

НЕСОИЗМЕРИМЫЙ ГЕЛИКОИДАЛЬНЫЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2

А. А. Гиппиус^{a,b,*}, А. С. Москвин^c, Е. Н. Морозова^{a,b}, К. С. Охотников^c

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^b Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
117333, Москва, Россия

^c Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2006 г.

Представлены результаты измерений ядерного магнитного резонанса ${}^{6,7}\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ и ядерного квадрупольного резонанса ${}^{63,65}\text{Cu}$ в изоструктурных квазиодномерных соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 со спиновой цепочкой в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях. При температурах, меньших $T_c = 24$ К для LiCu_2O_2 и $T_c = 13$ К для NaCu_2O_2 , форма ЯМР-линии является характерной для несоизмеримой статической модуляции локального магнитного поля, согласующейся с несоизмеримой спиральной модуляцией магнитных моментов. Различия в форме ЯМР-спектров ${}^{23}\text{Na}$ и ${}^7\text{Li}$ обсуждаются, исходя из особенностей кристаллической структуры LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

PACS: 75.10.Jm, 76.60.-k

В последнее время низкоразмерные фрустрированные квантовые спиновые системы привлекают повышенное внимание (см., например, [1]). Особый интерес представляют цепочки спинов, равных $1/2$, с сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной различием в знаках между ближайшим (NN) и следующим за ближайшим (NNN) обменными интегралами. Одним из недавно открытых примеров таких систем являются изоструктурные квазиодномерные купраты LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 с ферромагнитным NN и антиферромагнитным NNN взаимодействиями [2–5]. В настоящей работе представлены результаты ЯМР-исследований магнитной структуры и фазовых переходов в двух изоструктурных квазиодномерных купратах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , которые испытывают фазовые переходы в магнитоупорядоченное состояние, соответственно, при $T_c = 24$ К и $T_c = 12.6$ К [4, 6, 7].

Оба вещества являются изоляторами с орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа $Pnma$), содержащей два типа атомов меди. Ионы меди в магнитном состоянии Cu^{2+} находятся в 5-координированной кристаллографической позиции $\text{Cu}2$, образующей цепочку связанных по общему ребру квадратов Cu^{2+}O_4 , направленную вдоль оси b (рис. 1). Пара соседних цепочек соединена между собой общими атомами кислорода, образуя двойной слой пирамид CuO_5 . В 2-координированной позиции $\text{Cu}1$, разделяющей слои пирамид, находятся ионы меди в характерном для гантельной координации немагнитном состоянии Cu^{1+} . Атомы Li расположены между двумя соседними цепочками CuO_2 в плоскости ab и также образуют двойные слои пирамид LiO_5 . Особенностью кристаллической структуры LiCu_2O_2 является частичное ($\sim 10\%$) замещение ионов меди Cu^{2+} в цепочках (позиция $\text{Cu}2$) на ионы Li^{1+} , обусловленное близостью их ионных радиусов: соответственно 0.69 \AA и 0.68 \AA . Этого не происходит в NaCu_2O_2 , поскольку ионный радиус

*E-mail: gippius@mail.ru

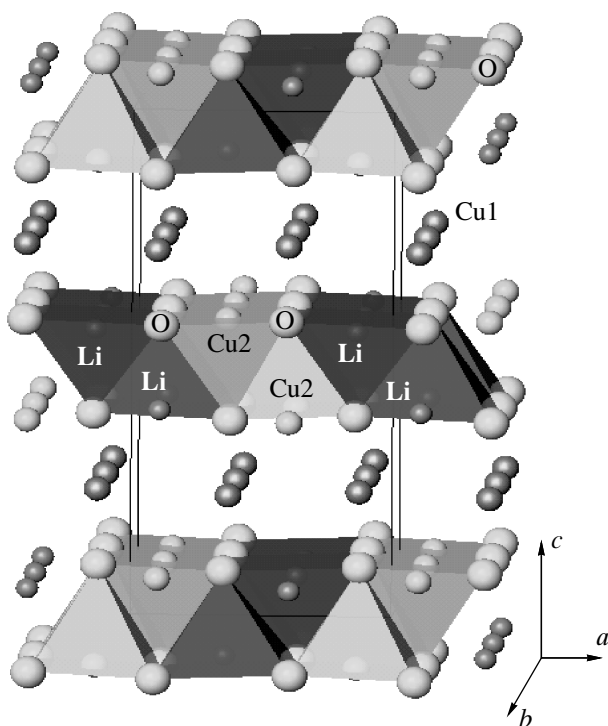


Рис. 1. Кристаллическая структура LiCu_2O_2

Na^{1+} значительно больше (0.97 \AA). При температуре $T_c = 24 \text{ K}$ LiCu_2O_2 испытывает магнитный фазовый переход, при котором возникает несоизмеримая геликоидальная магнитная структура, существование которой было обнаружено в экспериментах по ЯМР [4] и рассеянию нейтронов [6, 8]. Большой ионный радиус Na^{1+} способствует большей степени кристаллографического порядка внутри цепочки и, следовательно, более выраженной одномерности магнитных свойств в NaCu_2O_2 . Это приводит к уменьшению температуры упорядочения T_c до 12.6 K .

Спектры ЯМР измерялись на когерентном импульсном спектрометре методом интегрирования спинового эха при развертке магнитного поля на фиксированной частоте 32.2 МГц . Измерения спектров ЯКР проводились с пошаговой разверткой частоты. Монокристаллические образцы LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 были синтезированы с помощью метода, описанного в работе [6].

Анализ полученных спектров ЯМР (рис. 2) удобно начать с NaCu_2O_2 (рис. 2б). При $T > T_c$ ($T = 60 \text{ K}$, нижний спектр) спектр ^{23}Na представляет собой спектр ядерного магнитного резонанса для ядер со спином $3/2$ в присутствии квадрупольного расщепления первого порядка. При понижении температуры и переходе через $T_c = 12.6 \text{ K}$ происхо-

дит драматическое изменение спектра — расщепление ЯМР-линии центрального перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ с возникновением характерной формы линии с двумя краевыми сингулярностями. Такая форма линии указывает на распределенный характер локального магнитного поля на ядрах ^{23}Na , возникающего вследствие несоизмеримой модуляции локального магнитного поля [9–11] ниже T_c . Это подтверждают эксперименты по рассеянию нейтронов [5–7], в которых при температурах, меньших T_c , наблюдается формирование несоизмеримой спиральной структуры магнитных моментов Cu в плоскости ab . На рис. 3 схематично показано, почему появление геликоидального магнитного поля на ядре приводит к формированию распределенной линии ЯМР с двумя краевыми сингулярностями. Важной особенностью наблюдаемых эффектов является соотношение между величиной наведенного локального поля на ядрах ^{23}Na и ^7Li и внешним магнитным полем, составляющее около $2\text{--}3\%$. Поскольку квадрупольное расщепление в первом порядке теории возмущений не зависит от ларморовского поля, линии спутных переходов $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и $1/2 \leftrightarrow 3/2$ практически точно повторяют форму центральной линии.

LDA-расчеты электронной структуры и кластерные вычисления показали, что причиной формирования несоизмеримой геликоидальной спиновой структуры является сильная внутрицепочечная фрустрация, приводящая к образованию магнитной спирали [4, 12].

В случае LiCu_2O_2 ситуация несколько более сложная. В парамагнитном состоянии квадрупольное расщепление ЯМР-спектра ядер ^7Li (рис. 2а, нижний спектр) значительно (примерно в 33 раза) меньше квадрупольного расщепления для ^{23}Na . Поэтому в магнитоупорядоченном состоянии квадрупольные эффекты полностью скрыты магнитным уширением центрального перехода и практически не оказывают влияния на наблюдаемый спектр ЯМР (рис. 2а, верхний спектр). Из этого спектра видно, что при температурах, меньших T_c , в LiCu_2O_2 наблюдается не дублет, а квартет. По-видимому, это связано с описанным выше частичным замещением ионов меди Cu^{2+} в цепочках (позиция $\text{Cu}2$) на ионы Li^{1+} , приводящим к разбиению магнитных спиралей в цепочках на отдельные участки. Это приводит к образованию доменных стенок с переворотом фазы спина на 180° , поскольку согласно LDA-расчетам обменное взаимодействие через один ион Cu^{2+} вдоль цепочки является антиферромагнитным [4, 12]. Поэтому наблюдаемый спектр ЯМР ^7Li является суперпозицией описанного выше дублета от основной

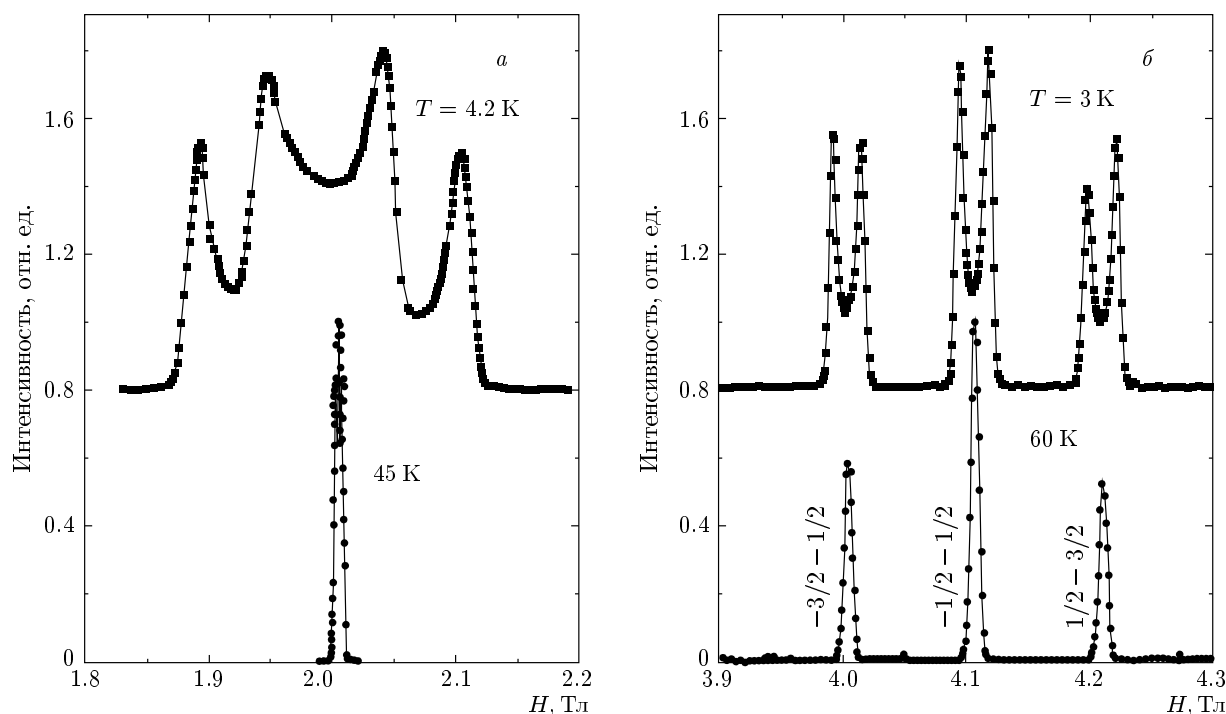


Рис. 2. Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ (а) и ${}^{23}\text{Na}$ (б), измеренные выше T_c (нижние спектры) и ниже T_c (верхние спектры) для $H \parallel c$. Для удобства сравнения масштаб оси абсцисс для всех спектров одинаков

части атомов Li и атомов Li, находящихся вблизи таких доменных стенок.

Наличие дефектов в кристаллической структуре LiCu_2O_2 хорошо видно из сравнения результатов измерения спектров ЯКР меди в обоих соединениях при разных температурах (рис. 4). Правая линия каждого дублета соответствует изотопу ${}^{63}\text{Cu}$, левая — изотопу ${}^{65}\text{Cu}$, отношения интенсивностей и частот соответствуют отношениям естественного содержания и квадрупольных моментов этих изотопов. В дальнейшем речь будет идти о линии ЯКР ${}^{63}\text{Cu}$. Видно, что в купрате натрия полуширина линии в 3 раза меньше, что указывает на большую пространственную однородность градиента электрического поля в NaCu_2O_2 . Это является следствием наличия некоторого количества ионов Li^{1+} в цепочках, возмущающих электрическое поле. Следует отметить, что в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 данные линии ЯКР резко исчезают при температурах, меньших T_c , при этом в LiCu_2O_2 возникает сложный спектр ядерного антиферромагнитного резонанса (АФМР). Этот эффект обусловлен возникновением пространственного модулированного магнитного поля в позиции Cu2. В NaCu_2O_2 по неизвестной пока причине спектр АФМР не наблюдается. От меди в по-

зиции Cu1 в LiCu_2O_2 сигнала не наблюдается из-за большой пространственной неоднородности градиента электрического поля. Следует отметить, что в поликристаллическом образце LiCu_2O_2 линия ЯКР на частоте около 27 МГц (${}^{63}\text{Cu}$) наблюдалась ранее в работе [13], но была ошибочно отнесена к позиции Cu1.

В заключение отметим, что спектры ЯМР ${}^{6,7}\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$, измеренные в магнитоупорядоченном состоянии изоструктурных квазиодномерных магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 , однозначно свидетельствуют о несоизмеримых статических модуляциях локального магнитного поля, соответствующего несоизмеримой спиральной модуляции локальных магнитных моментов меди. Однако характер магнитной спирали в обоих соединениях принципиально различен, что является следствием особенностей кристаллической структуры и отражается как в ЯМР-, так и в ЯКР-спектрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32876), гранта Президента РФ (МК-1212.2005.2), CRDF (грант № RU-P1-2599-MO-04).

ЛИТЕРАТУРА

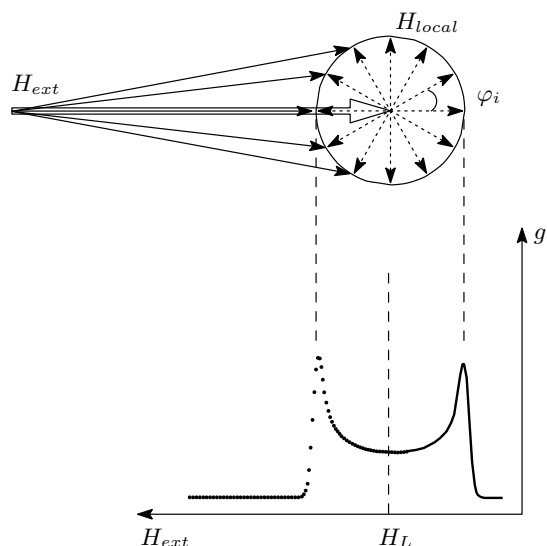


Рис. 3. Схематическая иллюстрация возникновения распределенной линии ЯМР с двумя крайними сингулярностями при наличии геликоидального магнитного поля на ядре в магнитоупорядоченном состоянии. Локальное поле $H_{local} \approx 0.1$ Тл направлено в плоскости ab и составляет угол $\varphi_i = kz_i$ с внешним полем $H_{ext} \approx 4$ Тл, где z_i — координата иона Cu^{2+} вдоль цепочки, k — волновой вектор спирали; $\mathbf{H}_{total}(z) = \mathbf{H}_{ext} + \mathbf{H}_{local}(z)$. Интенсивность ЯМР-сигнала: $g(z) \sim |dH_{total}(z)/dz|^{-1}$

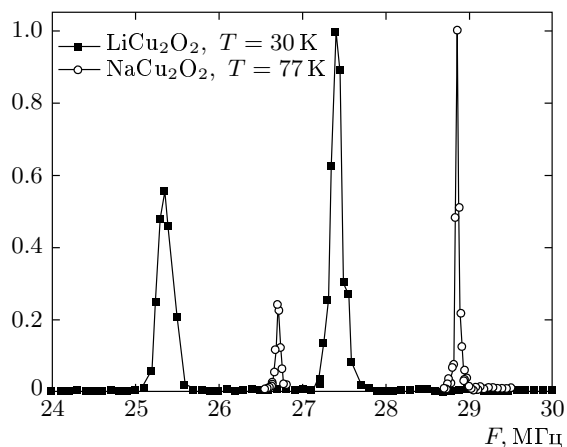


Рис. 4. Спектры ЯКР $NaCu_2O_2$ и $LiCu_2O_2$ при температурах, больших T_C , на ядрах меди в позиции Cu_2

1. *Quantum Magnetism*, ed. by U. Schollwöck, J. Richter, D. J. J. Farnell, and R. F. Bishop, Lect. Notes Phys., Springer, Berlin (2004), Vol. 645.
2. R. Berger, *J. Less-Comm. Met.* **169**, 33 (1991).
3. D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin et al., *Phys. Rev. B* **57**, 4377 (1998).
4. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin et al., *Phys. Rev. B* **70**, 020406 (2004).
5. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., *Phys. Rev. B* **71**, 140402 (2005).
6. T. Masuda et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004).
7. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, S.-L. Drechsler, and M. Baenitz, *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, e335 (2006).
8. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli et al., *Phys. Rev. B* **72**, 014405 (2005).
9. R. Blinc, *Phys. Rep.* **79**, 331 (1981).
10. C. Berthier, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **11**, 797 (1978).
11. M. Kogoj, S. Zumer, and R. Blinc, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **17**, 2415 (1984).
12. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et al., *Europhys. Lett.* **73**, 83 (2006).
13. F. C. Fritschij, H. B. Brom, and R. Berger, *Sol. St. Comm.* **107**, 719 (1998).