Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 11, с. 685 – 690

Спиновая динамика в низкоразмерных геликоидальных магнетиках $LiCu_2O_2$ и $NaCu_2O_2$

А. Ф. Садыков[+1)], *Ю. В. Пискунов*[+], *А. П. Геращенко*[+×], *В. В. Оглобличев*[+], *А. Г. Смольников*[+], *И. Ю. Арапова*[+], *З. Н. Волкова*[+], *А. А. Буш*[*]

[+]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

[*]*Московский технологический университет – МИРЭА, 119454 Москва, Россия*

[×]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2017 г.
После переработки 4 мая 2017 г.

Впервые выполнено комплексное ЯМР-исследование низкочастотной спиновой динамики в низкоразмерных геликоидальных магнетиках $LiCu_2O_2$ (LCO) и $NaCu_2O_2$ (NCO) в области парамагнитного состояния. Получены температурные зависимости скорости и анизотропии спин-решеточной релаксации на различных ядрах LCO/NCO при разных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле. Обнаружена пространственная асимметрия спиновых флуктуаций в мультиферроике LCO. Количественный анализ анизотропии спин-решеточной релаксации в LCO/NCO позволил сделать оценки вкладов от отдельных соседних ионов Cu^{2+} в наведенное сверхтонкое поле на ядрах ионов $Li^+(Na^+)$.

DOI: 10.7868/S0370274X17110066

Введение. Соединения $LiCu_2O_2$ (LCO) и $NaCu_2O_2$ (NCO) относятся к семейству низкоразмерных купратов, содержащих цепочки сопряженных по общему ребру (edge-shared) квадратов $Cu^{2+}O_4$ со спином $S = 1/2$. Данные купраты относятся к особому классу материалов, лежащих между 2D и 3D спиновыми системами. Особый интерес к оксидам NCO и LCO обусловлен наличием в них низкоразмерного спирального магнетизма с $T_N = 12$ K (NCO) и $T_N = 23$ K (LCO), сосуществующим с сегнетоэлектричеством в LCO. В предыдущей работе [1] нами были исследованы *статические* низкоэнергетические спиновые возбуждения в области парамагнитного состояния этих соединений. Теперь мы обращаемся к анализу в LCO/NCO такой *динамической* локальной электронной характеристики, как скорость ядерной спин-решеточной релаксации (СРР) $W = 1/T_1$.

Исследование ЯМР парамагнитного состояния монокристаллов LCO/NCO было выполнено на тех же самых образцах, что использовались в работах [1–3]. Кристалл $LiCu_2O_2$ был выращен методом зонной плавки и представлял собой кристалл без двойникования с размерами $3 \times 4 \times 2$ мм, позволяющим использовать его для ЯМР-исследований. Кристалл $NaCu_2O_2$ с размерами $4 \times 3 \times 1$ мм был приготовлен в условиях медленного охлаждения расплава. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые образцы имеют орторомбическую элементарную ячейку с размерами $a = 5.7206(3)$ Å, $b = 2.8629(3)$ Å, $c = 12.4012(4)$ Å (LCO) и $a = 6.2060(3)$ Å, $b = 2.9329(3)$ Å, $c = 13.0532(4)$ Å (NCO), принадлежащую пространственной группе $Pnma$ [4]. Для исключения гидратации образцов их покрывали эпоксидной пленкой толщиной ~ 0.1 мм.

Значения скорости СРР ${}^k\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}$ ($k = 7$, 23, 63, 65; $\alpha = a, b, c$) на ядрах изотопов ^{7}Li, ^{23}Na, ^{63,65}Cu были измерены в том же диапазоне температур $T_N \leq T \leq 290$ K, что и сдвиги линии ЯМР в работе [1] во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Все измерения были выполнены на резонансных линиях, соответствующих центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности M_z.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ${}^k\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}$ ($k = 7$, 23, 63, 65; $\alpha = a, b, c$). Обращает на себя внимание подобие кривых ${}^k\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}(T)$ ($k = 7$, 23) с одной стороны и ${}^k\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}(T)$ ($k = 63$, 65) с другой. В диапазоне от комнатной температуры до $T^* \approx 150$ K в NCO и до $T^* \approx 90$ K в LCO скорости релаксации ${}^{7,23}\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}$ остаются практически независимыми от температуры. Ниже T^* скорости ${}^{7,23}\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}(T)$ заметно уменьшаются, а при температурах, близких к T_N резко возрастают. Что касается величин ${}^{63,65}\boldsymbol{T}_{1,\alpha}^{-1}(T)$,

[1)]e-mail: sadykov@imp.uran.ru

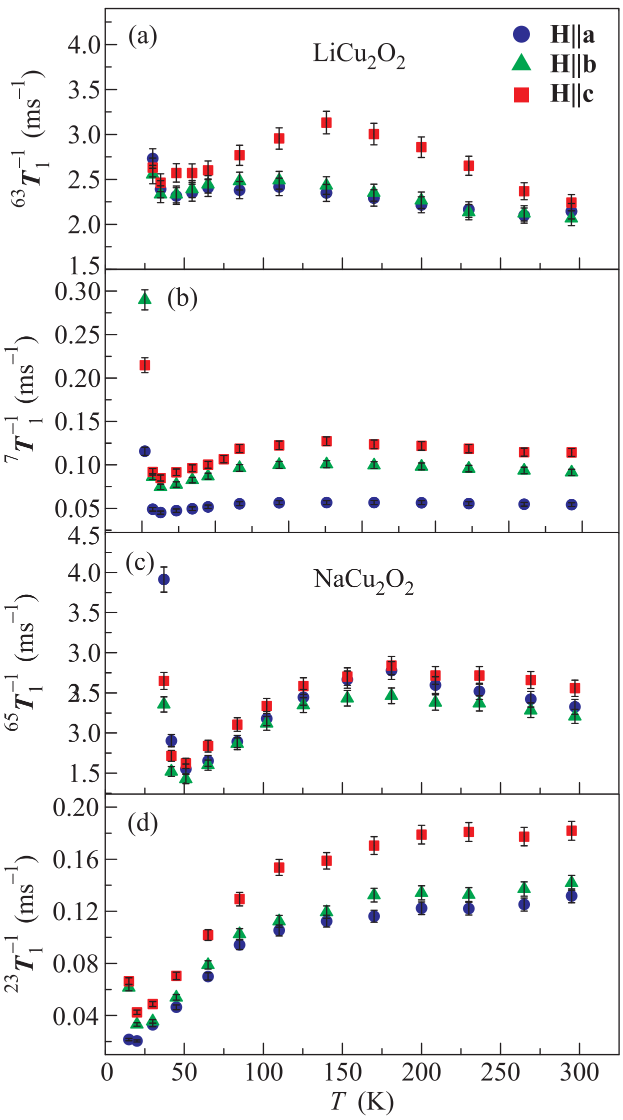

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} при трех различных ориентациях монокристаллов $LiCu_2O_2$ и $NaCu_2O_2$ во внешнем магнитном поле $H = 92.8$ кЭ

то с понижением температуры они возрастают, демонстрируя широкий максимум вблизи T^*, и, также как в случае ^{7}Li и ^{23}Na,показывают значительный рост вблизи T_N. Несколько особняком стоит T-зависимость релаксации ядерных магнитных моментов ^{63}Cu в LCO при $\mathbf{H}\|\mathbf{c}$ $^{63}\boldsymbol{T}_{1,c}^{-1}(T)$. Температура $T \approx 140$ K, соответствующая максимуму $^{63}\boldsymbol{T}_{1,c}^{-1}(T)$, отличается от характеристической для LCO температуры $T^* \approx 90$ K.

Как известно [5], скорость СРР определяется $\mathbf{q}$-зависящей мнимой частью динамической электронной восприимчивости $\chi''_\alpha(\mathbf{q}, \omega_n)$ на частоте ЯМР ω_n:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_{1,\alpha}} \equiv W_\alpha = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n} \Sigma_{\mathbf{q}}[F_\beta(\mathbf{q})\chi''_\beta(q) + \\ + F_\gamma(\mathbf{q})\chi''_\gamma(\mathbf{q})] \quad (\alpha, \beta, \gamma = a, b, c), \tag{1}$$

где $F_{\beta,\gamma}(\mathbf{q})$ – поперечные по отношению к направленному вдоль α внешнему полю H_0 компоненты так называемого структурного форм-фактора (СФФ), который в общем случае является тензором [6]. Восприимчивость $\chi''_\alpha(\mathbf{q}, \omega_n)$ характеризуется плотностью магнитных флуктуаций с волновым вектором $\mathbf{q}$ и частотой ЯМР в направлении α. Величина $F(\mathbf{q})$ определяется сверхтонкими полями (СТП) $H(\mathbf{q})$, создаваемыми на исследуемом ядре электронным окружением. При наличии корреляции между соседними магнитными моментами суммарное СТП $H(\mathbf{q})$ зависит от волнового вектора $\mathbf{q}$, поскольку значение $\mathbf{q}$ задает взаимную ориентацию соседних спинов. В этом случае α компонента СФФ, F_α, определяется следующим выражением [6]:

$$F_\alpha(\mathbf{q}) = H_\alpha(\mathbf{q}) H_\alpha(-\mathbf{q}), \tag{2}$$

где

$$H_\alpha(\mathbf{q}) = \Sigma_i H^i_{\mathrm{hf},\alpha} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}, \tag{3}$$

где $H^i_{\mathrm{hf},\alpha}$ – α-компонента СТП, наводимого от i-го магнитного момента μ_i, $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор i-го соседа относительно исследуемого ядра. Суммирование ведется по ближайшим соседним моментам μ_i.

Ионы Cu^+ в LCO/NCO. Структурный форм-фактор для ядер ионов Cu^+, учитывающий вклады от четырех ближайших соседних ионов Cu^{2+} (ионы 1, 2, 7, 8 на рис. 2) имеет следующий вид:

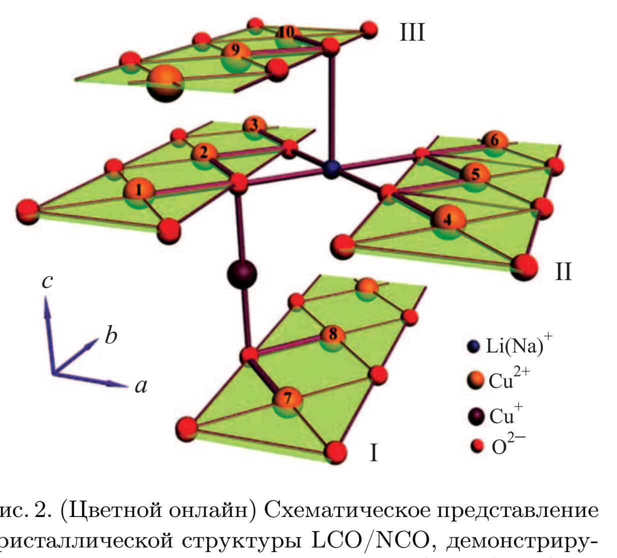

Рис. 2. (Цветной онлайн) Схематическое представление кристаллической структуры LCO/NCO, демонстрирующее ближайшее окружение ионов Cu^+ и $Li^+(Na^+)$

$$^{63,65}F_\alpha(\mathbf{q}) = (^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},\alpha})^2 \left(4 \cos\frac{q_b}{2} b \cos\frac{(q'_c}{2} c'\right)^2, \tag{4}$$

где ${}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},\alpha}$ – СТП от одного иона Cu^{2+}, c' – расстояние между ионами 1 и 7 (2 и 8), q_b и q'_c – компоненты волнового вектора вдоль b и c'.

Если спины флуктуируют изотропно, анизотропия восприимчивости $\chi''_\alpha(\mathbf{q},\omega)$ для любого q определяется анизотропией g-фактора для магнитного момента Cu^{2+} [5, 7, 8]:

$$\frac{\chi''_\alpha(\mathbf{q},\omega)}{\chi''_\beta(\mathbf{q},\omega)} = \left(\frac{g_\alpha}{g_\beta}\right)^2 = \mathrm{const}(\alpha = a, b, c). \qquad (5)$$

Поскольку было найдено,что g-факторы $g_a = g_b = 2.0$, $g_c = 2.2$ (LCO) [9], $g_a = g_b = 2.16$, $g_c = 2.19$ (NCO) [10], при $T \gg T_\mathrm{N}$ имеем для LCO(NCO):

$$\frac{\chi''_c(\mathbf{q},\omega)}{\chi''_a(\mathbf{q},\omega)} = \frac{\chi''_c(\mathbf{q},\omega)}{\chi''_b(\mathbf{q},\omega)} = 1.21(1.01),$$

$$\chi''_a(\mathbf{q},\omega) = \chi''_b(\mathbf{q},\omega) \equiv \chi''_{ab}(\mathbf{q},\omega). \qquad (6)$$

Определим далее анизотропию спин-решеточной релаксации следующим образом: $R^\alpha_\beta = \frac{W_\alpha}{W_\beta}$. Тогда, используя (1)–(4) и учитывая, что в случае изотропных флуктуаций отношение

$$\frac{\Sigma_\mathbf{q}\left(\cos\frac{q_b}{2}b\cos\frac{q'_c}{2}c'\right)^2\chi''_c(\mathbf{q})}{\Sigma_q\left(\cos\frac{q_b}{2}b\cos\frac{(q'_c}{2}c'\right)^2\chi''_{ab}(\mathbf{q})} = \frac{\chi''_c)}{\chi''_{ab}} = \mathrm{const},$$

получаем

$${}^{63,65}R^a_c = \frac{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},b})^2}{(^63,65H^1_{\mathrm{hf},a})^2 + ({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},b})^2} +$$

$$+ \frac{({}^{63,65})H^1_{\mathrm{hf},c})^2}{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},a})^2 + ({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},b})^2}\frac{\chi''_c}{\chi''_{ab}}, \qquad (7a)$$

$${}^{63,65}R^b_c = \frac{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},a})^2}{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},a})^2 + ({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},b})^2} +$$

$$+ \frac{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},c})^2}{({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},a})^2 + ({}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},b})^2}\frac{\chi''_c}{\chi''_{ab}}. \qquad (7b)$$

На рис. 3a, c представлены экспериментально полученные температурные зависимости анизотропии ${}^{63,65}R^\alpha_\beta$, демонстрирующие, что скорость релаксации ${}^{63,65}T_1^{-1}$ в LCO/NCO имеет плоскостную изотропию ${}^{63,65}R^b_a \cong 1$ во всем диапазоне температур. Напротив, анизотропия релаксации ${}^{63}R^c_a({}^{63}R^c_b)$ показывает немонотонную температурную зависимость с широким максимумом вблизи $T \approx 150\,\mathrm{K}$. В NCO (в отличие от LCO) анизотропия релаксации ${}^{65}R^\alpha_\beta$ остается примерно постоянной во всем диапазоне температур.

Сверхтонкое поле ${}^{63,65}H^1_{\mathrm{hf},\alpha}$ представляет собой сумму основного наведенного СТП ${}^{63,65}H^1_{\mathrm{tr},\alpha}$ и

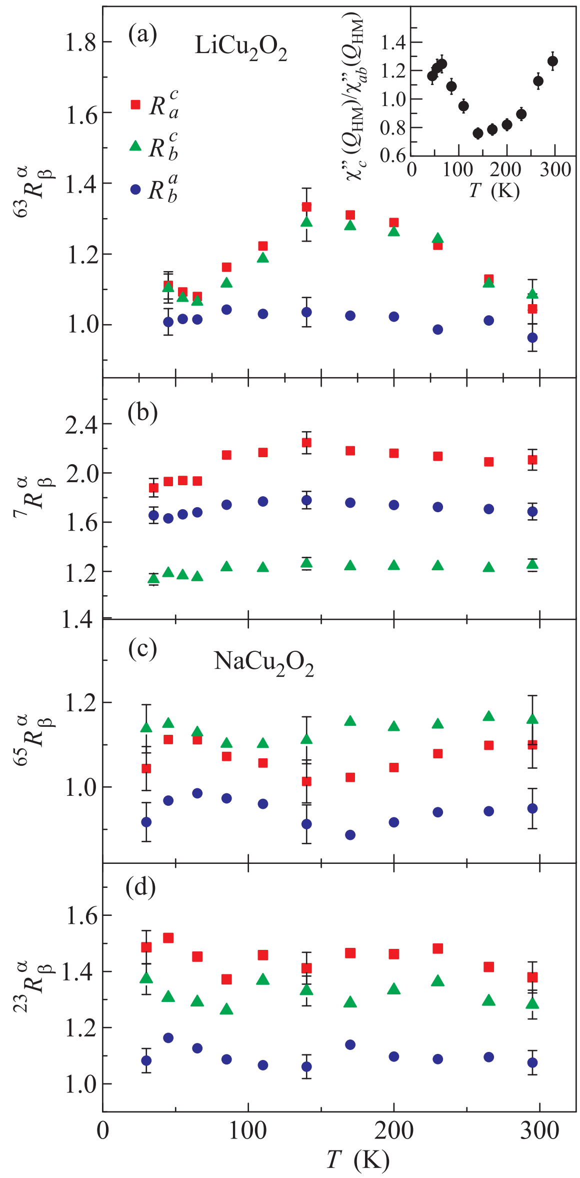

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости от температуры анизотропии спин-решеточной релаксации для различных ядер в $\mathrm{LiCu_2O_2}$ и $\mathrm{NaCu_2O_2}$. Во вставке показана T-зависимость отношения $\frac{\chi''_c(Q_\mathrm{HM})}{\chi''_c(Q_\mathrm{HM})}$

небольшого добавочного дипольного поля ${}^{63,65}H^1_{\mathrm{dip},\alpha}$ [1], которым можно пренебречь, поскольку его вклад в релаксацию на два порядка величины меньше вклада от наведенного СТП. Что касается величин ${}^{63,65}H^1_{\mathrm{tr},\alpha}$, они были определены в нашей предыдущей работе (см. табл. в [1]):

$${}^{63}H^1_{\mathrm{hf},a} = -6.50\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B},\ {}^{63}H^1_{\mathrm{hf},b} = -6.77\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B},$$

$${}^{63}H^1_{\mathrm{hf},c} = -5.84\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B};\ {}^{65}H^1_{\mathrm{hf},a} = -6.82\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B},$$

$${}^{65}H^1_{\mathrm{hf},b} = -7.39\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B},\ {}^{65}H^1_{\mathrm{hf},c} = -6.29\,\text{кЭ}/\mu_\mathrm{B}.$$

Подставляя эти значения в (7a) и (7b) и учитывая (6), находим следующие значениия анизотропии релаксации $^{63}R_a^c = 1.010$, $^{63}R_b^c = 1.064$; $^{65}R_a^c = 1.073$, $^{65}R_b^c = 1.176$. Они превосходно согласуются с экспериментальными данными при $T = 300\,\text{K}$. Следовательно, при этой температуре экспериментально определенные значения анизотропии релаксации могут быть объяснены в приближении изотропных спиновых флуктуаций в LCO/NCO. В диапазоне температур, в котором спиновые флуктуации остаются изотропными, т.е. когда выполняются соотношения (6), анизотропия спин-решеточной релаксации должна быть T-независимой, поскольку СТП $^{63,65}H^1_{\text{hf},\alpha}$ не зависят от температуры [1]. Отсюда следует, что возрастание $^{63}R_a^c(^{63}R_b^c)$ в LCO при понижении температуры может быть объяснено лишь нарушением изотропии спиновых флуктуации в системе, а именно значительным подавлением флуктуаций в направлении оси c кристалла.

Таблица 1. Сверхтонкие поля, наведенные на ядра ионов $Li^+(Na^+)$ от магнитных моментов ионов Cu^{2+}

Вид иона		$B_{4,\alpha}$ (кЭ/μ_B)	$B_{2,\alpha}$ кЭ/μ_B)
Li	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{a}$	0.60(3)	0.33(2)
	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{b}$	0.56(3)	0.30(2)
	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{c}$	0.32(3)	0.18(2)
Na	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{a}$	1.30(9)	0.92(9)
	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{b}$	1.58(9)	1.24(9)
	$\mathbf{H}\Vert\mathbf{c}$	1.28(9)	0.12(9)

Поскольку в W_α входит сумма по $\mathbf{q}$, мы не можем определить, при каких именно $\mathbf{q}$ подавляются колебательные моды вдоль оси c. Согласно работам [11, 12] дальний магнитный порядок, возникающий в LCO и NCO, соответствует следующим волновым векторам магнитной структуры: $q_a = 0.5 \cdot 2\pi/a$, $q_b = 0.174 \cdot 2\pi/b$, $q_c = 0$ (LCO), $q_a = 0.5 \cdot 2\pi/a$, $q_b = 0.228 \cdot 2\pi/b$, $q_c = 0$ (NCO). В работах [2, 3] также показано, что в магнитоупорядоченном состоянии разность начальных фаз между спиновыми цепочками, находящимися в плоскостях I и II (см. рис. 2), составляет 0.5π. Следовательно, можно ожидать, что вблизи значений волнового вектора $\mathbf{Q}_{\text{HM}} = (q_b, q_c')$ восприимчивость $\chi''(\mathbf{q})$ имеет пик [11, 12], и релаксация W_α определяется, главным образом, флуктуациями, соответствующими вектору $\mathbf{Q}_{\text{HM}}$. В этом случае выражение (1) может быть заменено на его приближенное

$$W_\alpha \approx \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2 \omega_n}[F_\beta(\mathbf{Q}_{\text{HM}})\chi''_\beta(\mathbf{Q}_{\text{HM}}) + F_\gamma(\mathbf{Q}_{\text{HM}})\chi''_\gamma(\mathbf{Q}_{\text{HM}})]. \tag{8}$$

Кроме того, учитывая,что во всем диапазоне температур $R_b^a = \frac{W_a}{W_b} \cong 1$, и $^{63,65}H^1_{\text{hf},a} \cong {}^{63,65}H^1_{\text{hf},b}$, получаем $\chi''_a(\mathbf{Q}_{\text{HM}}) \cong \chi''_b(\mathbf{Q}_{\text{HM}}) \equiv \chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{HM}})$. И тогда для отношения восприимчивостей $\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{HM}})$ и $\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{HM}})$ легко находим:

$$\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{HM}})} = (^{63,65}R_c^a + {}^{63,65}R_c^b - 1)\frac{(^{63,65}H^1_{\text{hf},a})^2 + (^{63,65}H^1_{\text{hf},b})^2)}{(2(^{63,65}H^1_{\text{hf},c})^2}. \tag{9}$$

Результат использования выражения (9) для получения температурной зависимости показан на вставке рис. 3a. Вблизи $T \approx 150\,\text{K}$ отношение мнимых частей восприимчивости достигает своего минимума $\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{HM}})} = 0.72$ и возвращается к значению, соответствующему изотропным флуктуациям при приближении к T_N.

Мы связываем появление минимума $\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{HM}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{HM}})} = 0.72$ с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих Cu^{2+} моменты. Действительно, обменные гейзенберговские взаимодействия в Cu^{2+}–O цепочках между ближайшими (J_1) и следующими за ближайшими (J_2) ионами Cu^{2+}, а также взаимодействие между цепочками внутри Li(Na)–Cu^{2+}O слоев ($J3$) имеют значения, достаточно близкие к $T \approx 150\,\text{K}$: $|J_1|/k_B = 94\,\text{K}$, $|J_2|/k_B = 166\,\text{K}$, $|J_3|/k_B = 66\,\text{K}$ [13]. Возможно, последовательное "включение" при понижении температуры вышеназванных внутрислойных корреляций ближнего порядка приводит к столь широкому максимуму в T-зависимостях как самой спин-решеточной релаксации, так и ее анизотропии. При дальнейшем понижении температуры на асимметрию спиновых флуктуаций, начинают оказывать влияние межплоскостные обменные гейзенберговские взаимодействия, которые хотя и являются слабыми, но по-видимому, способны восстановить изотропию этих колебаний.

Переход от изотропных спиновых флуктуаций к преимущественно внутриплоскостным при понижении температуры до T_N наблюдался и в хорошо известном антиферромагнетике $YBa_2Cu_3O_{6.12}$ (YBCO) с $T_N = 410\,\text{K}$ [8]. В этом соединении имеются Cu^+ цепочки, которые так же, как и в LCO, через кислород связаны с магнитными моментами ионов Cu^{2+}, расположенных в соседних слоях. При ЯМР исследовании [8] спин-решеточной релаксации на ядрах ионов Cu^+ выше T_N было показало, что отношение $\frac{\chi''_c(\mathbf{Q}_{\text{AF}})}{\chi''_{ab}(\mathbf{Q}_{\text{AF}})}$ изменяется от 1.2 при 500 K, что соответствует изотропным флуктуациям, до 0.1 при T_N, что свидетельствует о сильном подавлении антиферромагнитных спиновых флуктуаций в направлении, перпендикулярном слоям $Cu^{2+}O_2$. Данный результат не является неожиданным, поскольку надежно установлено, что магнитные моменты меди в $YBa_2Cu_3O_{6.12}$ в магнитоупорядоченном состоянии лежат в плоскости ab. Отличие нашего результата от полученного в [8] заключается в том, что вблизи температуры T_N спиновые флуктуации, по-видимому, вновь становятся изотропными. Данный факт указывает на то, что в LCO при температуре вблизи, но выше T_N для спиновой системы отсутствует какая-то выделенная кристаллографическая плоскость, явно более других предпочтительная для возникновения в ней дальнего геликоидального магнитного порядка. Что касается NCO, то отсутствие температурной зависимости анизотропии релаксации , говорит о том, что спиновые флуктуации в этом соединении остаются симметричными (изотропными) во всем диапазоне температур.

Ионы $\mathbf{Li^+}$ и $\mathbf{Na^+}$ в LCO/NCO. В предыдущей работе [1] было выяснено, что диагональные элементы тензора полного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на ядрах ионов Li^+ и Na^+, ${}^{7,23}H_{\mathrm{hf},\alpha\alpha}$, представляют собой сумму сравнимых по значению дипольного $H^{\mathrm{out}}_{\mathrm{dip},\alpha\alpha}$ и наведенного $H_{\mathrm{tr},\alpha\alpha}$ вкладов: ${}^{7,23)}H_{\mathrm{hf},\alpha\alpha} = {}^{7,23}H_{\mathrm{tr},\alpha\alpha} + {}^{7,23}H^{\mathrm{out}}_{\mathrm{dip},\alpha\alpha}$ (см. табл. 1 в [1]). Поле $H_{\mathrm{tr},\alpha\alpha}$ наводится на $Li^+(Na^+)$ от 8 ионов Cu^{2+}, обозначенных на рис. 2 цифрами 1–6 и 9, 10. Пути передачи спиновой плотности от различных Cu^{2+} ионов отличаются. В этом случае необходимо рассматривать три различных вклада в $H_{\mathrm{tr},\alpha\alpha}$: $H_{\mathrm{tr},\alpha} = 4B_{4,\alpha\alpha} + 2B_{2,\alpha\alpha} + 2B'_{2,\alpha\alpha}$. Константа $B_{4,\alpha\alpha}$ учитывает перенос спиновой плотности от одного из четырех ионов 1, 3, 4, и 6. Этот перенос осуществляется вследствие перекрытия орбиталей $Cu^{2+}3d_{x^2-y^2}$ – $O^{2-}2p_\sigma$ – $Li^+(Na^+)2p_\sigma(3p_\sigma)$ (180° связь между ионами Cu^{2+} и $Li^+(Na^+)$). Константы $B_{2,\alpha\alpha}$ и $B'_{2,\alpha\alpha}$ описывают перенос спиновой плотности от одного из ионов 2, 5 и 9, 10, соответственно, который осуществляется через две ортогональные друг к другу кислородные 2p орбитали (90° Cu^{2+} – $Li^+(Na^+)$ связь). В работе [1] было выяснено, что $B'_{2,\alpha\alpha} \approx 0$, поэтому в дальнейшем анализе мы этот вклад не учитываем. Что касается дипольного СТВ $H^{\mathrm{out}}_{\mathrm{dip},\alpha\beta}$, его тензор имеет недиагональные элементы, которые также дают вклад в спин-решеточную релаксацию и $H^{\mathrm{out}}_{\mathrm{dip},\alpha\beta}$ тоже представляет собой сумму трех вкладов, а именно: $4D_{4,\alpha\beta}$ – от ионов 1, 3, 4, 6, $2D_{2,\alpha\beta}$ – от ионов 2, 5 и $2D'_{2,\alpha\beta}$ – от ионов 9, 10 ($H^{\mathrm{out}}_{\mathrm{dip},\alpha\beta} = 4D_{4,\alpha\beta} + 2D_{2,\alpha\beta} + 2D'_{2,\alpha\beta}$). Включение в рассмотрение различных по значению анизотропных дипольных ($D_{4,\alpha\beta}$, $D_{2,\alpha\beta}$, $D'_{2,\alpha\beta}$) и наведенных ($B_{4,\alpha\alpha}, B_{2,\alpha\alpha}$) тензоров СТВ делает чрезвычайно сложным количественный анализ спин-решеточной релаксации на Li^+ и Na^+ в приближении сильно коррелированных спиновых флуктуаций. Расчеты, однако, значительно упрощаются в случае некоррелированных флуктуаций в спиновой подсистеме. Эта ситуация вполне может иметь место при $T \gg T_N$, когда тепловое движение сильно подавляет спиновые корреляции, делая флуктуации магнитных моментов меди независящими друг от друга. При этом СТВ становится $\mathbf{q}$-независимым,а компоненты тензора структурного форм-фактора определяются суммой квадратов компонент тензора СТВ $H^i_{\mathrm{hf},\alpha\beta}$ от каждого из соседних спинов: $F_{\alpha\beta} = \Sigma_i (H^i_{\mathrm{hf},\alpha\beta})^2$ [6].

В таком случае зависимость от $\mathbf{q}$ в выражении (1) снимается, и мы имеем:

$$W_a = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2\omega_n}[(F_{ba}+F_{ca})\chi''_a + (F_{bb}+F_{cb})\chi''_b + (F_{bc}+F_{cc})\chi''_c], \tag{10a}$$

$$W_b = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2\omega_n}[(F_{aa}+F_{ca})\chi''_a + (F_{ab}+F_{cb})\chi''_b + (F_{ac}+F_{cc})\chi''_c], \tag{10b}$$

$$W_c = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{2\mu_B^2\omega_n}[(F_{aa}+F_{ba})\chi''_a + (F_{ab}+F_{bb})\chi''_b + (F_{ac}+F_{bc})\chi''_c], \tag{10c}$$

где $F_{\alpha\beta}$ – матричные элементы тензора $\mathbf{F}$,

$$\mathbf{F} = 4 \times$$
$$\begin{pmatrix} (B_{4,aa}+D_{4,aa})^2 & D^2_{4,ab} & D^2_{4,ac} \\ D^2_{4,ba} & (B_{4,bb}+D_{4,bb})^2 & D^2_{4,bc} \\ D^2_{4,ca} & D^2_{4,cb} & (B_{4,cc}+D_{4,cc})^2) \end{pmatrix} +$$
$$2\begin{pmatrix} (B_{2,aa}+D_{2,aa})^2 & D^2_{2,ab} & D^2_{2,ac} \\ D^2_{2,ba} & (B_{2,bb}+D_{2,bb})^2 & D^2_{2,bc} \\ D^2_{2,cb} & D^2_{2,cb} & (B_{2,cc}+D_{2,cc})^2) \end{pmatrix} +$$
$$+2\begin{pmatrix} D'^2_{2,aa} & D'^2_{2,ab} & D'^2_{2,ac} \\ D'^2_{2,ba} & D'^2_{2,bb} & D'^2_{2,bc} \\ D'^2_{2,ca} & D'^2_{2,cb} & D'^2_{2,cc} \end{pmatrix}. \tag{11}$$

Значения матричных элементов тензоров дипольного взаимодействия ($D_{4,\alpha\beta}, D_{2,\alpha\beta}, D'_{2,\alpha\beta}$) легко могут быть рассчитаны. Кроме того, воспользовавшись результатами работы [1],имеем для Li

$$\begin{aligned} 4B_{4,aa} + 2B_{2,aa} &= 3.05\,\text{кЭ}/\mu_B, \\ 4B_{4,bb} + 2B_{2,bb} &= 2.83\,\text{кЭ}/\mu_B, \\ 4B_{4,cc} + 2B_{2,cc} &= 1.64\,\text{кЭ}/\mu_B \end{aligned} \tag{12}$$

и для Na:

$$4B_{4,aa} + 2B_{2,aa} = 7.50\,\text{кЭ}/\mu_B,$$

$$4B_{4,bb} + 2B_{2,bb} = 8.81\,\text{кЭ}/\mu_{\text{B}}, \quad (13)$$
$$4B_{4,cc} + 2B_{2,cc} = 5.38\,\text{кЭ}/\mu_{\text{B}}.$$

Если предполагать, что вклад в СТП на ядрах Li и Na одинаков от каждого из ионов 1, 3, 4, 6 (также от ионов 2 и 5),а симметрия расположения этих ионов относительно $Li^+(Na^+)$ требует именно такого предположения, то из этого следует, что населенности орбиталей $p_{x'}$, $p_{y'}$ ионов $Li^+(Na^+)$ примерно равны, $n_{x'} \approx n_{y'}$. Данное условие приводит к тому, что должны выполняться следующие равенства: $B_{4,bb} = kB_{4,aa}$, $B_{2,bb} = kB_{2,aa}$ где $k \approx 1$. Тогда, используя (10), (11), находим: $k(\text{Li}) = 0.93$, $k(\text{Na}) = 1.17$. Учитывая далее, что при $T = 300$ K для LCO $\chi''_a = \chi''_b = 0.83\chi''_c$, а для NCO $\chi''_a = \chi''_b = \chi''_c$, получаем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} R_c^a = W_a/W_c \\ R_c^b = W_b/W_c \end{cases} \quad (14)$$

с двумя неизвестными $B_{4,aa}$ и $B_{4,cc}$, которая легко решается. Далее по известным $B_{4,aa}$ и $B_{4,cc}$ находим остальные элементы тензора наведенных СТП. Результаты расчета показаны в табл. 1.

Заключение. Впервые выполнено комплексное ЯМР-исследование низкочастотной спиновой динамики в низкоразмерных геликоидальных магнетиках LCO/NCO в области парамагнитного состояния. Получены температурные зависимости скорости и анизотропии спин-решеточной релаксации на различных ядрах LCO/NCO при разных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле. Обнаружено, что в мультиферроике $LiCu_2O_2$ при комнатной температуре спиновые флуктуации изотропны. При понижении температуры наблюдается значительное подавление спиновых флуктуаций в направлении оси c, что, по-видимому, связано с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих Cu^{2+} моменты. Максимум ослабления таких флуктуаций достигается при $T \approx 150$ K. Дальнейшее охлаждение LCO до $T \approx T_{\text{N}}$ восстанавливает изотропию флуктуаций в системе, что косвенно указывает на отсутствие вблизи, но выше T_{N}, какой-то выделенной кристаллографической плоскости, явно более других предпочтительной для возникновения в ней дальнего геликоидального магнитного порядка. В купрате NCO спектр спиновых флуктуаций остается изотропным во всем диапазоне температур. Количественный анализ анизотропии спин-решеточной релаксации в LCO/NCO позволил сделать оценки вкладов от отдельных соседних ионов Cu^{2+} в наведенное СТП на ядрах ионов $Li^+(Na^+)$.

Авторы признательны С.В. Верховскому за полезные дискуссии. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 16-12-10514).

1. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Г. Смольников, С. В. Верховский, И. Ю. Арапова, З. Н. Волкова, К. Н. Михалев, А. А. Буш, ЖЭТФ **151**, 335 (2017).
2. 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).
3. 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).
4. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, В. М. Черепанов, Неорг. Матер. **44**, 720 (2008).
5. T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 516 (1963).
6. M. Mehring, Appl. Magn. Reson. **3**, 383 (1992).
7. Y. Yamaguchi, M. Tokumoto, S. Waki, Y. Nakagawa, and Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2256 (1989).
8. R. Pozzi, M. Mali, D. Brinkmann, and A. Erb, Phys. Rev. B **60**, 9650 (1999).
9. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчук, ЖЭТФ **113**, 1866 (1998).
10. T. Kashiwagi, S. Kimura, A. Bush, A. Vasiliev, A. Zheludev, K. Kindo, and M. Hagiwara, J. Phys.: Conf. Ser. **51**, 71 (2006).
11. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
12. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, Phys. Rev. B **71**, 140402(R) (2005).
13. A. A. Gippius, E. N. Morozova, and A. S. Moskvin, Phys. Rev. B **70**, 020406 (2004).