

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НИЗКОРАЗМЕРНОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА LiCu_2O_2 : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li

А. Ф. Садьков^{a*}, А. П. Геращенко^a, Ю. В. Пискунов^a, В. В. Оглобличев^a,
А. Г. Смольников^a, С. В. Верховский^a, А. Ю. Якубовский^b, Э. А. Тищенко^c, А. А. Буш^d

^a Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^c Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^d Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)
119454, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 марта 2012 г.

Выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитной структуры мультиферроика LiCu_2O_2 . Выяснено, что спиновые спирали в LiCu_2O_2 не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . Внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси c кристалла, не изменяет пространственной ориентации геликсов в цепочках Cu^{2+} . Магнитное поле $H_0 = 94$ кЭ, направленное вдоль осей a и b , подворачивает плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль внешнего магнитного поля. Наибольший поворот плоскостей поляризации магнитных моментов имеет место при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроик LiCu_2O_2 относится к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков, в которых имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO_2 . Помимо чисто физического интереса подобные системы рассматриваются как объекты возможных практических приложений в современной микроэлектронике. Ниже критической температуры $T_N = 23$ К в соединении LiCu_2O_2 наблюдается переход в упорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой [1, 2], сопровождаемый возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации \mathbf{P} [3], при этом величина и направление вектора \mathbf{P} зависят от внешнего магнитного поля. На сего-

дняшний день имеется несколько различных теорий, объясняющих возникновение сегнетомагнетизма в соединениях с геликоидальной магнитной структурой [4–6]. Они дают различные предсказания относительно взаимосвязи пространственной ориентации спинового геликса и направления электрической поляризации. Поэтому для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию плоскостей спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию магнитных и электрических свойств LiCu_2O_2 [1–3, 7–13], детальная картина магнитной структуры в основном состоянии этого оксида все еще остается не выясненной. Так, в работе по нейтронной дифракции [1] была предложена ab -плоскостная спиральная модель,

*E-mail: sadykov@imp.uran.ru

которая, однако, столкнулась с трудностями в объяснении направления макроскопической электрической поляризации \mathbf{P} , индуцируемой в LiCu_2O_2 ниже $T_N = 23$ К. Позже, в 2007 г., Парк с соавт. [3] предложили другую, bc -плоскостную, геликоидальную магнитную структуру, которая была отчасти подтверждена в экспериментах по рассеянию поляризованных нейтронов [7]. В работах [8, 9] на основе данных по нейтронной дифракции и ^7Li -ЯМР была предложена модель планарной геликоидальной структуры, в которой ось геликса (нормаль \mathbf{n} к плоскости спиновой спирали) лежит в плоскости ab и составляет с осями a и b угол примерно 45° . К такому же выводу о пространственной ориентации спинового геликса в LiCu_2O_2 пришли авторы работы [10], в которой исследовалась диэлектрическая проницаемость ϵ_c вдоль оси c кристалла в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Кроме того, в данной работе было показано, что магнитная структура в LiCu_2O_2 вполне устойчива к воздействию сильных внешних магнитных полей (вплоть до $H = 94$ кЭ), и магнитных переориентационных переходов типа «спин-флоп» в этой системе не наблюдается.

Стоит обратить внимание на то, что представленные выше исследовательские работы проводились (за исключением работы [10]) на двойниковых кристаллах LiCu_2O_2 , что могло вызывать дополнительные трудности при интерпретации результатов. В 2009 г. были исследованы магнитные свойства монокристаллических образцов LiCu_2O_2 методами электронного спинового и ядерного магнитного резонансов [11]. Авторам работы [11] удалось описать полученные результаты в рамках моделей планарного геликса при ориентациях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и коллинеарной спин-модулированной структуры при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. В частности, они показали, что в нулевом магнитном поле и в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ геликс магнитных моментов лежит в плоскости ab , а при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ($H > 30$ кЭ) — в плоскости ac .

В наших предыдущих $^{63,65}\text{Cu}$ -ЯМР-исследованиях магнитной структуры двойникового монокристалла LiCu_2O_2 [12, 13] было установлено, что спектры ЯМР немагнитных ионов меди Cu^+ при температурах ниже T_N удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры. При этом выяснено, что в оксиде LiCu_2O_2 нормаль к плоскости спиновой спирали составляет с осью c кристалла угол, близкий к 40° . В настоящей работе представлены результаты комплексного ЯМР-исследования на ядрах немагнитных ионов Cu^+ и Li^+ особенностей магнитной структуры мульт-

тиферроика LiCu_2O_2 . Измерения выполнены на образце без двойников выше и ниже температуры магнитного фазового перехода при различных ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец LiCu_2O_2 , исследованный в данной работе, был выращен методом зонной плавки и представлял собой кристалл без двойников с размерами $3 \times 4 \times 2$ мм³, позволяющими использовать его для ЯМР-исследований. Отсутствие двойникования в образце было проверено методами рентгеноструктурного анализа и оптической поляризационной микроскопии. Объемная магнитная монокристаллическая структура была установлена в результате исследования формы спектров ЯМР ^7Li в зависимости от ориентации образца во внешнем магнитном поле при температуре $T < T_N = 23$ К.

ЯМР-измерения $^{63,65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) и ^7Li ($I = 3/2$) были проведены при температурах $T = 290, 10, 4.2$ К в нулевом $H_0 = 0$ и во внешнем магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при ориентациях кристалла $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{del} - (\tau_p)_y - t_{del} - echo$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \sim 50\text{--}200$ Э. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую РЧ-импульсом, применялась методика суммирования массива фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Компоненты тензоров градиента электрического поля (ГЭП) и магнитного сдвига резонансных линий определялись с помощью специальной компьютерной программы моделирования спектров ЯМР, записанных при различных ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле.

3. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР LiCu_2O_2

Кристаллическую структуру орторомбического LiCu_2O_2 можно представить как последовательное чередование вдоль оси c слоев: $-\text{Cu}^+-$, $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}-$ и $-\text{Li}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$ [14], как показано на рис. 1. Таким образом, в оксиде имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции меди: ионы в магнитном состоянии (Cu^{2+}) и в немагнитном (Cu^+). Нейтронные исследования показали,

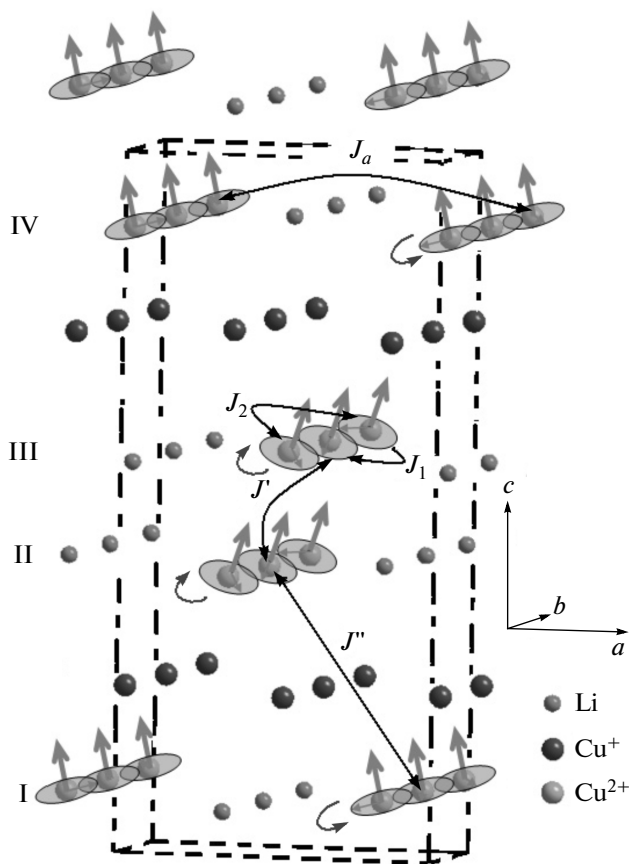


Рис. 1. Ионы Li^+ , Cu^+ и Cu^{2+} в кристаллической решетке LiCu_2O_2 . Показаны внутри- и межцепочечные гейзенберговские обменные взаимодействия J_1 , J_2 , J_a , J' , J'' между магнитными моментами меди и предполагаемая пространственная ориентация плоскостей спиновых спиралей в Cu^{2+} -O-цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$

что волновой вектор несоизмеримой магнитной структуры $q_y = 0.174 \cdot 2\pi/b$ [1] направлен вдоль цепочек ионов Cu^{2+} , соседние магнитные моменты ионов Cu^{2+} вдоль оси a антипараллельны, а спины, связанные трансляцией на постоянную решетки c , сонаправлены. Возникновение геликоидального магнитного порядка в LiCu_2O_2 обусловлено сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной соизмеримыми по величине гейзенберговскими обменными взаимодействиями в Cu^{2+} -O-цепочках: ферромагнитным $J_1 < 0$ между ближайшими и антиферромагнитным (АФ) $J_2 > 0$ между следующими за ближайшими ионами Cu^{2+} . Кроме того, цепочки, отстоящие друг от друга на величину a , связаны друг с другом гейзенберговским АФ-взаимодействием J_a , а слои II, III (I, IV) и

I, II (III, IV) (см. рис. 1) — гейзенберговскими взаимодействиями соответственно J' и J'' . Величины обменных магнитных взаимодействий были определены в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов $(J_1, J_2, J_a, J') = (-7.0, 3.75, 3.40, 0.0)$ мэВ [15], а также при расчетах интегралов обменного взаимодействия, проведенных *ab initio* в приближении локальной плотности (LDA) $(J_1, J_2, J_a, J') = (-8.1, 14.4, 5.7, 0.4)$ мэВ [2]. Что касается взаимодействия J'' , оно близко к нулю [16].

Элементарная ячейка LiCu_2O_2 содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции ионов Cu^{2+} , расположенных в плоскостях (I, II, III, IV), как это показано на рис. 1. Ионы Cu^+ находятся между двумя соседними I, II (III, IV) плоскостями и имеют 4 ближайших иона Cu^{2+} . Каждый из ионов Li^+ расположен между двумя Cu^{2+} -O-цепочками в ab -плоскости и окружен несколькими ионами Cu^{2+} , лежащими как в этой ab -плоскости, так и в двух соседних, верхней и нижней, ab -плоскостях (см. рис. 1).

4. СПЕКТРЫ ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ И ^7Li

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в парамагнитной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и $T = 290$ К представляют собой два набора линий (рис. 2), соответствующих изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu (природное содержание данных изотопов составляет соответственно 69% и 31%). Каждый набор состоит из трех узких линий ($\Delta f_{1/2} < 100$ кГц), одна из которых соответствует центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие — переходам ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m_I = +1/2 \leftrightarrow +3/2$). Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($e^{63}Q = 0.220 \cdot 10^{-24}$ см², $e^{65}Q = 0.204 \cdot 10^{-24}$ см²) с градиентом электрического поля (ГЭП), V_{ii} , создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ позволил определить симметрию, направление главных осей и значение компонент тензора ГЭП в кристалле. Тензор обладает аксиальной симметрией с параметром асимметрии $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ} \approx 0$ и значениями квадрупольных частот $^{63}\nu_Q = V_{zz}e^{63}Q/2h = 27.16(1)$ МГц, $^{65}\nu_Q = V_{zz}e^{65}Q/2h = 25.13(1)$ МГц. Главная ось тензора ГЭП V_{zz} направлена вдоль оси c . Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле, измеренные при $T = 290$ К, представлены на рис. 3. Узкие резонансные пики на частотах 27.17(1) МГц и 25.14(1) МГц относятся соответственно к изотопам

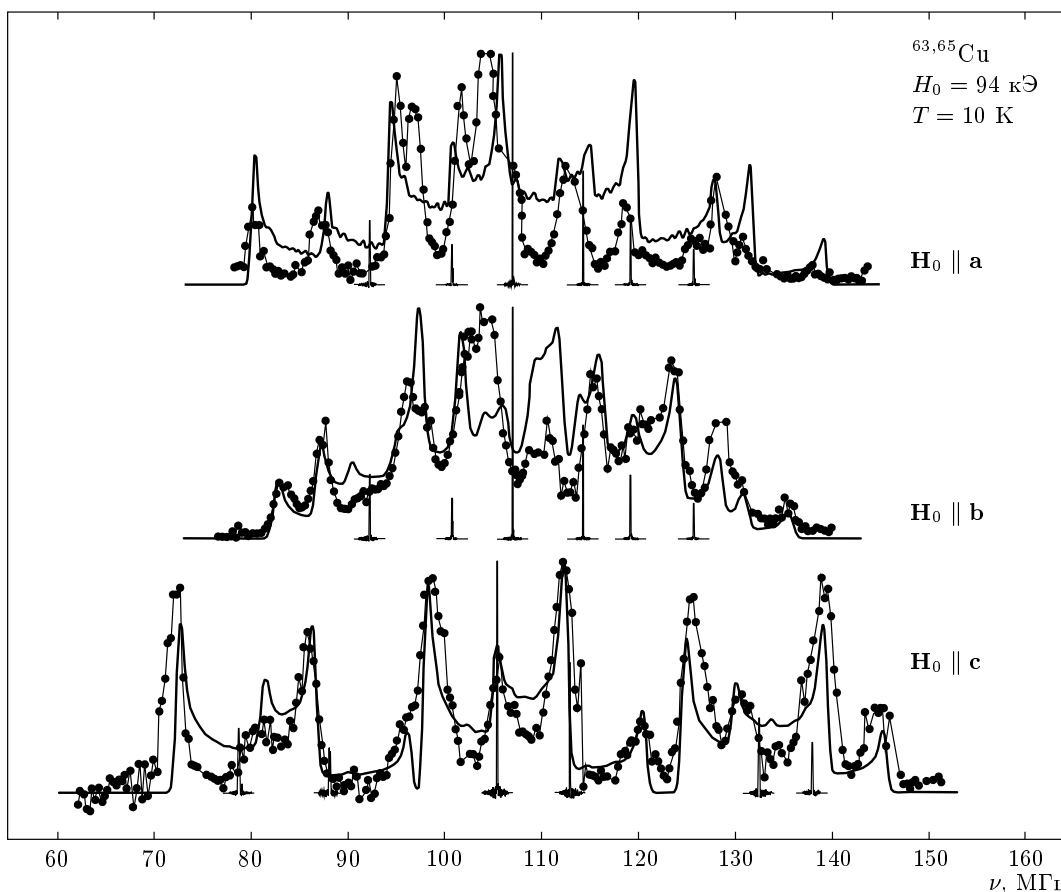


Рис. 2. ЯМР-спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при температуре $T = 10\text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (\bullet). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР-спектрам $^{63,65}\text{Cu}$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

^{63}Cu и ^{65}Cu . Отношения резонансных частот и интенсивностей наблюдаемых линий соответствуют отношениям квадрупольных моментов и природных содержаний этих изотопов.

Как упоминалось выше, в LiCu_2O_2 содержится одинаковое количество ионов Cu^{2+} и Cu^+ , которые находятся в кристаллически-неэквивалентных позициях, и вследствие различного ближнего окружения должны резонировать на разных частотах ЯМР. В наших измерениях резонансный сигнал наблюдался только от одной позиции меди. Мы полагаем, что спектры, представленные на рис. 2 и 3, представляют собой резонансный отклик от немагнитных ионов Cu^+ . Отсутствие резонансного сигнала от Cu^{2+} часто имеет место в содержащих медь оксидах, испытывающих фазовый магнитный переход [17, 18]. Основная причина невозможности детектирования сигнала ЯМР — крайне высокая скорость спин-спиновой

релаксации ядерного спина $T_2^{-1} > 10^6\text{ с}^{-1}$, обусловленная высокой спектральной плотностью на частотах ЯМР-флуктуаций магнитного момента электронов частично заполненной d -оболочки иона Cu^{2+} .

При охлаждении образца ниже температуры $T_N = 23\text{ К}$ спектры $^{63,65}\text{Cu}$ значительно уширяются и становятся более сложными (рис. 2, 3). Подобная модификация спектра, отражающая распределение локальных магнитных полей внутри образца, характерна для случая магнитного фазового перехода с формированием в веществе сложной геликоидальной структуры магнитных спиновых моментов.

На рис. 4 приведены спектры ЯМР ^7Li для трех ориентаций магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах в поле $H_0 = 94\text{ кЭ}$. При $T > T_N$ спектры ^7Li для всех ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле состоят из трех квадрупольно расщеплен-

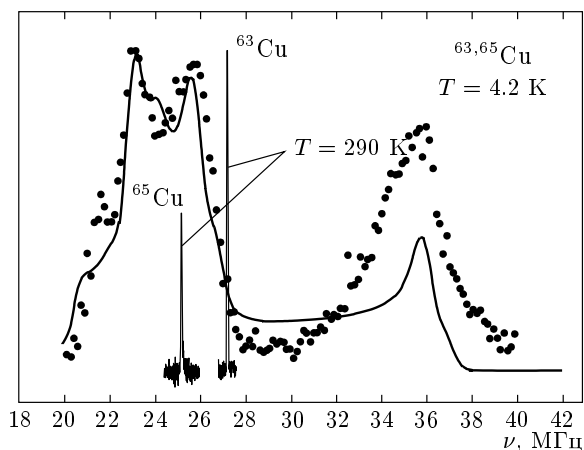


Рис. 3. Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ (\bullet). Также показаны спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра

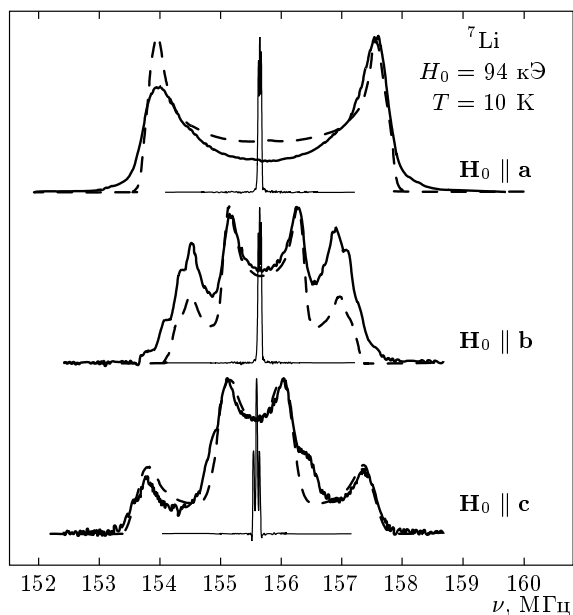


Рис. 4. Спектры ЯМР ^7Li в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu_2O_2 при температуре $T = 10 \text{ K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel a, b, c$ (сплошные линии). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР-спектрам ^7Li при комнатной температуре. Штриховые линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали

ных линий, как и ожидается для ядер со спином $I = 3/2$ и ненулевым значением квадрупольной частоты $^7\nu_Q = 47(1) \text{ кГц}$. Ниже температуры Нееля спектры ^7Li , как и спектры меди, приобретают вид, характерный для несоизмеримых с решеткой спиральных магнитных структур. Когда магнитное поле приложено вдоль кристаллографических осей b и c , спектры ЯМР ^7Li представляют собой четырехгорбые уширенные линии, а когда вдоль оси a — резонансная линия лития имеет только два максимума.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЙ

В случае планарного геликса пространственная ориентация магнитного момента иона меди Cu^{2+} , $\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e}_{m,i,j,k}$, расположенного на позиции с радиус-вектором $\mathbf{r}_{m,i,j,k}$, определяется единичным вектором $\mathbf{e}_{m,i,j,k} = (e_{m,i,j,k}^x, e_{m,i,j,k}^y, e_{m,i,j,k}^z)$, компоненты которого выражаются следующим образом:

$$e_{m,i,j,k}^x = \cos \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} - \sin \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (1)$$

$$e_{m,i,j,k}^y = \sin \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} + \cos \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (2)$$

$$e_{m,i,j,k}^z = -\sin \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k}. \quad (3)$$

Здесь θ_m ($m = \text{I, II, III, IV}$) — угол между осью кристалла c и нормалью \mathbf{n} к плоскости геликса; ψ_m — угол между проекцией \mathbf{n} на плоскость ab и осью a , $\varphi_{m,i,j,k}$ — угол вращения, задающий изменение фазы магнитных моментов при трансляции в направлениях a, b и c . Углы $\varphi_{m,i,j,k}$ для четырех плоскостей I–IV могут быть выражены через волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{Q} = (\pi/a, 0.174 \cdot 2\pi/b, 0)$ [1] и начальные фазы ϕ_m следующим образом:

$$\varphi_{m,i,j,k} = \mathbf{Q}(ia, jb, kc) + \phi_m. \quad (4)$$

Для уменьшения независимых варьируемых параметров магнитной структуры LiCu_2O_2 мы, учитывая симметричные свойства пространственной группы P_{nma} , полагали, что $\theta_{\text{IV}} = -\theta_{\text{II}} = \theta_{\text{I}}, \theta_{\text{III}} = -\theta_{\text{I}} = \theta_{\text{II}}, \psi_{\text{IV}} = \psi_{\text{II}} = \psi_{\text{I}}$ и $\psi_{\text{III}} = \psi_{\text{I}} = \psi_{\text{II}}$ [16].

Значение локального магнитного поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R})$, создаваемого в точке \mathbf{R} (\mathbf{R} — позиция меди Cu^+ или лития Li^+) магнитными моментами ионов Cu^{2+} с координатами \mathbf{r}_i , определяется дальнедействующим

дипольным полем H_{dip} и наведенным «контактным» сверхтонким полем H_{hf} :

$$h_{loc}(R) = H_{dip}(R) + H_{hf}(R) = \sum_i \left[3 \frac{(r_i - R)(\mu_i(r_i - R))}{|r_i - R|^5} - \frac{\mu_i}{|r_i - R|^3} \right] + \sum_i A_{hf} \mu_i. \quad (5)$$

Здесь μ_i — магнитный момент на i -й позиции иона Cu^{2+} , а A_{hf} — константа сверхтонкого взаимодействия. Расчет дипольных магнитных полей на позициях Cu^+ показал, что $H_{dip} \approx 2$ кЭ много меньше экспериментально определенного локального поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Cu}}) \sim 10\text{--}15$ кЭ. Поэтому при дальнейшем анализе спектров меди мы пренебрегали вкладом $H_{dip}(\mathbf{R}_{\text{Cu}})$ и считали, что $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Cu}})$ определяется главным образом изотропным наведенным полем H_{hf} [19]. Что касается спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$, то для описания их расщепления ниже $T = T_N$ достаточно учесть только вклад H_{dip} в локальное поле $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Li}})$ при значении магнитного момента иона Cu^{2+} $\mu_i \approx 0.8\text{--}1.0\mu_B$. Отметим, что сверхтонкое поле H_{hf} в выражении (5) рассчитывалось суммированием по четырем, ближайшим к Cu^+ , магнитным ионам Cu^{2+} . При расчете дипольного поля H_{dip} на ядрах лития учитывался вклад от соседних ионов Cu^{2+} , расположенных внутри сферы радиусом 40 Å.

Спектры ЯМР ${}^{63,65}\text{Cu}$ и ${}^7\text{Li}$ при определенном направлении внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 характеризуют распределение по кристаллу проекции локального магнитного поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R})$ в месте расположения ядра-зонда на направление \mathbf{H}_0 . При несоизмеримой магнитной структуре фазы $\varphi_{m,i,j,k}$ магнитных моментов ионов Cu^{2+} принимают все значения от 0 до 2π при перемещении вдоль цепочки $\text{Cu}^{2+}\text{--O}$. В этом случае форма линии ЯМР определяется распределением плотности локального поля $f(\omega) \propto |\gamma_n dh_{loc}(R)/d\varphi|^{-1}$ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$), где γ_n — гиромагнитное отношение. В данной работе для расчета формы линий ЯМР использовалась разработанная авторами специальная программа моделирования, численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов полного гамильтониана (квадрупольного H_Q и зеемановского H_M) ядерной системы с учетом пространственной ориентации магнитных моментов меди, описанной выше. Программа позволяет из анализа резонансных спектров извлекать такие параметры, как компоненты тензоров градиента электрического поля и магнитного сдвига, а также получать информацию о рас-

пределении локальных магнитных полей на ядрах ЯМР-зондов. Сплошные линии на рис. 2, 3 и штриховые на рис. 4 демонстрируют результат моделирования спектров меди и лития с помощью данной программы. При анализе спектров ${}^{63,65}\text{Cu}$ в качестве варьируемых параметров использовались амплитуда локального сверхтонкого поля $|h_{loc,1}|$, наводимого на позициях Cu^+ одним соседним магнитным моментом иона Cu^{2+} , углы $\theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2$, задающие пространственную ориентацию спиновых спиралей в цепочках Cu^{2+} и разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях I, II, III, IV $\Delta\phi_{21} = \phi_{\text{II}} - \phi_1, \Delta\phi_{32} = \phi_{\text{III}} - \phi_{\text{II}}$ и $\Delta\phi_{43} = \phi_{\text{IV}} - \phi_{\text{III}}$. При моделировании литиевых спектров варьировалась величина эффективного магнитного момента μ на ионе Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе. Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчетными и экспериментальными спектрами, записанными в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $H_0 = 94$ кЭ при ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, представлены в таблице. Обращает на себя внимание, что все спектры, как меди, так и лития при $H_0 = 0$ и $H_0 = 94$ кЭ для направлений поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ моделируются при соотношении $\theta_1 = \theta_2$ и, за исключением случая $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$, $\psi_2 = \psi_1 - 180^\circ$ (см. таблицу). Кроме того, величины $|h_{loc,1}|$ и μ не зависят ни от величины, ни от направления поля H_0 . Мы отмечаем, что при моделировании спектров имело место несоответствие интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полного спектра. Дело в том, что некоторые ЯМР-параметры, влияющие на интенсивность спектров, такие, например, как времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества η , являются, вообще говоря, зависимыми от резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удается записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это и приводит к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях. Отметим также, что полученное нами при моделировании спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ значение магнитного момента иона Cu^{2+} $\mu = 1.10(2)\mu_B$ немного превышает значение $\mu = 0.85 \pm 0.15\mu_B$, определенное в экспериментах по рассеянию нейтронов [8]. Возможно, данное расхождение связано с тем, что в ло-

Таблица. Значения параметров магнитной структуры LiCu_2O_2 (см. текст)

	$ h_{loc,1} $, кЭ	μ, μ_B	θ_1 , град.	θ_2 , град.	ψ_1 , град.	ψ_2 , град.	$\Delta\phi_{21}$, град.	$\Delta\phi_{32}$, град.	$\Delta\phi_{43}$, град.
$H_0 = 0$	5.4(1)	1.10(2)	29(1)	29(1)	135(1)	-45(1)	90	—	90
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	5.4(1)	1.10(2)	29(1)	29(1)	135(1)	-45(1)	90	153(2)	90
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	5.4(1)	1.10(2)	42(1)	42(1)	135(1)	-45(1)	90	115(2)	90
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	5.4(1)	1.10(2)	57(1)	57(1)	80(1)	-81(1)	90	-45(2)	90

кальное магнитное поле на ядрах лития небольшой вклад кроме дипольного вносит еще и контактное сверхтонкое поле, которое не учитывалось при анализе литиевых спектров.

В соответствии с данными, представленными в таблице, картина магнитной структуры в мультиферроике LiCu_2O_2 и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляется следующей. В нулевом внешнем магнитном поле пространственные ориентации планарных геликсов в спиновых цепочках плоскостей $m = \text{I, II, III, IV}$ представлены на рис. 1. В слоях I и IV плоскости спиновых спиралей параллельны, нормаль \mathbf{n} к этим плоскостям отклонена от оси c на угол 29° , а ее проекция на плоскость ab составляет с осью a угол 135° . Геликсы в плоскостях II и III также параллельны друг другу, их нормаль тоже повернута на 29° относительно направления c , но проекция \mathbf{n} на плоскость ab составляет с осью a угол -45° . Кроме того, магнитные моменты в цепочках Cu^{2+} , составляющих бислои (II–III) и (I–IV), имеют противоположные направления закручивания спиралей, внутри же каждого бислоя эти направления совпадают (см. рис. 1). Отметим, что такая же последовательность направлений закручивания спиновых спиралей в слоях $m = \text{I, II, III, IV}$ была предложена для объяснения результатов недавних исследований методом нейтронной дифракции магнитной структуры NaCu_2O_2 [20].

При замораживании образца в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ, направленном вдоль оси кристалла c , магнитная структура LiCu_2O_2 не изменяется. Моделирование спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ позволяет определить величину $\Delta\phi_{32}$ в исследуемом соединении. Ее значение $\Delta\phi_{32} = 153^\circ$ очень близко к величине $\Delta\phi_{32} = 148.7^\circ$, определенной в нейтронных исследованиях [1].

Магнитное поле, направленное вдоль оси a , приводит к увеличению углов θ_1, θ_2 на 13° и уменьшению $\Delta\phi_{32} = 115^\circ$, оставляя неизменными значе-

ния ψ_1 и ψ_2 , т.е. поле H_0 немного подворачивает плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь положить нормаль \mathbf{n} геликсов в плоскость ab . Наиболее существенное изменение магнитной структуры мультиферроика LiCu_2O_2 имеет место при замораживании кристалла ниже $T_N = 23$ К в поле $H_0 = 94$ кЭ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$. В этом случае проекции нормали \mathbf{n} на плоскость ab и ось b в каждом из слоев I, II, III, IV почти коллинеарны. Однако в отличие от магнитных структур, рассмотренных выше, параллельность плоскостей геликсов в слоях I, IV и II, III при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ нарушается. Пространственная ориентация геликса в цепочках Cu^{2+} во внешнем магнитном поле определяется конкуренцией между кристаллической анизотропией, определяющей плоскость легкого намагничивания, и анизотропией магнитной восприимчивости ($\chi_{\parallel\mathbf{n}} \neq \chi_{\perp\mathbf{n}}$). На изменение ориентации плоскости поляризации магнитных моментов в поле $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ (при $H_0 \geq 30$ кЭ) указывалось в работах [11, 21]. По мнению авторов этих работ, в магнитном поле, направленном вдоль оси b кристалла, имеет место переориентационный переход типа спин-флоп, при котором геликс, расположенный в плоскости ab , переворачивается в плоскость ac . Мы, в свою очередь, вместо резкого спин-флоп-перехода наблюдаем скорее постепенный поворот плоскостей геликса в цепочках Cu^{2+} в направлении к ac -плоскости, индуцированный внешним полем вдоль оси b . Отсутствие резких переориентационных переходов при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b, c}$, возможно, обусловлено достаточно низкой симметрией планарных геликсов в мультиферроике LiCu_2O_2 .

Итак, наши результаты указывают на то, что спиновые спирали в LiCu_2O_2 не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab, bc или ac . Мы также не нашли подтверждения выводам работ [8–10] о том, что нормаль геликса \mathbf{n} лежит в плоскости ab и направлена вдоль диагонали квадратного кластера CuO_4 (вдоль связи $\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}$).

Вследствие симметричности такой пространственной ориентации спиновой спирали относительно направлений a и b спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ должны быть идентичны, чего, однако, не наблюдается в эксперименте. Как уже упоминалось выше, наши результаты свидетельствуют о чередовании направлений закручивания спиновых спиралей в слоях I, II, III, IV. Согласно теории КНБ (Катсуры – Нагаоши – Балатского), каждая цепочка $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$ генерирует ненулевую электрическую поляризацию $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{n}$ [4] (здесь \mathbf{e}_{ij} — вектор, связывающий магнитные моменты в позициях i и j вдоль цепочки). Применение теории КНБ для расчета макроскопической поляризации вдоль оси c , в рамках предлагаемой нами магнитной структуры, показало, что $\mathbf{P}_c = \mathbf{P}_{c,I} + \mathbf{P}_{c,II} + \mathbf{P}_{c,III} + \mathbf{P}_{c,IV} = 0$, поскольку $\mathbf{P}_{c,I} = \mathbf{P}_{c,IV} = -\mathbf{P}_{c,II} = -\mathbf{P}_{c,III}$. Это, однако, противоречит результатам экспериментов [3], которые показали, что $\mathbf{P}_c \neq 0$. Таким образом, вопрос о применимости модели КНБ для объяснения природы сегнетомагнетизма в оксиде LiCu_2O_2 остается открытым.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитной структуры мультиферроика LiCu_2O_2 . Проведены измерения спектров ЯМР-изотопов меди $^{63,65}\text{Cu}$ и лития ^7Li в магнитоупорядоченной фазе кристалла LiCu_2O_2 , в котором отсутствуют двойники, в нулевом и во внешнем магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при ориентациях кристалла $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Все полученные спектры ЯМР удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры. При этом выяснено, что спиновые спирали в LiCu_2O_2 не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . Внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси c кристалла, не изменяет пространственной ориентации геликсов в цепочках Cu^{2+} . Магнитное поле $H_0 = 94$ кЭ, направленное вдоль осей a и b , подворачивает плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль внешнего магнитного поля. Наибольший поворот плоскостей поляризации магнитных моментов имеет место при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00354), гранта Президента РФ (МК-1232.2011.2) и УрО РАН (гранты №№ 12-У-2-1025, 11-2-НП-477).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
2. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin et al., Phys. Rev. B **70**, 020406 (2004).
3. S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 057601 (2007).
4. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
5. I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
6. A. S. Moskvin and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **78**, 024102 (2008); A. S. Moskvin, Y. D. Panov, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **79**, 104112 (2009).
7. S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 127201 (2008).
8. Y. Yasui, K. Sato, Y. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084720 (2009).
9. Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084721 (2009).
10. L. Zhao, K.-W. Yeh, T.-W. Huang et al., arXiv: 1104.2155v1.
11. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., ЖЭТФ **135**, 1151 (2009).
12. Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, С. В. Верховский и др., *Материалы XI Международного междисциплинарного симпозиума (ODPO-11)*, т. II, 51 (2008).
13. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 580 (2010).
14. R. Berger, P. Önnerud, and R. Tellgren, J. Alloys Comp. **184**, 315 (1992).
15. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli et al., Phys. Rev. B **72**, 014405 (2005).
16. S. Furukawa, M. Sato, and S. Onoda, Phys. Rev. Lett. **105**, 257205 (2010).
17. A. Rigamonti, F. Borsa, and P. Carretta, Rep. Progr. Phys. **61**, 1367 (1998).
18. R. E. Walstedt, Springer Tracts in Modern Physics **228** (2008).
19. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах*: избранные лекции и обзоры, Мир, Москва (1970).
20. L. Capogna, M. Reehuis, A. Maljuk et al., Phys. Rev. B **82**, 014407 (2010).
21. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara et al., arXiv:1112.4971v1.