иона металла, находящегося в октаэдрическом окружении из атомов лигандов, возможно трехкратно вырожденное низкоэнергетическое состояние с  $t_{2g}$ - симметрией (функции  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) и двукратно вырожденное высокоэнергетическое состояние с  $e_g$ - симметрией (функции  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{3z^2-r^2}$ ). Согласно работам [18, 85], а также данным магнитной восприимчивости (см. раздел 2.1), ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $\text{CuFeO}_2$  и ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре  $\text{CuCrO}_2$  находятся в высокоспиновом состоянии с суммарными спинами  $S = 5/2$  и  $S = 3/2$ , соответственно. Из этого следует, что для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  все пять  $3d$ - электронных состояния являются наполовину занятыми, а для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  три – наполовину занятыми, два – свободными (Рисунок 3.3.3).

Отрицательный сдвиг линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  в  $\text{CuCrO}_2$  свидетельствует о наличии СТП на ядре иона  $\text{O}^{2-}$ , направленного против внешнего магнитного поля, источником которого является избыточная спиновая плотность со спином направленным вниз ( $\downarrow$ ) на одной из возможных заполненных ( $2s^2 2p^6$ ) орбиталей иона. Появление избыточной отрицательной ( $\downarrow$ ) спиновой плотности на орбиталях иона  $\text{O}^{2-}$  может быть объяснена только наличием эффектов ковалентности орбиталей иона  $\text{O}^{2-}$  с пустыми  $e_g$ - орбиталями иона  $\text{Cr}^{3+}$ . В этом случае возникают электронные перескоки с полностью заполненных орбиталей иона  $\text{O}^{2-}$  на пустые  $e_g$ - орбитали иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Вследствие правила Хунда вероятность перескоков для электронов со спином вверх ( $\uparrow$ ) будет выше, чем для электронов со спином вниз ( $\downarrow$ ) (Рисунок 3.3.3).

Орбитали  $\text{O}^{2-}$ , в свою очередь, могут поляризовать орбитали ионов меди  $\text{Cu}^+$ . В свободном состоянии ионы  $\text{Cu}^+$  имеют полностью занятые  $3s, 3d$ - электронные состояния и незанятые  $4s$ - состояния. Электроны со спином ( $\downarrow$ ) на  $3s, 4s$ - орбиталях посредством контактного фермиевского СТВ ( $A_c$ ) индуцируют СТП на ядре, направленное против внешнего магнитного поля, и  $K < 0$ . Отрицательная спиновая поляризация  $3s$ -,  $4s$ - орбиталей меди противоречит экспериментальным данным ( $K > 0$ ). Положительное изотропное СТП на ядре меди может индуцироваться поляризацией ионного остова  $\text{Cu}^+$  ( $A_{cp}$ ) собственной  $3d$ - орбиталью иона. Действительно, во взаимодействии  $\text{O} - \text{Cu}$  из-за принципа Паули могут участвовать только  $3d$ - электроны со спином ( $\uparrow$ ), так как на орбиталях иона  $\text{O}^{2-}$  все электронные состояния со спином ( $\downarrow$ ) заняты, а состояния со спином ( $\uparrow$ ) частично свободны. Поскольку эффективная константа поляризации остова для

$3d$ -электронов отрицательна ( ${}^{3d}A_{\text{cp}}^{\text{eff}} < 0$ ) (см. таблица 1.4.1), то наводимое СТП будет положительным.

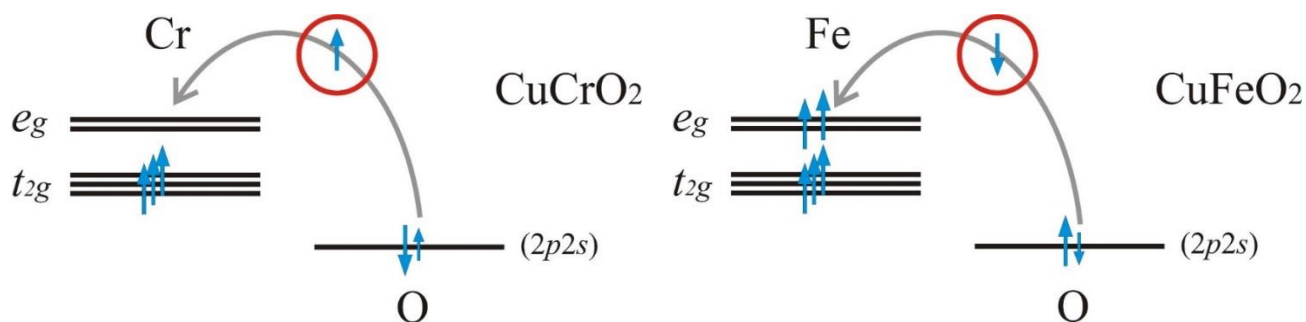


Рисунок 3.3.3 – Схематичное изображение спиновых состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в структурах  $\text{CuFeO}_2$  и  $\text{CuCrO}_2$ , соответственно, и спинового обмена, происходящего во взаимодействии  $\text{Cr} - \text{O}$  (левый рисунок) и  $\text{Fe} - \text{O}$  (правый рисунок).

Таким образом, избыточная спиновая поляризация со спином, направленным вниз ( $\downarrow$ ) на  $3d$ -орбиталях иона  $\text{Cu}^+$ , на первый взгляд, не противоречит полученным экспериментальным данным. Однако наличие спиновой поляризации  $3d$ -орбитали должно приводить и к появлению анизотропного СТП, обусловленного спин-дипольным СТВ ( $A_{\text{sd}}$ ). Анизотропное СТП на ядре приводит к анизотропии магнитных сдвигов линии ЯМР, что не наблюдается в эксперименте. Изотропное поведение магнитных сдвигов возможно при взаимной компенсации различных анизотропных СТВ ( $A_{\text{sd}}$ ,  $A_{\text{so}}$ ,  $A_{\text{dip}}$ ), разделить которые с использованием данных, полученных в этом разделе, не представляется возможным.

Эта задача была решена благодаря дополнительному ЯМР исследованию изоструктурного соединения  $\text{CuFeO}_2$ . Как упоминалось выше, в  $\text{CuFeO}_2$  все пять  $3d$ -электронных состояния магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  являются наполовину занятыми. В силу принципа Паули во взаимодействии  $\text{Fe} - \text{O}$  в  $\text{CuFeO}_2$  могут участвовать только электроны кислорода со спином вниз ( $\downarrow$ ), что будет приводить к избыточной положительной ( $\uparrow$ ) спиновой поляризации на ионах  $\text{O}^{2-}$ . Следовательно, электроны, участвующие в обмене  $\text{Fe}^{3+}(e_g) - \text{O} - \text{Cu}$  в двух изоструктурных соединениях  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$ , будут иметь различное направление спинов (Рисунок 3.3.3). Изменение направления избыточной спиновой поляризации на орбитали иона приводит к изменению направления наводимого на ядро этой орбиталью СТП. Таким образом, ЯМР исследование изоструктурного  $\text{CuFeO}_2$  и комплексный анализ данных может дать дополнительную информацию о природе СТП на позициях ядер этих соединений.



### 3.4 Спектры и температурные зависимости сдвигов линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{CuFeO}_2$

На рисунке 3.4.1 представлены спектры ЯМР, полученные на монокристаллическом образце  $\text{CuFeO}_2$  при  $T = 300\text{ K}$  во внешнем магнитном поле  $H = 117.5\text{ кЭ}$ , приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в парамагнитной фазе  $\text{CuFeO}_2$ , подобно спектрам  $\text{CuCrO}_2$ , состоят из трех узких линий, соответствующих каждому из изотопов (см. раздел 3.1).

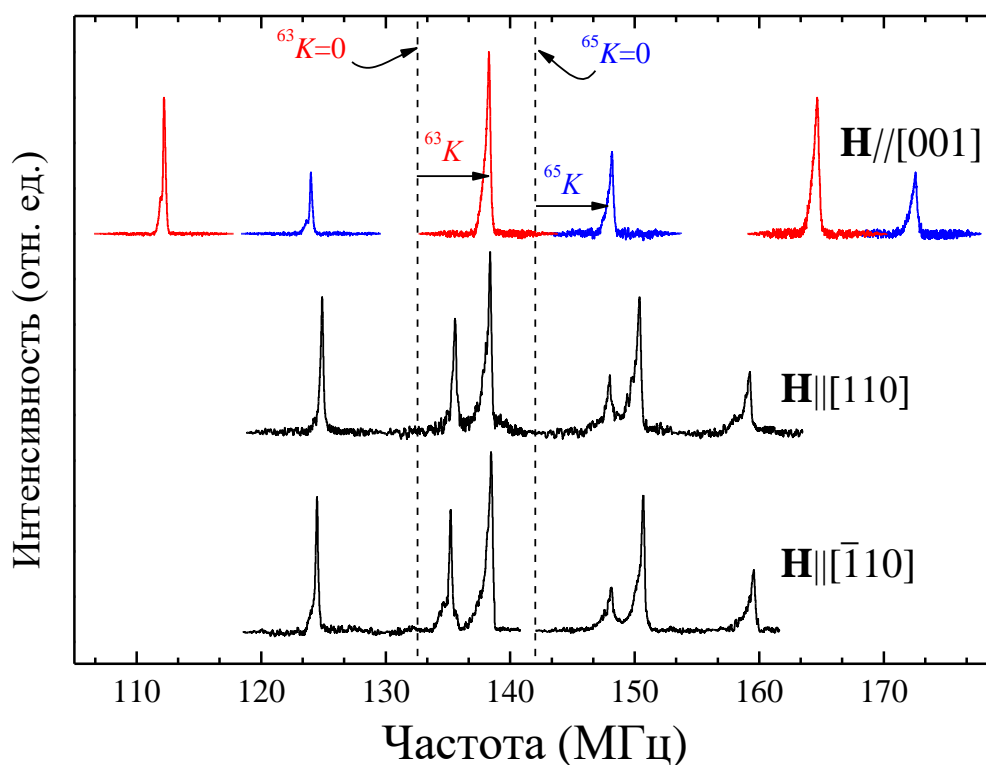


Рисунок 3.4.1 – Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ , полученные на монокристаллическом образце  $\text{CuFeO}_2$  при  $T = 300\text{ K}$  во внешнем магнитном поле  $H = 117.5\text{ кЭ}$ , приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. Пунктирные линии указывают частоту линий ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  со значением  $^{63,65}\text{K} = 0$ .

Наибольшее значение расщепления спектра наблюдается при ориентации  $\mathbf{H}||[001]$ , свидетельствуя о том, что главная ось тензора ГЭП  $\mathbf{Z}q$  направлена вдоль оси  $c$  кристалла. При направлении магнитного поля  $\mathbf{H}||[110]$  и  $\mathbf{H}||[\bar{1}10]$  значение  $\Delta\nu$  в два раза меньше расщепления, наблюдаемого при  $\mathbf{H}||[001]$ . Таким образом, тензор обладает аксиальной симметрией  $V_{xx} \approx V_{yy} \approx 0.5V_{zz}$  с квадрупольными частотами  ${}^{63}\nu_Q = 26.6(4)$  МГц и  ${}^{65}\nu_Q = 23.6(4)$  МГц. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными на изоструктурном  $\text{CuCrO}_2$ .

На рисунке 3.4.2 (а) представлены температурные зависимости магнитных сдвигов линий центрального перехода  ${}^{63}\text{K}$  в области парамагнитного состояния  $\text{CuFeO}_2$ , полученные для трех различных ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле  $H = 117.5$  кЭ. Из рисунка видно, что магнитный сдвиг линии ЯМР меди положителен и, в отличие от  $\text{CuCrO}_2$ , анизотропен ( ${}^{63}\text{K}^{[001]} \neq {}^{63}\text{K}^{[110]} = {}^{63}\text{K}^{[\bar{1}10]}$ ).

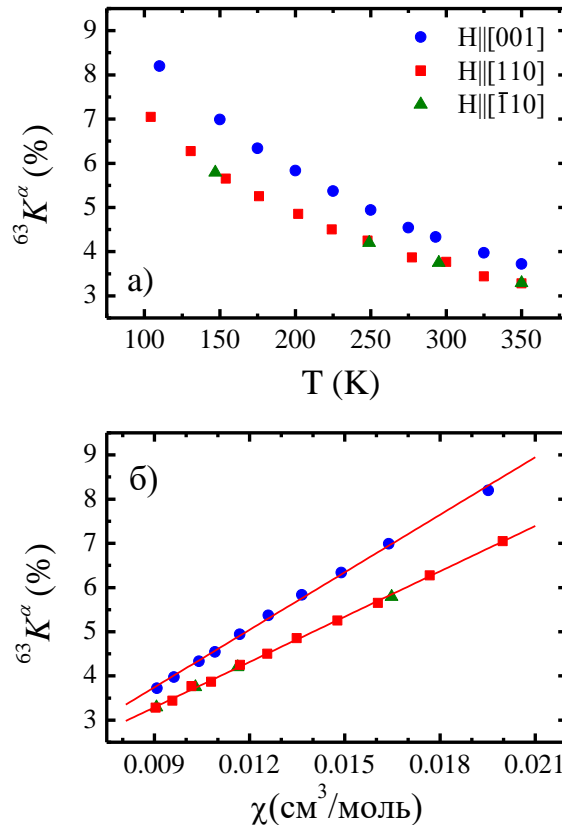


Рисунок 3.4.2 – Зависимость сдвига линии ЯМР: (а) от температуры  ${}^{63}\text{K}$  (Т), (б) от магнитной восприимчивости  ${}^{63}\text{K}$  ( $\chi$ ). Данные получены в парамагнитной области для монокристалла  $\text{CuFeO}_2$  во внешнем магнитном поле  $H = 117.5$  кЭ, приложенном вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений. Прямые линии – результат аппроксимации данных.

Поведение магнитных сдвигов в исследуемой области температур повторяет поведение магнитной восприимчивости. Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейными зависимостями на  $K - \chi$  диаграммах Джаккарينو-Клогстона [56, 57] (Рисунок 3.4.2 (б)). По аналогии с  $\text{CuCrO}_2$  для ядер меди в  $\text{CuFeO}_2$ , используя  $K - \chi$  диаграмму, были определены компоненты константы СТВ:  $A_{\text{hf}}^{[001]} = 24.2 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{\text{hf}}^{[110]} = A_{\text{hf}}^{[\bar{1}10]} = 19.1 \text{ кЭ}/\mu_B$ .

Для выяснения природы анизотропии магнитных сдвигов был проведен анализ ориентационной зависимости  ${}^{63}K(\Theta)$  при  $T = 300 \text{ К}$ , где  $\Theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  и осью  $\mathbf{c}$  кристалла (Рисунок 3.4.3). Поворот кристалла осуществлялся в двух плоскостях  $(\bar{1}10)$  и  $(110)$ . Для наиболее точного определения направления внешнего магнитного поля по отношению к осям кристалла использовались приведенные выше параметры тензора ГЭП и угловая зависимость резонансных частот сателлитных линий [47]:

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1}^{(1)} = \nu_0 - \frac{\nu_Q}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi), \quad (3.4.1)$$

где углы  $\theta$  и  $\varphi$  – углы, определяющие направление внешнего магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП. Следует отметить, что углы  $\Theta$  для  ${}^{63}K(\Theta)$  и  $\theta$  в выражении (3.4.1) совпадают ( $\Theta = \theta$ ), поскольку  $\mathbf{Zq} \parallel \mathbf{c}$ . Сплошная линия на рисунке 3.4.3 – результат аппроксимации данных функцией типа

$$K(\Theta) = A + B(3 \cos^2(\Theta) - 1), \quad (3.4.2)$$

где  $A$  и  $B$  – константы.

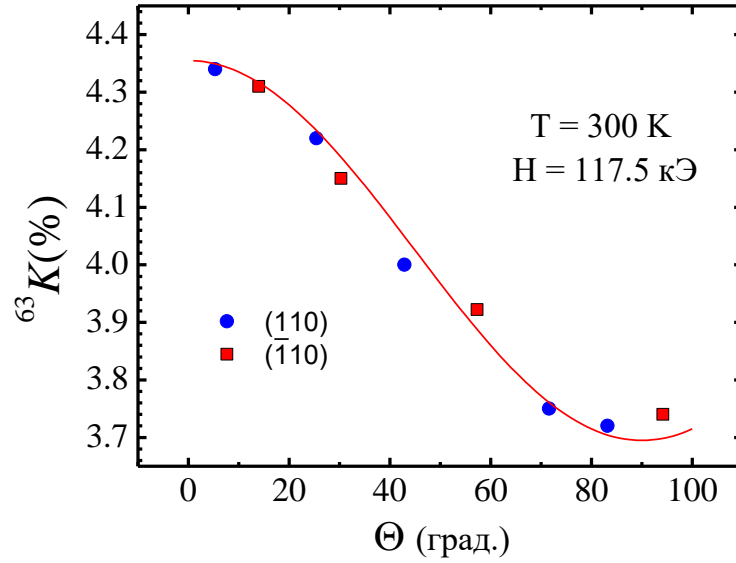


Рисунок 3.4.3 – Ориентационная зависимость  $^{63}K(\Theta)$  для монокристалла  $\text{CuFeO}_2$  в кристаллографических плоскостях  $(110)$  и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  при  $T = 300 \text{ K}$  в магнитном поле  $H = 117.5 \text{ кЭ}$ .  $\Theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и осью  $c$  кристалла. Сплошная линия – результат аппроксимации данных.

Как видно из рисунка 3.4.3, поведение сдвига в  $\text{CuFeO}_2$  не зависит от выбора направления вращения кристалла. Все точки лежат на одной кривой, соответствующей функции (3.4.2). Такое поведение сдвига свидетельствует о дипольной природе  $A_{\text{ani}}^\alpha$  и о незначительности вклада спин-орбитального СТВ  $A_{\text{so}}^\alpha \approx 0$ .

### 3.5 Спиновый обмен и магнитные сверхтонкие взаимодействия в $\text{CuFeO}_2$

Как отмечалось в разделе 1.4, сдвиг линии ЯМР определяется локальными магнитными полями на ядре, наведенными ближайшим магнитным окружением. В случаях, когда электроны ионного остова или атома имеют некомпенсированный магнитный момент, наиболее существенным для ядерной подсистемы является поле, определяемое константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ),  $A_{hf}$ :

$$\mathbf{H}_{hf} = A_{hf} \cdot \boldsymbol{\mu}, \quad (3.5.1)$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  – магнитный момент.

В общем случае константа СТВ  $A_{hf}^\alpha$  определяется суммой изотропных и анизотропных вкладов:

$$A_{hf}^\alpha = A_{iso} + A_{ani}^\alpha = A_c + A_{cp} + A_{sd}^\alpha + A_{so}^\alpha + A_{dip}^\alpha, \quad (3.5.2)$$

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

Константы дипольного взаимодействия  $A_{dip}^\alpha$  могут быть рассчитаны (см. приложение А). В результате расчета были определены следующие значения константы дипольного взаимодействия на ядрах меди в  $\text{CuFeO}_2$ :  $A_{dip,max} = A_{dip}^{[001]} = 1.58(1)$  кЭ/ $\mu_B$ , а  $A_{dip}^{[110]} = A_{dip}^{[\bar{1}10]} = -0.79(1)$  кЭ/ $\mu_B$ . Ион меди  $\text{Cu}^+$  в структуре  $\text{CuBO}_2$  находится между двумя треугольными решетками, сформированными из магнитных ионов. Такое магнитное окружение приводит к ориентационной зависимости  $A_{dip}(\theta)$ , описываемой функцией вида:

$$A_{dip}(\theta) = \frac{A_{dip}^{[001]}}{2} (3\cos^2(\theta) - 1), \quad (3.5.3)$$

где  $\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и осью  $c$  кристалла.

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

Рассмотрим возможные механизмы переноса спиновой плотности. Как упоминалось в разделе 3.3, ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{CuFeO}_2$  находятся в высокоспиновом состоянии и имеют пять наполовину занятых  $3d$  электронных уровня. Ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$  имеют полностью занятые  $2s^2 2p^6$  орбитали [55]. В силу принципа Паули во взаимодействии  $\text{Fe} - \text{O}$  могут участвовать только электроны кислорода со спином вниз ( $\downarrow$ ), что будет приводить к избыточной положительной ( $\uparrow$ ) спиновой поляризации на ионах  $\text{O}^{2-}$  (Рисунок 3.5.1).

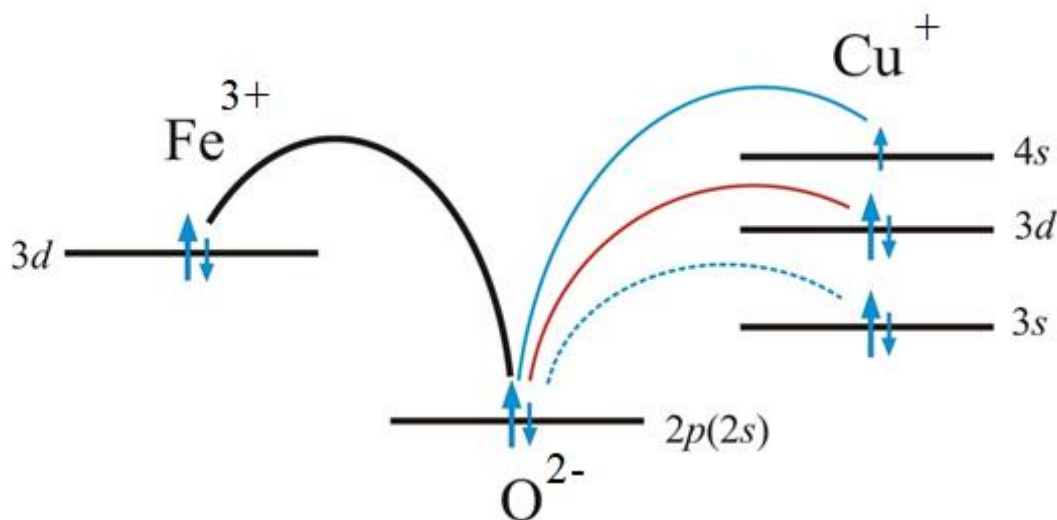


Рисунок 3.5.1 – Схема спинового обмена в цепочках  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Cu}$  в соединении  $\text{CuFeO}_2$ .

Ионы  $\text{Cu}^{+}$  имеют полностью занятые  $3s$ ,  $3d$ - и пустую  $4s$ -электронные орбитали. Вследствие своей симметрии  $s$ -орбитали не могут создавать анизотропное СТП на ядре. Источником анизотропного СТП на ядре меди является спиновая поляризация собственной  $3d$ -орбитали иона  $\text{Cu}^{+}$ . На ионе кислорода все состояния со спином вверх ( $\uparrow$ ) заняты, а состояния со спином вниз ( $\downarrow$ ) частично свободны (из-за того, что часть времени они могут проводить на узлах ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ). Вследствие принципа Паули в ковалентной связи  $\text{O} - \text{Cu}$  могут принимать участие только  $3d$ -электроны иона  $\text{Cu}^{+}$  со спином, направленным вниз ( $\downarrow$ ), что создает положительную спиновую поляризацию  $3d$ -оболочек ( $3d_{\uparrow}$ ). Положительная спиновая поляризация  $3d$ -орбиталей меди приводит к появлению анизотропных СТП на ядре  $A_{\text{sd}}$  и/или  $A_{\text{so}}$ , а также отрицательного изотропного СТП, обусловленного поляризацией ионного остова  $\text{Cu}^{+}$   $A_{\text{cp}}$ . Отрицательное СТП должно приводить к отрицательным сдвигам, что противоречит экспериментальным данным (в эксперименте наблюдается  ${}^{63}\text{K} > 0$ ), следовательно, во

взаимодействии O – Cu в какой-то мере должны участвовать электроны  $s$ - орбиталей меди. Положительная спиновая поляризация  $s$ - орбитали ( $s\uparrow$ ) дает только положительный изотропный вклад в сдвиг линии ЯМР, обусловленный контактным фермиевским взаимодействием  $A_c$ . Участие в ковалентном смешивании как  $s$ -, так и  $3d$ - орбиталей меди, является распространённым случаем для соединений с одновалентной медью  $\text{Cu}^+$  [82, 86, 87].

В спиновом обмене могут участвовать как внешняя  $4s$ -, так и внутренняя  $3s$ - орбитали меди [88]. К сожалению, методами ЯМР невозможно определить какая именно орбиталь ( $3s$ - или  $4s$ -) и в какой степени участвует в таком обмене. Однако этот момент является важным, поскольку участие в обмене  $\text{Cu}(4s)$  орбитали предполагает появление на ней дополнительной электронной плотности, участие  $\text{Cu}(3s)$  предполагает появление дырки. В связи с этим будут рассмотрены оба случая, как для  $\text{CuFeO}_2$ , так и для  $\text{CuCrO}_2$ .

Выделим изотропную и анизотропную части константы СТВ:  
 $A_{\text{iso}} = 1/3 (A_{\text{hf}}^{[001]} + 2A_{\text{hf}}^{[110]}) = 20.8 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{\text{ani}}^{[001]} = 3.4 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{\text{ani}}^{[110]} = A_{\text{ani}}^{[\bar{1}10]} = -1.7 \text{ кЭ}/\mu_B$ .  
 Принимая во внимание, что  $A_{\text{ani}}^\alpha = A_{\text{sd}}^\alpha + A_{\text{so}}^\alpha + A_{\text{dip}}^\alpha$ , и используя определенные выше значения  $A_{\text{dip}}^\alpha$  и  $A_{\text{so}}^\alpha$ , находим:  $A_{\text{sd}}^{[001]} = 1.8 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{\text{sd}}^{[110]} = A_{\text{sd}}^{[\bar{1}10]} = -0.9 \text{ кЭ}/\mu_B$ .

В работах [89, 90] было показано, что во взаимодействии O – Cu с углом связи O – Cu – O равным  $180^\circ$  может участвовать  $3d_{3z^2-r^2}$ - орбиталь. Действительно, подобные значения для константы спин-дипольного СТВ возможны при наличии положительной спиновой поляризации именно такой орбитали. В работе [91] методом Хартри-Фока-Рутана было получено спин-дипольное поле, создаваемое на ядре свободного иона  $\text{Cu}^+$  одним электроном на  $3d$ - орбитали:  $A_{\text{sd}}^{\text{eff}} = 944 \text{ кЭ}/\mu_B$ . Это значение с использованием определенных выше значений  $A_{\text{sd}}^\alpha$  через их связь

$$A_{\text{sd}}^{[001]} = \frac{4}{7} n(3d) A_{\text{sd}}^{\text{eff}}, \quad (3.5.5)$$

$$A_{\text{sd}}^{[110]} = A_{\text{sd}}^{[\bar{1}10]} = -\frac{2}{7} n(3d) A_{\text{sd}}^{\text{eff}},$$

позволяет произвести оценку разности спиновых плотностей  $n(3d) = (n\uparrow - n\downarrow) = 0.0033$ . Зная значение  $n(3d)$  и  $A_{\text{cp}}^{\text{eff}} = -100 \text{ кЭ}/\mu_B$  [57], можно определить константу СТВ поляризации остова как

$$A_{\text{cp}} = n(3d) A_{\text{cp}}^{\text{eff}} = -0.33 \frac{\text{кЭ}}{\mu_B}. \quad (3.5.6)$$

В свою очередь, известные значения  $A_{\text{cp}}$  и  $A_{\text{iso}}$  позволяют определить константу контактного фермиевского СТВ как  $A_c = A_{\text{iso}} - A_{\text{cp}} = 21.13 \text{ кЭ}/\mu_B$ . Константа контактного фермиевского СТВ зависит от разности спиновых плотностей на  $s$ - орбиталях  $n(s)$  и может быть определена как

$$A_c = n(s)A_c^{\text{eff}}, \quad (3.5.7)$$

где  $A_c^{\text{eff}}$  – поле, создаваемое на ядре свободного иона  $\text{Cu}^+$  одним электроном на  $s$ - орбитали. Используя значения  ${}^{4s}A_c^{\text{eff}} = 3.1 \text{ МЭ}/\mu_B$ ,  ${}^{3s}A_c^{\text{eff}} = 103.6 \text{ МЭ}/\mu_B$  для  $4s$ - и  $3s$ - электронов свободного иона  $\text{Cu}^+$  [91], можно оценить разности спиновых плотностей на соответствующих орбиталях:

$$n(4s) = (n \uparrow - n \downarrow) = 0.0068,$$

$$n(3s) = (n \uparrow - n \downarrow) = 0.0002.$$

Следует отметить, что причиной возникновения ненулевой спиновой плотности  $n$  на орбиталях иона  $\text{Cu}^+$  является изменение их степеней заселенности  $\delta$ . Результаты оценок констант СТВ и степеней заселенности  $3d$ ,  $4s$  и  $3s$ - орбиталей меди приведены в таблице 3.5.1. Валентное состояние меди в  $\text{CuFeO}_2$  находится в пределах от  $\text{Cu}^{+0.9965}$  до  $\text{Cu}^{+1.0035}$ .

Таблица 3.5.1 Константы СТВ и степени заселенности  $3d$ ,  $4s$  и  $3s$ - орбиталей меди в  $\text{CuFeO}_2$ .

$A_c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{\text{cp}}$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{\text{sd}}^c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{\text{sd}}^{\text{ab}}$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{\text{dip}}^c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{\text{dip}}^{\text{ab}}$ , кЭ/ $\mu_B$	$\delta(3d)$ , %	$\delta(4s)$ , %	$\delta(3s)$ , %
21.1	-0.3	1.8	-0.9	1.6	-0.8	-0.33	0.68	-0.02



### 3.6 Спиновый обмен и магнитные сверхтонкие взаимодействия в $\text{CuCrO}_2$

В предыдущем разделе было обнаружено, что спиновый обмен в цепочках  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Cu}$  оксида  $\text{CuFeO}_2$  происходит с участием как  $s$ - так и  $d$ - орбиталей меди. Одной из причин участия в обмене двух орбиталей меди с различной симметрией и спиновой поляризацией одного знака может быть их частичная  $sd$ -гибридизация. Другой причиной может быть наличие эффектов ковалентности  $s$ - и  $d$ - орбиталей меди с различными орбиталями кислорода. Во втором случае для  $\text{CuCrO}_2$  на различных орбиталях ионов возможно появление поляризации разного знака ( $\uparrow$ ) ( $\downarrow$ ), поскольку магнитные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  имеют как наполовину занятые, так и свободные электронные состояния.

Эффекты ковалентности полностью заполненных электронных орбиталей иона кислорода с пустыми  $e_g$ - орбиталями иона хрома будут приводить к отрицательной ( $\downarrow$ ) спиновой поляризации орбиталей кислорода. Перекрывание и ковалентное смешивание орбиталей кислорода с наполовину занятыми  $t_{2g}$ - орбиталями хрома, напротив, приводит к положительной ( $\uparrow$ ) спиновой поляризации (см. раздел 3.3). Положительная и отрицательная спиновые поляризации различных орбиталей иона  $\text{O}^{2-}$  могут поляризовать и различные орбитали иона  $\text{Cu}^+$ . Таким образом, в  $\text{CuCrO}_2$  в цепочке  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  возможно сосуществование двух различных маршрутов спинового обмена (Рисунок 3.5.2).

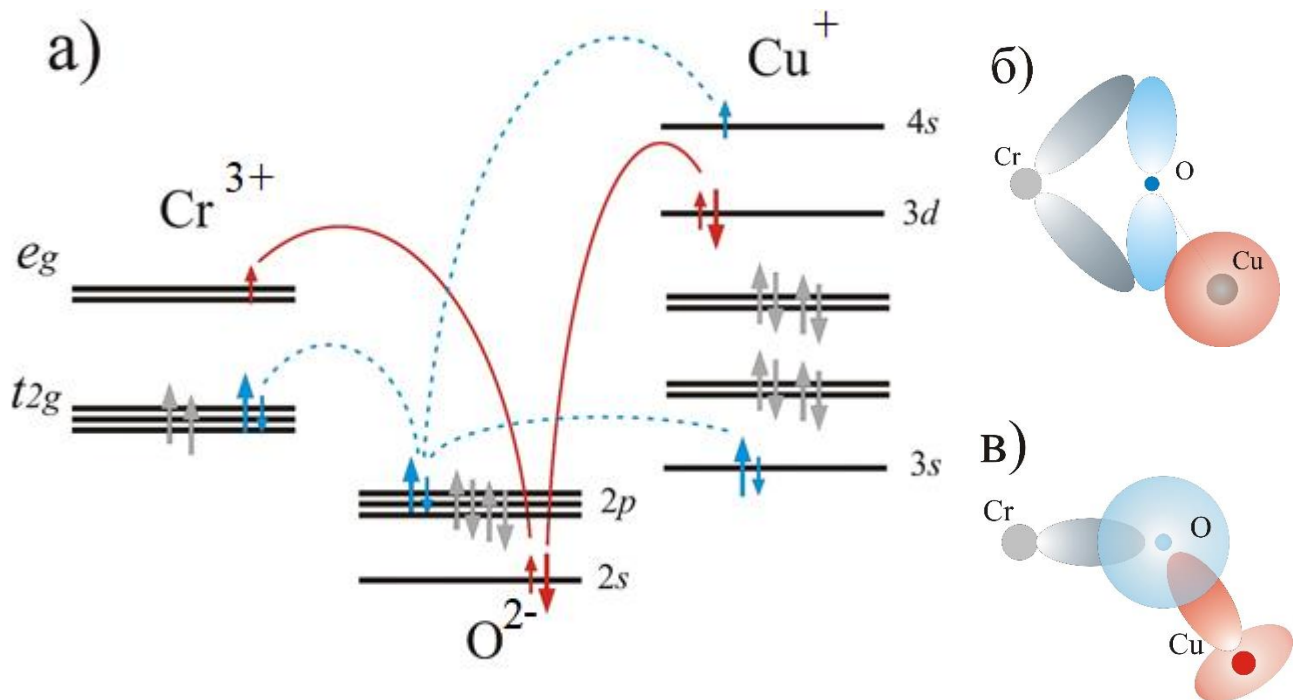


Рисунок 3.5.2 – Модель спинового обмена в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ .

Первый маршрут, отмеченный на рисунке 3.5.2 (а) сплошной линией, предполагает взаимодействие  $\text{Cr}(e_g) - \text{O}(2s) - \text{Cu}(3d)$  орбиталей (Рисунок 3.5.2 (в)), в результате которого происходит отрицательная ( $\downarrow$ ) спиновая поляризация  $3d$ - орбиталей иона  $\text{Cu}^+$ . Второй маршрут спинового обмена, отмеченный на рисунке 3.5.2 (а) пунктирной линией, предполагает взаимодействие  $\text{Cr}(t_{2g}) - \text{O}(2p) - \text{Cu}(s)$  орбиталей (Рисунок 3.5.2 (б)), в результате которого происходит положительная ( $\uparrow$ ) спиновая поляризация  $3s$ -,  $4s$ - орбиталей иона  $\text{Cu}^+$ . Этот сценарий полностью описывает экспериментальные данные.

Обратимся теперь к данным таблицы 3.5.1 и напомним, что магнитный сдвиг  $^{63}\text{K}$  в  $\text{CuFeO}_2$  анизотропный и положительный, а в  $\text{CuCrO}_2$  изотропный и положительный. Из данных таблицы следует, что анизотропия  $^{63}\text{K}$  в  $\text{CuFeO}_2$  определяется суммой двух примерно равных анизотропных вкладов: дипольного и спин-дипольного ( $A_{dip}^\alpha \approx A_{sd}^\alpha$ ). Изменение спиновой поляризации на орбиталях иона на противоположное приводит к изменению направления СТП на ядре ( $A_{sd}^\alpha \rightarrow -A_{sd}^\alpha$ ). Таким образом, в изоструктурном  $\text{CuCrO}_2$  на ядрах иона  $\text{Cu}^+$  возможна эффективная взаимная компенсации двух анизотропных вкладов ( $A_{dip}^\alpha \approx -A_{sd}^\alpha$ ) и, как следствие, изотропное поведение магнитных сдвигов  $^{63}\text{K}$ . Кроме того, значения компонент константы  $A_{dip}^\alpha$  двух изоструктурных соединений имеют близкие значения (Приложение А):  $A_{dip}^c = 1.68 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{dip}^a = -0.84 \text{ кЭ}/\mu_B$ .

Произведем оценку степени заселенности  $\text{Cu}(3d)$  орбиталей в  $\text{CuCrO}_2$  и константы СТВ поляризации остова в рамках предложенной модели с использованием приведенных выше значений  $A_{sd}^{\text{eff}}$ ,  $A_{cp}^{\text{eff}}$  и выражений (3.5.5) и (3.5.6):  $A_{cp} = 0.31 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $n(3d) = (n \downarrow - n \uparrow) = 0.0031$ .

Известные значения  $A_{cp}$ ,  $A_{iso} = {}^{63}A_{hf}$  и указанные выше значения  ${}^{4s}A_c^{\text{eff}}$ ,  ${}^{3s}A_c^{\text{eff}}$  совместно с выражением (3.5.7) позволяют определить константу СТВ фермиконтактного взаимодействия и разности спиновых плотностей на  $4s$ - и  $3s$ - орбиталях:  $A_c = 32.7 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $n(4s) = (n \uparrow - n \downarrow) = 0.0105$ ,  $n(3s) = (n \uparrow - n \downarrow) = 0.0003$ .

Оценки констант СТВ и заселенностей  $3d$ -,  $4s$ - и  $3s$ - орбиталей меди в  $\text{CuCrO}_2$  приведены в таблице 3.5.2. Валентное состояние меди в  $\text{CuCrO}_2$  находится в пределах от  $\text{Cu}^{+0.9965}$  до  $\text{Cu}^{+1.0073}$ .

Таблица 3.5.2 Константы СТВ и степени заселенности  $3d$ -,  $4s$ - и  $3s$ - орбиталей меди в  $\text{CuCrO}_2$ .

$A_c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{cp}$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{sd}^c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{sd}^{ab}$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{dip}^c$ , кЭ/ $\mu_B$	$A_{dip}^{ab}$ , кЭ/ $\mu_B$	$\delta(3d)$ , %	$\delta(3s)$ , %	$\delta(4s)$ , %
32.7	0.3	-1.68	0.84	1.68	-0.84	-0.31	-0.03	1.05

Перейдем к рассмотрению СТП на ядре  $^{17}\text{O}$  в рамках предложенной модели спинового обмена в  $\text{CuCrO}_2$ . Согласно предложенной модели в спиновом обмене участвуют как  $p$ -, так и  $s$ -орбитали кислорода (Рисунок 3.5.2). Перекрывание и ковалентное смешивание наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей  $\text{Cr}^{3+}$  и полностью заполненных  $p$ -орбиталей кислорода происходит посредством  $\pi$ -связей (Рисунок 3.5.2 (б)). Из-за принципа Паули в таком обмене могут участвовать только электроны со спином ( $\downarrow$ ), что приводит к избыточной положительной ( $\uparrow$ ) спиновой поляризации  $p_{\pi}$ -орбиталей кислорода. Важно отметить, что ковалентная связь  $\text{Cr} - \text{O}$  происходит с участием трех  $p_{\pi}$ -орбиталей кислорода, а угол связи в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  примерно равен  $123^\circ (< 180^\circ)$ , что является дополнительным свидетельством наличия перекрывания сферически симметричных  $s$ -орбиталей меди с  $p_{\pi}$ -орбиталями кислорода.

В случае эквивалентной спиновой поляризации каждой  $p_{\pi}$ -орбитали суммарное анизотропное спин-дипольное СТП на ядре будет равняется нулю (см раздел 1.4), при этом изотропное поле поляризации ионного остова  $\text{O}^{2-}$  будет положительно ( $A_{\text{cp}} > 0$ ). Согласно экспериментальным данным спиновый вклад в сдвиг линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  изотропен и отрицателен. Очевидно, что такое поведение сдвигов связано с избыточной отрицательной поляризацией  $s$ -орбитали иона  $\text{O}^{2-}$  и доминирующим контактным фермиевским СТВ ( $|A_c| > A_{\text{cp}}$ ). Экспериментально определенная константа СТВ равна сумме двух изотропных взаимодействий ( $^{17}A_{hf} = A_c^{2s} + A_{cp}^{2p}$ ), что позволяет произвести оценку «снизу» (при  $A_{cp}^{2p} = 0$ ) разности спиновых плотностей, но только для  $2s$ -орбиталей кислорода. Оценка разности спиновых плотностей на  $2s$ -орбиталях иона  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{CuCrO}_2$  получена с учетом значения  $^{2s}A_c^{\text{eff}} = 7.6 \text{ МЭ}/\mu_B$ , рассчитанного в работе [91]:  $n(2s) = (n \downarrow - n \uparrow) = \frac{^{17}A_{hf}}{^{2s}A_c^{\text{eff}}} = 0.0007$ . Дополнительную информацию о природе СТП на позициях ядер кислорода могут дать данные ЯМР  $^{17}\text{O}$  в  $\text{CuFeO}_2$ , однако, такие исследования еще не проводились.

### 3.7 Выводы

В данной главе приведены следующие основные результаты:

1. Впервые методами ЯМР/ЯКР проведено исследование монокристаллов и поликристаллических образцов  $\text{CuCrO}_2$  на ядрах  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  и монокристаллов  $\text{CuFeO}_2$  на ядрах  $^{63,65}\text{Cu}$  в области парамагнитного состояния.
2. Получены и детально проанализированы температурные зависимости магнитных сдвигов линий ЯМР. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР.
3. Из анализа ориентационных зависимостей формы линий ЯМР определены компоненты тензора и направления главных осей градиента электрического поля в месте расположения ядер-зондов в парамагнитной фазе исследуемых соединений.
4. Совместный анализ ориентационных и температурных зависимостей сдвига линий ЯМР, данных магнитной восприимчивости позволил выделить и сделать оценки различных вкладов в наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$ . На основе анализа этих вкладов, предложена модель спинового обмена  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  и оценены степени ковалентности между ионами.
5. Обнаружено коррелированное отклонение от закона Кюри-Вейса температурных зависимостей магнитной восприимчивости и сдвигов линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$ , свидетельствующее о возникновении и развитии в области температур ниже 150 К ближнего антиферромагнитного порядка в подрешетке ионов хрома.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{CuCrO}_2$ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЕ

В данной главе представлены результаты исследования методами ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонансов (ЯМР/ЯКР)  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  монокристаллического и поликристаллического образцов  $\text{CuCrO}_2$  в магнитоупорядоченной фазе. Приведены спектры ЯМР/ЯКР и времена спин-спиновой релаксации, температурные зависимости формы резонансных линий ЯМР. На основе анализа экспериментальных данных, моделирования формы линии спектров ЯМР и ЯКР определяются магнитная структура, магнитное состояние атомов хрома и параметры ГЭП на позициях исследуемых ядер. Из особенности затухания амплитуды спинового эха ядер  $^{17}\text{O}$  в зависимости от задержки между парой регистрирующих импульсов и спектров ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ , делаются выводы об изменении локального зарядового и спинового распределений на позициях исследуемых ядер при переходе в магнитоупорядоченную фазу.

Как отмечалось в разделе 1.6, важным моментом является наличие или отсутствие электрических и магнитных полей при магнитном фазовом переходе. Данные ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  были получены для случая, когда магнитный фазовый переход происходил в присутствии внешнего магнитного поля. Для спектров ЯМР, полученных разверткой поля, магнитный фазовый переход происходил в поле, определяемым опорной частотой и гиромагнитным отношением ядра-зонда. Для случая ЯКР и ЯМР в локальном поле магнитный фазовый переход происходил в нулевом внешнем магнитном поле.

### 4.1 Спектры ЯМР и спин-спиновая релаксация $^{53}\text{Cr}$ в локальном поле

В целом ряде экспериментальных и теоретических работ [9, 21, 26, 23 28, 95], посвященных исследованию  $\text{CuCrO}_2$ , приводятся различные значения для собственного магнитного момента ионов  $\text{Cr}^{3+}$  от  $0.95\mu_B$  до  $3.1\mu_B$ . При этом данная величина является одной из наиболее важных характеристик формирующейся магнитной структуры. Частота ЯМР на ядре магнитного иона хрома определяется локальными сверхтонкими полями  $\mathbf{h}_{\text{hf}}$ , которые прямо пропорциональны величине магнитного момента. Однако наблюдение магнитного резонанса на ядрах магнитного иона обычно затрудняется очень короткими временами спин-спиновой релаксации, а в случае  $\text{CuCrO}_2$  еще и малым природным содержанием ЯМР-изотопа  $^{53}\text{Cr}$  (9.5%). Тем не менее, впервые для данного соединения удалось зафиксировать сигнал ЯМР  $^{53}\text{Cr}$ .

На рисунке 4.1.1 представлен спектр ЯМР, полученный на монокристалле  $\text{CuCrO}_2$  при

температуре  $T = 4.2$  К в нулевом внешнем магнитном поле  $H = 0$ . Частотный диапазон наблюдаемого сигнала ЯМР характерен для атомов хрома в состоянии  $\text{Cr}^{3+}$  и октаэдрическом окружении из атомов кислорода [92, 93].

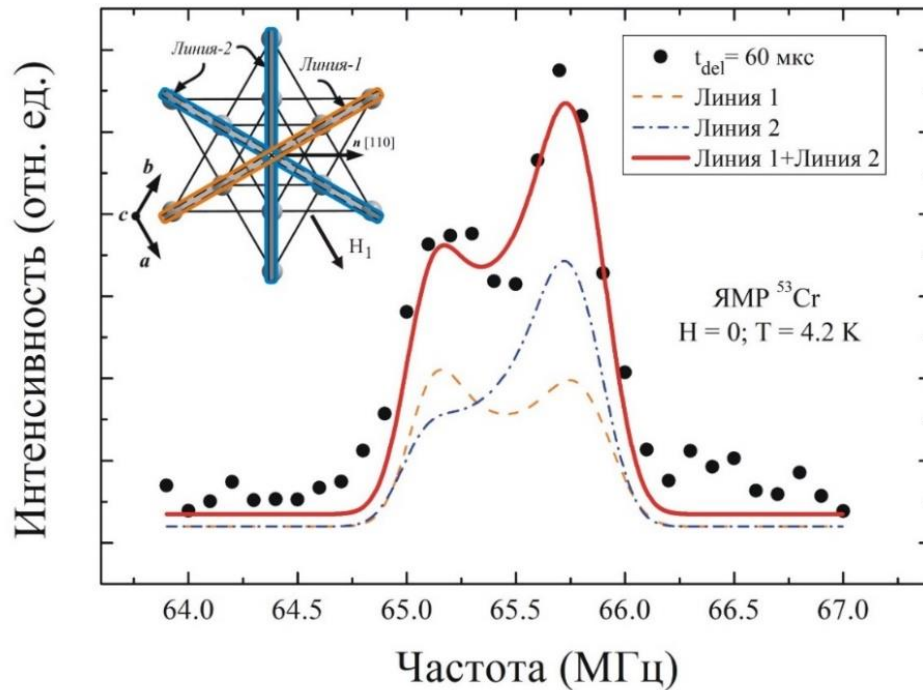


Рисунок 4.1.1 – Спектр ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  монокристалла  $\text{CuCrO}_2$  при  $T = 4.2$  К,  $H = 0$ . Сплошная линия – результат аппроксимации данных. На вставке схематично изображены плоскости вращения магнитных моментов ионов хрома и соответствующие им теоретические кривые.

Для ядер  $^{53}\text{Cr}$  со спином  $I = 3/2$  и электрическим квадрупольным моментом  $e^{53}\text{Q} = 0.0285 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup> должно наблюдаться  $2I = 3$  линии [93, 94]. Одна линия, соответствующая центральному переходу ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ ), и две сателлитных: ( $m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ ), ( $m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ ). Однако четко разделенных линий в спектрах ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  не наблюдается, что может быть обусловлено как значительным неоднородным магнитным уширением линии  $\Delta\nu$ , так и малым значением квадрупольной частоты  $\nu_Q$ .

Положение спектра ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  при  $H = 0$  с использованием гиромангнитного отношения  $^{53}\gamma/2\pi = 0.24064$  МГц/кЭ позволяет напрямую определить величину локального сверхтонкого поля  $h_{\text{hf}} = \nu_{\text{res}}/^{53}\gamma = 272.2$  кЭ. Данное значение  $h_{\text{hf}}$  может быть обусловлено изотропным СТВ, возникающим вследствие поляризации ионного остова  $\text{Cr}^{3+}$  собственными  $3d$ - электронами [55]. В этом случае сверхтонкое поле на ядре будет определяться выражением:

$$\mathbf{h}_{\text{cp}} = g\mu_B n \mathbf{S} A_{\text{cp}}^{\text{eff}}, \quad (4.1.1)$$

где  $g\mu_B n \mathbf{S}$  – среднее значение магнитного момента,  $\mathbf{S}$  – электронный спин,  $g$  – фактор  $\approx 2.0$  [20, 59],  $A_{\text{cp}}^{\text{eff}}$  – эффективная константа СТВ поляризации остова (Таблица 1.4.1). Используя полученное значение  $h_{\text{hf}}$  и выражение (4.1.1) можно определить собственный магнитный момент ионов  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\mu = 2.72(1)\mu_B$ .

В случае формирования несоизмеримой с периодом кристаллической решетки магнитной структуры будет происходить потеря трансляционной периодичности и, как следствие, возникновение неоднородного распределения локальных полей на позициях ядер  $^{53}\text{Cr}$ . В работах [9, 26], выполненных методом нейтронной дифракции, предлагались три возможные модели несоизмеримой магнитной структуры. В этих моделях плоскость вращения магнитных моментов совпадали с одной из кристаллографических плоскостей: (110), ( $1\bar{1}0$ ), (001) (см. раздел 1.2). Полученный спектр ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  может быть обработан в модели, согласно которой магнитные моменты хрома вращаются в плоскостях эквивалентных плоскости (110). Согласно этой модели, в кристалле сосуществуют шесть магнитных структур, а нормали плоскостей вращения магнитных моментов в этих структурах параллельны трем кристаллографическим направлениям: [100], [110], [010] (вставка на рисунке 4.1.1).

Расчет дипольных полей  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$  на позициях ядер  $^{53}\text{Cr}$  производился в математической модели кристаллического кластера (сфера радиусом  $R \approx 25 \text{ \AA}$ ) (см. Приложение А) путем перебора возможных направлений магнитных моментов в пределах этого кластера. Расчет показал, что максимальное значение константы диполь-дипольного СТВ не превышает  $^{53}A_{\text{dip}}^{\text{max}} = 2.25 \text{ кЭ}$ . Следовательно СТП на ядре  $^{53}\text{Cr}$   $\mathbf{h}_{\text{hf}}$  обусловлено в основном полем поляризации ионного остова  $\text{Cr}^{3+}$ . В этом случае распределение по кристаллу дипольного поля приводит к модуляции суммарного СТП на ядре и появлению неоднородного уширения линии (см. раздел 1.5). Положение линии будет определяться  $\mathbf{h}_{\text{cp}}$ , а форма линии –  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ .

На рисунке 4.1.1 представлен результат аппроксимации полученных экспериментальных данных теоретической кривой, построенной в программе Simul [A5]. Полученный спектр ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  удовлетворительно описывается суперпозицией двух линий (*Линия 1 + Линия 2*), построенных для неоднородного распределения СТП с учетом двух вкладов:

$$\mathbf{h}_{\text{hf}} = \mathbf{h}_{\text{cp}} + \mathbf{h}_{\text{dip}} = \mu_0 A_{\text{cp}} + \sum_{i \neq 0} \mu_i A_{\text{dip}}^i. \quad (4.1.1)$$

Линия 1 и Линия 2 соответствуют магнитным структурам с различными плоскостями вращения

магнитных моментов (вставка рисунка 4.1.1). Совпадение положения, ширины и формы линии является дополнительным свидетельством верного определения значения собственного магнитного момента ионов хрома и типа формирующейся магнитной структуры.

Из данных, полученных в главе 3, следует, что в спиновом обмене участвуют как три наполовину заполненных  $3d$ - орбитали с  $t_{2g}$ - симметрией, так и две пустые  $3d$ - орбитали с  $e_g$ - симметрией иона  $\text{Cr}^{3+}$  (Рисунок 3.5.2). Отсутствие значительного вклада спин-дипольного СТВ свидетельствует в пользу одинаковой спиновой поляризации и близкой заселенности  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xy}$ , а также  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{3z^2-r^2}$  орбиталей. Вследствие симметрии этих орбиталей возможна взаимная компенсация анизотропного спин-дипольного СТП на ядре (см. таблица 1.4.2). При этом каждая из  $3d$ - орбиталей иона  $\text{Cr}^{3+}$  будет давать свой вклад в поляризацию ионного остова  $\text{Cr}^{3+}$ , разделить которые не представляется возможным. Однако можно произвести оценку «сверху» средней разности спиновой поляризации на орбиталях с  $t_{2g}$ - симметрией:

$$n(3d) = (n \uparrow - n \downarrow) = \frac{A_{\text{hf}}}{3A_{\text{cp}}^{\text{eff}}} = 0.907. \quad (4.4.2)$$

На рисунке 4.1.2 представлены спектры ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в локальном поле при температуре  $T = 4.2$  К и разной задержке между импульсами  $\tau_{\text{del}}$  (см. раздел 2.4). Помимо основного сигнала в спектре ЯМР  $^{53}\text{Cr}$ , находящегося в пределах частот  $\nu_{\text{res}} = (64.5 - 66.0)$  МГц, при  $\tau_{\text{del}} = 9$  мкс наблюдаются особенности с центрами в области частот 64.2 МГц и 61 МГц.

Появление дополнительных сигналов ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  с различными временами спин-спиновой релаксации свидетельствует о наличии в  $\text{CuCrO}_2$  ядер хрома с локальным зарядовым и/или спиновым состоянием отличным от ионов хрома формирующих магнитную геликоидальную структуру. Природа этих дополнительных сигналов до конца не ясна, однако, можно выдвинуть некоторые предположения.

Дополнительный быстрорелаксирующий вклад в спектре ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  может быть связан с атомами хрома, находящимися в областях кристалла, где происходит изменение направления волнового вектора магнитных структур. Нарушение магнитной структуры может приводить к изменению СТП на ядрах хрома и, как следствие, времен спин-спиновой релаксации  $T_2$ .



На рисунке 4.1.3 представлена зависимость интенсивности спинового эха  $E(2\tau_{\text{del}})$  от удвоенной задержки между импульсами  $\tau_{\text{del}}$  на различных участках спектра. Время спин-спиновой релаксации  $T_2$ , измеренное на частоте 61.5 МГц, близко к времени  $T_2$  на частоте 65.6 МГц. Одной из возможных причин возникновения дополнительного сигнала является неполная изоморфность октаэдров  $\text{CrO}_6$  в элементарной ячейке [9, 24, 96]. Небольшие искажения октаэдров  $\text{CrO}_6$  из-за структурных деформаций могут приводить к изменению переноса спиновой поляризации от ближайших магнитных соседей или изменению валентного состояния ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  [96]. Разница сверхтонких полей между крайними состояниями хрома составляет 17 кЭ (6.3%) или не более 0.2 мВ.

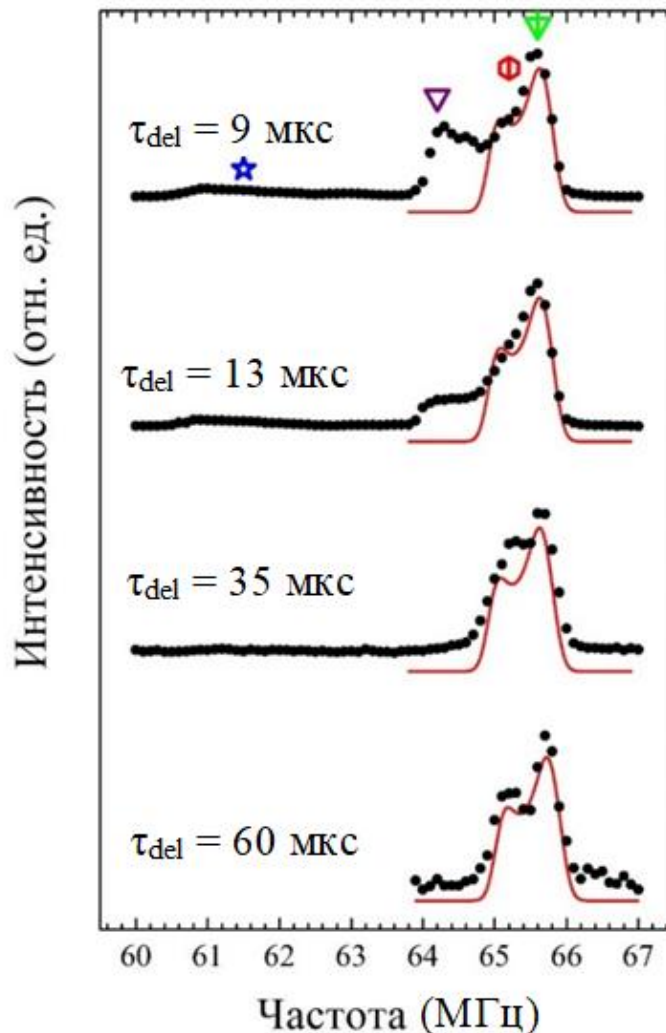


Рисунок 4.1.2 – Спектры ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  при  $T = 4.2\text{ K}$  и  $H = 0$  при разной задержке между импульсами  $\tau_{\text{del}}$  в последовательности спинового эха. Символы над спектром ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  при  $\tau_{\text{del}} = 9\text{ мкс}$  указывают частоты на которых измерялись времена спин-спиновой релаксации.

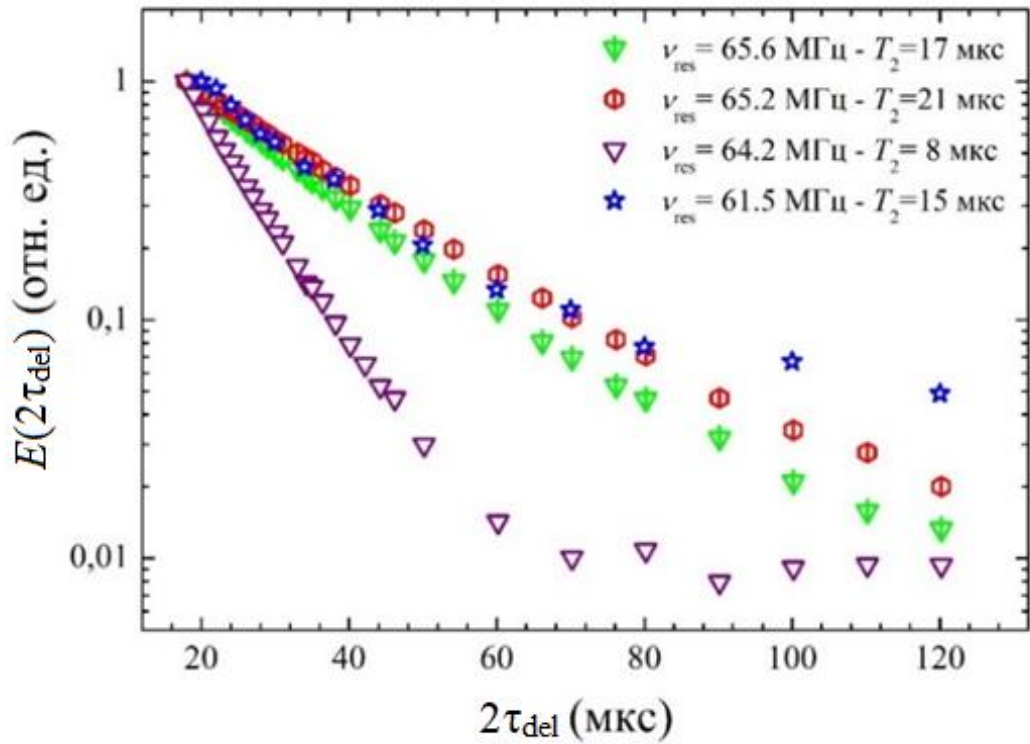


Рисунок 4.1.3 – Зависимость амплитуды спинового эха  $E(2\tau_{del})$  от удвоенной задержки между импульсами  $\tau_{del}$  на различных участках спектра.

Интенсивность низкочастотной линии по сравнению с сигналом в области  $\nu_{res} = 63.8 - 66.0$  МГц мала, что свидетельствует о низкой концентрации ядер с отличной от основного вклада симметрией локального спинового и зарядового распределений.

## 4.2 Спектры ЯМР $^{17}\text{O}$

Важную роль в установлении магнитного порядка в  $\text{CuCrO}_2$  играют ионы  $\text{O}^{2-}$ , участвующие в косвенном обмене. В ближайшее магнитное окружение ионов кислорода входят три иона  $\text{Cr}^{3+}$ , которые вносят наибольший вклад в СТП поля на ядрах  $^{17}\text{O}$ .

На рисунке 4.2.1 приведены спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$ , полученные при  $T = 1.5 \text{ K} \ll T_N$  разверткой поля на частоте  $\nu_0 = 41 \text{ МГц}$ . Спектры были получены на поликристаллическом и монокристаллическом образцах. В магнитоупорядоченной фазе наблюдается значительное неоднородное уширение спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$ , которое, очевидно, связано с формирующейся ниже  $T_N = 24.2 \text{ K}$  магнитной структурой. При этом линия ЯМР приобретает характерную для несоизмеримых структур двугорбую форму. В случае, если причиной уширения линии является неоднородное распределение суммарного СТП на ядре, расстояние между пиками  $\Delta\text{H}$  в спектре будет соответствовать удвоенному значению максимальных полей смещения (см. раздел 1.5). Внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$  в экспериментах ЯМР  $^{17}\text{O}$  прикладывалось вдоль двух кристаллографических направлений  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ . Следовательно, максимальные проекции локальных магнитных полей в этих направлениях равны:  $^{17}h_{\text{loc}}^a = \Delta\text{H}_a/2 = 6.3 \text{ кЭ}$  и  $^{17}h_{\text{loc}}^c = \Delta\text{H}_c/2 = 3.6 \text{ кЭ}$ .

Как было показано в разделе 3.5, СТП на ядре может возникать вследствие анизотропных диполь-дипольных ( $A_{\text{dip}}$ ) и спин-дипольных ( $A_{\text{sd}}$ ), а также изотропных фермиконтактного ( $A_c$ ) и поляризации ионного остова ( $A_{\text{cp}}$ ) сверхтонких взаимодействий. Кроме того, была обнаружена слабая температурная зависимость внутривещного косвенного обменного взаимодействия  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}$ . Эти выводы позволяют произвести оценку СТП на позициях ядер  $^{17}\text{O}$  с учетом предложенных магнитных структур [9, 26].

В предположении параллельного переноса спиновой намагниченности от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на ядра кислорода величина и направление СТП, возникающего вследствие изотропных СТВ, будут определяться из векторного суммирования локальных магнитных полей, наводимых ближайшим магнитным окружением. В структуре  $\text{CuCrO}_2$  ионы  $\text{O}^{2-}$  окружают три магнитных иона  $\text{Cr}^{3+}$ . По температурным зависимостям сдвига линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  в парамагнитной фазе было определено, что изотропная константа СТВ  $^{17}A_{\text{iso}} = -5.2(5) \text{ кЭ}/\mu_B$ . Эквивалентное взаимодействие иона кислорода с каждым из ионов хрома в парамагнитной фазе  $\text{CuCrO}_2$  позволяет выделить вклад, приходящийся на один ион хрома:  $^{17}A_{\text{iso}}^i = ^{17}A_{\text{iso}}/3 = -1.73 \text{ кЭ}/\mu_B$ .

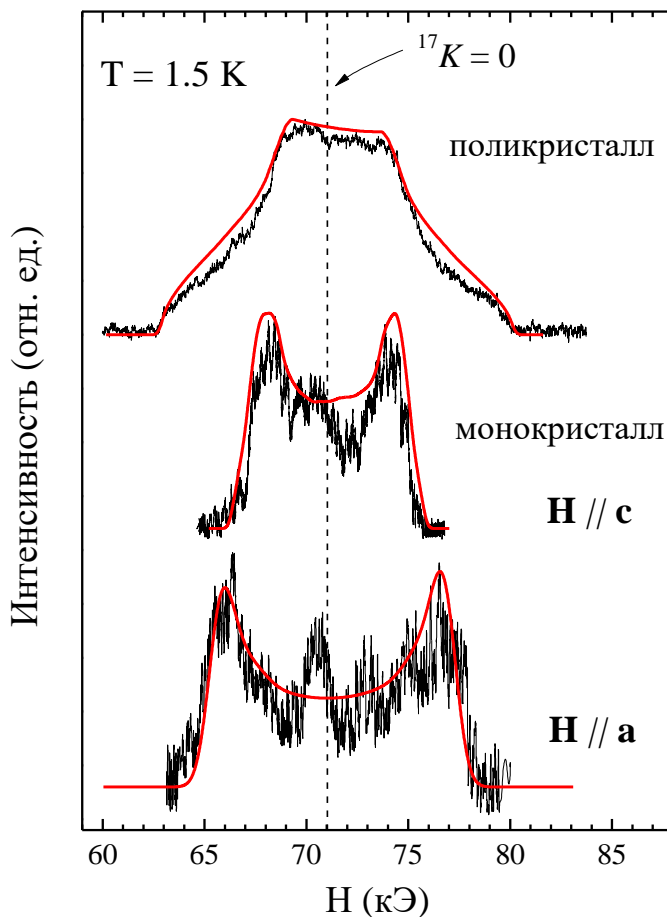


Рисунок 4.2.1 – Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$ , полученные при  $T = 1.5 \text{ K}$  и  $\nu_0 = 41 \text{ МГц}$  на монокристаллическом и поликристаллическом образцах  $\text{CuCrO}_2$ .

В случае идеальной  $120^\circ$  – градусной спиновой конфигурации в треугольнике из атомов хрома и в предположении равнозначного параллельного переноса спиновой поляризации во взаимодействии  $\text{Cr} - \text{O}$  будет происходить взаимная компенсация изотропных СТВ ( $\mathbf{h}_{\text{iso}} = 0$ ). Несоразмерный вектор магнитной структуры  $\mathbf{Q} = (0.3298, 0.3298, 0)$  приводит к  $118.728^\circ$  – градусной конфигурации спинов. В этом случае величина некомпенсированного наведенного поля  $|\mathbf{h}_{\text{iso}}| = A_{\text{iso}}^i \left| \sum_{i=1}^3 \boldsymbol{\mu}_i \right| = 0.182 \text{ кЭ}$  (при  $\mu = 2.72 \mu\text{B}$ ). Полученная оценка значительно меньше наблюдаемых в эксперименте значений  $^{17}h_{\text{loc}}^{\text{a,c}}$ .

Перейдем к оценке вклада анизотропных СТВ. Распределение дипольного поля на позициях ядер  $^{17}\text{O}$  в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  может быть промоделировано (Приложение А). Для магнитной структуры, в которой магнитные моменты вращаются в плоскости (110), максимальные значения полей смещения вдоль кристаллографических осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  составили:  $^{17}h_{\text{dip}}^{\text{a}} = 9.65 \text{ кЭ}$  и  $^{17}h_{\text{dip}}^{\text{c}} = 5.25 \text{ кЭ}$  (при  $\mu = 2.72 \mu\text{B}$ ). Значения, полученные в результате моделирования, превышают значения  $^{17}h_{\text{loc}}^{\text{a}}$  и  $^{17}h_{\text{loc}}^{\text{c}}$ , полученные в эксперименте. При этом

соотношения рассчитанных и полученных в эксперименте значений практически равны

$${}^{17}h_{\text{dip}}^a / {}^{17}h_{\text{dip}}^c \approx {}^{17}h_{\text{loc}}^a / {}^{17}h_{\text{loc}}^c.$$

Из данных ЯМР, полученных в парамагнитной фазе, следует, что во взаимодействии Cr – O участвуют три  $p_{\pi}$ - орбитали иона  $O^{2-}$ , при этом суммарное спин-дипольное поле на ядре  ${}^{17}O$  равнялось нулю. Каждая из  $p_{\pi}$ - орбиталей иона  $O^{2-}$  взаимодействует с одним из ионов хрома ближайшего магнитного окружения. Эффективная взаимная компенсация спин-дипольного СТП в парамагнитной фазе происходила из-за одинаковой спиновой поляризации каждой из них. Согласно предложенной модели спинового обмена, ориентационное разупорядочение магнитных моментов ионов  $Cr^{3+}$  в магнитоупорядоченной фазе приведет к разнонаправленности спинов на  $p_{\pi}$ - орбиталях  $O^{2-}$  и росту спин-дипольного вклада на ядре. При этом распределение по кристаллу спин-дипольного СТП будет повторять распределение дипольного поля вследствие их одинаковой функциональной зависимости (типа  $h \propto (3 \cos^2(\theta) - 1)$ ) от магнитного порядка. Следовательно,  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$  на ядре  ${}^{17}O$  будет определяться суммой двух вкладов:

$${}^{17}\mathbf{h}_{\text{loc}} = {}^{17}\mathbf{h}_{\text{dip}} + {}^{17}\mathbf{h}_{\text{sd}}. \quad (4.2.1)$$

Учитывая известные значения  ${}^{17}h_{\text{dip}}^a$ ,  ${}^{17}h_{\text{dip}}^c$  и  ${}^{17}h_{\text{loc}}^a$ ,  ${}^{17}h_{\text{loc}}^c$ , можно сделать вывод, что проекции дипольного и спин-дипольного поля на оси кристалла имеют разный знак. В случае, если наибольший вклад в суммарное локальное поле на ядрах кислорода возникает посредством дипольного СТВ, значения проекций спин-дипольного поля составят  $h_{\text{sd}}^c = 1.65$  кЭ и  $h_{\text{sd}}^a = 3.35$  кЭ. Если наибольший вклад возникает посредством спин-дипольного СТВ, то:  $h_{\text{sd}}^c = 8.85$  кЭ,  $h_{\text{sd}}^a = 15.95$  кЭ.

Форма линии, в частности расстояние между пиками  $\Delta H$ , в спектре монокристалла сильно зависит от его ориентации во внешнем магнитном поле, что может приводить к дополнительной ошибке. В этом смысле особенно важным является результат, полученный на поликристаллическом образце. Хорошее совпадение форм линий ЯМР с кривой построенной в программе Simul [A5] для неоднородного распределения только анизотропных СТП на позициях  ${}^{17}O$ , является дополнительным свидетельством их решающего вклада в неоднородное уширение линии ЯМР  ${}^{17}O$  в магнитоупорядоченной фазе  $CuCrO_2$ .

Следует также отметить, что в спектрах, полученных на монокристалле, наблюдаются дополнительные сигналы, которые плохо описываются теоретическими кривыми. Одной из возможных причин возникновения этих сигналов может быть наличие по-разному ориентированных магнитных структур и переходных областей между ними.

### 4.3 Спин-спиновая релаксация и зарядовое распределение на позициях ядер $O^{2-}$

В разделе 3.2 из анализа зависимости формы линии ЯМР  $^{17}O$  от ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле выше температуры магнитного фазового перехода  $T > T_N$  были определены компоненты тензора ГЭП. Ниже температуры магнитного перехода  $T < 24.2$  К проследить эволюцию параметров ГЭП из анализа формы линии ЯМР  $^{17}O$  (Рисунок 4.2.1) не представляется возможным по причине значительного неоднородного магнитного уширения и исчезновения тонкой структуры. Однако однородное магнитное уширение линии ЯМР  $^{17}O$  меньше квадрупольного расщепления, что позволяет проследить за осцилляциями в затухании спинового эха (Рисунок 4.3.1), период которых определяется выражением:

$$E(\tau) = B_1 \cos(\pi\nu\tau) + B_2 \cos(2\pi\nu\tau) + B_3 \cos(3\pi\nu\tau) + \dots, \quad (4.3.1)$$

где  $B_1, B_2, B_3$  – амплитуды осцилляций,  $\nu$  – частота, определяемая квадрупольной поправкой в энергию (см. раздел 1.4). Поскольку уширение линии ЯМР  $^{17}O$  обусловлено неоднородным распределением по кристаллу локальных магнитных полей, различные участки спектра соответствуют различным фазам формирующейся магнитной структуры в кристалле. Исследуя особенности затухания спинового эха на этих участках, можно проследить за изменениями в ГЭП в месте расположения ядра и сделать вывод о его зависимости от локального магнитного порядка.

На рисунке 4.3.1 представлены зависимости амплитуды спинового эха  $E(2\tau_{del})$  на ядре  $^{17}O$  от удвоенной задержки между импульсами  $2\tau_{del}$  в импульсной последовательности  $\tau_{\pi/2} - \tau_{del} - \tau_{\pi} - \tau_{del} - \text{эхо}$  в поликристаллическом образце и монокристалле при  $T = 90$  К. Как видно из рисунка 4.3.1,  $E(2\tau_{del})$  в монокристалле представляет собой экспоненциально затухающее синусоидальное колебание. В поликристалле такие осцилляции имеют не ярко выраженный характер из-за ориентационного разупорядочения кристаллитов образца относительно внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . В этом случае значения для частот  $\nu$  в выражении (4.3.1) варьируются от 0 до  $\nu_Q$ .

В случае монокристаллического образца направление главных осей тензора ГЭП по отношению к внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}$  определяет квадрупольный вклад в энергию. Сплошная линия на рисунке 4.3.1 – результат аппроксимации данных. В случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  данные хорошо экстраполировались выражением вида

$$E(\tau) \propto e^{(-2\tau/T_2)} [1 + A \cos(\pi\nu\tau)] \quad (4.3.2)$$

при  $A < 1$ ,  $T_2 = 180$  мкс,  $\nu_Q(\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}) = 200$  кГц. В случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  данные хорошо экстраполировались функцией

$$E(\tau) \propto e^{(-2\tau/T_2)} [1 + A \cos(\pi\nu\tau) + A \cos(2\pi\nu\tau)] \quad (4.4.3)$$

при  $A < 1$ ,  $T_2 = 180$  мкс,  $\nu(\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}) = 98$  кГц. Возникновение гармоник с двукратно увеличенной частотой в затухании спинового эха подробно обсуждается в работе [62]. Появление дополнительных гармоник при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  обусловлено возбуждением РЧ импульсом большего числа спутниковых линий в спектре ЯМР. Значения частот осцилляций хорошо согласуются с частотами, определенными из спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$ .

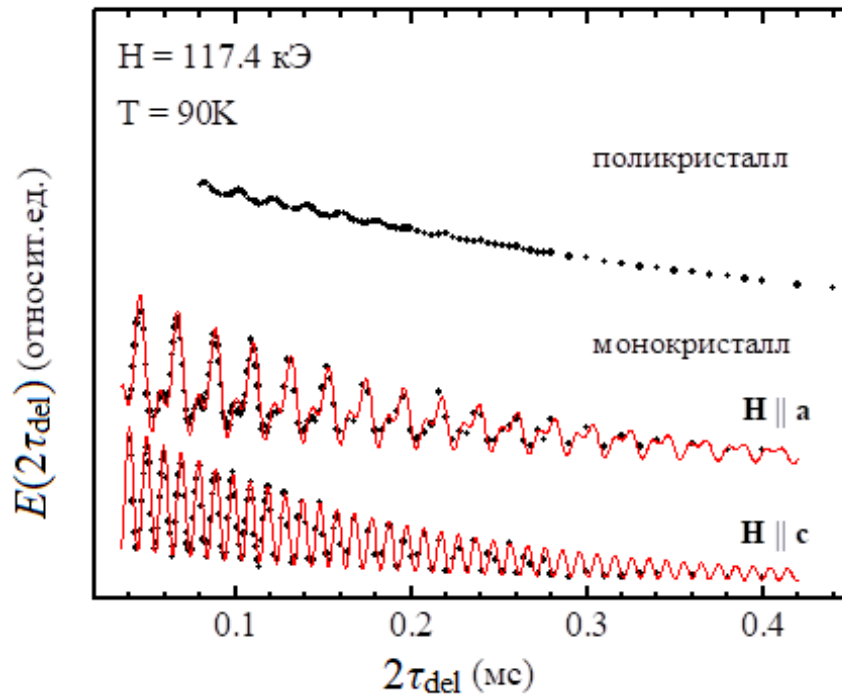


Рисунок 4.3.1 – Зависимости амплитуды спигового эха на ядре  $^{17}\text{O}$  от удвоенной задержки между импульсами  $2\tau_{\text{del}}$  в импульсной последовательности  $\tau_{\pi/2} - \tau_{\text{del}} - \tau_{\pi} - \tau_{\text{del}} - \text{ЭХО}$ .

В магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  также наблюдались осцилляции в затухании спигового эха. На рисунках 4.3.2 (а, б) представлены зависимости затухания спигового эха ядер  $^{17}\text{O}$  при  $T = 1.5$  К с различной ориентацией монокристалла во внешнем магнитном поле. Экстраполяции функциями 4.3.2 и 4.3.3 показаны сплошными линиями. На рисунках 4.3.2 (в, г) приведены результаты Фурье преобразования экспериментальных данных. При переходе из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу наблюдается незначительный рост частот осцилляций. Частота осцилляции при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  в 2.05 раз меньше, чем при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , что свидетельствует о

преимущественном сохранении осевой симметрии зарядового распределения и направления главного значения тензора ГЭП  $Zq$ .

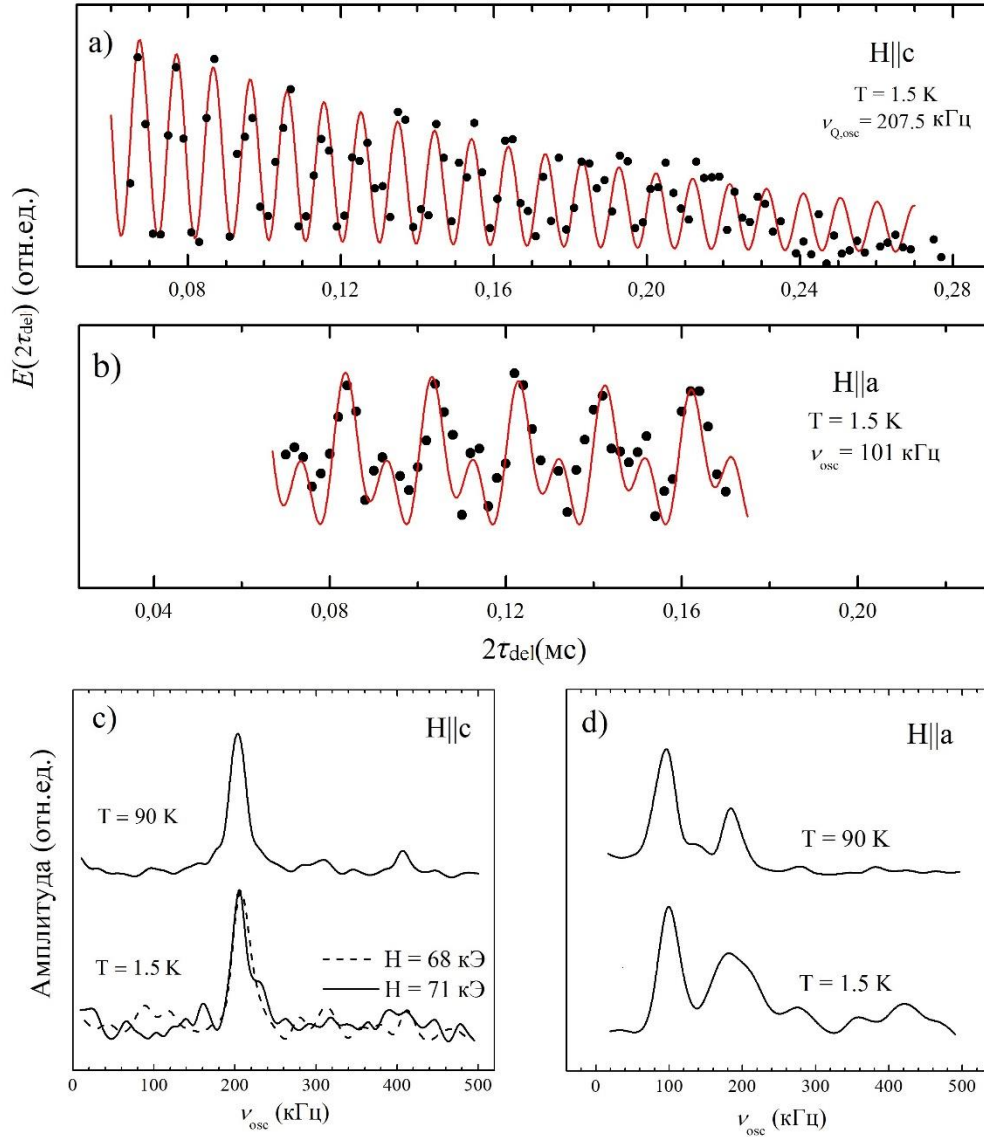


Рисунок 4.3.2 – Зависимости затухания спинового эха ядер  $^{17}\text{O}$  при  $T = 1.5\text{ K}$ , полученные на монокристалле при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (а) и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  (б); преобразования Фурье функции  $E(2\tau_{\text{del}})$  при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (в) и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  (г). Сплошные линии – результат экстраполяции.

Затухание спинового эха  $E(2\tau_{\text{del}})$  при  $T = 1.5\text{ K}$  было измерено на разных участках спектра при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  в полях 68 кЭ и 71 кЭ (Рисунок 4.3.2 (в)). Поскольку уширение линии обусловлено неоднородным распределением  $^{17}\mathbf{h}_{\text{loc}}$ , совпадение частот осцилляций свидетельствует об отсутствии зависимости локального зарядового распределения на позициях ядер  $^{17}\text{O}$  от локальной магнитной структуры. Другими словами, локальное зарядовое распределение вблизи ядер  $^{17}\text{O}$  однородно во всем объеме образца. Ширина Фурье линии на середине интенсивности



не меняется при переходе из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу  $\delta\nu_{Q,osc}(90\text{ K}) \approx \delta\nu_{Q,osc}(1.5\text{ K}) = 13\text{ кГц}$ ,  $\delta\nu_{osc}(90\text{ K}) \approx \delta\nu_{osc}(1.5\text{ K}) = 20\text{ кГц}$  и соответствует градиенту потенциала  $V_{zz} = 0.14 \cdot 10^{21}\text{ В/М}^2$ ,  $V_{xx} = 0.21 \cdot 10^{21}\text{ В/М}^2$ . Полученные значения являются верхней границей возможной неоднородности зарядового распределения в кристалле.

На рисунке 4.3.3 представлена температурная зависимость изменения квадрупольной частоты  $^{17}\nu_Q$ . Из рисунка видно, что ниже температуры магнитного фазового перехода происходит резкий рост значения  $^{17}\nu_Q$ .

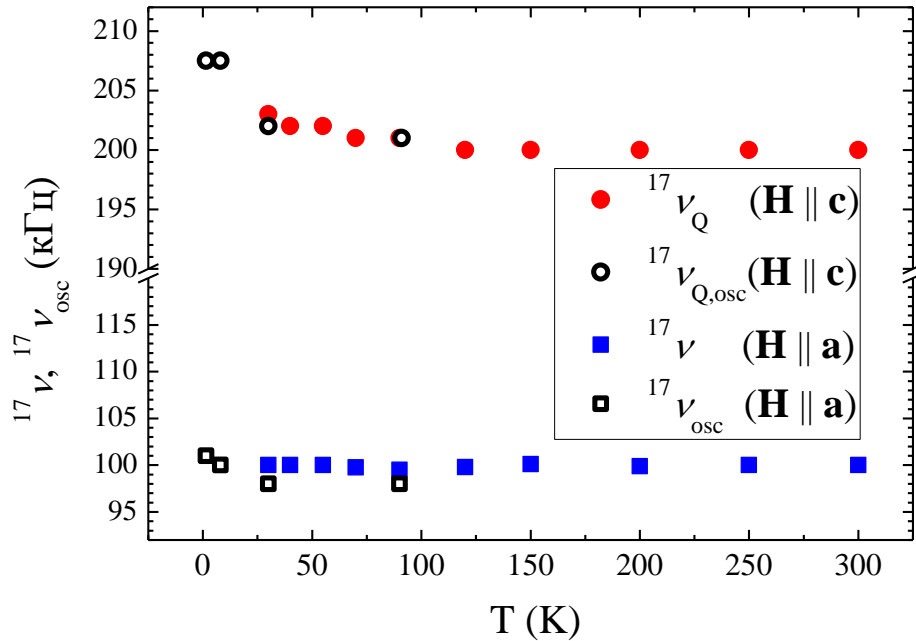


Рисунок 4.3.3 – Температурная зависимость квадрупольной частоты  $^{17}\nu_Q$ , определенной из анализа спектров, и  $^{17}\nu_{Q,osc}$ , определенной по осцилляциям в затухании спинового эха  $E(2\tau_{del})$ .

Таким образом, данные ЯМР  $^{17}\text{O}$  свидетельствуют об однородном изменении зарядового распределения вблизи ядер  $^{17}\text{O}$  при переходе из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу. Эти изменения могут возникать как вследствие выхода ионов  $\text{O}^{2-}$  из центра симметрии, так и из-за локальных искажений треугольной решетки. Возможность таких искажений обсуждалась в работах [24, 96]. Они могут приводить не только к изменению зарядового распределения на ядрах ионов  $\text{O}^{2-}$ , но и к неэквивалентности спинового переноса от ближайших магнитных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 4.4 Спектры ЯМР и ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$

Информацию о спиновом и зарядовом распределении на позициях ядер меди в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  можно получить, анализируя ЯКР и ЯМР данные (см. раздел 1.4). В предыдущем разделе было обнаружено, что при переходе в магнитоупорядоченную фазу происходит однородное изменение локального зарядового распределения вблизи ядер  $^{17}\text{O}$ . Ионы кислорода входят в первую координационную сферу ионов меди и дают значительный вклад в ГЭП на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$ . Квадрупольный момент ядер  $^{63,65}\text{Cu}$  на порядок превышает квадрупольные моменты ядер других химических элементов  $\text{CuCrO}_2$ , что делает ядра меди наиболее чувствительными ЯМР-зондами к возможным изменениям локального зарядового распределения в кристалле. Неоднородное зарядовое распределение на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$  в кристалле может приводить к дополнительному вкладу в уширение линий ЯМР [63]: линия центрального перехода во втором порядке теории возмущения, линии спутных переходов в первом порядке. Наличие квадрупольного вклада в уширение может быть выявлено путем сравнения форм линии ЯМР центрального перехода ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) и спутных переходов ( $m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ ) ( $m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ ). Кроме того, в ближайшее магнитное окружение ионов меди входят шесть ионов хрома (по три от соседних треугольных решеток), что позволяет с использованием ЯМР/ЯКР данных определить возникающий магнитный порядок между соседними треугольными антиферромагнитными решетками.

Ниже  $T_N \approx 24.2$  К наблюдается значительное уширение и усложнение спектров в сравнении со спектрами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  полученными в парамагнитной фазе. Полученная из данных ЯМР температура перехода образца в магнитоупорядоченную фазу  $T_N$  хорошо согласуется с данными, определенными ранее в экспериментах по измерению электрической поляризации и магнитной восприимчивости (см. раздел 2.1).

На рисунке 4.4.1 приведены спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  центрального перехода ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) и спутника ( $m_I = 3/2 \leftrightarrow 1/2$ ), полученные при  $T = 4.2$  К  $\ll T_N$  на частоте  $\nu_0 = 49$  МГц при ориентации монокристалла в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Возникающее ниже  $T_N$  распределение спектральной интенсивности удается удовлетворительно описать, предполагая трансформацию каждой из узких линий изотопов меди  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в характерную для несоизмеримых магнитных структур двугорбую линию с расстоянием между пиками  $\Delta H$  [63]. Центры линий остаются практически неизменными относительно резонансных частот, соответствующих центральному переходу и спутнику в парамагнитной фазе.

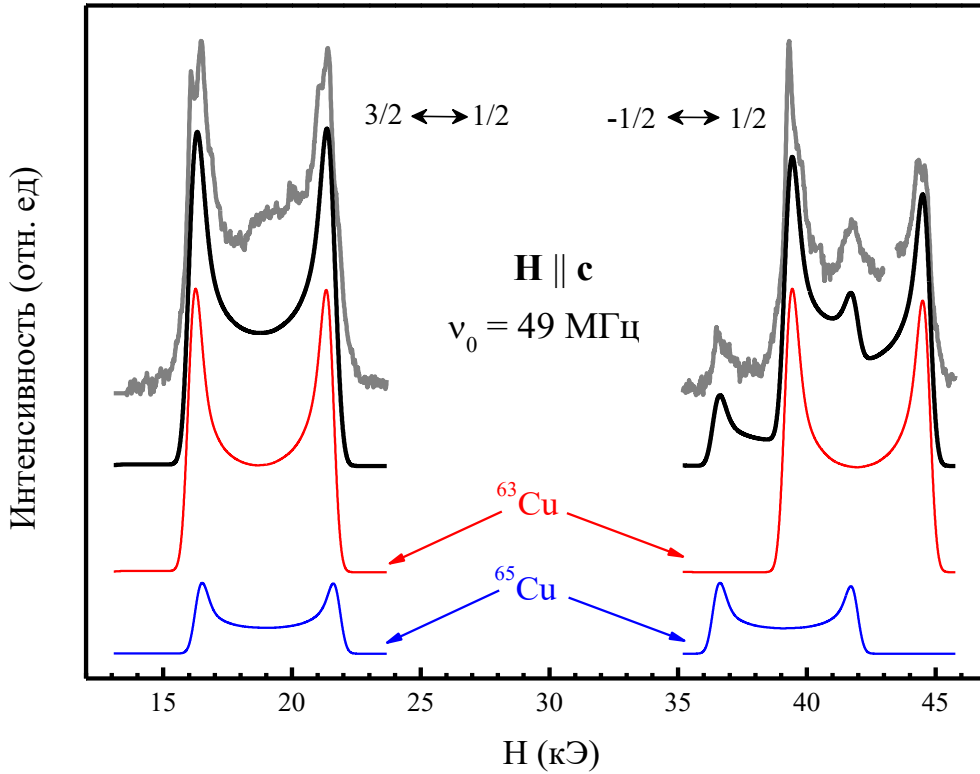


Рисунок 4.4.1 – Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  центрального перехода и сателлита  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  полученные при  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\nu_0 = 49 \text{ МГц}$  и ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Линии под спектром – результат аппроксимации данных.

Расстояние между пиками дублетов,  $\Delta H$ , монотонно увеличивается при охлаждении образца ниже температуры  $T_N$  и выходит на насыщение вблизи  $T = 7 \text{ K}$  (Рисунок 4.4.2 (а)). Зависимость расщепления  $\Delta H$  от  $(T_N - T)$ , показанная на рисунке 4.4.2 (б), хорошо аппроксимируется степенным законом  $(T_N - T)^\beta$  с критическим показателем параметра порядка  $\beta_c = 0.32$  (2) (Рисунок 4.4.2 (б)). Значение  $\beta_c$  примерно равно 0.36 – величине, предсказанной в модели Гейзенберга [63], и соответствует размерности параметра порядка  $n = 2$  (см. раздел 1.5).

На рисунке 4.4.3 приведены спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  центрального перехода ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) и сателлита ( $m_I = 3/2 \leftrightarrow 1/2$ ), полученные при  $T = 4.2 \text{ K} \ll T_N$  на частоте  $\nu_0 = 36.8 \text{ МГц}$  при ориентации монокристалла в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ . Спектр, полученный при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , более чем в 4 раза шире, чем при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ . При этом ширина и форма линий ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  для спектров центрального перехода и сателлита как в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , так и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ , совпадают. Значения для квадрупольных частот составили  $^{63}\nu_Q = 27.1 \text{ МГц}$  и  $^{65}\nu_Q = 25.1 \text{ МГц}$ , что очень близко значениям, полученным в парамагнитной фазе (см. раздел 3.1).

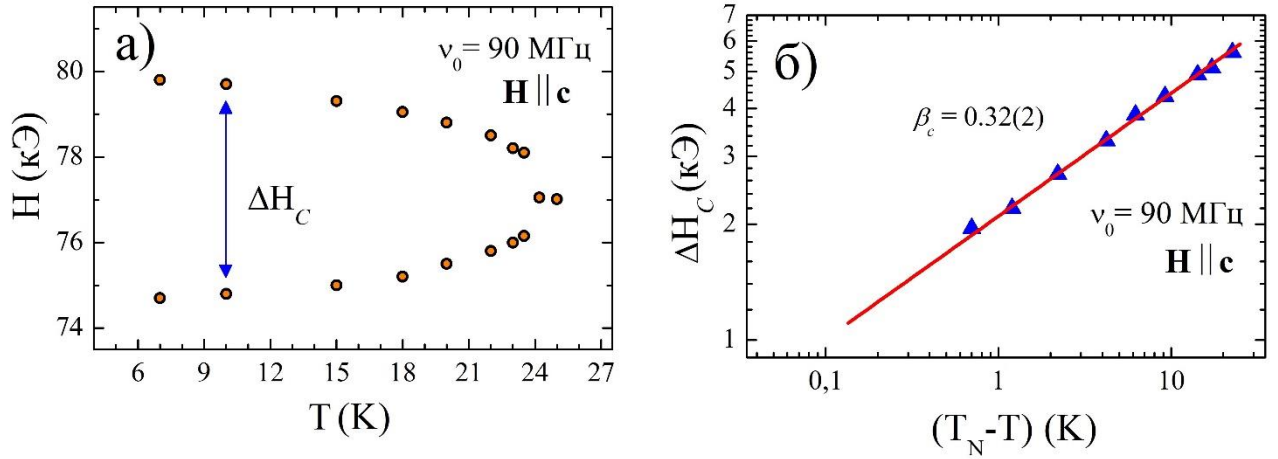


Рисунок 4.4.2 – Температурные зависимости: положения (а) и расстояния (б) между пиками дублетов в спектре ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ , прямая линия – результат аппроксимации данных.

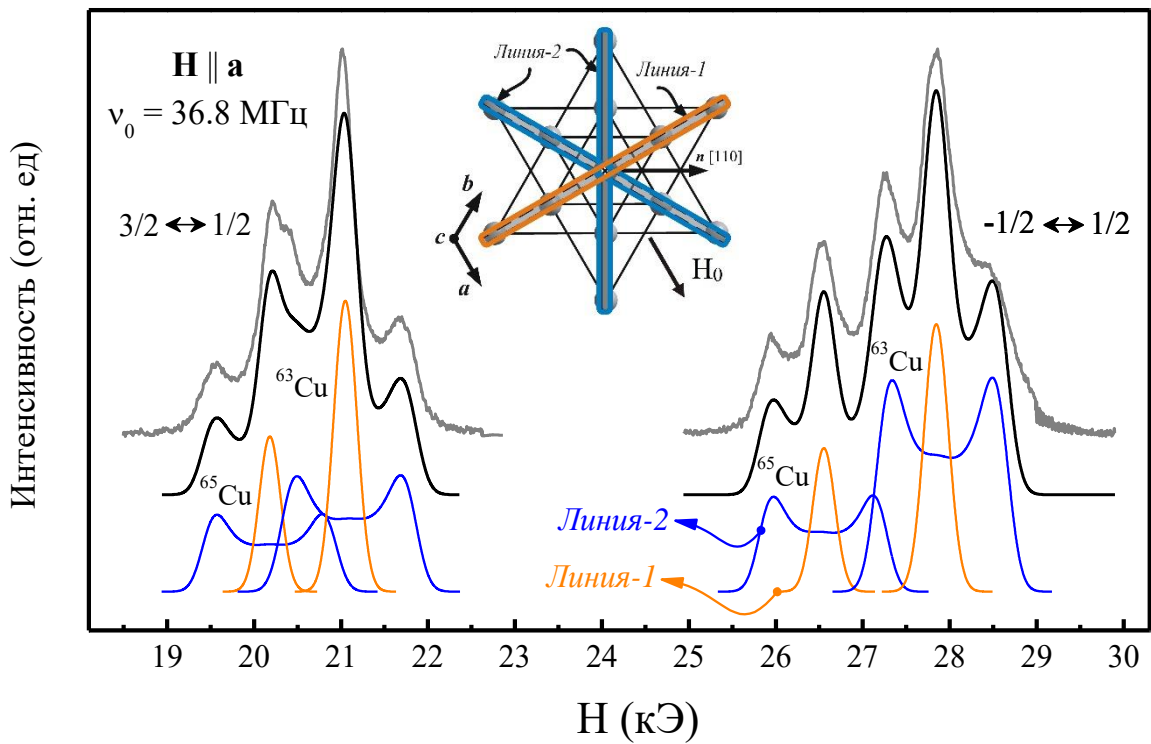


Рисунок 4.4.3 – Спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  центрального перехода и сателлита, полученные при  $T = 4.2$  К,  $\nu_0 = 36.8$  МГц и ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле  $H \parallel a$ . Линии под спектром – результат аппроксимации данных. На вставке схематично изображены плоскости вращения магнитных структур и отмечены вклады в спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ .

В магнитоупорядоченной фазе при  $T = 4.2$  К спектр ЯКР, подобно спектрам ЯМР  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ , превращается в два перекрывающихся дублета, соответствующих разным изотопам меди (Рисунок 4.4.4). Центры линий ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  в магнитоупорядоченной фазе остаются практически неизменными относительно резонансных частот  $^{63}\nu_{NQR} = 27.1$  МГц и  $^{65}\nu_{NQR} = 25.1$  МГц, соответствующих нерасщепленным линиям в парамагнитной фазе (см. раздел 3.1). Используемая при моделировании спектров ЯМР и ЯКР максимальная ширина гауссова распределения  $\Delta\nu \approx 0.02\nu_Q$ . Данные ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  свидетельствуют о сохранении эквивалентности зарядового распределения на позициях ядер меди и линейной (180-градусной) конфигурации цепочек  $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$  при магнитном фазовом переходе в кристалле  $\text{CuCrO}_2$ . Таким образом, изменение зарядового распределения на позициях  $^{17}\text{O}$  связаны, в основном, с искажениями треугольной решетки из атомов хрома, а главной причиной неоднородного уширения линий ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  является распределение по кристаллу локальных магнитных полей.

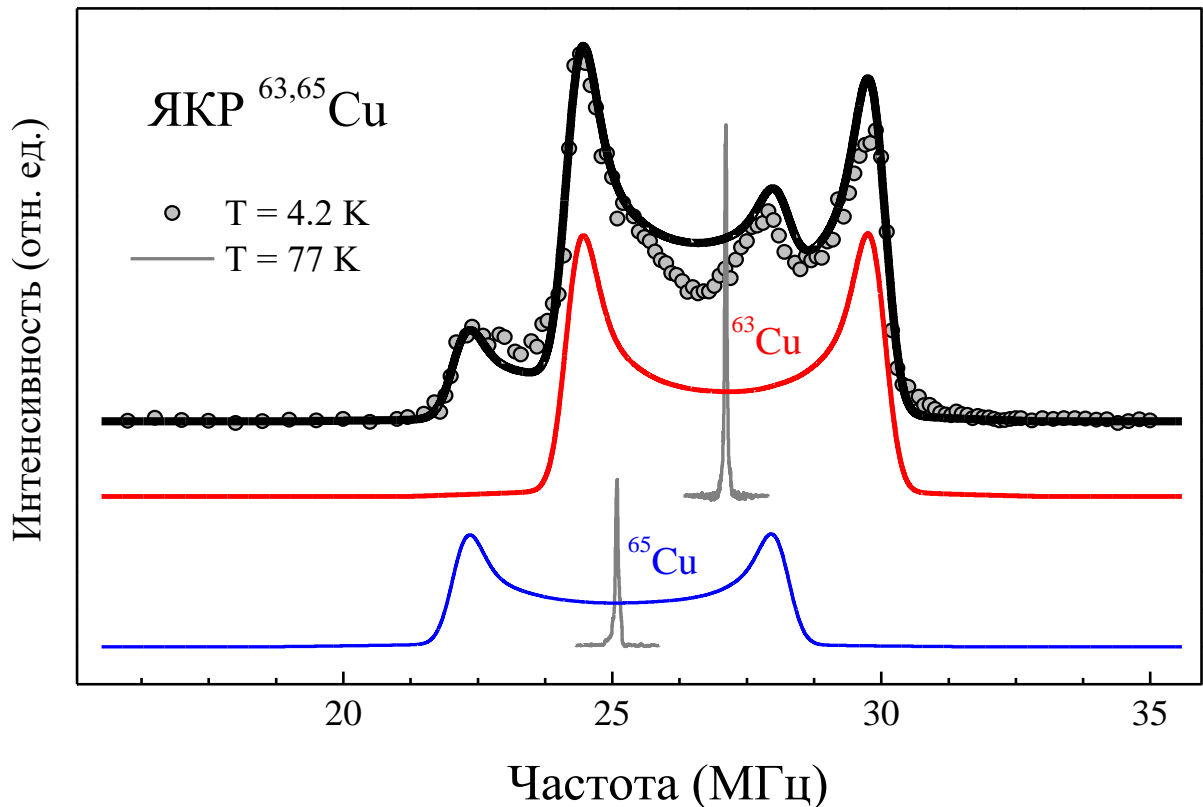


Рисунок 4.4.4 – Спектр ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  при  $T = 4.2$  К и  $T = 77$  К. Сплошные линии – результат аппроксимации данных.

Важно отметить, что форма и ширина  $\Delta H$  (Рисунок 4.4.5) сформированных дублетов спектральных линий в магнитных полях 10 – 65 кЭ остаются практически неизменными. Подобное постоянство формы и величины расщепления дублетных линий при одном направлении внешнего магнитного поля является указанием на то, что в исследованной области магнитных полей неоднородное распределение локальных магнитных полей на позициях ядер меди не испытывает каких-либо существенных изменений. Обсуждаемый в литературе спин-ориентационный переход в магнитном поле  $H_{\text{flor}} \approx 53$  кЭ происходит при направлении магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$  [23]. В случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  переход не наблюдается, что подтверждается данными ЯМР.

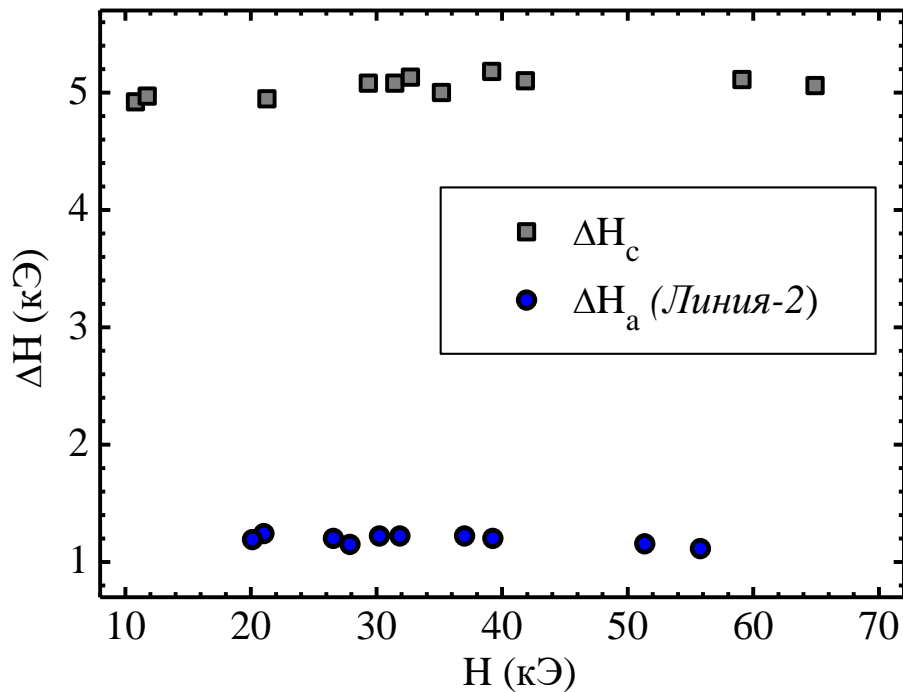


Рисунок 4.4.5 – Зависимость ширины спектров ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$   $\Delta H$  от величины и направления внешнего магнитного поля.

Трансформация формы линий ЯМР и ЯКР при переходе в упорядоченное магнитное состояние является признаком формирования в кристалле  $\text{CuCrO}_2$  магнитных структур, несоизмеримых с периодом кристаллической решетки. Расстояние между пиками  $\Delta H$  соответствует удвоенному значению максимальных полей смещения, равных максимальной проекции локальных полей на направление внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  (см. раздел 1.5). Следовательно, максимальные проекции локальных магнитных полей на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$  на кристаллографические оси  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  соответственно равны:  $h_{\text{loc. max}}^a = \Delta H_a/2 = 0.6$  кЭ и  $h_{\text{loc. max}}^c = \Delta H_c/2 = 2.5$  кЭ.

#### 4.5 Распределение локальных магнитных полей на позициях ядер $\text{Cu}^+$

Спектры ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{17}\text{O}$  наилучшим образом обрабатывались в модели, согласно которой в  $\text{CuCrO}_2$  сосуществуют шесть магнитных структур (см. разделы 4.1, 4.2) с собственным магнитным моментом ионов  $\text{Cr}^{3+}$   $\mu = 2.72$   $\mu_B$ . Нормали к плоскости вращения  $\mathbf{n}$  магнитных моментов в этих структурах параллельны трем кристаллографическим направлениям:  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[010]$ . Одна из таких магнитных структур схематично изображена на рисунке 4.5.1. Каждая из формирующихся магнитных структур создает свое распределение по кристаллу локального магнитного поля на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$  и сильно зависит от направления развития, типа формирующейся магнитной структуры и взаимной ориентации магнитных моментов ионов хрома в соседних треугольных решетках.

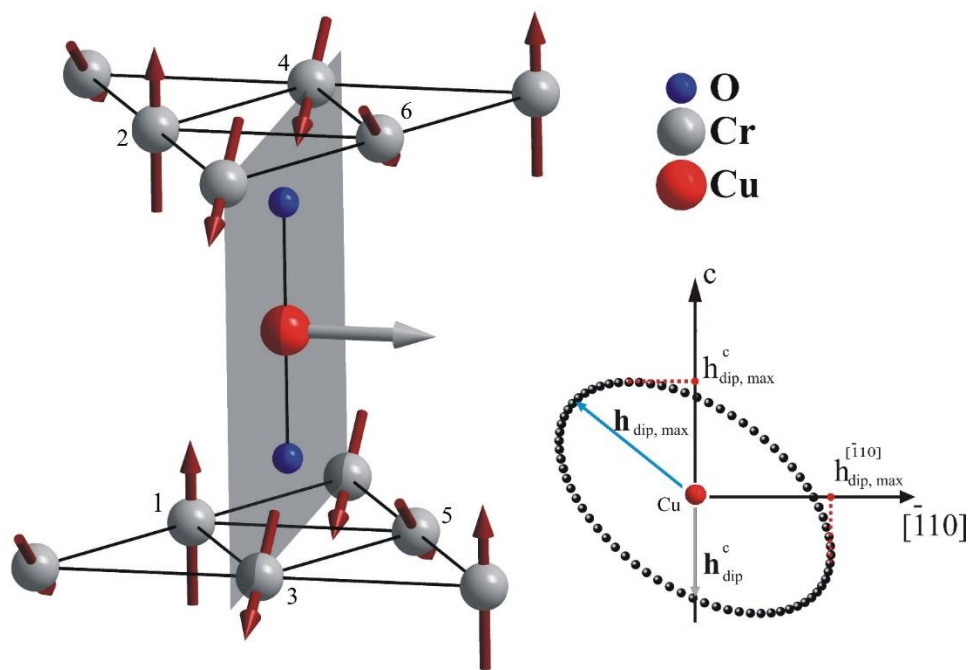


Рисунок 4.5.1 – Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CuCrO}_2$ , магнитное окружение иона  $\text{Cu}^+$  и распределение дипольных СТП на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$ .

В случае идеальной  $120^\circ$  – градусной спиновой конфигурации в треугольнике из атомов хрома, соответствующей вектору магнитной структуры  $\mathbf{Q} = (1/3, 1/3, 0)$  и в предположении равнозначного параллельного переноса спиновой поляризации во взаимодействии  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ , будет происходить взаимная компенсация разнонаправленных спиновых плотностей на орбиталях иона  $\text{Cu}^+$ . Диполь-дипольное взаимодействие не предполагает участия собственных электронов иона и является дальнедействующим.

Результат расчета дипольных полей для магнитной структуры с  $\mathbf{n} \parallel [110]$  и ферромагнитным упорядочением магнитных моментов в соседних треугольных решетках изображен на рисунке 4.5.1. Значения максимальных проекций вдоль кристаллографической оси  $\mathbf{c}$  равны для всех шести магнитных структур  $h_{\text{dip,max}}^c = 1.460$  кЭ (при  $|\mu| = 2.72\mu_B$ ). Максимальные проекции вдоль кристаллографической оси  $\mathbf{a}$  для структур с  $\mathbf{n} \parallel [110]$  и  $\mathbf{n} \parallel [010]$  равны  $h_{\text{dip,max}}^a = 1.600$  кЭ (при  $|\mu| = 2.72\mu_B$ ), для структур с  $\mathbf{n} \parallel [100]$   $h_{\text{dip}}^a \approx 0$  Э. Таким образом, локальное дипольное поле наводимое на ядра меди их магнитным окружением в структурах с  $\mathbf{n} \parallel [100]$ , не может приводить к модуляции внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси  $\mathbf{a}$  кристалла. Узкая *Линия- 1* в спектрах ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  на рисунке 4.4.3 соответствует этой структуре. Магнитные структуры, в которых нормаль к плоскости вращения магнитных моментов составляет угол  $60^\circ$  с осью  $\mathbf{a}$  кристалла ( $\mathbf{n} \parallel [110]$  и  $\mathbf{n} \parallel [010]$ ), напротив, приводят к модуляции поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и появлению уширенной двугорбой *Линии- 2* (вставка на рисунке 4.4.3). Полученный результат качественно описывает спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  (см. раздел 1.5), однако значения, полученные в результате расчета, сильно отличаются от значений  $h_{\text{loc}}^a$  и  $h_{\text{loc}}^c$ , полученных в эксперименте (0.6 кЭ и 2.6 кЭ, соответственно). Следовательно, помимо дипольного вклада на ядрах меди имеются вклады других СТВ.

Из данных, полученных в предыдущей главе (глава 3), следует, что СТП на ядрах меди возникает вследствие избыточной положительной ( $\uparrow$ ) спиновой поляризации  $s$ - орбиталей и избыточной отрицательной ( $\downarrow$ ) спиновой поляризации  $3d$ - орбиталей иона  $\text{Cu}^+$ . Кроме того, была обнаружена слабая температурная зависимость межплоскостного обменного взаимодействия через ионы кислорода и меди. Эти выводы позволяют произвести оценку возможных вкладов различных СТП на позициях ядер  $^{63,65}\text{Cu}$ .

Величина и направление СТП, возникающего вследствие изотропных СТВ, могут быть определены путем векторного суммирования магнитных моментов ближайшего магнитного окружения. В ближайшее магнитное окружение ионов меди входят шесть магнитных иона хрома (Рисунок 4.5.1), имеющих в парамагнитной фазе одно преимущественное направление. Эквивалентность взаимодействия иона меди с каждым из шести ионов хрома в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  в парамагнитной фазе позволяет определить вклад, приходящийся на один ион:

$${}^{63}A_{\text{iso}}^i = \frac{{}^{63}A_{\text{iso}}}{6} = 5.5 \text{ кЭ}/\mu_B, \quad (4.4.1)$$

где  ${}^{63}A_{\text{iso}} = 33 \text{ кЭ}/\mu_B$  (см. раздел 3.6).



При  $118.728^\circ$  – градусной конфигурации спинов, соответствующей вектору распространения магнитной структуры  $\mathbf{Q} = (0.3298, 0.3298, 0)$  [26], возникает некомпенсированное СТП. Используя полученное значение  ${}^{63}A_{\text{iso}}^i$  и предполагая сохранение эквивалентного взаимодействия в цепочках Cr – O – Cu, можно рассчитать распределение  $\mathbf{h}_{\text{iso}}$  и определить амплитудное значение суммарного изотропного сверхтонкого поля в магнитоупорядоченной фазе:

$$\mathbf{h}_{\text{iso}} = {}^{63}A_{\text{iso}}^i \sum_{i=1}^6 \boldsymbol{\mu}_i, \quad (4.4.2)$$

$$|\mathbf{h}_{\text{iso}}| = 1.12 \text{ кЭ (при } |\boldsymbol{\mu}| = 2.72 \mu_{\text{B}}).$$

Перейдем к оценкам вклада в суммарное СТП анизотропных СТВ. Распределение дипольного СТП при  $118.728^\circ$  – градусной конфигурации спинов, в сравнении со  $120^\circ$  – градусной конфигурацией, меняется не существенно (менее 3%). Спин-дипольное СТП на ядре меди возникает вследствие перекрытия и ковалентного смешивания  $3d$ - орбиталей ионов  $\text{Cu}^+$  с  $s$ - орбиталями ионов  $\text{O}^{2-}$ . В этом случае амплитудное значение спин-дипольного поля в магнитоупорядоченной фазе будет определяться выражением:

$${}^{63}\mathbf{h}_{\text{sd}} = \frac{{}^{63}A_{\text{sd}}^i}{6} \sum_{i=1}^6 \boldsymbol{\mu}_i, \quad (4.4.3)$$

$$|{}^{63}\mathbf{h}_{\text{sd}}|_{\text{max}} = 0.06 \text{ кЭ (при } |\boldsymbol{\mu}| = 2.72 \mu_{\text{B}}).$$

Из полученных оценок  $\mathbf{h}_{\text{iso}}$ ,  ${}^{63}\mathbf{h}_{\text{sd}}$  и  ${}^{63}\mathbf{h}_{\text{dip}}$  следует, что наибольший вклад в суммарное СТП на ядрах меди дают изотропные взаимодействия ( $\mathbf{h}_{\text{iso}}$ ) и анизотропное диполь-дипольное СТВ ( $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ ):

$$\mathbf{h}_{\text{loc}} = \mathbf{h}_{\text{dip}} + \mathbf{h}_{\text{iso}}. \quad (4.4.4)$$

Расчет и моделирование распределения по кристаллу суммарного СТП  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ , построенного с использованием выражений (4.4.2) и (4.4.4), приводит к следующим значениям максимальных полей смещения (проекций) в направлении осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  кристалла:  $h_{\text{loc,max}}^{\mathbf{a}} = 2.14 \text{ кЭ}$  и  $h_{\text{loc,max}}^{\mathbf{c}} = 1.91 \text{ кЭ}$  для магнитных структур с  $\mathbf{n} \parallel [110]$  и  $\mathbf{n} \parallel [010]$ , и  $h_{\text{loc,max}}^{\mathbf{a}} \approx 0 \text{ кЭ}$  и  $h_{\text{loc,max}}^{\mathbf{c}} = 1.91 \text{ кЭ}$  для структур с  $\mathbf{n} \parallel [100]$  (при  $|\boldsymbol{\mu}| = 2.72 \mu_{\text{B}}$ ). Полученный результат вновь лишь качественно

описывает данные ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ . Кроме того, форма спектра ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  и теоретической кривой, построенной для данного распределения  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ , существенно отличаются (Рисунок 4.5.2).

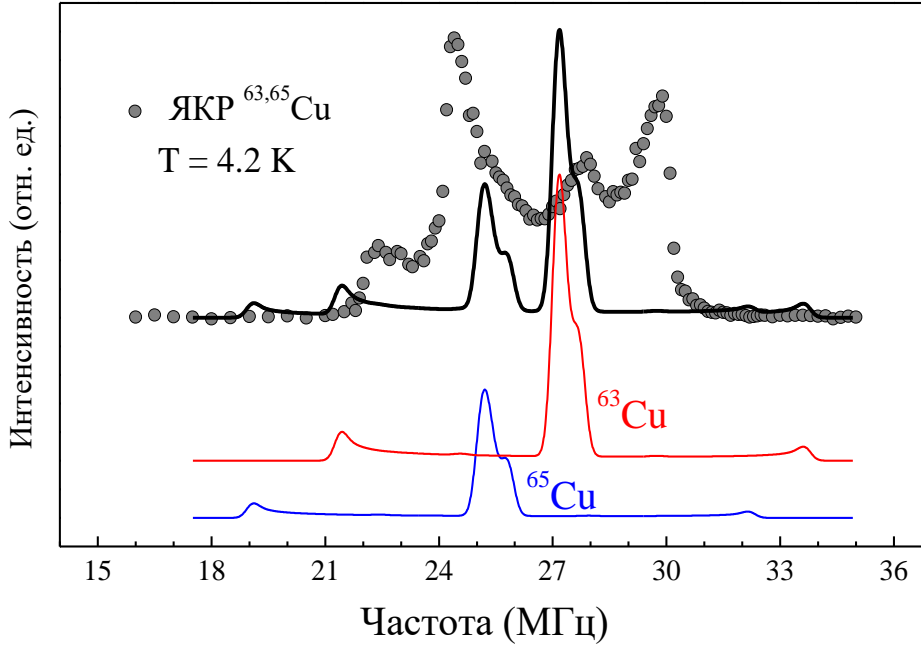


Рисунок 4.5.2 – Спектр ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  и теоретическая кривая, построенная с учетом распределения дипольного  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$  и изотропного  $\mathbf{h}_{\text{iso}}$  сверхтонких полей.

В разделе 4.3 по данным ЯМР было обнаружено однородное изменение локального зарядового распределения на позициях ядер  $^{17}\text{O}$  при переходе в магнитоупорядоченную фазу, при этом по данным ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  сохраняется линейная (180-градусная) конфигурация цепочек  $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ . Следовательно, изменения зарядового распределения на позициях  $^{17}\text{O}$  связаны в основном с искажениями треугольной решетки из атомов хрома. Искажения кристаллической решетки может приводить к неэквивалентности спинового и зарядового переноса в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ . В этом случае выражение (4.4.2) неприменимо для моделирования распределения суммарного СТП на ядрах  $^{63,65}\text{Cu}$ , поскольку для каждого из шести ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в ближайшем окружении иона  $\text{Cu}^+$  возможно свое значение  $^{63}A_{\text{iso}}^i$ , что запрещает выносить их за знак общей суммы:

$$\mathbf{h}_{\text{iso}} = \sum_{i=1}^6 {}^{63}A_{\text{iso}}^i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (4.4.5)$$

Разделить вклады в суммарное СТП на ядрах  $^{63,65}\text{Cu}$  от каждого из ионов хрома в этом случае не представляется возможным.

На рисунке 4.5.3 приведена теоретическая кривая, соответствующая спектру ЯКР  $^{63}\text{Cu}$ , построенная с учетом только распределения  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$  для магнитной структуры с  $\mathbf{n} \parallel [110]$  (Рисунок 4.5.1). Расстояние между максимумами  $\Delta\nu_1$  соответствует удвоенному максимальному значению дипольного поля  $|\mathbf{h}_{\text{dip}}^{\text{max}}|$  в полученном распределении:

$$\Delta\nu_1 = \frac{63\gamma}{2\pi} \cdot 2 \cdot |\mathbf{h}_{\text{dip,max}}|. \quad (4.4.5)$$

Расстояние между максимумами  $\Delta\nu_2$  соответствует удвоенному значению дипольного поля  $|\mathbf{h}_{\text{dip}}^{\text{c}}|$ , направленного вдоль главной оси тензора ГЭП  $\mathbf{Zq} \parallel \mathbf{c}$ :

$$\Delta\nu_2 = \frac{63\gamma}{2\pi} \cdot 2 \cdot |\mathbf{h}_{\text{dip}}^{\text{c}}|. \quad (4.4.6)$$

Регистрация спектра ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  производилась в широком диапазоне частот 16 – 35 МГц. Отсутствие дополнительных локальных максимумов в спектре позволяет обоснованно предполагать близость значений  $\Delta\nu_1 \approx \Delta\nu_2$  для реального распределения  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ . Другими словами, максимальное значение неоднородного распределения СТП в кристалле возникает вдоль главной оси тензора ГЭП  $\mathbf{Zq} \parallel \mathbf{c}$ :

$$\mathbf{h}_{\text{loc}}^{\text{c}} \approx \mathbf{h}_{\text{loc,max}}. \quad (4.4.7)$$

Дополнительным свидетельством верности данного предположения является близость значений максимальной проекции локального поля, полученной из спектров ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и спектров ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  и проекции, вычисленной с использованием выражения (4.4.6):

$$\frac{\pi \cdot \Delta\nu_{\text{NQR}}}{63\gamma} \approx \frac{\Delta H_{\text{c}}}{2}. \quad (4.4.8)$$

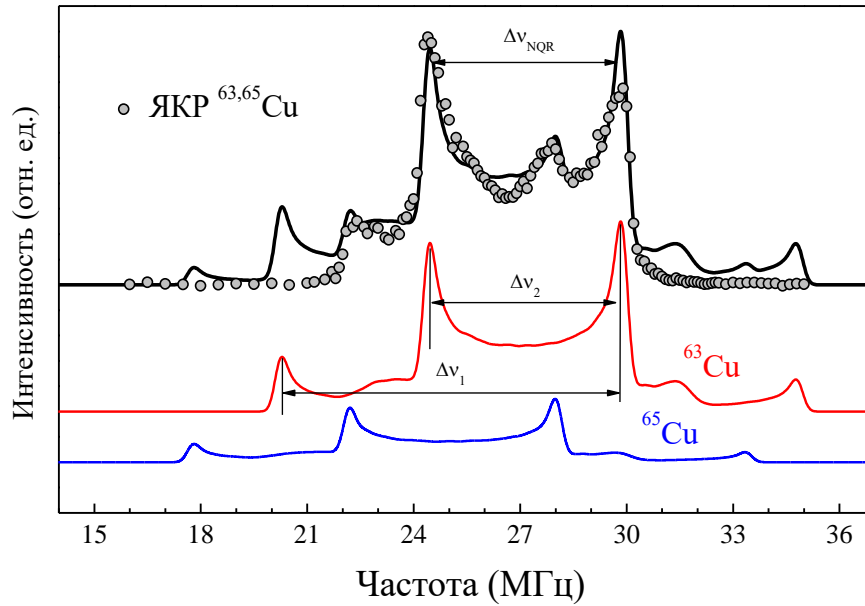


Рисунок 4.5.3 – Спектр ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  и теоретическая кривая, построенная с учетом распределения только дипольного СПП  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ .

На рисунке 4.5.4 (а) схематично изображено распределение  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ , удовлетворяющее условию (4.4.7). Распределение  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$  получено путем суммирования дипольного  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$  и однородного по величине изотропного СПП ( $|\mathbf{h}_{\text{iso}}| = \text{const}$ ). Амплитуда суммарного изотропного СПП должна сохраняться для всех фаз формирующейся магнитной структуры, поскольку по данным ЯМР  $^{17}\text{O}$  искажения треугольной решётки однородны по кристаллу. Спектры ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ , показанные в разделе 4.4, обработаны с использованием представленного распределения со значением собственного магнитного момента ионов хрома  $|\mu| = 2.72 \mu\text{B}$ . На рисунке 4.5.4 (б) изображена конфигурация магнитных моментов ближайшего магнитного окружения иона  $\text{Cu}^+$  и вектор дипольного поля  $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ , рассчитанный для нее. В случае, если  $\mathbf{h}_{\text{loc}}$  при данной конфигурации магнитных моментов является максимальным значением, то вектор изотропного СПП  $\mathbf{h}_{\text{iso}}$  должен соответствовать вектору, направленному между векторами магнитных моментов 1,2 и 5,6 (Рисунок 4.5.4 (б)). Такое направление  $\mathbf{h}_{\text{iso}}$  свидетельствует о преимущественном вкладе в суммарное изотропное СПП ионов хрома, отмеченных на вставке рисунка 4.5.4 (б) и на рисунке 4.5.1 цифрами 1,2 и 5,6. Последний вывод может быть обобщен и для других фаз формирующихся магнитных структур. Другими словами, спиновый перенос от пар магнитных ионов лежащих вдоль оси геликоидальной магнитной структуры будет преобладать над спиновым переносом от пары магнитных ионов, лежащих в плоскости геликоиды.

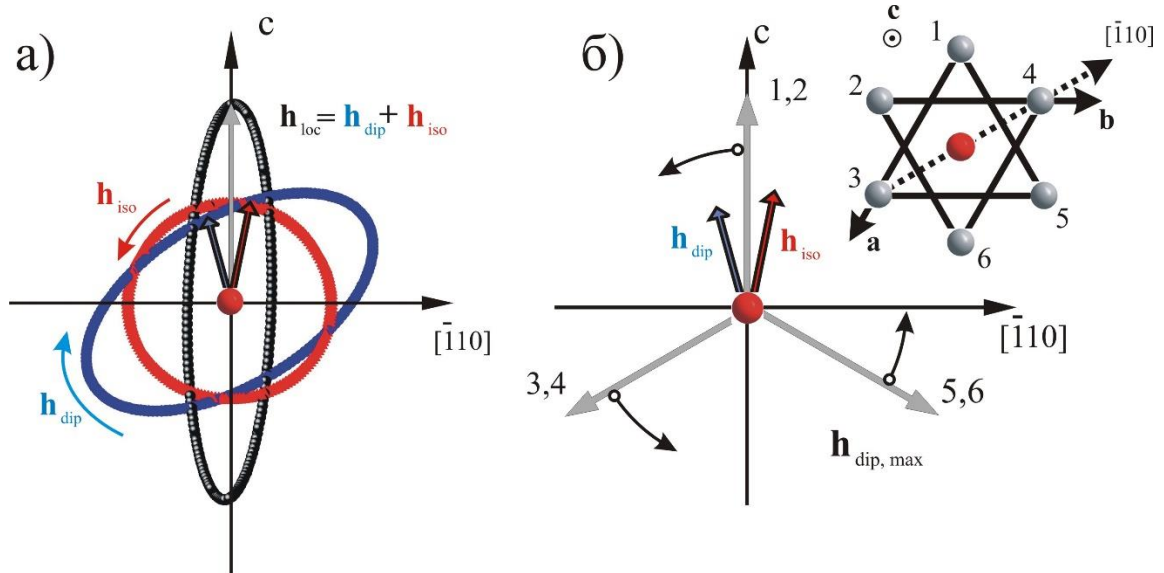


Рисунок 4.5.4 – Распределение СТП, используемое для обработки спектров ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  (а), и конфигурация магнитных моментов ближайшего магнитного окружения  $\text{Cu}^+$  (б).

Такой сценарий спинового переноса может быть реализован при искажениях треугольной решетки из атомов Cr, обсуждаемых в ряде работ [24, 96] и схематично изображённых на рисунке 4.5.5. Из рисунка видно, что уменьшение расстояний между парой ионов хрома, лежащих вдоль оси спиновой геликоиды  $\mathbf{n}$ , приводят и к уменьшению расстояния Cr – O для этих ионов, при этом расстояния Cr – O для ионов, находящихся в плоскости геликоиды, не меняется ( $R_2 < R_4$ ). Уменьшение расстояний Cr – O может приводить к увеличению вклада в изотропное СТП на ядрах меди от ионов хрома.

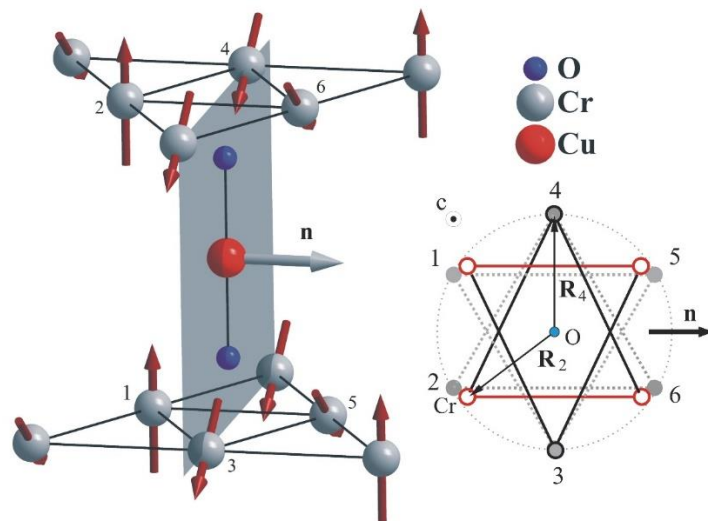


Рисунок 4.5.5 – Искажения треугольной решетки из атомов хрома при переходе  $\text{CuCrO}_2$  из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу.

Таким образом, неоднородное распределение локальных магнитных полей на позициях ядер меди в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  свидетельствует о наличии неэквивалентного спинового переноса в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ . Неэквивалентность спинового переноса может возникать вследствие однородных по кристаллу локальных искажений треугольной решетки из атомов  $\text{Cr}$ , направления которых зависят от направления развития формирующейся магнитной структуры.

## 4.6 Выводы

В данной главе приведены следующие основные результаты:

1. Впервые методами ЯМР  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{63,65}\text{Cu}$  и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  проведено комплексное исследование магнитоупорядоченной фазы монокристаллического и поликристаллического образцов мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$ . Получены спектры и времена спин-спиновой релаксации ядер.
2. Детально проанализирована зависимость формы линий ЯМР/ЯКР от величины и направления внешнего магнитного поля. Все спектры были удовлетворительно описаны в единой модели геликоидальной магнитной структуры. Установлено, что магнитные моменты вращаются в кристаллографических плоскостях, эквивалентных плоскости (110), при этом вдоль оси  $c$  кристалла магнитные моменты упорядочены ферромагнитно.
3. По данным ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в локальном поле определено значение магнитных моментов ионов хрома.
4. Определены компоненты и направления главных осей тензора градиента электрического поля на позициях исследуемых ядер в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$ . Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходит однородное по кристаллу изменение локального зарядового распределения на позициях ядер ионов  $\text{O}^{2-}$ , при этом на позициях ядер ионов  $\text{Cu}^+$  такого рода изменений не обнаружено. Эти данные свидетельствуют о сохранении линейной конфигурации цепочек  $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$  при наличии локальных искажений в треугольной решетке из атомов хрома.
5. Спектры ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  свидетельствуют о наличии неэквивалентности спинового переноса в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе методами ЯМР, ЯКР и магнитной восприимчивости экспериментально определены особенности магнитного порядка и зарядового распределения в магнетике  $\text{CuCrO}_2$ . Результаты исследований опубликованы в статьях рецензируемых международных научных журналов [A1 – A4] и в тезисах докладов [A6 – A13]. Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты.

1. Впервые методами ЯМР/ЯКР выполнено комплексное исследование соединений  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$  в области парамагнитного состояния. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$ . Предложена модель спинового обмена в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$ .
2. Определены компоненты и направления главных осей градиента электрического поля в месте расположения ядер ионов меди и кислорода выше и ниже температуры магнитного фазового перехода в  $\text{CuCrO}_2$ .
3. По спектрам ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в локальном поле определено значение магнитных моментов ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ .
4. Все спектры ЯМР, полученные в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$ , были описаны в единой модели геликоидальной магнитной структуры. Определена пространственная ориентация магнитных моментов хрома в магнитоупорядоченном состоянии  $\text{CuCrO}_2$ . Выяснено, что магнитные моменты ионов хрома формируют несоизмеримую геликоидальную магнитную структуру в кристаллографических плоскостях, эквивалентных плоскости (110), с ферромагнитным упорядочением вдоль оси  $c$  кристалла.
5. По спектрам ЯМР/ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  установлено наличие неэквивалентного спинового переноса в цепочках  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$  в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$ .
6. Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходит однородное по кристаллу изменение локального зарядового распределения на позициях ядер ионов  $\text{O}^{2-}$ , при этом на позициях ядер ионов  $\text{Cu}^+$  такого рода изменений не происходит.
7. Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходят локальные искажения в треугольной решетке из атомов хрома при сохранении линейной конфигурации цепочек  $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ .



## СПИСОК РАБОТ АВТОРА

- A1.  $^{53}\text{Cr}$  ЯМР-исследование мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$  / А.Г.Смольников, В.В.Оглобличев, С.В.Верховский, К.Н.Михалев, А.Ю.Якубовский, К.Кумагаи, Ю.Фурукава, А.Ф.Садыков, Ю.В.Пискунов, А.П.Геращенко, С.Н.Барило, С.В.Ширяев // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102, N10. – С.766-769.
- A2. Особенности магнитного порядка в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$  по данным ЯМР и ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  / А.Г.Смольников, В.В.Оглобличев, С.В.Верховский, К.Н.Михалев, А.Ю.Якубовский, Y.Furukawa, Ю.В.Пискунов, А.Ф.Садыков, С.Н.Барило, С.В.Ширяев // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т.118, N2 – С.142-150.
- A3.  $^{17}\text{O}$  NMR study of the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / Vasily V.Ogloblichev, Alexey G.Smolnikov, Almaz F.Sadykov, Yuri V.Piskunov, Alexander P.Gerashenko, Yuji Furukawa, Ken-ichi Kumagai, Andrey Yu.Yakubovsky, Konstantin N.Mikhalev, Sergei N.Barilo, Sergei V.Shiryaev, Alexander S.Belozarov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V.458, N15. – P.1-9.
- A4. Зарядовое распределение и сверхтонкие взаимодействия в мультиферроике  $\text{CuFeO}_2$  по данным ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  / А.Г.Смольников, В.В.Оглобличев, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, А.Ф.Садыков, Ю.В.Пискунов, А.П.Геращенко, А.Ю.Якубовский, М.А.Муфлихонова, С.Н.Барило, С.В.Ширяев // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – Т.107, N1-2. – С.134-138.
- A5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018 / А.П.Геращенко, С.В.Верховский, А.Ф.Садыков, А.Г.Смольников, Ю.В.Пискунов, К.Н.Михалев // Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
- A6. Local magnetic susceptibility in the multiferroic  $\text{CuCrO}_2$ :  $^{63,65}\text{Cu}$  NMR study / A.G.Smolnikov, V.V.Ogloblichev, A.Yu.Yakubovsky, Yu.V.Piskunov, S.V.Verkhovskii, A.P.Gerashenko, K.N.Mikhalev, K.Kumagai, S.Barilo // Proceedings of XIV International Conference «Resonances in Condensed Matter» – Kazan: Kazan University. – 2011. – P. 64.
- A7.  $^{63,65}\text{Cu}$  NMR study of the multiferroic  $\text{CuCrO}_2$  / V.Ogloblichev, A.Smolnikov, A.Sadykov, A.Yakubovsky, K.Kumagai, Yu.Piskunov, A.Gerashenko, S.Verkhovskii, S.Barilo // Proceedings of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). – Moscow. – 2011. – P. 474.
- A8.  $^{63,65}\text{Cu}$  NMR/NQR study of the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / A.G.Smolnikov, V.Ogloblichev, A.Yakubovsky, A.Sadykov, Yu.Piskunov, A.Gerashchenko, S.Verkhovskii,

- S. Barilo // 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. 123.
- A9.  $^{17}\text{O}$  NMR study of the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / A.G.Smolnikov, V.V.Ogloblichev, Y.Furukava, A.Sadykov, Yu.Piskunov, A.Gerashenko, S.Verkhovskii, A.Yakubovsky, S.Barilo // Proceedings of XVI International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application». – Kazan: Kazan University. – 2013. – P. 47.
- A10. Исследование мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$  методом ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  / А.Г. Смольников, В.В. Оглобличев, С.В. Верховский, К.Н. Михалев, А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко // Тезисы докладов Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2015 года. – 2016. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – С. 76.
- A11. Особенности магнитного порядка в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$  по данным ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  / В.В.Оглобличев, А.Г.Смольников, А.Ф.Садыков, Ю.В.Пискунов, З.Н.Волкова, С.В.Верховский, К.Н.Михалев // Труды симпозиума XIX Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ОДРО-19). – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования. – 2016. – Т.2, N19. – С. 238.
- A12. NMR study of multiferroic  $\text{CuCrO}_2$  / A.G.Smolnikov, V.V.Ogloblichev, S.V.Verkhovskii, K.N.Mikhalev, A.F.Sadykov, Yu.V.Piskunov, A.P.Gerashenko, A.Yu.Yakubovskii // Proceedings of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017). – Lomonosov Moskow State Univ. – 2017. – P. 926.
- A13.  $^{17}\text{O}$  NMR study of paramagnetic and magnetic ordered states of  $\text{CuCrO}_2$  / A.G.Smolnikov, V.V.Ogloblichev, S.V.Verkhovskii, K.N.Mikhalev, A.F.Sadykov, Yu.V.Piskunov, A.P.Gerashenko, A.Yu.Yakubovskii // Proceedings of 2nd International Workshop «Novel Trends in Physics of Ferroics» (NTPF 2017). – St. Petersburg: Ioffe Inst. RAS. – 2017. – P. 67.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Seki, S. Spin-Driven Ferroelectricity in Triangular Lattice Antiferromagnets  $ACrO_2$  ( $A = Cu, Ag, Li$  or  $Na$ ) / S.Seki, Y.Onose, Y.Tokura // *Physical Review Letters* – 2008. – Vol.101, Iss.6. – P. 067204 (1-4).
2. Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet / K.Kimura, H.Nakamura, K.Ohgushi, T.Kimura // *Physical Review B*. – 2008. – V.78, Iss.14. – P. 140401.
3. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics* – 1994. – Vol. 162, – P. 317 – 338.
4. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *Успехи Физических Наук* – 2012. – Т.182, №6. – С. 593 – 620.
5. Туров, Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро – и антиферро – магнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. – М.: Наука, 1969. – 260 с.
6. 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.
7. 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.
8. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of  $CuCrO_2$  / T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell, L. F. J. Piper, L. Colakerol, A. De Masi, P.-A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, J. Guo, D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, G. W. Watson // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 075102.
9. Structural and magnetic properties of  $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$  by neutron powder diffraction / M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. Andre // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 177201.
10. Spontaneous spin-lattice coupling in the geometrically frustrated triangular lattice antiferromagnet  $CuFeO_2$  / F. Ye, Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, Pengcheng Dai, J. W. Lynn, T. Kimura // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 220404.

11. Arima, T. Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order / T. Arima // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2007 – Vol. 76, No. 7 – P. 073702.
12. Raman scattering study of delafossite magnetoelectric multiferroic compounds:  $\text{CuFeO}_2$  and  $\text{CuCrO}_2$  / O. Aktas, K. D. Truong, T. Otani, G. Balakrishnan, M. J. Clouter, T. Kimura G. Quirion // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 036003 (7pp).
13. First-order ferroelastic transition in a magnetoelectric multiferroic:  $\text{CuCrO}_2$  / O. Aktas, G. Quirion, T. Otani, T. Kimura // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88, – P. 224104.
14. Hecht, D. S. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene and Metallic Nanostructures / D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin // *Advanced Materials*. – 2011 – Vol. 23. – P. 1482 – 1513.
15. Nikitine, S. Etude spectropotometrique de la serie jaune de  $\text{Cu}_2\text{O}$  aux basses temperatures / S. Nikitine, J. B. Grun, M. Sieskind // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1961 – Vol. 17. – P. 292 – 300.
16. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / Minami T. // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – Vol. 20. – P. 35 – 44.
17. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of  $\text{CuCrO}_2$  / T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 075102.
18. Electronic structure of the hole-doped delafossite oxides  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  // T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, T. Saitoh // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 195124.
19. Revisiting the properties of delafossite  $\text{CuCrO}_2$ : A single crystal study / M. Poienar, V. Hardy, B. Kundys, K. Singh, A. Maignan, F. Damay, C. Martin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012 – Vol. 185. – P. 56-61.
20. On Magnetic properties of some oxides with delafossite-type structure / J-P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *Materials Research Bulletin*. – 1986 – Vol. 21, N6. – P. 745–752.

21. Kadowaki, H. Neutron powder diffraction study of the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / H. Kadowaki, H. Kikuchi, Y. Ajiro // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – Vol. 2. – P. 4485-4493.
22. Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  with Proper-Screw Order / M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, K. Hirota // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009 – Vol. 78, N12. – P. 124703.
23. Domain rearrangement and spin-spiral-plane flop as sources of magnetoelectric effects in delafossite  $\text{CuCrO}_2$  / M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, K. Hirota // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 100406.
24. Spin dynamics in the geometrically frustrated multiferroic  $\text{CuCrO}_2$  / M. Poienar, F. Damay, C. Martin, J. Robert, S. Petit // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 104411.
25. Magnetic excitations in the geometric frustrated multiferroic  $\text{CuCrO}_2$  / M. Frontzek, J. T. Haraldsen, A. Podlesnyak, M. Matsuda, A. D. Christianson, R. S. Fishman, A. S. Sefat, Y. Qiu, J. R. D. Copley, Barilo, S. V. Shiryaev, G. Ehlers // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 094448.
26. Magnetic structure of  $\text{CuCrO}_2$ : a single crystal neutron diffraction study / M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo S. V. Shiryaev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 016004.
27. Spiral-plane flop probed by ESR in the multiferroic triangular-lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / H. Yamaguchi, S. Ohtomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, T. Okuda, K. Kindo // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 033104.
28. Magnetic Structure and Domain Conversion of the Quasi-2D Frustrated Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  Probed by NMR / Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, and A. P. Reyes // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – Vol. 119, No. 5. – 880–890.
29. Magnetic phases of the quasi-two-dimensional antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  on a triangular lattice / Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, A. P. Reyes // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94. – P. 094410.
30. Search for a nematic phase in the quasi-two-dimensional antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  by NMR / Yu. A. Sakhratov, J. J. Kweon, E. S. Choi, H. D. Zhou, L. E. Svistov, A. P. Reyes // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 094409.

31. High magnetic field evolution of ferroelectricity in  $\text{CuCrO}_2$  / E. Mun, M. Frontzek, A. Podlesnyak, G. Ehlers, S. Barilo, S. V. Shiryayev, V. S. Zapf // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 054411.
32. Magnetic-field-induced phases in anisotropic triangular antiferromagnets: Application to  $\text{CuCrO}_2$  / S.-Z. Lin, K. Barros, E. Mun, J.-W. Kim, M. Frontzek, S. Barilo, S. V. Shiryayev, V. S. Zapf, C. D. Batista // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 220415.
33. Curie, P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique / P. Curie // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. – 1894. – P. 393–415.
34. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: Электродинамика сплошных сред. / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. – 2-е издание, переработанное и дополненное Лифшицем Е. М. и Питаевским Л. П. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1986. – Т.VIII. – 629 с.
35. Astrov D. N. The Magnetolectric effect in Antiferromagnetics / D. N. Astrov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* – 1960. – Vol. 11, No 3. – P. 708.
36. Folen, V. J. Anisotropy of the Magnetolectric Effect in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder // *Physical Review Letters*. – 1961. – Vol. 6, No 11. – P. 607.
37. Magnetolectric effect in the spin-flop phase of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and the problem of deterring the magnetic structure / D. V. Belov, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. K. Zvezdin // *Journal of Experimental and Theoretical Physics letters*. – 1993. – Vol. 58, No 8. – P. 579.
38. Dzyaloshinskii, I. E. On the Magneto-electrical effect in antiferromagnets / I. E. Dzyaloshinskii // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1959. – P. 628.
39. Tokura, Y. Multiferroics of spin origin / Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa // *Reports of Progress in Physics*. – 2014. – V. 77, Iss. 7. – P. 076501.
40. Katsura, H. Spin Current and Magnetolectric Effect in Noncollinear Magnets / H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95, Iss. 5. – P. 057205.
41. 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.

42. Keffer, F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in bMnS / F. Keffer // *Physical Review*. – 1962. – V. 126, N3. – P. 896.
43. 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.
44. Bond electronic polarization induced by spin / C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J. H. Han // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 224444.
45. Microscopic theory of spin-polarization coupling in multiferroic transition metal oxides / C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J. H. Han // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 144424.
46.  $^{51}\text{V}$ -NMR study of the Kagome staircase compound  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / V. Ogloblichev, K. Kumagai, S. Verkhovskii, A. Yakubovsky, K. Mikhalev, Yu. Furukawa, A. Gerashenko, A. Smolnikov, S. Barilo, G. Bychkov, S. Shiryaev // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 144404-144404.
47. ЯМР-исследование градиента электрического поля в парамагнитной фазе соединений  $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ). / А.Г. Смольников, В.В. Оглобличев, А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, С.Н. Барило, Г.Л. Бычков, С.В. Ширяев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2011. – V. 139. – P. 1166-1171.
48. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ : исследование методами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^7\text{Li}$ . / 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. — V. 142. — P. 753—760.
49. ЯМР-исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  / 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. — V. 151. — P. 335—346.
50. Спиновая динамика в низкоразмерных геликоидальных магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  / 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. – V. 105. – P. 685 – 690.

51. Exotic phases of frustrated antiferromagnet  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  / A. A. Bush, N. Büttgen, A. A. Gippius, M. Horvatić, M. Jeong, W. Kraetschmer, V. I. Marchenko, Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 054428.
52. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры / пер. с англ. под ред. Е. А. Турова. – Москва: Мир, 1970. – 368 с.
53. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
54. 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.
55. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини пер. с англ. под ред. С. А. Альтшульера, Г. В. Скродцкого – Москва: Мир, 1972. – 651 с.
56. 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.
57. 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. – P. 10.
58. Morton, J. R. Atomic Parameters for Paramagnetic Resonance Data / J. R. Morton, K. F. Preston // *Journal of Magnetic Resonance* – 1978. – Vol. 30. – P. 577–582.
59. High-Field and Multi-Frequency ESR in the Quasi Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / .H. Yamaguchi, S. Otomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, K. Kindo // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2009. – Vol.159, Iss.1-2. – P. 130-133.
60. Абрагам, А. Ядерный магнетизм: пер. с англ. / А. Абрагам; под редакцией Г. В. Скродцкого. – М.: Иностранная Литература, 1963. – 551 с.
61. Alloul, H. Nuclear-Magnetic-Resonance Spin Echoes in Alloys / H. Alloul, C. Froidevaux // *Physical Review*. – 1968. – Vol. 163, N2. – P. 324.



62. Abe, H. Spin Echo Modulation Caused by the Quadrupole Interaction and Multipole Spin Echoes / H. Abe, H Yasuoka, A. Hitai // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1966. – Vol. 21, No.1. – P. 77.
63. Blinc, R. Magnetic – Resonance and Relaxation in Structurally Incommensurate System // *Physics Reports*. – 1981. – Vol.79, Iss.5. – P. 331 – 398.
64.  $^{87}\text{Rb}$  NMR Study of the incommensurate phase transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  R. Osredkar, S. Južnič, V. Rutar, J. Seliger, R. Blinc / *Ferroelectrics*. – 1980. – Vol. 24, – P. 147 – 149.
65.  $^{14}\text{N}$  NQR in the Incommensurate Phase of  $\text{NaNO}_2$  / I. P. Alleksandrova, R. Blinc, B Topic, S. Zumer, A. Rigamonti // *Physical Status Solidi A*. – 1980. – Vol. 61. – P. 95.
66. Crottaz, O. Preparation of Trigonal and Hexagonal Cuprous Chromite and Phase Transition Study Based on Single Crystal Structure Data / O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol.122, Iss.1. – P. 247–250.
67. Crystal growth and electrical properties of  $\text{CuFeO}_2$  single crystals / P. Dordor, J.P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – Vol. 75. – P. 105.
68. Zhao, T-r. Growth and characterization of  $\text{CuFeO}_2$  single crystals / T-r. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei. *Journal of Crystal Growth* // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 154. – P. 322-328.
69. Kimura, T. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$  / T. Kimura, J. C. Lashley, A. P. Ramirez // *Physical Review B*. – 2006. – Vol.73. – P. 220401.
70. Submillimeter wave ESR study on triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$  / T. Fukuda, H. Nojiri, M. Motokawa, T. Asano, M. Mekata, Y. Ajiro. // *Physica B: Condensed Matter*. – 1998. – Vol.246. – 247. P. 569 – 571.
71. Revised magnetic properties of  $\text{CuFeO}_2$  — a case of mistaken identity / O.A. Petrenko, M.R. Lees, G. Balakrishnan, S. de Brion, G. Chouteau. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17. – P. 2741.
72. Волкова, З. Н. Ядерный магнитный резонанс в слабодопированных манганитах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волкова Зоя Насимьяновна. – М., 2013. – 141 с.

73. Оглобличев, В. В. Косвенные взаимодействия ядерных спинов в сверхпроводящих оксидах Ва(Pb,Bi)O<sub>3</sub>: исследования методами двойного ядерного магнитного резонанса: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Оглобличев Василий Владимирович. – М., 2006. – 112 с.
74. 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.
75. Михалев, К. Н. Ядерный магнитный резонанс в тройных халькогенидах молибдена: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Михалев Константин Николаевич. – М., 1987. – 142 с.
76. Narath, A. Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium / A. Narath // *Physical Review*. – 1967. – Vol.162, N2. – P. 320.
77. Magnetic inhomogeneity on a triangular lattice: the magnetic-exchange versus the elastic energy and the role of disorder / Zorko A., Kokalj J., Komelj M., Adamopoulos O., Luetkens H., Arčon D., Lappas // *Scientific Reports*. – 2015. – 5: 9272. – P. 1–8.
78. Nuclear quadrupole resonance studies of transparent conducting oxides / W.W. Warren Jr., A. Rajabzadeh, T. Olheiser, J. Liu, J. Tate, M.K. Jayaraj, K.A. Vanaja // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. – 2004. – Vol.26. – P. 209–214.
79. Особенности спин-решеточной релаксации ядерных спинов <sup>63,65</sup>Cu в полупроводниковом соединении CuAlO<sub>2</sub> / В.Л. Матухин, Д.А. Шульгин, С.В. Шмидт, Е.И. Теруков // *Физика и техника полупроводников*. – 2014 – Т48, Вып.6. – с. 801 – 804.
80. Nuclear quadrupole resonance studies of transparent conducting oxides / W.W. Warren Jr., A. Rajabzadeh, T. Olheiser, J. Liu, J. Tate, M.K. Jayaraj, K.A. Vanaja // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. – 2004. – Vol.26. – P. 209–214
81. Chihar H. Nuclear Quadrupole Resonanc Spectroscopy Data / H. Chihara N. Nakamur. // *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functiona Rrelationships in Scienc and Technology, New Series*. – 1988. – Vol.20a. – P. 7 – 17.
82. Okubo, N. <sup>63</sup>Cu Nuclear Quadrupole Relaxation in Cu<sub>2</sub>O / N. Okubo, M. Igarashi. // *Physica Status Solidi B*. – 1999. – Vol.215. – P. 1109.
83. <sup>17</sup>O NMR evidence for vanishing of magnetic polarons in the paramagnetic phase of ceramic CaMnO<sub>3</sub> / S. Verkhovskii, A. Trokiner, A. Gerashenko, A. Yakubovskii, N. Medvedeva, Z. Litvinova, K. Mikhalev, and A. Buzlukov. // *Physical Review B*. – 2010. – Vol.81. – P. 144415.

84.  $^{17}\text{O}$  NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic  $\text{SrMnO}_{3-x}$  / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, A. Tyutyunnik. // *Physical Review B*. – 2016. – Vol.93. – P. 174413.
85. Valence-band spectra and electronic structure of  $\text{CuFeO}_2$  / V. R. Galakhov, A. I. Poteryaev, E. Z. Kurmaev, V. I. Anisimov, St. Bartkowski, M. Neumann, Z. W. Lu, B. M. Klein, Tong-Rong Zhao // *Physical Review B*. – 1997. – Vol.56, N8. – P. 174413.
86. Direct observation of d-orbital holes and Cu – Cu bonding in  $\text{Cu}_2\text{O}$  / J.M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, J.C.H. Spence. // *NATURE*. – 1999. – Vol.401. – P. 49.
87. Resonant photoemission study of the electronic structure of  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . / J. Ghijsen, L.H. Tjeng, H. Eskes, G.A. Sawatzky. // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 2268.
88. Еремин М.В. Механизмы возникновения локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных катионов в парамагнетиках. / М.В Еремин, О.Г. Хуцишвили. // *Физика твердого тела*. – 1987. – Т.29, вып. 9. – С. 2687.
89. Electronic structure of the delafossite-type  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Sc, Cr, Mn, Fe, and Co}$ ): Optical absorption measurements and first-principles calculations. / H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, M. Kawasaki // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 42. – P. 0414111.
90. Ketir W. Physical and photoelectrochemical characterization of  $\text{CuCrO}_2$  single crystal. / W. Ketir, S. Saadi, and M. Trari. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – Vol.16. – P. 213.
91. Koh A. K. Hyperfine coupling constants and atomic parameters for electron paramagnetic resonance data. / A. K. Koh, D. J. Miller. // *Atomic data and nuclear data tables*. – 1985. – Vol.33, N2. – P. 235-253.
92. Rubinstein M. Nuclear magnetic resonance of  $\text{Cr}^{53}$  in antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . / M. Rubinstein G. H. Stauss, J. J. Krebs // *Physics Letters*. – 1964. – Vol.12, N4. – P. 302-303.
93. Jędrya E. Wall NMR in the weak ferromagnets  $\text{YCrO}_3$  and  $\text{LuCrO}_3$  / E. Jędrya, S. Nadolski, M. Wójcik // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1984. – Vol.40. – P. 303.
94. Hyperfine Spectrum of Chromium 53 in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / R. W. Terhune, J. Lambe, C. Kikuchi, J. Baker // *Physical Review*. – 1961. – Vol.123, N4. – P. 1265.

95. Exchange coupling and helical spin order in the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  using first principles / J. Xue-Fan, L. Xian-Feng, W. Yin-Zhong, H. Jiu-Rong // Chinese Physics B. – 2012. – Vol.21, N7. – P. 077572.
  96. Lattice Distortion Coupled with Magnetic Ordering in a Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura, Y. Wakabayas, and T. Kimura // Journal of the Physical Society of Japan. – 2009. – Vol.78, N11. – P. 113710.
- 

*Автор чрезвычайно благодарен всему научному коллективу лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, в особенности Пискунову Юрию Владимировичу, Садыкову Алмазу Фаритовичу, Геращенко Александру Павловичу, Бузлукову Антону Леонидовичу, Араповой Ирине Юрьевне, Волковой Зое Насимьяновне, Бабановой Ольге Анатольевне, Гермову Александру Юрьевичу, за разностороннюю помощь.*

*Особую благодарность и глубокую признательность автор выражает научному руководителю Оглобличеву Василию Владимировичу. Диссертационная работа выполнена благодаря его высокому профессионализму, отзывчивости и безграничному терпению.*

*Отдельно стоит отметить труд учителей и наставников, а именно Михалева Константина Николаевича и Верховского Станислава Владиславовича. Их мудрость, огромный опыт и профессионализм, самоотдача любимому делу стали для автора примером. Особый интерес к работе, во многом похожий на родительский, проявлял Анатолий Петрович Танкеев. Возможно это было связано с тем, что Анатолий Петрович привел меня в коллектив лаборатории. За это я ему безгранично благодарен ведь работа в лаборатории преподнесла огромный профессиональный и жизненный опыт.*

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Расчет и моделирование диполь-дипольных сверхтонких взаимодействий в $\text{CuBO}_2$ ( $B = \text{Fe}, \text{Cr}$ ).

Задача по расчету компонент тензора прямого диполь-дипольного взаимодействия решалась численно с использованием современных вычислительных мощностей и включала несколько этапов. На первом этапе производился ввод данных:

- 1) Параметры решетки, которые задавались в соответствии с температурой исследуемого магнитного состояния соединения (см. раздел 1.1);
- 2) Базис элементарной ячейки с пронумерованными атомами;
- 3) Номер атома из базиса, на котором производится расчет диполь-дипольных СТП;
- 4) Количество элементарных трансляций;
- 5) Параметры, определяющие направление магнитных моментов на магнитных ионах ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) и развитие магнитной структуры.

Далее, путем элементарных трансляций атомов входящих в базис элементарной ячейки, строилась математическая модель кристаллического кластера  $\text{CuBO}_2$ , в центре которого находился атом базиса на котором производился расчет. При этом, координатные оси в математической модели выбирались так, что  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$ , а угол между осью  $\mathbf{y}$  и осью  $\mathbf{b}$  кристалла составлял  $30^\circ$ . Дипольное поле определялось суперпозицией вкладов от каждого включенного в расчет магнитного иона:

$$\mathbf{H}_{dip}(\theta, \varphi) = \sum_i \left( \frac{3\mathbf{r}_i \cdot (\boldsymbol{\mu}_i(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_i(\theta, \varphi)}{r_i^3} \right), \quad (1a)$$

где  $\mathbf{r}_i$  и  $\boldsymbol{\mu}_i$  радиус вектор и магнитный момент  $i$ -го иона хрома, соответственно; углы  $\theta, \varphi$  – углы, определяющие направление магнитного момента.

На рисунке 1a представлена зависимость результата расчета проекции дипольного поля на направление внешнего магнитного поля ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ;  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ) от числа координационных сфер ( $N$ ). Расчет выполнен для парамагнитной фазы  $\text{CuCrO}_2$  на позициях ядер кислорода и меди. Направление магнитных моментов  $\boldsymbol{\mu} = 1 \mu_B$  при расчете в парамагнитной фазе совпадало с направлением внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  ( $\boldsymbol{\mu} \parallel \mathbf{H}$ ).

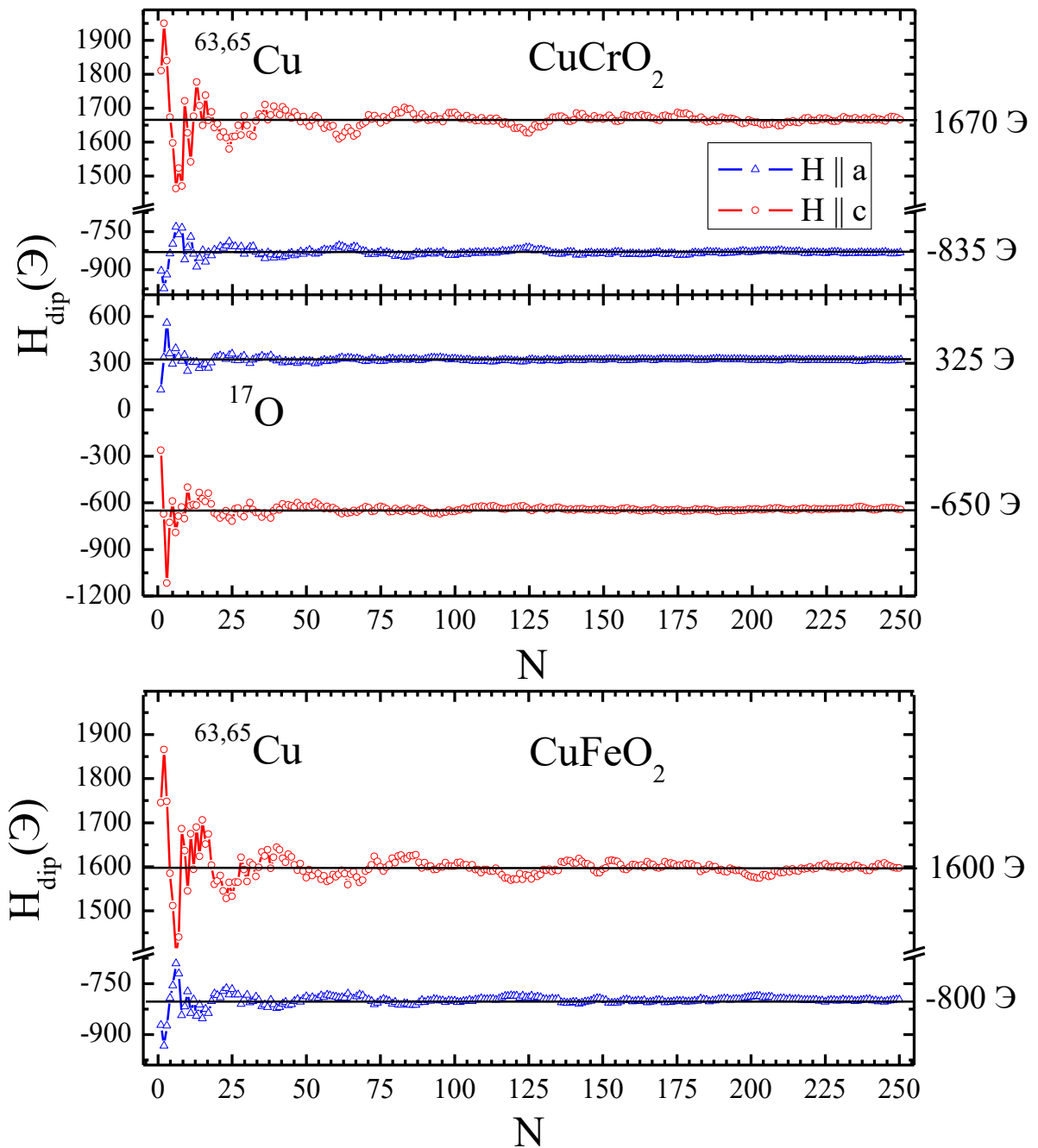


Рисунок 1а – Зависимость расчетного значения проекции наведенного дипольного поля на направления внешнего магнитного поля от числа координационных сфер  $N$ . Расчет выполнен для парамагнитной фазы на позициях ядер меди и кислорода в  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuFeO}_2$ .

Из рисунка 1а видно, что при включении в расчет более 150 кондиционных сфер (более 1850 магнитных ионов для ядер  $\text{Cu}^+$  и 952 для ядер  $\text{O}^{2-}$ ), отклонение результата расчета от значения, используемого в анализе ЯМР данных (раздел 3.5), не превышает  $\pm 1\%$ . На рисунке 1а также представлен расчет на позициях ядер меди для изоструктурного  $\text{CuFeO}_2$ . Различия в значениях дипольных полей на ядрах меди двух изоструктурных соединений незначительны.

Следует также отметить, что результаты расчета при направлении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ , перпендикулярном как оси  $\mathbf{c}$ , так и оси  $\mathbf{a}$  кристалла, полностью совпадают с результатами, полученными при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ . Такое поведение расчетных значений связано с особенностью симметрии магнитного окружения ионов  $\text{Cu}^+$  и ионов  $\text{O}^{2-}$  в структуре  $\text{CuVO}_2$ .

Ниже  $T_N = 24,2 \text{ K}$   $\text{CuCrO}_2$  испытывает магнитный фазовый переход, в результате которого в образце возникает несоизмеримая с периодом кристаллической решетки магнитная структура. В несоизмеримых системах теряется трансляционная периодичность, существует огромное число неэквивалентных ядер, которые вносят вклад в спектр магнитного резонанса. Другими словами, на позициях ядер того или иного иона имеется не одно единственное значение и направление СТП, а некоторое его распределение по кристаллу (см. раздел 1.5).

Для расчета и моделирования распределения диполь-дипольного СТП в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$  использовалась представленная выше математическая модель кристаллического кластера. Начальное направление магнитных моментов в кристаллических узлах магнитных ионов выбиралось согласно предлагаемой модели магнитной структуры (Рисунок 4.2.2). Расчет  $\mathbf{H}_{dip}$  с использованием выражения (1а) дает значение диполь-дипольного СТП в магнитоупорядоченной фазе для ядра лишь одного иона, находящегося в центре рассматриваемого кристаллического кластера. Для расчета всех возможных значений  $\mathbf{H}_{dip}$  на позициях ядер исследуемого иона в реальном кристалле, необходимо учесть все возможные направления магнитных моментов в пределах этого кристаллического кластера. Для решения этой задачи использовалось выражение:

$$\mathbf{H}_{dip}(\Theta, \Phi) = \sum_i \left( \frac{3\mathbf{r}_i \cdot (\boldsymbol{\mu}_i(\Theta, \Phi) \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_i(\Theta, \Phi)}{r_i^3} \right), \quad (2a)$$

где  $\Theta = \theta + \Delta_\theta$ ;  $\Phi = \varphi + \Delta_\varphi$ ;  $\Delta_\theta, \Delta_\varphi$  – изменения углов, определяющих направление магнитного момента.

В предполагаемой модели магнитного порядка в  $\text{CuCrO}_2$  возникает шесть геликоидальных магнитных структур, в которых магнитные моменты хрома вращаются в плоскостях, включающих ось  $\mathbf{c}$  кристалла и развернутых друг относительно друга на угол  $60^\circ$  в  $\mathbf{ab}$  плоскости. Таким образом, в построенной модели кристаллического кластера углы  $\Phi$  будут принимать дискретные значения, а углы  $\Theta$  – все возможные значения в диапазоне от 0 до  $2\pi$ .

На рисунке 2а представлен расчет распределения проекций дипольного поля на оси координат кристаллического кластера на позициях ядер меди и кислорода в  $\text{CuCrO}_2$ . Расчет выполнен для магнитной структуры с вектором распространения  $\mathbf{Q}(q; q; 0)$  с  $q = 0.3298$ . Для

такой магнитной структуры нормаль к плоскости вращения магнитных моментов будет направлена вдоль кристаллографического направления [110], в выражении (2а) угол  $\Phi = -30^\circ$ , а  $\Theta = 0, 2, \dots 358^\circ$ .

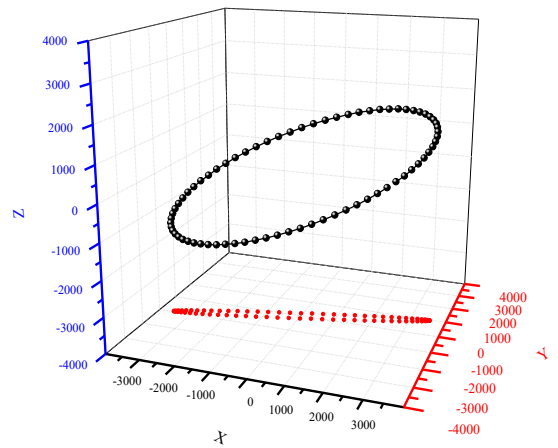
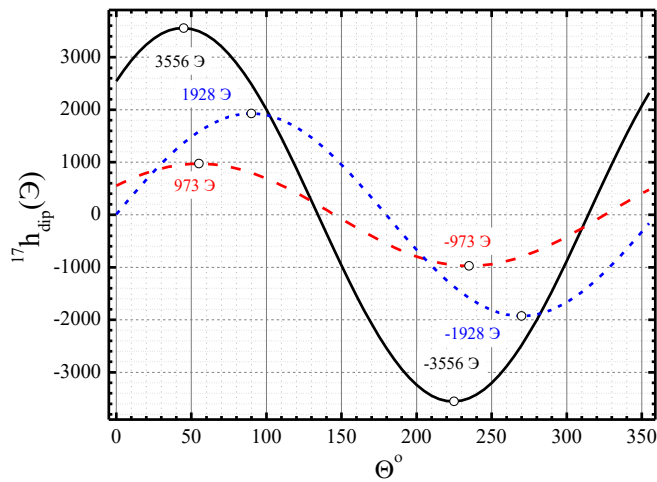
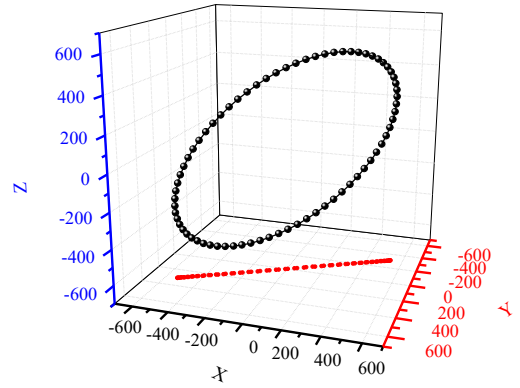
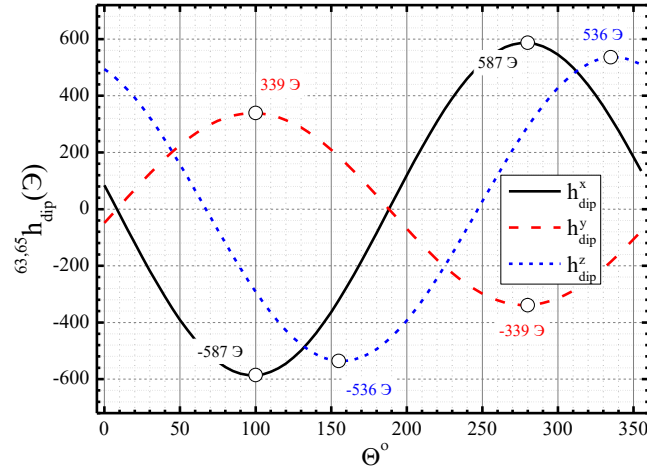
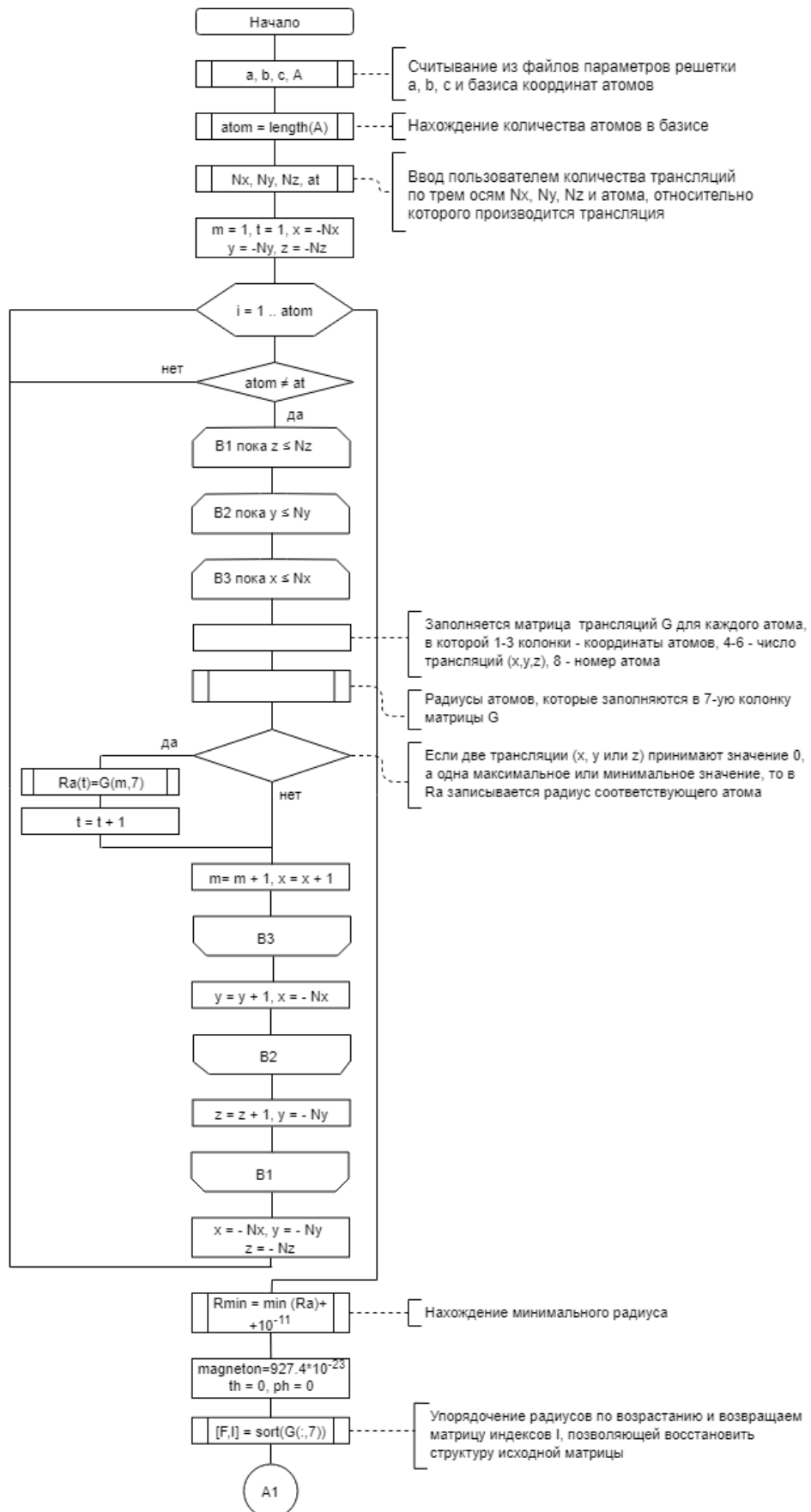
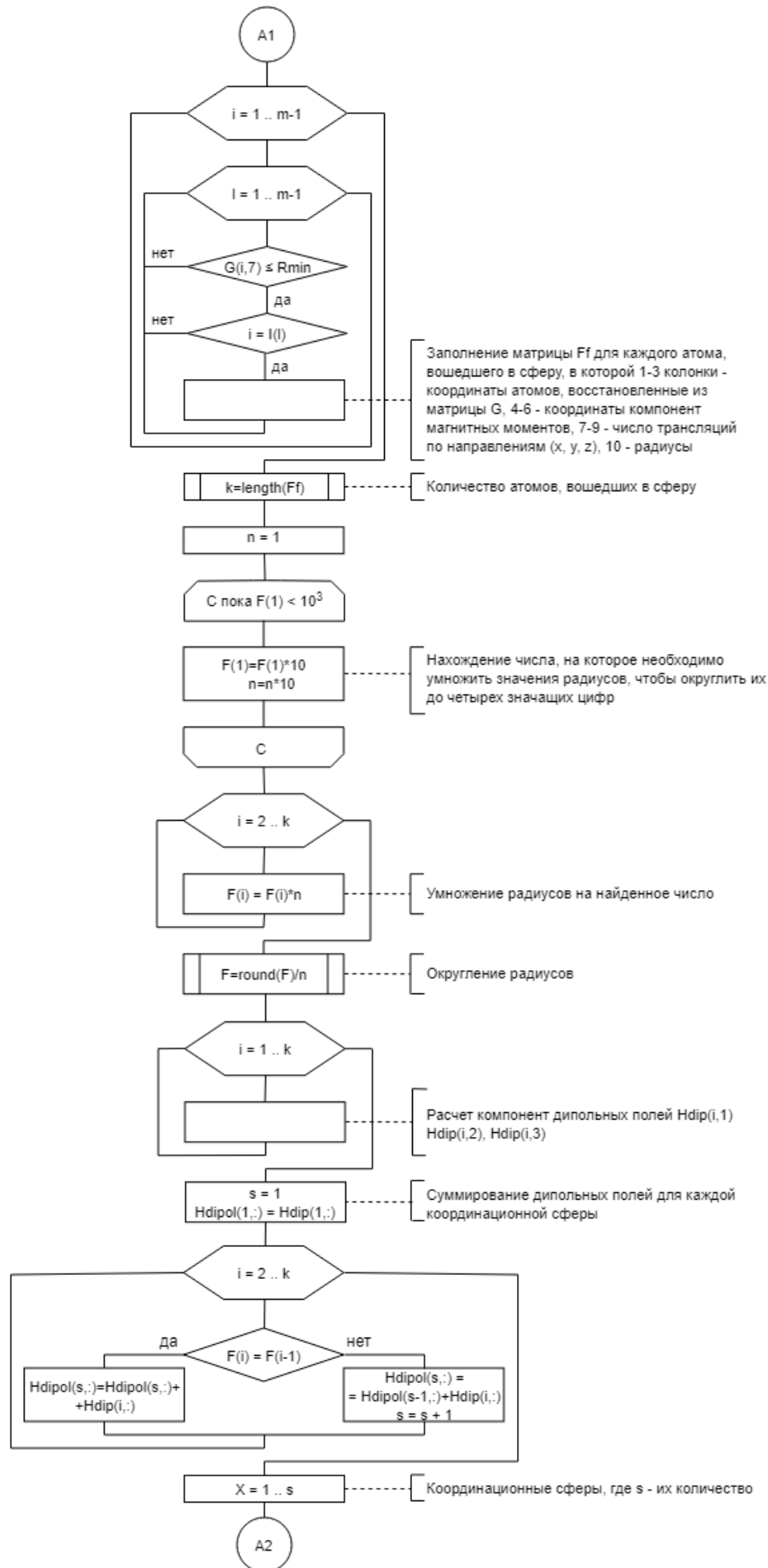


Рисунок 2а – Распределение дипольного поля на позициях ядер меди и кислорода в магнитоупорядоченной фазе  $\text{CuCrO}_2$ .



Алгоритмическая модель программы, построенная в соответствии с ГОСТ 19.701-90 ЕСПД, представлена на рисунке 3а.





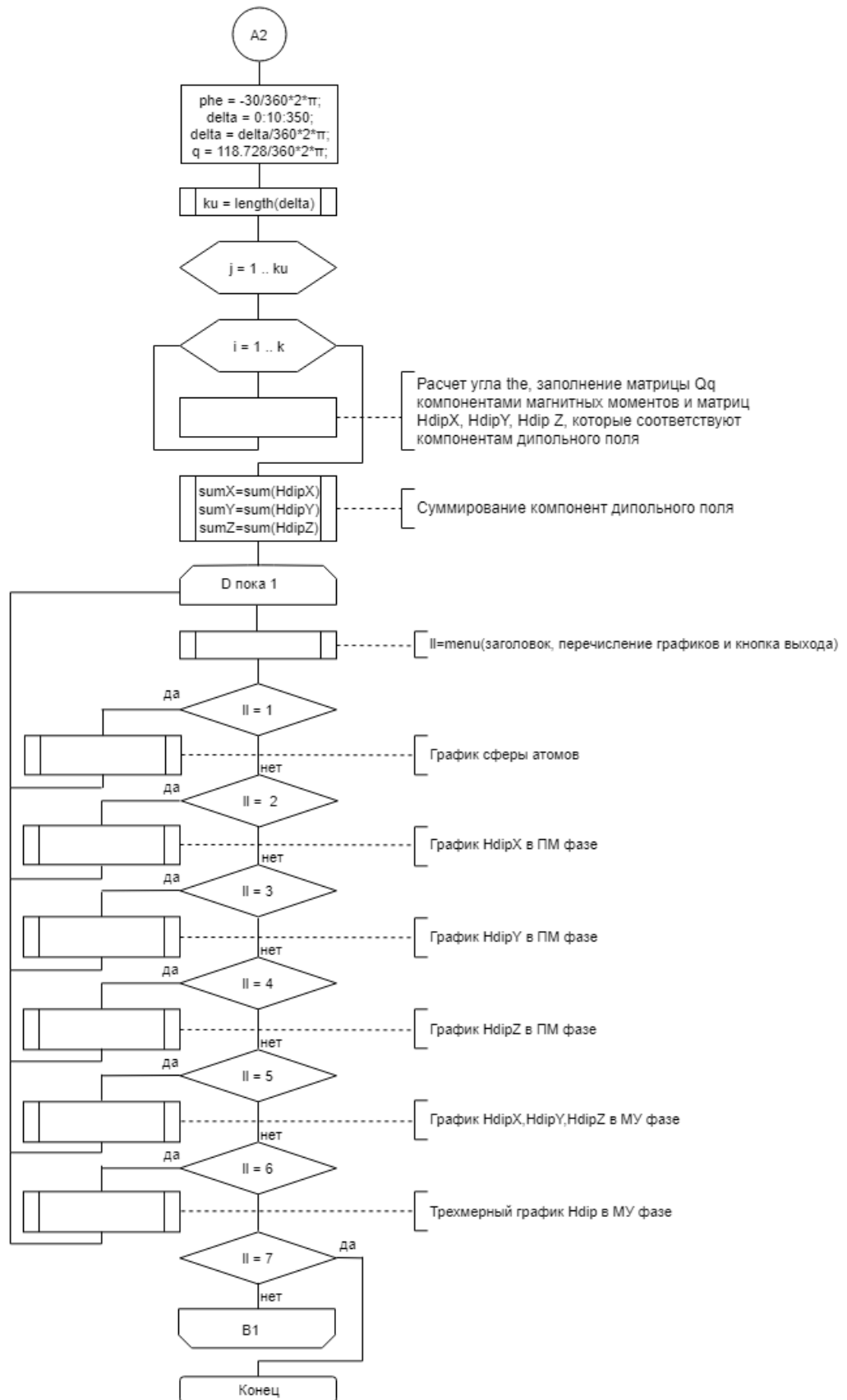


Рисунок 3а – Алгоритмическая модель программы для расчета и моделирования диполь-дипольных СТП.