

К ТЕОРИИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В LiCu_2O_2

*М. В. Еремин**

*Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 22 января 2019 г.,
после переработки 16 июня 2019 г.
Принята к публикации 19 июня 2019 г.

Предложена микроскопическая теория связи спинов меди с внешним электрическим полем в магнитоупорядоченной фазе LiCu_2O_2 . Получены формулы для компонент дипольного момента обменно-связанных пар спинов меди, а также выражения для описания макроскопической поляризации через углы, определяющие пространственные ориентации плоскостей вращения спинов (геликсов) в бицепочках меди. Показано, что отсутствие электрической поляризации в изоструктурном соединении NaCu_2O_2 может быть объяснено различием спиновых структур в NaCu_2O_2 и LiCu_2O_2 .

DOI: 10.1134/S0044451019120058

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение LiCu_2O_2 относится к классу низкоразмерных магнетиков со спиральными упорядочениями спинов в цепочках из ионов меди [1–4]. Интерес к нему особенно возрос в связи с открытием электрической поляризации в магнитоупорядоченной фазе в 2007 г. [4]. Исследования показали, что в этом соединении реализуется какой-то неизвестный механизм магнитоэлектрической связи [5, 6]. Критический обзор рассмотренных механизмов до 2009 г. приведен в работе [7]. Первые образцы LiCu_2O_2 были довольно плохого качества и с двойникованием, так как периоды решетки вдоль осей a и b различаются в два раза. Это обстоятельство, а также несоответствие ранее предложенных механизмов возникновения электрической поляризации в LiCu_2O_2 , побудило авторов работы [8] высказать идею о том, что возникновение электрической поляризации связано с нестехиометрией образцов. В последующие годы исследования спиральных магнитных структур в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 проведены на монокристаллических образцах. При этом выяснилось, что качество образцов не является определяющим [9–16]. Это обстоятельство стимулирует поиски механизма магнитоэлектрической связи на основе регулярных кристаллических структур. Значительное внимание ис-

следователей привлекает тот факт, что в изоструктурном к LiCu_2O_2 соединении NaCu_2O_2 электрическая поляризация отсутствует, хотя, так же как и в LiCu_2O_2 , в соединении NaCu_2O_2 имеются цепочки ионов меди со спиральным закручиванием спинов.

В настоящей работе предлагается микроскопическая теория связи спинов с электрическим полем на основе регулярных структур LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Показано, что электрическую поляризацию в магнитоупорядоченной фазе LiCu_2O_2 и ее отсутствие в NaCu_2O_2 можно объяснить особенностями кристаллических и спиновых структур бицепочек меди. Рассмотрены роль нечетных кристаллических полей на позициях меди и эффект фрустрации кристаллической решетки в бицепочках меди, на которые ранее не обращалось внимания. Попутно мы оценим также влияние нестехиометрии образцов LiCu_2O_2 , обусловленной частичной заменой позиций Cu^{2+} ионами Li^+ .

2. ОПЕРАТОР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $3d$ -ЭЛЕКТРОНОВ МЕДИ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Структура кристаллов LiCu_2O_2 определена в работе [17]. Схематическое изображение позиций меди и кислорода приведено на рис. 1. Ионы меди находятся в окружении пяти ионов кислорода, которые находятся в вершинах пирамид. Пирамиды $\text{Cu}(1)\text{O}_5$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ имеют общую грань. В элементарной ячейке имеются четыре иона меди: $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$ и

* E-mail: meremin@kpfu.ru

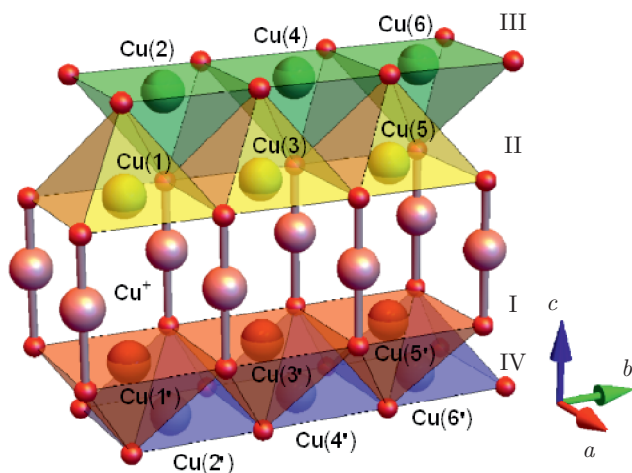


Рис. 1. Схематическое изображение позиций меди и кислорода. Цифрами I, II, III, IV обозначены цепочки ионов меди

Таблица 1. Координаты ближайших ионов кислорода. Начало координат совмещено с позицией иона Cu(1)

	$x, \text{Å}$	$y, \text{Å}$	$z, \text{Å}$	$r, \text{Å}$
1	1.380	1.432	0.015	1.988
2	-1.335	1.432	-0.130	1.962
3	-1.335	-1.432	-0.130	1.962
4	1.380	-1.432	0.015	1.988
5	-0.038	0	2.494	2.494

Cu(1'), Cu(2'). Координаты ближайших ионов кислорода около позиции Cu(1) приведены в табл. 1.

Расщепление состояний $3d$ -дырки меди четным кристаллическим полем рассчитано в работах [18, 19]. Отклонения от тетрагональной симметрии позиций меди в [18] не учитывались. Волновая функция основного состояния имеет вид $|xy\rangle$. Отклонения от тетрагональной симметрии учитывались в работе [19]. При этом авторы [19] использовали локальную систему координат, повернутую вокруг оси с кристалла так чтобы ось x' лежала в плоскости Cu(1)–O(5)–Cu(2). В результате диагонализации оператора четного кристаллического поля, определенного с учетом реальной структуры кристалла LiCu_2O_2 , авторы [19] нашли, что волновые функции состояний меди Cu(1) заметно изменяются. Так, волновая функция возбужденного состояния, соответствующая $|y'z'\rangle$

в локальной системе координат, изменилась к виду $0.921|y'z'\rangle - 0.389|x'y'\rangle$. Ниже, для ясности изложения рассматриваемого механизма магнитоэлектрической связи, в промежуточных выкладках мы будем использовать эту локальную систему координат, а окончательный результат приведем в кристаллографической системе осей.

На рис. 1 видно, что на ионах меди имеется сильное нечетное кристаллическое поле. Это поле приводит к перемешиванию состояний основной электронной конфигурации $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ с состояниями возбужденной конфигурации противоположной четности $\text{Cu}^{2+}(3d^8 4p)$ и, таким образом, индуцирует поляризуемость состояний $3d$ -электронов во внешнем электрическом поле. Кроме того, линейное по электрическому полю взаимодействие $3d$ -электронов меди с электрическим полем возникает из-за асимметрии перекрывания $3d$ -оболочки меди с $2p$ -, $2s$ -оболочками окружающих ионов кислорода. Важную роль играет также ковалентность, которая учитывается методом наложения конфигураций с переносом заряда, $3d^9 L$ и $3d^{10} L^{-1}$, где L — символ электронных конфигураций окружающих ионов кислорода.

Эффективный гамильтониан энергии связи удобно записать следующим образом:

$$H_E = \sum_{k,p,t} \left\{ E^{(1)} U^{(k)} \right\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}. \quad (1)$$

Здесь фигурные скобки обозначают прямое произведение сферических компонент электрического поля (с учетом поляризуемости среды) с единичным тензорным оператором $U^{(k)}$, p принимает значения 1, 3 и 5, k — четные числа 2 и 4. В модели суперпозиции, т. е. когда энергия системы считается равной сумме энергий отдельных пар, компоненты дипольного момента имеют вид

$$D_t^{(1k)p} = \sum_j d^{(1k)p}(R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\theta_j \phi_j), \quad (2)$$

где $C_{-t}^{(p)} = \sqrt{4\pi/(2k_1)} Y_{kq}$ — компоненты сферического тензора, определяющего положение иона решетки в позиции с номером j . Величины $d^{(1k)p}(R_j)$ состоят из двух слагаемых:

$$d^{(1k)p}(R_j) = d_{cf}^{(1k)p}(R_j) + d_{cov}^{(1k)p}(R_j). \quad (3)$$

Первое слагаемое, как и в теории вынужденных электрических дипольных переходов в кристаллах без центра инверсии, определяется формулой [20]

$$d_{cf}^{(1k)p}(R_j) = 2|e| \frac{(2k+1)\langle r \rangle_{l'p}}{|\Delta_{l'p}| \sqrt{2p+1}} \times \\ \times \left(l || C^{(1)} || l' \right) \left(l' || C^{(p)} || l \right) \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ l & l' & l \end{Bmatrix} a^{(p)}(R_j), \quad (4)$$

в которой в данном случае $l = 2, l' = 1, |\Delta_{l'p}|$ — энергетический интервал между центрами тяжести электронных конфигураций $3d^8 4p$ и $3d^9$. Согласно спектроскопическим данным, он примерно равен 80000 см^{-1} [21]. Рассчитанное с применением хартри-фоковских волновых функций ионов Fe^{3+} значение $\langle r \rangle_{3d,4p} = 0.55$ ат. ед. [22]. Внутренние параметры оператора нечетного кристаллического поля $H_{cr} = \sum_o a^{(p)}(R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\theta_j \phi_j)$ оценивались по формуле

$$a^{(p)}(R_j) = -\frac{Z_j e^2}{R_j^{p+1}} \langle r^p \rangle_{l'p} + \frac{(2p+1)G_{pd}e^2}{(l || C^{(p)} || l') R_j} \times \\ \times \sum_{\alpha} (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} S_{lm,\alpha} S_{\alpha,l'm}, \quad (5)$$

Z_j — эффективный заряд иона решетки, $S_{lm,\alpha}$ — интегралы перекрывания, $G_{pd} \approx 10$ — параметр обменного заряда на связи металл-лиганд, аналогичный тому, который используется в теории четного кристаллического поля [23, 24].

Второе слагаемое в (3) учитывает перемешивание электронных конфигураций с переносом заряда $3d^9 L$ и $3d^{10} L^{-1}$. Используя технику приближенного вторичного квантования на неортогональных функциях [25], мы получили следующее выражение:

$$d_{cov}^{(1k)p}(R_j) = |e| \sum_q (-1)^q \sqrt{2p+1} \times \\ \times \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} d_q^{(k)}(R_j), \quad (6)$$

в котором

$$d_q^{(k)}(R_j) = (2k+1) \sum_{l_{\alpha}, m, m'} (-1)^{l-m} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle lm | r C_q^{(1)} | l_{\alpha} m \rangle, \quad (7)$$

$$\langle lm | r C_q^{(1)} | l m' \rangle = \lambda_{lm,\alpha} \langle \alpha | r C_q^{(1)} | \alpha' \rangle \lambda_{\alpha',lm'} - \\ - 2 \langle l | r C_q^{(1)} | \alpha \rangle \lambda_{\alpha,lm'}. \quad (8)$$

В (8) использовано обозначение $\lambda_{lm,\alpha} = \gamma_{lm,\alpha} + S_{lm,\alpha}$, $\gamma_{lm,\alpha}$ — параметры ковалентности, как и в методе молекулярных орбиталей.

Таблица 2. Рассчитанные значения $\text{Re } D_t^{(1k)p}$ в 10^{-2} ат. ед.

Значения чисел kpt	По формуле (4)	По формуле (6)
210	-21.64	-0.32
211	-0.41	-0.33
230	0.74	-1.34
231	0.08	-3.33
232	0.13	-0.22
233	0.01	-4.99
430	5.18	0.85
431	0.56	0.02
432	0.93	0.06
433	0.04	0.26

Двухцентровые интегралы $\langle lm | r C_q^{(1)} | l_{\alpha} m \rangle$ и интегралы перекрывания $S_{lm,\alpha}$ рассчитывались с помощью хартри-фоковских волновых функций ионов Cu^{2+} и O^{2-} , приведенных соответственно в работах [26] и [27]. Значения параметров ковалентности для четырех ближайших ионов кислорода (см. табл. 1) были приняты равными $\gamma_{3d0,2p0} = -0.1, \gamma_{3d1,2p1} = 0.08, \gamma_{3d0,2s} = -0.02$, опираясь на данные по магнитному резонансу о перенесенных спиновых плотностях на ядра ионов кислорода [28, 29]. Итоговые результаты расчета параметров оператора (1) при $p = 1$ и 3 в кристаллографической системе координат (см. рис. 1) для позиции $\text{Cu}(1)$ приведены в табл. 2. Ниже нам потребуются также их значения в системе координат, повернутой на угол φ вокруг оси с кристалла. Они получаются путем добавления множителя $\exp(-it\varphi)$ к величинам, приведенным в табл. 2.

Мнимые части величин $D_t^{(1k)p}$ оказались сравнительно малыми и поэтому не приводятся. Для позиций $\text{Cu}(2), \text{Cu}(1')$ и $\text{Cu}(2')$ справедливы соотношения

$$D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(2)) = -D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(1)),$$

$$D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(1')) = -(-1)^t D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(1)),$$

$$D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(2')) = (-1)^t D_t^{(1k)p}(\text{Cu}(1)).$$

3. ЭФФЕКТИВНЫЙ ОПЕРАТОР СВЯЗИ СПИНОВ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Для краткости записи обозначим позиции ионов меди Cu(1) и Cu(2) через a и b . В третьем порядке теории возмущений учитываем оператор (1), спин-орбитальное и обменное взаимодействия. Возможны два варианта. В одном из них диагональным по орбитальным квантовым числам является оператор обменного взаимодействия, в другом — оператор (1). В первом случае эффективный оператор связи спинов с электрическим полем записывается следующим образом:

$$H_{eff}^{(1)} = i \frac{\lambda_a (J_{\rho\varphi} - J_{\tau\varphi})}{2\Delta_{\rho\tau}^2} \times \left\{ \langle \rho | l_a^{(\alpha)} | \tau \rangle \langle \tau | H_E(a) | \rho \rangle + \text{H.c.} \right\} [s_a \times s_b]_\alpha + i \frac{\lambda_b (J_{\rho\varphi} - J_{\rho\mu}) J_{\varphi\rho}}{2\Delta_{\varphi\mu}^2} \times \left\{ \langle \varphi | l_b^{(\alpha)} | \mu \rangle \langle \mu | H_E(b) | \varphi \rangle + \text{h.c.} \right\} [s_b \times s_a]_\alpha. \quad (9)$$

Здесь ρ и φ — орбитальные квантовые числа основных, а τ и μ — возбужденных состояний ионов меди. Сумма по парам возбужденных состояний подразумевается. При выводе выражения (9) оператор обменного взаимодействия иона b с возбужденным состоянием иона a записывался в виде $H_{ex}(\tau\varphi) = J_{\tau\varphi}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)$. Аналогично $H_{ex}(\tau\varphi) = J_{\rho\mu}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)$ — оператор обменного взаимодействия основного состояния иона b с возбужденным состоянием иона a и $H_{ex}(\rho\varphi) = J_{\rho\varphi}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)$ — оператор обменного взаимодействия ионов в основных состояниях. Поскольку в рассматриваемом фрагменте кристаллической структуры Cu(1)–Cu(2) имеется центр инверсии, оба члена в правой части (9) можно объединить. Каждому матричному элементу $\langle \tau | V_E(\text{Cu}(1)) | \rho \rangle$ можно поставить в соответствие элемент $\langle \mu | V_E(\text{Cu}(2)) | \varphi \rangle$, отличающийся лишь знаком. Здесь четко видно усиление связи спинов с электрическим полем из-за геометрической фрустрации фрагментов кристаллической решетки, которое ранее не отмечалось в литературе.

В качестве нулевого гамильтониана выступает оператор четного кристаллического поля. Известно, что расщепления состояний $3d$ -электрона в LiCu_2O_2 из-за четного кристаллического поля составляют величины порядка 10^4 см^{-1} [18, 19], так что применимость теории возмущений в данном случае не вызывает сомнений. Поясняющая схема одного из виртуальных возбуждений в паре ионов Cu(1)–Cu(2) приведена на рис. 2. Основное состояние $|\rho\rangle$ иона Cu(1)

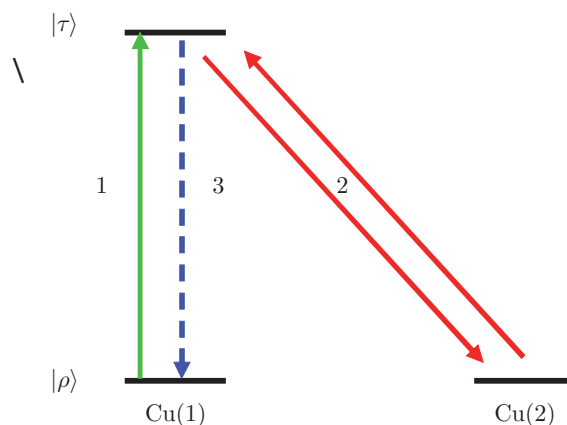


Рис. 2. Пример схемы виртуального возбуждения. Линии с номерами 1, 2 и 3 соответствуют матричным элементам операторов H_E , H_{ex} и H_{so}

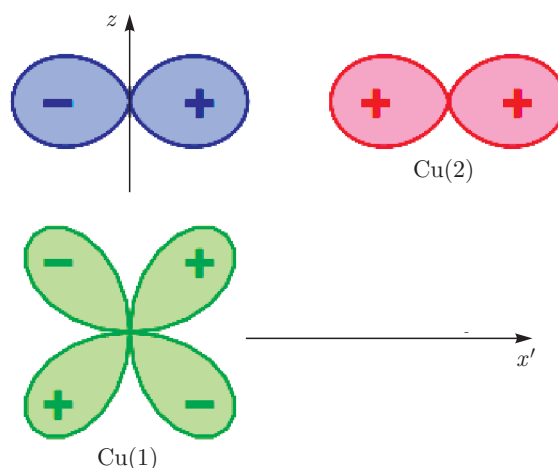


Рис. 3. Иллюстрация пространственного распределения $3d_{x'z}$ -состояния меди и $2p_x$ -орбитали мостикового кислорода в локальной системе координат

связывается с возбужденным $|\tau\rangle$ спин-орбитальным взаимодействием $H_{so} = \lambda_a(\mathbf{l}_a \cdot \mathbf{s}_a)$, затем подключается обменное взаимодействие $H_{ex} = J_{\tau,\varphi}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)$, а переход из состояния $|\tau\rangle$ в основное ρ осуществляется из-за взаимодействия дырки меди с электрическим полем (оператор возмущения H_E). При этом двукратное вырождение по спину каждого из упомянутых орбитальных состояний подразумевается. Пространственное распределение орбиталей меди и мостикового кислорода, по которым осуществляется доминирующий «канал» обменного взаимодействия спинов меди, пояснено на рис. 3.

Члены ряда теории возмущений, в которых матричные элементы оператора H_E диагональны, при-

водят к спиновому оператору

$$H_{eff}^{(2)} = i \frac{\lambda_a [\langle \rho | H_E | \rho \rangle - \langle \tau | H_E | \tau \rangle]}{2\Delta_{\tau\rho}^2} \times \\ \times \left\{ \langle \rho | l_a^{(\alpha)} | \tau \rangle J_{\tau\rho, \rho\varphi} + \text{h.c.} \right\} [s_a \times s_b]_\alpha + \\ + i \frac{\lambda_b [\langle \varphi | H_E | \varphi \rangle - \langle \mu | H_E | \mu \rangle]}{2\Delta_{\mu\varphi}^2} \times \\ \times \left\{ \langle \varphi | l_b^{(\alpha)} | \mu \rangle J_{\mu\rho, \varphi\rho} + \text{H.c.} \right\} [s_b \times s_a]_\alpha. \quad (10)$$

При выводе формулы (10) использовалось представление вторичного квантования. Операторы обменного взаимодействия записывались в виде

$$H_{ex}(\rho\tau) = J_{\rho\varphi, \tau\varphi} a_\rho^+ a_\tau b_\varphi^+ b_{\varphi'} + \text{H.c.}, \\ H_{ex}(\varphi\mu) = J_{\varphi\rho, \tau\varphi} b_\varphi^+ b_\mu a_\rho^+ a_{\rho'} + \text{H.c.} \quad (11)$$

Наличие векторного произведения спинов в (9) и (10) напоминает обратный механизм Дзялошинского – Мория, предложенный в работах [30, 31].

Однако имеются принципиальные различия. Связь спинов с электрическим полем в [30] получается путем разложения оператора Дзялошинского – Мория по смещениям мостикового аниона, индуцированным действием электрического поля. Это так называемый ионный механизм поляризации. В рассматриваемых нами фрагментах Cu(1)–Cu(2) и Cu(1')–Cu(2') такой оператор отсутствует, так как между ионами меди имеется центр инверсии. В отличие от работы [30], задействован более эффективный механизм связи состояний 3d-электронов с электрическим полем.

4. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ СВЯЗИ СПИНОВ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Для лучшего понимания механизма связи спинов с электрическим полем в паре спинов Cu(1)–Cu(2) в формуле (9) удобно начать с приближения тетрагональной симметрии фрагментов CuO₅. Перейдем в локальную систему координат с осью x' , лежащей в плоскости Cu(1)–O(5)–Cu(2). Опираясь на полуэмпирические правила Гуденафа – Канамоори – Андерсона, заключаем (см. рис. 3), что наиболее активными в обменном взаимодействии являются электронные орбитали возбужденных состояний $|\eta'\rangle = |x'z'\rangle$. Параметр обменного взаимодействия $J_{\varepsilon'\eta'}$ входит также в выражение для симметричного анизотропного обменного взаимодействия ионов меди, которое недавно изучалось в работе [19] по угловой зависимости ширины линии магнитного резонанса. Привлекая результаты этих исследований,

мы находим, что $J_{\varepsilon'\eta'} \approx 1100 \text{ см}^{-1}$. Такую же оценку величины можно получить, привлекая данные о значении обменного интеграла между ионами меди в YBa₂Cu₃O₆ [32]. При этом следует учесть, что в формуле (9) фигурирует параметр обменной связи иона меди с возбужденным состоянием другого иона меди. В этом случае энергии виртуального перескока электрона от одного иона Cu²⁺ на другой и энергия переноса с мостикового кислорода в возбужденное состояние меди уменьшаются на величину $|\Delta_{\eta'\varepsilon'}| \approx 13000 \text{ см}^{-1}$. Из-за этого π -связь возбужденного состояния меди с мостиковым кислородом становится такой же эффективной, как σ -связь основного состояния меди с кислородом. Учитывая, что между состояниями $|\eta'\rangle$ и $|\varepsilon'\rangle$ имеются матричные элементы как от H_E , так и от H_{so} , по формуле (9) находим

$$p_{12}^{x'} = d_{12}^{x'} [s_1 \times s_2]_{y'}, \\ p_{32}^{y'} = d_{32}^{y'} [s_3 \times s_2]_{x'}, \quad (12)$$

где $d_{12}^{x'} = d_{32}^{y'} = 4.2 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.

Матричный элемент $\langle \eta' | H_E | \varepsilon' \rangle$ рассчитывался по формуле (1) со значениями $D_t^{(1k)p}$ из табл. 2, $\lambda = -829 \text{ см}^{-1}$. Компоненты тензора диэлектрической проницаемости берем из работы [4]. В магнитоупорядоченной фазе LiCu₂O₂ согласно [4] $\varepsilon_{ab} = 11.3$, $\varepsilon_c = 7.1$.

Обсудим эффекты отклонения от тетрагональной симметрии. Наиболее важными являются те, что изменяют структуру формулы (12). Они появляются из-за изменения правил отбора матричных элементов, оператора (1) и спин-орбитального взаимодействия. Так, при учете параметров $D_t^{(1k)p}$ с $t = \pm 1$ (см. табл. 2) появляются члены

$$\Delta p_{12}^z = \Delta d_{12}^z [s_1 \times s_2]_{y'}, \quad \Delta p_{32}^z = \Delta d_{32}^z [s_3 \times s_2]_{x'}, \\ \Delta d_{12}^z = \Delta d_{32}^z = -0.2 d_{12}^{x'}$$

а из-за изменения волновых функций $|\eta'\rangle$, $|\varepsilon'\rangle$ и правил оператора спин-орбитального взаимодействия возникают новые члены вида

$$\Delta p_{12}^{x'} = 0.01 d_{12}^{x'} [s_1 \times s_2]_z, \\ \Delta p_{32}^{y'} = 0.70 d_{32}^{y'} [s_1 \times s_2]_z. \quad (13)$$

Обсудим вначале, что дает формула (10) в приближении тетрагональной симметрии. Суть механизма связи спинов с электрическим полем заключается в следующем. Ион меди с номером 1 из основного состояния $|\varepsilon'\rangle$ переходит в возбужденное

$|\eta'\rangle$ из-за недиагонального по орбитальным состояниям обменного взаимодействия с ионом Cu(2), затем возбужденное состояние иона Cu(1) поляризуется под действием оператора H_E , и на заключительном этапе процесса из-за спин-орбитального взаимодействия $H_{so} = \lambda(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_1)$ ион Cu(1) переходит в основное состояние $|\varepsilon'\rangle$. В общем случае, вклад в энергию оказывается пропорциональным разности поляризаций основного и возбужденного состояний. В данном случае из правил отбора матричных элементов следует, что электронная поляризация основного состояния равна нулю. Параметр $J_{\varepsilon'\varepsilon',\eta'\varepsilon'}$ оцениваем следующим образом. Согласно данным по рассеянию нейтронов [4], параметр обменной связи $J_{\varepsilon\varepsilon,\varepsilon\varepsilon} \approx 260 \text{ см}^{-1}$. Учитывая, что значения параметров обменного взаимодействия пропорциональны интегралам перекрывания, приходим к выводу, что $J_{\varepsilon'\varepsilon',\eta'\varepsilon'} \approx 700 \text{ см}^{-1}$. В итоге для суммирования процессов виртуальных возбуждений описанного типа (их четыре) находим

$$\begin{aligned} p_{12}^z &= d_{12}^z [\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]_{y'}, \\ p_{32}^z &= d_{32}^z [\mathbf{s}_3 \times \mathbf{s}_2]_{x'}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $d_{12}^z \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.

При учете отклонений от тетрагональной симметрии появляются члены нового типа

$$\begin{aligned} \Delta p_{12}^z &= 0.01 d_{12}^z [\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]_z, \\ \Delta p_{32}^z &= 0.70 d_{32}^z [\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]_z. \end{aligned} \quad (15)$$

Формулы дипольных моментов для пар ионов меди в бицепочках I, IV получаются аналогично. На рис. 1 видно, что знаки параметров нечетного кристаллического поля в цепочках I, IV и II, III противоположны друг другу. Матричные элементы спин-орбитального и обменного взаимодействий те же самые, что и в бицепочке II, III. Так, в приближении тетрагональной симметрии для компонент поляризуемости, относящейся к ионам меди с номерами $1'$ и $2'$, имеем

$$\begin{aligned} p_{1'2'}^x &= -d_{12}^x [\mathbf{s}_{1'} \times \mathbf{s}_{2'}]_{y'}, \\ p_{1'2'}^z &= -d_{12}^z [\mathbf{s}_{1'} \times \mathbf{s}_{2'}]_{y'}. \end{aligned} \quad (16)$$

5. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ LiCu_2O_2

Как отмечалось в работах [33, 34], особенностью соединений первых образцов LiCu_2O_2 с двойникованием являлось частичное замещение (порядка 10%) ионами Li^{1+} позиций Cu^{2+} . У этих ионов примерно

одинаковые ионные радиусы и одинаковая координация из ионов кислорода. Предположим, что ион меди в позиции Cu(2) замещен ионом Li^{1+} . Тогда ион Li^{1+} индуцирует нечетное кристаллическое поле на ионе меди в позиции $\text{Cu}^{2+}(4)$ (см. рис. 1). В данном случае удобно сразу проводить оценки в кристаллографической системе координат. Параметры обменного взаимодействия в позициях Cu(4)–Cu(6) берем, как и для соединения LiCuVO_4 , из работы [35]: $J_{\varepsilon\zeta} = -230 \text{ см}^{-1}$ и $J_{\zeta\zeta} = 20 \text{ см}^{-1}$. Оцененное значение параметра $\text{Re } D_0^{(12)1}$ по формуле (9) оказывается равным 0.005 ат. ед. Как видно, оно много меньше приведенного в табл. 2. В этой связи становится понятным вывод экспериментального исследования [36] о том, что влияние нестехиометрии не является определяющим в формировании магнитоэлектрических свойств LiCu_2O_2 .

6. МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Спиновые структуры кристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 изучались в ряде работ. В большинстве экспериментальных исследований авторы склоняются к выводу о том, что в каждой из цепочек спины меди лежат в плоскостях (планарная модель). При этом направления спинов меди закручиваются по спиралям по мере изменения координаты z'' вдоль оси b кристалла. Изменение направлений спинов в работах по рассеянию нейтронов [1, 4, 15] и ядерному магнитному резонансу [2, 5, 6, 9–16], как правило, описывается формулой

$$s_v'' = s \{ \mathbf{n}_{x''} \cos(k_v z'' + \phi_v) + \mathbf{n}_{y''} \sin(k_v z'' + \phi_v) \}. \quad (17)$$

Здесь $\mathbf{n}_{x''}$ и $\mathbf{n}_{y''}$ — два взаимно ортогональных единичных вектора в плоскости вращения спинов (плоскости геликсов). Ориентация геликсов относительно локальной системы координат xyz пояснена на рис. 4. Базисные компоненты волнового вектора \mathbf{k} равны $k_a = \pi/a$, $k_b = 0.344\pi/b$, $k_c = 0$ [1, 4]. Индекс « v » относится к плоскостным цепочкам из оснований пирамидок CuO_5 (см. рис. 1), а индексы позиций спинов внутри цепочек для краткости записи в (17) опущены. Сведения об ориентации геликсов пока противоречивы. Результаты исследований магнитного резонанса на ядрах ${}^7\text{Li}$ в работах [5, 9, 14] интерпретированы, главным образом, в предположении, что спиновые геликсы лежат в координатных плоскостях. В итоговой работе [15] по результатам оригинальных исследований магнитного резонанса на ядрах ${}^7\text{Li}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{65}\text{Cu}$ в монокристаллических образцах LiCu_2O_2 авторы пришли к выводу, что плоскости ге-

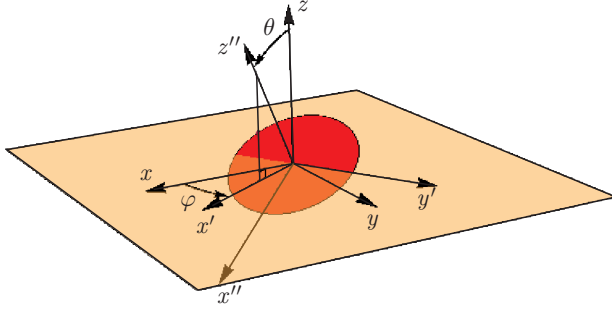


Рис. 4. Ориентация плоскости геликса. Ось z направлена вдоль оси c кристалла, угол между осью x и осью b составляет 45°

ликсов не лежат ни в одной из координатных плоскостей. Согласно [6] ось геликсов лежит в плоскости ab кристалла под углом 45° к оси b кристалла (рис. 4).

Компоненты спинов в системе координат xyz связаны с компонентами $s_{x''}$, $s_{y''}$ в плоскости геликса соотношениями

$$\begin{aligned} s_x &= s_{x''} \cos \theta \cos \varphi - s_{y''} \sin \varphi, \\ s_y &= s_{x''} \cos \theta \sin \varphi + s_{y''} \cos \varphi, \\ s_z &= -s_{x''} \sin \vartheta. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь учтено, что в плоскости геликса $s_{z''} = 0$. Для выяснения наличия или отсутствия макроскопической поляризации необходимо провести усреднение векторных произведений спиновых моментов в (12) и других подобных формулах по углам вращения спинов в плоскости геликсов.

Согласно выводам работ [9, 15], в NaCu_2O_2 направления вращения спинов в цепочках II и III (а также в I и IV) противоположны. Используя формулу (17), в случае противоположно направленных волновых векторов ($k_{\text{II}} = -k_{\text{I}}$) находим

$$\begin{aligned} \langle s_1 s_2 \rangle_y &= s_2^x s_1^z - s_1^x s_2^z = s_1 s_2 \sin \varphi \sin \vartheta \times \\ &\times [\sin(-k_{\text{II}} z'' + \phi_{21}) \cos(k_{\text{II}} z'') - \sin(k_{\text{II}} z'') \times \\ &\times \sin(-k_{\text{II}} z'' + \phi_{21})] = \\ &= s_1 s_2 \sin \varphi \sin \vartheta \cos(2k_{\text{II}} z'') \sin \phi_{21}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь через ϕ_{21} обозначена разность фаз закручивания спинов в соседних цепочках. По данным о рассеянии нейтронов [1, 3] она примерно равна 90° . Из формулы (19) следует, что среднее значение $\langle [s_1 s_2]_y \rangle$ равно нулю. Аналогично находим, что $\langle [s_1 s_2]_x \rangle = 0$ и $\langle [s_1 s_2]_z \rangle = 0$. Таким образом, рассматриваемый сценарий, упоминавший в диссертации Садыкова [16] в качестве возможного, действительно объясняет отсутствие макроскопической поляризации в NaCu_2O_2 [11].

Для случая $k_{\text{II}} = k_{\text{III}}$ и $k_{\text{I}} = k_{\text{IV}}$, который считается наиболее реалистичным для LiCu_2O_2 , получаем

$$\langle [s_1 s_2]_y \rangle = s_1 s_2 \sin \varphi_{\text{II}} \sin \vartheta_{\text{II}} \sin \phi_{21}, \quad (20)$$

$$\langle [s_1 s_2]_x \rangle = s_1 s_2 \cos \varphi_{\text{II}} \sin \vartheta_{\text{II}} \sin \phi_{21}, \quad (21)$$

$$\langle [s_1 s_2]_z \rangle = s_1 s_2 \cos \vartheta_{\text{II}} \sin \phi_{21}. \quad (22)$$

В работах [9, 15, 16] предпочтение отдается варианту, в котором закручивание спинов в геликсах бицепочек I, II и III, IV осуществляется в противофазах. При этом предполагается, что плоскости геликсов параллельны. В нашем описании это означает, что в формулах (12)–(15) $\vartheta_{\text{II}} = \vartheta_{\text{I}}$ и $\varphi_{\text{II}} = \varphi_{\text{I}}$, но $\phi_{21} = -\phi_{2'1'}$ и, следовательно, в этом случае компоненты поляризаций зигзаговых цепочек I, II и III, IV складываются, т. е. мы получаем макроскопическую поляризацию.

Микроскопическое рассмотрение, предложенное в данной работе, позволяет выделить важнейшие микроскопические параметры всех компонент электрической поляризации зигзаговой цепочки II, III имеем

Так, для описания доминирующих компонент электрической поляризации зигзаговой цепочки II, III имеем

$$\begin{aligned} P_a &\approx -(P_{12}^{x'} + P_{32}^{y'}) = -s_1 s_2 d_{12}^{x'} N \times \\ &\times [\sin \vartheta_{\text{II}} (\cos \varphi_{\text{II}} + \sin \varphi_{\text{II}}) + 0.5 \cos \vartheta_{\text{II}}] \sin \phi_{21}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} P_b &\approx (P_{12}^{x'} - P_{32}^{y'}) = s_1 s_2 d_{12}^{x'} N \times \\ &\times [\sin \vartheta_{\text{II}} (\cos \varphi_{\text{II}} - \sin \varphi_{\text{II}}) - 0.5 \cos \vartheta_{\text{II}}] \sin \phi_{21}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} P_c &\approx s_1 s_2 (d_{12}^z + \Delta d_{12}^z) N (\cos \varphi_{\text{II}} + \sin \varphi_{\text{II}}) \times \\ &\times \sin \vartheta_{\text{II}} \sin \phi_{21} + 0.7 s_1 s_2 d_{12}^z N \cos \vartheta_{\text{II}} \sin \phi_{21}, \end{aligned} \quad (25)$$

где N — число пар $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)$ в одном кубическом сантиметре. Наши численные оценки таковы: $0.25 d_{12}^x N \approx 8$ мкКл/м² и $0.25 d_{12}^z N \approx 5$ мкКл/м².

7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В настоящей работе предложена микроскопическая теория связи спинов меди с внешним электрическим полем в LiCu_2O_2 . Найдено, что основным структурным элементом, определяющим магнитоэлектрические свойства LiCu_2O_2 , является не отдельная цепочка, как это считалось ранее, а бицепочка с геометрической фрустрацией фрагментом из ионов кислорода. Получены простые аналитические формулы, позволяющие при заданной магнитной структуре спиновых цепочек

количественно оценить компоненты электрической поляризации как отдельных бицепочек, так и всего кристалла. Показано, что отсутствие электрической поляризации в изоструктурном соединении NaCu_2O_2 можно объяснить различием спиновых структур в NaCu_2O_2 и LiCu_2O_2 . Проведена оценка влияния частичного обмена позиций ионов Cu^{2+} и Li^+ . Найдено, что она слабо влияет на магнитоэлектрические свойства LiCu_2O_2 . Проведены численные оценки макроскопической поляризации. По порядку величины они соответствуют экспериментальным данным [4, 37]. Рассмотренный механизм магнитоэлектрической связи применим к большому классу соединений неколлинеарных ферримагнетиков, в которых магнитные ионы находятся в позициях без центра инверсии.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00244).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004).
2. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina, A. V. Zalessky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, and S.-L. Drechsler, *Phys. Rev. B* **70**, 020406(R) (2004).
3. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **72**, 15014405 (2005).
4. S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057601 (2007).
5. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутн, А. А. Гиппиус, К. С. Охотников, А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, *ЖЭТФ* **135**, 1151 (2009).
6. Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084721 (2009).
7. A. S. Moskvina and S.-L. Drechsler, *Eur. Phys. J. B* **71**, 331 (2009).
8. A. S. Moskvina, Yu. D. Panov, and S.-L. Drechsler, *Phys. Rev. B* **79**, 104112 (2009).
9. К. С. Охотников, *Магнитные взаимодействия в сильно коррелированных электронных системах на основе 3d-элементов*, Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (2009).
10. L. Carogna, M. Reehuis, A. Maljuk, R. K. Kremer, B. Ouladdiaf, M. Jansen, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **82**, 014407 (2010).
11. Ph. Leininger, M. Rahlenbeck, M. Raichle, B. Bohnenbuck, A. Maljuk, C. T. Lin, B. Keimer, E. Weschke, E. Schierle, S. Seki, Y. Tokura, and J. W. Freeland, *Phys. Rev. B* **81**, 085111 (2010).
12. 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, *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
13. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Г. Смольников, С. В. Верховский, А. Л. Бузлуков, И. Ю. Арапова, Y. Furukawa, А. Ю. Якубовский, А. А. Буш, *ЖЭТФ* **146**, 990 (2014).
14. A. A. Bush, N. Büttgen, A. A. Gippius, M. Horvatić, M. Jeong, W. Kraetschmer, V. I. Marchenko, Yu. A. Sakhratov, and L. E. Svistov, *Phys. Rev. B* **97**, 054428 (2018).
15. А. Ф. Садыков, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. П. Геращенко, А. Г. Смольников, С. В. Верховский, И. Ю. Арапова, К. Н. Михалев, А. А. Буш, *ФММ* **120**, № 5, 1 (2019).
16. А. Ф. Садыков, *Магнитные структуры низкоразмерных соединений LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2* , Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-матем. наук, Институт физики металлов, Екатеринбург (2017).
17. R. Berger, P. Ötner, and R. Tellgren, *J. Alloys Comp.* **184**, 315 (1992).
18. H.-Yu Huang, N. A. Bogdanov, L. Siurakshina, P. Fulde, J. van den Brink, and L. Hozoi, *Phys. Rev. B* **84**, 235125 (2011).
19. Z. Seidov, T. P. Gavrilova, R. M. Eremina, L. E. Svistov, A. A. Bush, A. Loidl, and H.-A. Krug von Nidda, *Phys. Rev. B* **95**, 224411 (2017).
20. B. R. Judd, *Phys. Rev. B* **127**, 750 (1961).
21. J. Simonetti and D. S. Mc Clure, *Phys. Rev. B* **16**, № 9, 3887 (1977).
22. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **19**, 52 (1977).
23. B. Z. Malkin, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, Vol. 21, ed. by A. A. Kaplyanski and R. M. Macfarlane, Amsterdam Elsevier Science Publishers (1987), Ch. 2, p. 1350.

24. M. V. Eremin and A. A. Kornienko, Phys. Stat. Sol. (b) **79**, 775 (1977).
25. М. В. Еремин, *Процессы переноса заряда и взаимодействие спиновых и орбитальных моментов в ионных кристаллах*, Дисс. на соискание ученой степени доктора физ.-матем. наук, Казань (1987).
26. E. Clementi and C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 177 (1974).
27. E. Clementi and A. D. MacLean, Phys. Rev. **133**, A419 (1964).
28. D. R. Taylor, J. Owen, and B. M. Wanklyn, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **6**, 2592 (1973).
29. P. Freund, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **7**, L33 (1974).
30. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
31. I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
32. R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, C. D. Frost, T. E. Mason, S. W. Cheong, and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **86**, 5377 (2001).
33. А. А. Гиппиус, А. С. Москвин, Е. Н. Морозова, К. С. Охотников, ЖЭТФ **132**, 99 (2007).
34. H. C. Hsu, H. L. Liu, and F. C. Chou, Phys. Rev. B **78**, 212401 (2008).
35. H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, M. V. Eremin, R. M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, and W. Abmus, Phys. Rev. B **65**, 134445 (2002).
36. Y. Yasui, K. Sato, Y. Kobayashi, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084720 (2009).
37. Li Zhao, Kuo-Wei Yeh, Sistla Muralidhara Rao, Tzu-Wen Huang, Phillip Wu, Wei-Hsiang Chao, Chung-Ting Ke, Cheng-En Wu, and Maw-Kuen Wu, Europhys. Lett. **97**, 37004 (2012).