

На правах рукописи

СМОЛЬНИКОВ Алексей Геннадьевич

**Сверхтонкие взаимодействия и магнитный порядок в
мультиферроике CuCrO_2
по данным ядерного магнитного резонанса**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный руководитель:

Оглобличев Василий Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории кинетических явлений ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты:

Свистов Леонид Евгеньевич, д.ф.-м.н., Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ведущий научный сотрудник.

Гиппиус Андрей Андреевич, д.ф.-м.н., доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", г. Казань.

Защита состоится 17 мая 2019 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru

Автореферат разослан « » марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук:
Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа посвящена исследованию электронной и магнитной структуры низкоразмерного Гейзенберговского магнетика 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 CuCrO_2 был вызван открытием в нем управляемой внешним магнитным полем электрической поляризации [1, 2]. Другими словами, 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}O и ^{53}Cr . ЯМР данные от ядер всех трех химических элементов, входящих в состав CuCrO_2 , помогли составить наиболее полную картину происходящих фазовых изменений. Кроме того, в диссертационной работе использовались данные ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в изоструктурном 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 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 РНФ (грант № 16-12-10514).

Целью работы являлось определение особенностей магнитного порядка и зарядового распределения в магнетике 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}Cr , входящих в состав системы CuCrO_2 , а также на образцах искусственно обогащенных изотопом ^{17}O в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах.
2. Определить спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов Cu^+ и O^{2-} в CuCrO_2 .

3. Определить компоненты и направления главных осей тензора градиента электрического поля в месте расположения ядер ионов Cu^+ и O^{2-} в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах в CuCrO_2 .
4. Определить тип формирующейся в CuCrO_2 магнитной структуры и значение магнитных моментов ионов Cr^{3+} . Выяснить пространственную ориентацию магнитных моментов ионов хрома в магнитоупорядоченной фазе.
5. Выявить особенности дальнего и ближнего магнитного порядка в CuCrO_2 , а также получить информацию о зарядовом распределении на позициях ядер.

Объектом исследования является мультиферроик CuCrO_2 .

Предметом исследования являются электронная и магнитная структуры 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-магнетометре 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 из 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 методов магнитометрии экспериментально исследованы особенности зарядового и магнитного порядка магнетика CuCrO_2 . Впервые выполнено комплексное ЯМР исследование монокристаллических и поликристаллических образцов CuCrO_2 на природных изотопах меди $^{63,65}\text{Cu}$ и хрома ^{53}Cr , входящих в состав

материала, а также на образцах, искусственно обогащенных изотопом ^{17}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 Cu^+ и O^{2-} соединения 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 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 CuCrO_2 .
4. Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходит однородное по кристаллу изменение зарядового распределения на позициях ядер ионов O^{2-} , при этом на позициях ядер ионов Cu^+ такого рода изменений не происходит. Эти данные свидетельствуют о возникновении локальных искажений в треугольной решетке из атомов хрома при сохранении линейной конфигурации цепочек $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$.

Научная и практическая значимость работы:

1. Данные об электронной и магнитной структуре магнетика CuCrO_2 , полученные в настоящей работе, дополняют и развивают современные представления о таком важном классе объектов, как фрустрированные несоразмерные магнетики с треугольной антиферромагнитной решеткой.
2. Сведения локального характера о значении и пространственной ориентации магнитных моментов в 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}Cr и ^{17}O , представленные в данной работе: регистрация спектров ЯМР/ЯКР в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах монокристаллов и поликристаллов CuCrO_2 и парамагнитной фазе монокристалла 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, совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и задач исследования. 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 измерения 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 данной диссертации, 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 наименования. Полный объем работы составляет 123 страницы, включая 4 таблицы и 53 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе приводится краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований, посвященных кристаллической структуре CuCrO_2 , его электрическим и магнитным свойствам. Представлен обзор современных моделей сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах и обозначены проблемы применимости этих моделей к соединению CuCrO_2 . Приведена фазовая диаграмма 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. 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}O монокристаллического и поликристаллического образцов CuCrO_2 , а также ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$

монокристаллического CuFeO_2 в парамагнитной фазе (ПМ). Приведены спектры и температурные зависимости сдвигов резонансных линий. По спектрам, представленным на рисунке 1, определены квадрупольные частоты, параметр асимметрии и направления главных осей тензора ГЭП в месте расположения ядер-зондов ($^{63}\nu_Q = 27.0(4)$ МГц, $^{65}\nu_Q = 25.0(4)$ МГц, $^{17}\nu_Q = 200(2)$ кГц, $^{17}\eta \approx ^{63,65}\eta \approx 0$, $\mathbf{Zq} \parallel \mathbf{c}$). По параметрическим зависимостям магнитных сдвигов ^{17}K и ^{63}K от магнитной восприимчивости χ (Т) (Рисунок 2) определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) ядер ионов Cu^+ и O^{2-} :

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

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

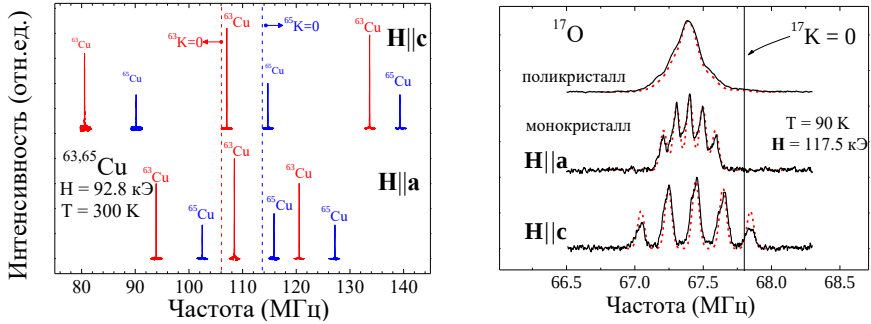


Рисунок 1 – Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{17}O , полученные в ПМ фазе CuCrO_2 .

Константы СТВ для ядер меди изотропны и положительны, а для ядер кислорода изотропны и отрицательны. Пропорциональность магнитных сдвигов и восприимчивости ($^{17,63}\text{K} \propto \chi$) свидетельствует в пользу слабой температурной зависимости как внутри плоскостного косвенного обменного взаимодействия через ионы кислорода, так и межплоскостного суперобменного взаимодействия. Таким образом, данные о СТВ полученные в ПМ фазе можно обоснованно использовать для определения магнитного порядка в низкотемпературной магнитоупорядоченной (МУ) фазе CuCrO_2 .

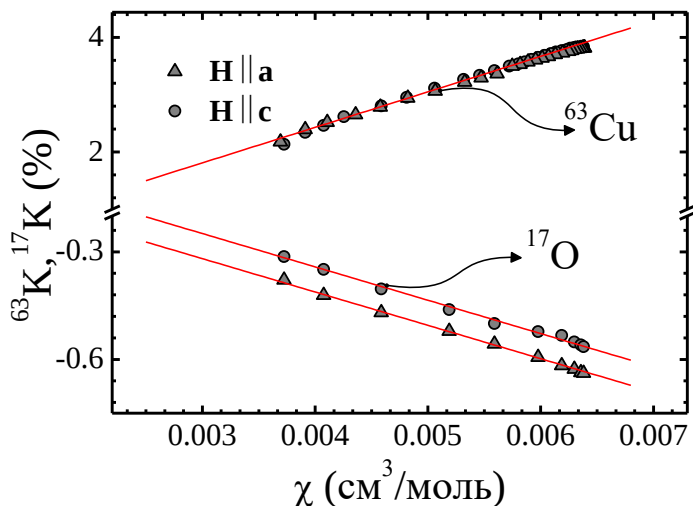


Рисунок 2 – Параметрические зависимости магнитных сдвигов ^{17}K и ^{63}K от восприимчивости χ (Т), аппроксимированные прямыми линиями.

ЯМР исследование изоструктурного CuFeO_2 и комплексный анализ данных дали дополнительную информацию о природе сверхтонких полей (СТП) на позициях ядер CuCrO_2 . В частности, было обнаружено наличие двух различных маршрутов спинового обмена, что приводит к спиновой поляризации s - и d - орбиталей меди разного знака ($\uparrow$) ($\downarrow$) (Рисунок 3). Первый маршрут, отмеченный на рисунке 3 (а) сплошной линией, предполагает взаимодействие $\text{Cr}(e_g) - \text{O}(2s) - \text{Cu}(3d)$ орбиталей (Рисунок 3 (в)), в результате которого происходит отрицательная ($\downarrow$) спиновая поляризация $3d$ -орбиталей иона Cu^+ . Второй маршрут спинового обмена, отмеченный на рисунке 3 (а) пунктирной линией, предполагает взаимодействие $\text{Cr}(t_{2g}) - \text{O}(2p) - \text{Cu}(s)$ орбиталей (Рисунок 3 (б)), в результате которого происходит положительная ($\uparrow$) спиновая поляризация $3s$ -, $4s$ - орбиталей иона Cu^+ . Такой сценарий полностью описывает экспериментальные данные.

Оценки констант СТВ и заселенностей $3d$ -, $4s$ - и $3s$ - орбиталей меди соединения CuCrO_2 в приближении свободного иона приведены в таблице 1. Валентное состояние меди в CuCrO_2 находится в пределах от $\text{Cu}^{+0.9965}$ до $\text{Cu}^{+1.0073}$.

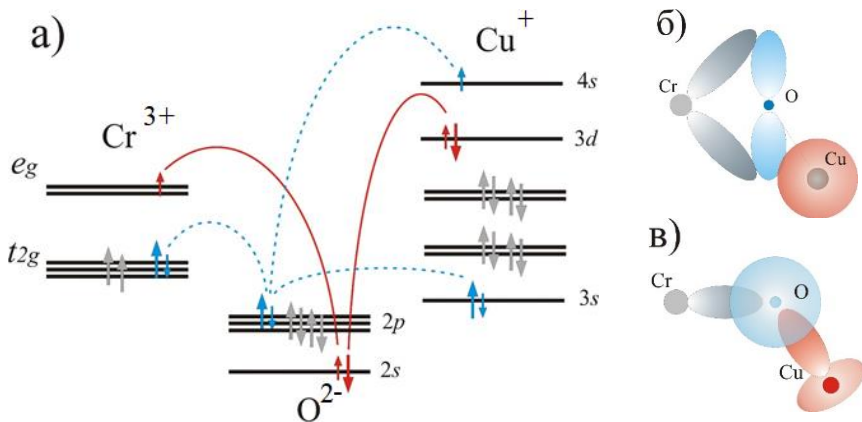


Рисунок 3 – Модель спинового обмена в цепочках Cr – O – Cu.

Таблица 1 Константы СТВ и степени заселенности 3d-, 4s- и 3s-орбиталей меди в CuCrO₂.

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

В четвертой главе представлены результаты исследования методами ЯМР/ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{17}O , ^{53}Cr монокристаллического и поликристаллического образцов CuCrO₂ в МУ фазе. На рисунке 4 представлен спектр ЯМР ^{53}Cr , полученный на монокристалле CuCrO₂ при температуре $T = 4.2$ К в нулевом внешнем магнитном поле $H = 0$.

Положение спектра ЯМР ^{53}Cr при $H = 0$ с использованием гиромагнитного отношения $^{53}\gamma/2\pi = 0.24064$ МГц/кЭ позволяет напрямую определить величину локального сверхтонкого поля $h_{hf} = \nu_{res}/^{53}\gamma = 272.2$ кЭ. Данное значение h_{hf} может быть обусловлено изотропным СТВ, возникающим вследствие поляризации ионного остова Cr³⁺ собственными 3d- электронами [10].

В этом случае сверхтонкое поле на ядре будет определяться выражением:

$$h_{cp} = g\mu_B n S A_{cp}^{eff}, \quad (1)$$

где $g\mu_B n\mathbf{S}$ – среднее значение магнитного момента, $\mathbf{S}$ – электронный спин, g – фактор ≈ 2.0 [11], $A_{\text{ср}}^{\text{eff}} = 100 \text{ кЭ}/\mu_B$ – эффективная константа СТВ поляризации остова. Используя полученное значение h_{hf} и выражение (1), можно определить собственный магнитный момент ионов Cr^{3+} : $\mu = 2.72\mu_B$.

В случае формирования несоизмеримой с периодом кристаллической решетки магнитной структуры будет происходить потеря трансляционной периодичности и, как следствие, возникновение неоднородного распределения локальных полей. В работе [7], выполненной методом нейтронной дифракции, предлагались три возможные модели несоизмеримой магнитной структуры с плоскостью вращения магнитных моментов в кристаллографических плоскостях: (110) , $(1\bar{1}0)$ и (001) . Полученный спектр ЯМР ^{53}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 к плоскостям вращения магнитных моментов в этих структурах параллельны трем кристаллографическим направлениям: $[100]$, $[110]$, $[010]$ (вставка на рисунке 4).

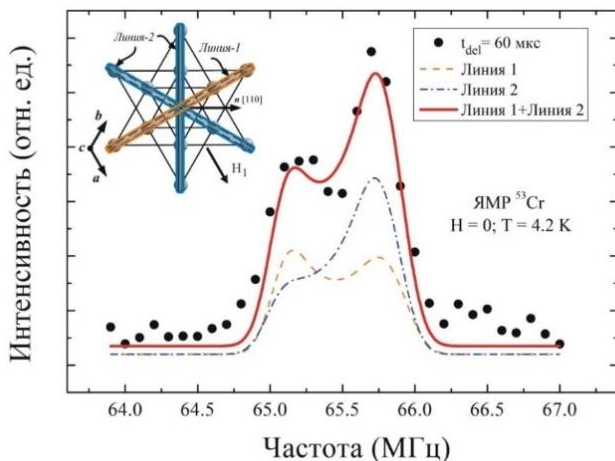


Рисунок 4 – Спектр ЯМР ^{53}Cr монокрystalла CuCrO_2 при $T = 4.2 \text{ K}$, $H = 0$. Сплошная линия – результат аппроксимации данных двумя линиями. На вставке схематично изображены плоскости вращения магнитных моментов ионов хрома.

На рисунке 4 представлен результат аппроксимации полученных экспериментальных данных теоретической кривой, построенной в программе Simul [A5]. Полученный спектр ЯМР ^{53}Cr удовлетворительно описывается суперпозицией двух линий (*Линия 1 + Линия 2*), построенных для неоднородного распределения СТП с учетом двух вкладов:

$$\mathbf{h}_{\text{hf}} = \mathbf{h}_{\text{cp}} + \mathbf{h}_{\text{dip}} = \mu_0 A_{\text{cp}} + \sum_{i \neq 0} \mu_i A_{\text{dip}}^i. \quad (2)$$

Линия 1 и Линия 2 соответствуют магнитным структурам, с различными плоскостями вращения магнитных моментов (вставка на рисунке 4). Расчет дипольных полей $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ на позициях ядер ^{53}Cr производился в математической модели кристаллического кластера (сфера радиусом $R \approx 25 \text{ \AA}$) путем перебора возможных направлений магнитных моментов в пределах этого кластера.

На рисунке 5 приведены спектры ЯМР ^{17}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 МУ фазе наблюдается значительное неоднородное уширение спектров ЯМР ^{17}O .

Оценка вкладов изотропных и анизотропных СТВ с учетом данных, полученных в ПМ фазе, и предложенной магнитной структуры позволила определить, что распределение локального СТП $^{17}\mathbf{h}_{\text{loc}}$ на позициях ядер ^{17}O в МУ фазе CuCrO_2 определяется суммой двух вкладов: дипольного $^{17}\mathbf{h}_{\text{dip}}$ и спин-дипольного $^{17}\mathbf{h}_{\text{sd}}$

$$^{17}\mathbf{h}_{\text{loc}} = ^{17}\mathbf{h}_{\text{dip}} + ^{17}\mathbf{h}_{\text{sd}}. \quad (3)$$

Хорошее совпадение формы линии 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.

В МУ фазе определить параметры ГЭП из анализа формы линии ЯМР ^{17}O 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 6) от удвоенной задержки в паре регистрирующих импульсов. Период осцилляций определяется выражением:

$$E(\tau) = B_1 \cos(\pi\nu\tau) + B_2 \cos(2\pi\nu\tau) + B_3 \cos(3\pi\nu\tau) + \dots, \quad (4)$$

где B_1 , B_2 , B_3 – амплитуды осцилляций, ν – частота, определяемая квадрупольной поправкой к энергии.

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 на ядре и сделать вывод о зависимости локального зарядового распределения вблизи ядра от локального магнитного порядка.

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 6 (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}O от локальной магнитной структуры. Другими

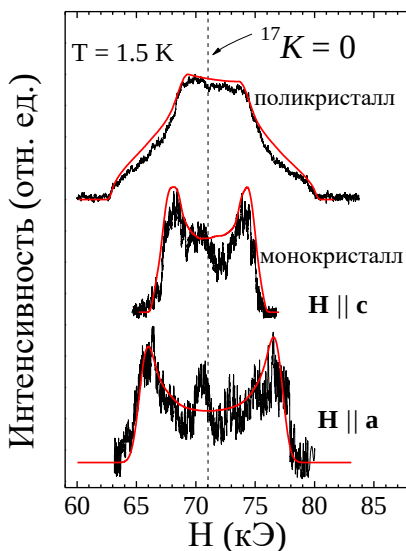


Рисунок 5 – Спектры ЯМР ^{17}O , полученные в МУ фазе CuCrO_2 .

словами, локальное зарядовое распределение вблизи ядер ^{17}O однородно во всем объеме образца.

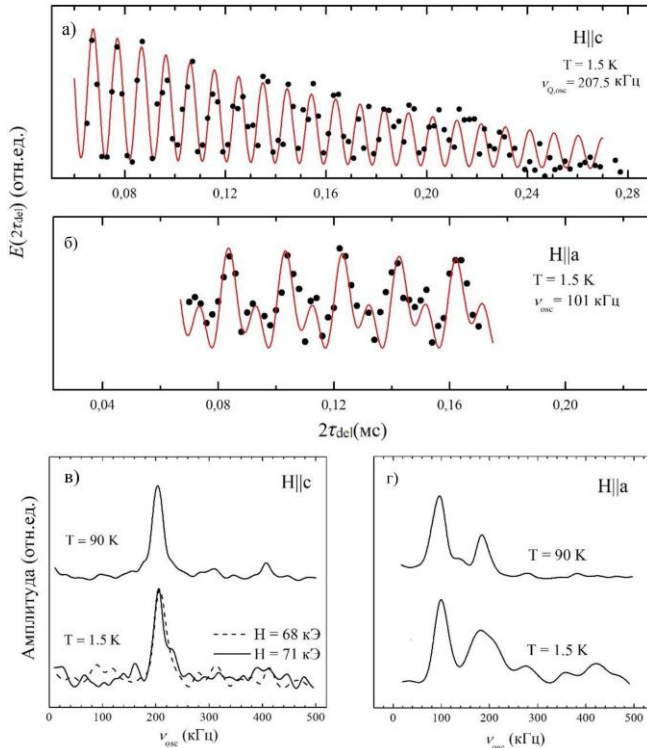


Рисунок 6 – Зависимости затухания спинового эха ядер ^{17}O в МУ фазе CuCrO_2 при $H \parallel c$ (а) и $H \parallel a$ (б); преобразования Фурье функции $E(2\tau_{del})$ при $H \parallel c$ (в) и $H \parallel a$ (г). Сплошные линии – результат экстраполяции.

На рисунке 7 представлена температурная зависимость квадрупольной частоты $^{17}\nu_Q$. Из рисунка видно, что ниже температуры магнитного фазового перехода происходит резкий рост значения $^{17}\nu_Q$.

Эти изменения могут возникать как вследствие выхода ионов O^{2-} из центра симметрии, так и из-за локальных искажений треугольной решетки [8]. Они могут приводить не только к изменению зарядового распределения на ядрах ионов O^{2-} , но и к неэквивалентности спинового переноса от ближайших магнитных ионов Cr^{3+} .

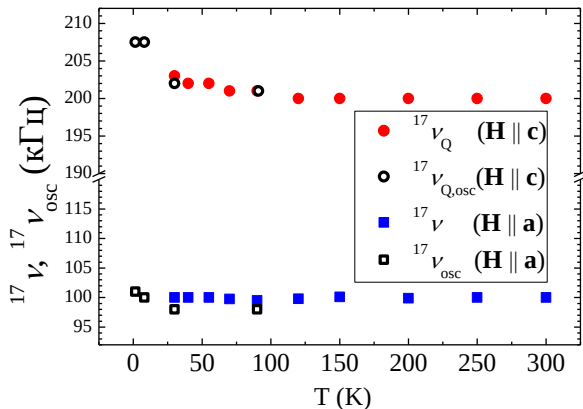


Рисунок 7 – Температурная зависимость квадрупольной частоты $^{17}\nu_Q$, определенная из анализа спектров, $^{17}\nu_{Q,osc}$ – частота, определенная по осцилляциям в затухании спинового эха $E(2\tau_{del})$.

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 CuCrO_2 , что делает их наиболее чувствительным ЯМР-зондом к возможным изменениям локального зарядового распределения в кристалле.

Неоднородное зарядовое распределение на позициях ядер $^{63,65}\text{Cu}$ может приводить к дополнительному вкладу в уширение линий ЯМР [9]: для линии центрального перехода во втором порядке теории возмущения, для линий сателлитных переходов в первом порядке. Наличие квадрупольного вклада в уширение может быть выявлено путем сравнения форм линий ЯМР центрального перехода ($m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$) и сателлитных 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 данных ЯМР/ЯКР определить возникающий магнитный порядок между соседними треугольными антиферромагнитными решетками.

На рисунке 8 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 $\nu_0 = 49 \text{ МГц}$ 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}Cu и ^{65}Cu в характерную для несоизмеримых магнитных структур двугорбую линию с расстоянием между пиками ΔH [9]. Центры линий остаются практически неизменными относительно резонансных частот, соответствующих центральному переходу и сателлиту в ПМ фазе.

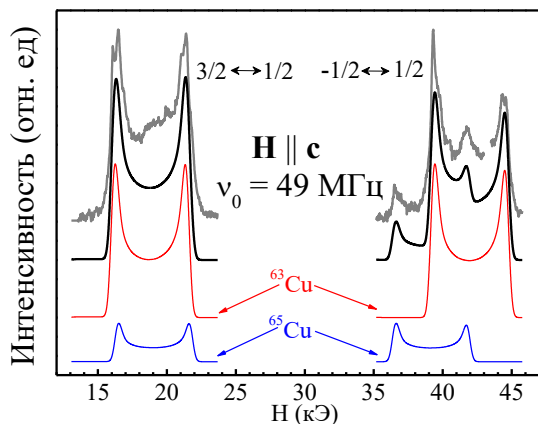


Рисунок 8 – Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ центрального перехода и сателлита, полученные в МУ фазе во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Линии под спектром – результат аппроксимации данных.

На рисунке 9 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 к значениям, полученным в ПМ фазе.

В МУ фазе при $T = 4.2 \text{ K}$ спектр ЯКР, подобно спектрам ЯМР при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, превращается в два перекрывающихся дублета, соответствующих разным изотопам меди (Рисунок 10). Центры линий ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в МУ фазе остаются практически неизменными относительно резонансных

частот ${}^{63}\nu_{NQR} = 27.1$ МГц и ${}^{65}\nu_{NQR} = 25.1$ МГц, соответствующих нерасщепленным линиям в ПМ фазе. Используемая при моделировании спектров ЯМР и ЯКР максимальная ширина гауссова распределения составила $\Delta\nu \approx 0.02\nu_Q$.

Данные ЯМР и ЯКР ${}^{63,65}\text{Cu}$ свидетельствуют о сохранении эквивалентности зарядового распределения на позициях ядер меди и линейной (180-градусной) конфигурации цепочек $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$. 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.

Трансформация формы линий ЯМР и ЯКР при переходе в упорядоченное магнитное состояние является признаком формирования в кристалле CuCrO_2 магнитных структур, несоизмеримых с периодом кристаллической решетки. Расстояние между пиками ΔH соответствует удвоенному значению максимальных полей смещения, равных максимальной проекции локальных полей на направление внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$. Следовательно, максимальные проекции локальных магнитных полей на позициях ядер ${}^{63,65}\text{Cu}$ на кристаллографические оси $\mathbf{a}$ и $\mathbf{c}$ в МУ фазе 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.

Искажение кристаллической решетки может приводить к неэквивалентности спинового и зарядового переноса в цепочках $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cu}$. В этом случае для каждого из шести ионов Cr^{3+} в ближайшем окружении иона Cu^+ возможно свое значение ${}^{63}A_{\text{iso}}^i$, что запрещает выносить их за знак общей суммы в выражении:

$$\mathbf{h}_{\text{iso}} = \sum_{i=1}^6 {}^{63}A_{\text{iso}}^i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (5)$$

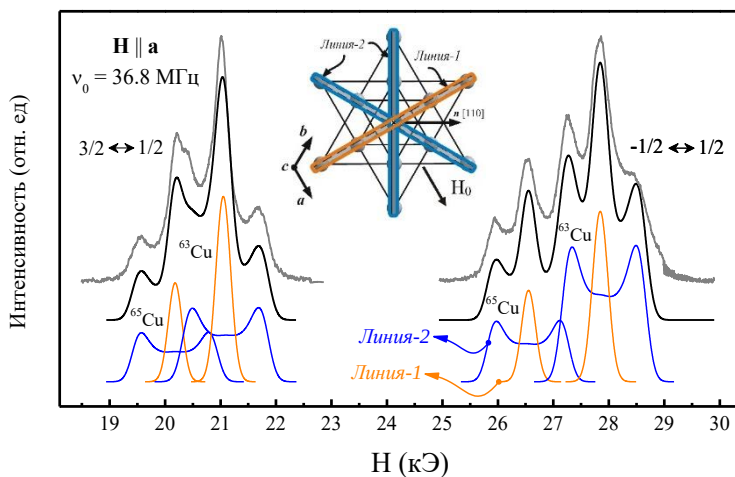


Рисунок 9 – Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ центрального перехода и сателлита, полученные в МУ фазе CuCrO_2 во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. Линии под спектром – результат аппроксимации данных.

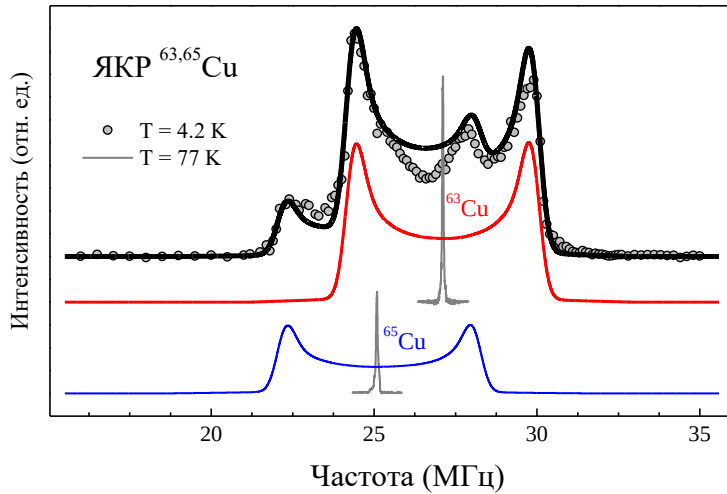


Рисунок 10 – Спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ при $T = 4.2 \text{ К}$ и $T = 77 \text{ К}$. Дублетные линии – результат аппроксимации данных.

На рисунке 11 схематично изображена магнитная структура, с использованием которой были обработаны все спектры ЯМР и ЯКР, представленные выше. Спектры ЯМР и ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ обработаны с использованием распределения $\mathbf{h}_{\text{loc}}$, полученного путем суммирования дипольного $\mathbf{h}_{\text{dip}}$ и однородного по величине изотропного СТП ($|\mathbf{h}_{\text{iso}}| = \text{const}$). Амплитуда суммарного изотропного СТП должна сохраняться для всех фаз формирующейся магнитной структуры, поскольку по данным ЯМР ^{17}O искажения треугольной решётки однородны по кристаллу.

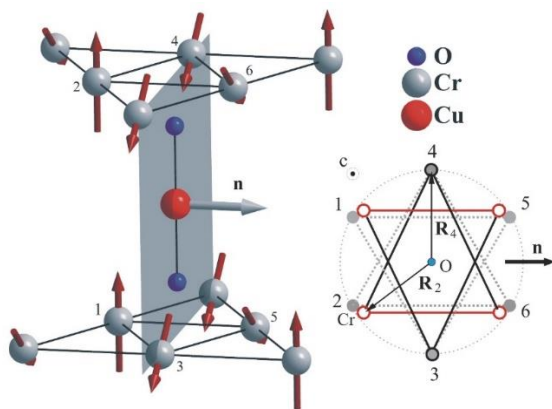


Рисунок 11 – Магнитная структура и искажения треугольной решетки из атомов хрома при переходе CuCrO_2 из ПМ в МУ фазу.

Значение собственного магнитного момента ионов хрома при этом составило $|\mu| = 2.72 \mu_{\text{B}}$. В случае, если $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ при данной конфигурации магнитных моментов имеет максимальное значение, то вектор изотропного СТП $\mathbf{h}_{\text{iso}}$ должен соответствовать вектору, направленному между векторами магнитных моментов 1,2 и 5,6 (рисунок 11). Такое направление $\mathbf{h}_{\text{iso}}$ свидетельствует о преимущественном вкладе этих ионов хрома в суммарное изотропное СТП. Этот 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 геликоида.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые методами ЯМР/ЯКР выполнено комплексное исследование соединений CuCrO_2 и CuFeO_2 в области парамагнитного состояния. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линий ЯМР и константы сверхтонкого взаимодействия ядер ионов Cu^+ и 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 CuCrO_2 .
3. По спектрам ЯМР ^{53}Cr в локальном поле определено значение магнитных моментов ионов хрома Cr^{3+} .
4. Все спектры ЯМР, полученные в магнитоупорядоченной фазе CuCrO_2 , были описаны в единой модели геликоидальной магнитной структуры. Определена пространственная ориентация магнитных моментов хрома в магнитоупорядоченном состоянии 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 CuCrO_2 .
6. Обнаружено, что при магнитном фазовом переходе происходит однородное по кристаллу изменение локального зарядового распределения на позициях ядер ионов O^{2-} , при этом на позициях ядер ионов 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seki, S. Spin-Driven Ferroelectricity in Triangular Lattice Antiferromagnets ACrO_2 ($A = \text{Cu, Ag, Li, or Na}$) / 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. 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.
7. Magnetic structure of 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. Shiryayev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 016004.
8. Spin dynamics in the geometrically frustrated multiferroic CuCrO_2 / M. Poienar, F. Damay, C. Martin, J. Robert, S. Petit // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 104411.
9. Blinc, R. Magnetic – Resonance and Relaxation in Structurally Incommensurate System // *Physics Reports*. – 1981. – Vol.79, Iss.5. – P. 331 – 398.
10. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини пер. с англ. под ред. С. А. Альтшульера, Г. В. Скроцкого – Москва: Мир, 1972. – 651 с.
11. High-Field and Multi-Frequency ESR in the Quasi Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. ⁵³Cr ЯМР-исследование мультиферроика CuCrO₂ / 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. — V. 102. — P. 766—769.
- A2. Особенности магнитного порядка / 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. — V. 118. — P. 142—150.
- A3. ¹⁷O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet CuCrO₂ / 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. Shiryayev, Alexander S. Belozеров // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018 — V. 458. — P. 1–9.
- A4. Зарядовое распределение и сверхтонкие взаимодействия в мультиферроике CuFeO₂ по данным ЯМР ^{63,65}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. — 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 CuCrO₂: ^{63,65}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}Cu NMR study of the multiferroic CuCrO₂ / 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 CuCrO_2 / A.G. Smolnikov, V. Ogloblichev, A. Yakubovsky, A. Sadykov, Yu. Piskunov, A. Gerashchenko, S.V. 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». – St.-Petersburg. – 2012. – P. 123.
- A9.** ^{17}O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet 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 CuCrO_2 методом ЯМР ^{53}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 CuCrO_2 по данным ЯМР ^{53}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» (ODPO-19). – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования. – 2016. – Вып.19. – Т.2. – С. 238.
- A12.** NMR study of multiferroic 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 Moscow State Univ. – 2017. – P. 926.
- A13.** ^{17}O NMR study of paramagnetic and magnetic ordered states of 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.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 10

Объем 1 печ. л. Формат 60х84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18