

^{53}Cr ЯМР-исследование мультиферроика CuCrO_2

А. Г. Смольников⁺, В. В. Оглобличев^{+*×1)}, С. В. Верховский⁺, К. Н. Михалев⁺, А. Ю. Якубовский^{×°},
К. Кумагаи^{°2)}, Ю. Фурукава^{*2)}, А. Ф. Садыков⁺, Ю. В. Пискунов⁺, А. П. Геращенко⁺, С. Н. Барило[∇],
С. В. Ширяев[∇]

⁺Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

^{*}Ames Laboratory, Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, 50011 Iowa, USA

[×]Department of Physics, Faculty of Science, Hokkaido University, 060-0810 Sapporo, Japan

[°]Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[∇]Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 2 октября 2015 г.

После переработки 10 октября 2015 г.

Представлены результаты исследования магнитоупорядоченной фазы монокристалла CuCrO_2 методом ЯМР на ядрах ^{53}Cr в отсутствие внешнего магнитного поля. Спектр ЯМР ^{53}Cr наблюдается в диапазоне частот $\nu_{\text{res}} = (61-66)$ МГц. Форма спектра зависит от задержки t_{del} между импульсами в импульсной последовательности $\tau_{\pi/2}-t_{\text{del}}-\tau_{\pi}-t_{\text{del}}$ -эхо. Измерены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Оценены компоненты градиента электрического поля, сверхтонкие поля и магнитный момент на атомах хрома.

DOI: 10.7868/S0370274X15220087

I. Введение. Одной из наиболее типичных фрустрированных магнитных структур является структура с треугольной решеткой и антиферромагнитным взаимодействием между атомами. Такие структуры служат хорошими модельными объектами и активно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Именно к этому классу соединений относится CuCrO_2 , в котором наблюдаются фазовые переходы при температурах $T_{\text{N}1} = 24.3$ К и $T_{\text{N}2} = 23.6$ К [1, 2]. Ниже $T_{\text{N}2}$ согласно работам [3–7] формируется несоизмеримая с периодом кристаллической решетки магнитная структура с вектором распространения $Q = (q, q, 0)$ ($q = 0.329$). В работах [2, 8–10] была найдена корреляция между магнитным упорядочением и возникающей электрической поляризацией. Авторам удалось проследить зависимость поляризации от величины и направления внешнего магнитного поля и температуры и установить, что вектор поляризации \mathbf{P} направлен параллельно плоскости треугольной решетки ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{ab}$).

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования монокристалла CuCrO_2 методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах магнитных ионов хрома ^{53}Cr при $T = 4.2$ К в

нулевом внешнем магнитном поле ($H_0 = 0$). Локальные методы ЯМР на ядре магнитного иона напрямую отображают особенности магнитного упорядочения и, таким образом, могут дать дополнительную информацию о характеристиках возникающей магнитной структуры. Так, в магнитоупорядоченных материалах частота ЯМР определяется локальными сверхтонкими полями на ядрах, которые прямо пропорциональны величине магнитного момента иона μ [11, 12]. Изменение валентного состояния приводит к изменению величины магнитного момента, так что величина сверхтонкого поля в первом приближении прямо пропорциональна числу неспаренных электронов. В целом ряде экспериментальных и теоретических статей [2, 4, 7, 9, 13] приводятся значения $\mu = (0.95-3.89)\mu_{\text{B}}$ с большим разбросом. Поэтому выяснение реальной величины магнитного момента и валентного состояния ионов хрома в CuCrO_2 является актуальным и принципиальным.

II. Образцы и методика эксперимента. Исследованные в данной работе образцы CuCrO_2 представляли собой монокристаллы с размерами $3 \times 2 \times 1$ мм³. Рентгеноструктурный анализ размолотых в порошок кристаллов показал, что CuCrO_2 имеет гексагональную кристаллическую структуру с симметрией $R\bar{3}m$ и с параметрами элементарной ячейки $a = 2.97$ Å и $c = 17.10$ Å при комнатной температу-

¹⁾e-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

²⁾К. Kumagai, Y. Furukawa

ре. Эти данные находятся в согласии с полученными ранее в работах [1, 5].

Измерения ЯМР проводились на двух спектрометрах: модернизированном SXP 4100 и Avance III 500 (оба фирмы Bruker). Все измерения осуществлялись при $T = 4.2\text{ K}$ (образец находился в прямом контакте с жидким гелием) в нулевом внешнем магнитном поле ($H_0 = 0$). При поиске сигнала был просканирован широкий диапазон частот: $\nu_{\text{res}} = (30-90)\text{ МГц}$.

Спектры ЯМР ^{53}Cr были получены с использованием стандартной методики спинового эха, $\tau_{\pi/2}-t_{\text{del}}-\tau_{\pi}-t_{\text{del}}$ -эхо в режиме изменения частоты облучения образца. Длительность первого из импульсов была выбрана равной $\tau_{\pi/2} = 1\text{ мкс}$. Мощность РЧ-усилителя $W = (10-30)\text{ Вт}$. Время повторения эксперимента составляло 20 мс. При записи спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой РЧ-импульсом, применялось суммирование массива сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100\text{ кГц}$. Измерения ЯМР-спектров проводились при задержках между импульсами $t_{\text{del}} = 9, 13, 35, 60\text{ мкс}$.

Время спин-спиновой релаксации измерялось изменением задержки между импульсами t_{del} в интервале $t_{\text{del}} = (9-60)\text{ мкс}$ при возбуждении сигнала на частотах $\nu_{\text{res}} = 65.6, 65.2, 64.2, 61.5\text{ МГц}$.

Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности, которое удовлетворительно описывалось одноэкспоненциальной зависимостью. При измерении T_1 использовалась импульсная последовательность $\tau_{\pi}-t_{\text{inv}}-\tau_{\pi/2}-t_{\text{del}}-\tau_{\pi}-t_{\text{del}}$ -эхо при постоянной задержке $t_{\text{del}} = 13\text{ мкс}$ в интервале $t_{\text{inv}} = (0.050-3)\text{ мс}$ при возбуждении сигнала на частоте $\nu_{\text{res}} = 65.6\text{ МГц}$. При экстраполяции данных релаксации одной экспонентой время релаксации составляло $T_1 = 125\text{ мкс}$.

III. Результаты и обсуждение. Сложность наблюдения ЯМР на магнитном ионе хрома Cr^{3+} в упорядоченном состоянии обусловлена малым природным содержанием ЯМР-изотопа ^{53}Cr (9.5%) и очень короткими временами спин-спиновой релаксации. Тем не менее нам удалось впервые наблюдать ЯМР ^{53}Cr в исследуемом соединении.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{53}Cr при температуре $T = 4.2\text{ K}$ при разной задержке между импульсами t_{del} в нулевом внешнем магнитном поле. Спектры находятся в частотном диапазоне, характерном для атомов хрома в состоянии Cr^{3+} в октаэдрическом окружении из атомов кислорода [14, 15] и в изоморфном Al_2O_3 [16]. Форма спектра ЯМР ^{53}Cr за-

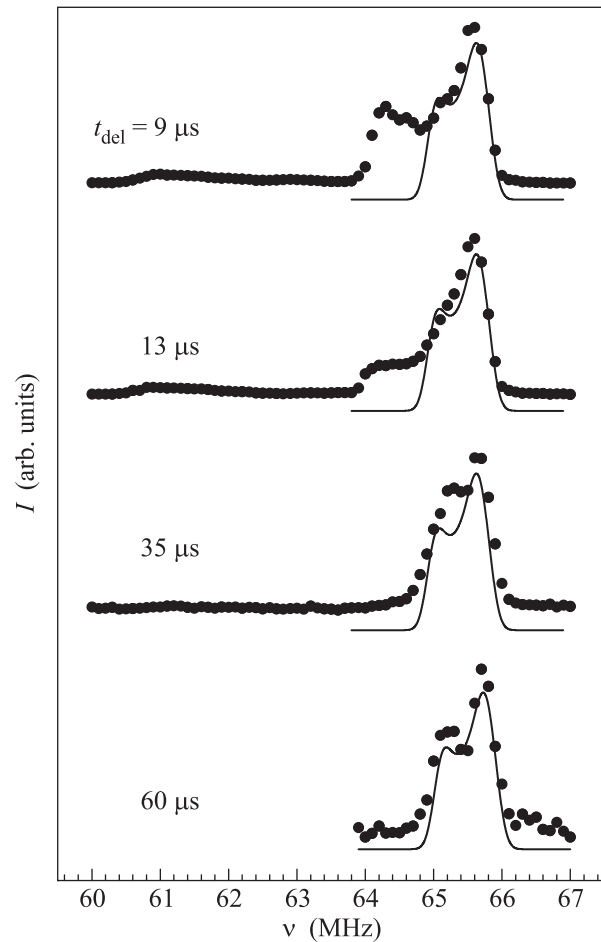


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{53}Cr в монокристалле CuCrO_2 , измеренные при разной задержке между импульсами t_{del} . Сплошная кривая – результат моделирования спектра

висит от задержки между импульсами и усложняется по мере ее уменьшения. На рис. 2 представлена зависимость амплитуды спинового эха $E(2t_{\text{del}})$ от удвоенной задержки между импульсами t_{del} на различных участках спектра. Видно, что спад на частоте $\nu_{\text{res}} = 64.2\text{ МГц}$ происходит значительно быстрее, чем на частотах $\nu_{\text{res}} = 65.6$ и 65.2 МГц . Подобное поведение сигналов ЯМР связано с присутствием в решетке как минимум двух различных состояний Cr^{3+} .

В общем случае для ^{53}Cr со спином $I = 3/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{53}Q = 0.0285 \cdot 10^{-24}\text{ см}^2$ должно наблюдаться $2I = 3$ линии: одна, соответствующая центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$), и две так называемые сателлитные ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2, 1/2 \leftrightarrow 3/2$). Однако четко разделенных линий, как, например, в работах [14-16], на спектрах ЯМР ^{53}Cr в CuCrO_2 не наблюдается. Это может быть обусловлено как значительным

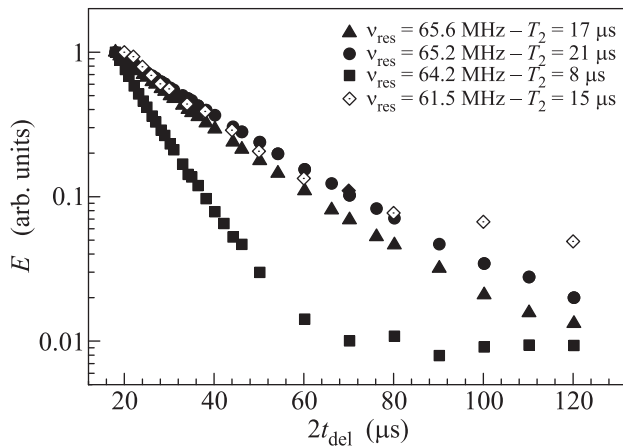


Рис. 2. Зависимости амплитуды спинового эха $E(2t_{\text{del}})$ от удвоенной задержки между импульсами $2t_{\text{del}}$, измеренные в монокристалле CuCrO_2 на различных участках спектра ЯМР ^{53}Cr : $\nu_{\text{res}} = 65.6, 65.2, 64.2, 61.5$ МГц. Значения времен спин-спиновой релаксации T_2 получены при экстраполяции данных одной экспонентой

неоднородным магнитным уширением линии $\Delta\nu$, так и малым значением квадрупольной частоты ν_Q .

Анализ результатов расчета тензора градиента электрического поля (ГЭП) $V_{\alpha\beta}$ на атомах хрома в модели точечных зарядов (МТЗ) показал, что главная ось z ГЭП направлена вдоль оси c , параметр асимметрии η близок к нулю, а квадрупольная частота $\nu_Q \approx 0.6$ МГц. Полученная оценка решеточного вклада в МТЗ сравнима с наблюдаемым магнитным уширением линии ЯМР ^{53}Cr ($\Delta\nu < 0.6$ МГц).

Частота ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле определяется локальными магнитными полями \mathbf{h}_{loc} , наводимыми на ядре собственными электронами иона и его ближайшим магнитным окружением. В общем случае локальное поле на ядре задается дипольным полем $\mathbf{h}_{\text{loc,dip}}$, создаваемым соседними магнитными моментами, и сверхтонким полем $\mathbf{h}_{\text{loc,hf}}$ (СТП):

$$\mathbf{h}_{\text{loc}} = \mathbf{h}_{\text{loc,hf}} + \mathbf{h}_{\text{loc,dip}}. \quad (1)$$

Величина дипольного поля на два-три порядка меньше сверхтонкого поля. Поэтому им в первом приближении можно пренебречь. Сверхтонкое поле $\mathbf{h}_{\text{loc,hf}}$ на ядре иона Cr^{3+} [11, 17, 18]

$$\mathbf{h}_{\text{loc,hf}} = g\mu_B A \mathbf{S}, \quad (2)$$

где $g\mu_B S$ – среднее значение магнитного момента, S – электронный спин, g -фактор для Cr^{3+} равен 2.0 [1, 19], A – константа сверхтонкого взаимодействия. Последняя включает в себя два вклада: обусловленный магнетизмом собственных неспаренных $3d^3$ -электронов и связанный с переносом спиновой поляризации от ближайшего магнитного окружения [17, 18].

В работе [14] была получена константа сверхтонкого взаимодействия для Cr^{3+} в октаэдрическом окружении из атомов кислорода в антиферромагнетике Cr_2O_3 : $A = -97.6$ кЭ/ μ_B . Поскольку основной сигнал ЯМР ^{53}Cr находится в интервале частот $\nu_{\text{res}} = (64-66)$ МГц, для вычисления сверхтонкого поля было взято среднее значение $\nu_{\text{res}} = 65$ МГц. Таким образом, учитывая гиромангнитное отношение хрома $^{53}\gamma = 0.24064$ МГц/кЭ, получим $h_{\text{loc,hf}} = \nu_{\text{res}}/^{53}\gamma = -270(5)$ кЭ и значение среднего магнитного момента атомов хрома $\mu = 2.77\mu_B$. Указанное значение магнитного момента хорошо согласуется с данными по нейтронной дифракции [4–6] и с теоретическим расчетом из первых принципов [13].

Помимо основного сверхтонкого поля в уравнении (1), мы вычислили дипольные поля $\mathbf{h}_{\text{loc,dip}}$ и их вклад в форму линии ЯМР ^{53}Cr . Дипольные поля вычислялись в пределах десяти координационных сфер с использованием обычного выражения:

$$\mathbf{h}_{\text{loc,dip}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} \{3\mathbf{r}_i(\mu\mathbf{r}_i) - \mu\mathbf{r}_i^2\}/r_i^5, \quad (3)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ – расстояние между атомами Cr; $\mu = \mu(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ – магнитный момент иона хрома, находящегося в позициях кристаллической решетки с координатами (x, y, z) . Начальные направления магнитных моментов, а также плоскость и направления развития магнитной геликоидальной структуры брались согласно модели, предложенной в работах [4–7]. Для расчета формы линий ЯМР использовалась специальная программа моделирования спектров, численно рассчитывающая энергетические уровни на основе полного гамильтониана ядерной системы, магнитного и квадрупольного вкладов [20, 21].

При $h_{\text{loc,hf}} \gg h_{\text{loc,dip}}$ распределение по кристаллу $h_{\text{loc,dip}}(r)$ модулирует сверхтонкое поле $h_{\text{loc,hf}}$, определяя характерную для несоизмеримых магнитных структур двугорбую форму линии ЯМР [22]. Как видно из рис. 1, было получено удовлетворительное совпадение теоретической кривой с экспериментальным спектром при задержке $t_{\text{del}} = 60$ мкс с $\mu = 2.77\mu_B$. Амплитуда дипольного поля при этом составила 2.36 кЭ. На основании симметрии кристалла в работах [4–7] утверждается, что в кристалле сосуществуют шесть магнитных структур, плоскости вращения магнитных моментов которых перпендикулярны кристаллографическим направлениям [100], [110], [010]. Поскольку нам удалось описать спектры, записанные при больших задержках, в модели, в которой хром формирует плоскостную несоизмеримую с периодом кристаллической решетки магнитную структуру, то дополнительный быстро релаксирующий вклад в спектре ЯМР ^{53}Cr мо-

жет быть связан с атомами хрома, находящимися в области изменения направления волнового вектора магнитной структуры. В этих областях нарушается близкая к 120-градусной магнитная структура и, как следствие, изменяются h_{loc} на позициях ионов хрома в кристалле и время спин-спиновой релаксации T_2 .

Помимо основного сигнала, находящегося в пределах частот $\nu_{\text{res}} = (63.8\text{--}66.0)$ МГц, в спектре ЯМР ^{53}Cr наблюдается особенность в диапазоне $\nu_{\text{res}} = (60.5\text{--}62.3)$ МГц. Она наблюдалась на двух различных сериях образцов. При этом время спин-спиновой релаксации T_2 на частоте 61.5 МГц близко к времени T_2 на частоте 65.6 МГц (см. рис. 2). Одной из возможных причин возникновения дополнительного сигнала с $h_{\text{loc, hf}} = \nu_{\text{res}}/^{53}\gamma = -255(6)$ кЭ является неполная изоморфность октаэдров CrO_6 в элементарной ячейке [5, 6, 23]. Небольшое различие в искажении октаэдров CrO_6 из-за структурных или иных дефектов может приводить к изменению переноса спиновой поляризации от ближайших магнитных соседей или к изменению валентного состояния ионов хрома [24]. Стоит отметить, что разница сверхтонких полей составляет 17 кЭ, или 6.7%, а интенсивность линии по сравнению с сигналом в области $\nu_{\text{res}} = (63.8\text{--}66.0)$ МГц достаточно мала.

Таким образом, в данной работе впервые представлены результаты исследования методами ЯМР ^{53}Cr магнитоупорядоченной фазы монокристалла CuCrO_2 в нулевом внешнем магнитном поле. Сигнал ^{53}Cr ЯМР находится в частотном диапазоне, характерном для атомов хрома в состоянии Cr^{3+} в октаэдрическом окружении из атомов кислорода. Получены значения сверхтонкого поля, $h_{\text{loc, hf}} = -270(5)$ кЭ, и магнитного момента, $\mu = 2.77\mu_B$. Из зависимости формы спектра ЯМР ^{53}Cr от задержки t_{del} между импульсами в импульсной последовательности $\tau_{\pi/2} - t_{\text{del}} - \tau_{\pi} - t_{\text{del}}$ -эхо и наличия дополнительных сигналов от ядер хрома установлено присутствие в решетке различных (как минимум трех) состояний ионов Cr. Совпадение оценки решеточного вклада ГЭП в МТЗ с наблюдаемой в эксперименте шириной линии ЯМР Cr позволяет сделать вывод о том, что валентный вклад в ГЭП на позициях ионов Cr^{3+} незначителен.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Спин” # 01201463330 при поддержке РФФИ (проекты # 15-02-02000, 14-02-00203, 14-02-90027). В.О. и А.Я. благодарны администрации Hokkaido University за поддержку и оказанное гостеприимство. В.О. и К.М. благодарны администрации Ames Laboratory и Iowa State University за поддержку и гостеприимство.

1. H. Kadowaki, H. Kikuchi, and Y. Ajiro, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2**, 4485 (1990).
2. K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **78**, 140401 (2008).
3. M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124703 (2009).
4. M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo, and S. Shiryayev, *J. Phys.: Cond. Mat.* **24**, 016004 (2012).
5. M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, and G. Andre, *Phys. Rev. B* **79**, 014412 (2009).
6. M. Poienar, F. Damay, C. Martin, J. Robert, and S. Petit, *Phys. Rev. B* **81**, 104411 (2010).
7. Yu. Sakhratov, L. Svistov, P. Kuhns, H. Zhou, and A. Reyes, *ЖЭТФ* **146**, 1002 (2014).
8. S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067204 (2008).
9. K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107201 (2009).
10. M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, and K. Hirota, *Phys. Rev. B* **81**, 100406 (2010).
11. А. Боровик-Романов, С. Петров, А. Тихонов, С. Думеш, *ЖЭТФ* **113**, 352 (1998).
12. A. Freeman and R. Frankel, *Hyperfine Interactions*, Academic Press, N.Y.–London (1967).
13. J. Xue-Fan, L. Xian-Feng, W. Yin-Zhong, and H. Jiu-Rong, *Chin. Phys. B* **21**, 077502 (2012).
14. M. Rubinstein, G. Stauss, and J. Krebs, *Phys. Lett.* **12**, 302 (1964).
15. E. Jedryka, S. Nadolski, and M. Wojcik, *J. Magn. Magn. Mat.* **40**, 303 (1984).
16. R. W. Terhune, J. Lambe, C. Kikuchi, and J. Baker, *Phys. Rev.* **123**, 1265 (1961).
17. G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
18. C. M. Casadei, L. Bordonali, Y. Furukawa, F. Borsa, E. Garlatti, A. Lascialfari, S. Carretta, S. Sanna, G. Timco, and R. Winpenny, *J. Phys.: Cond. Mat.* **24**, 406002 (2012).
19. H. Yamaguchi, S. Otomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, and K. Kindo, *J. Low Temp. Phys.* **159**, 130 (2010).
20. А. Садыков, А. Геращенко, Ю. Пискунов, В. Оглобличев, А. Смольников, С. Верховский, А. Якубовский, Э. Тищенко, А. Буш, *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
21. А. Садыков, А. Геращенко, Ю. Пискунов, В. Оглобличев, А. Смольников, С. Верховский, А. Бузлуков, И. Арапова, Y. Furukawa, А. Якубовский, А. Буш, *ЖЭТФ* **146**, 990 (2014).
22. R. Blic, *Phys. Rep.* **79**, 331 (1981).
23. K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura, Y. Wakabayas, and T. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113710 (2009).
24. J. H. Shim, S. Lee, J. Dho, and D.-H. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057209 (2007).