

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА КВАЗИОДНОМЕРНОГО ФРУСТРИРОВАННОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА LiCu_2O_2 СО СПИНОМ $S = 1/2$

Л. Е. Свистов^{a,}, Л. А. Прозорова^a, А. М. Фарутин^{a,e}, А. А. Гиппиус^{b,d},
К. С. Охотников^b, А. А. Буш^c, К. Е. Каменцев^c, Э. А. Тищенко^a*

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

^b *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

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

^d *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

^e *Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR, Université Joseph Fourier and CNRS
38402, Saint Martin d'Hères, France*

Поступила в редакцию 19 января 2009 г.

Исследованы магнитные свойства монокристаллических образцов LiCu_2O_2 без двойникования методами электронного спинового и ядерного магнитного резонансов. Полученные экспериментальные результаты удалось описать в рамках модели планарного спирального антиферромагнетика при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, \mathbf{c} и коллинеарного спин-модулированного антиферромагнетика при ориентации статического поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$.

PACS: 75.50.Ee, 76.50.+g, 75.45.+j, 75.25.+z

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение LiCu_2O_2 — представитель фрустрированных квазиодномерных антиферромагнетиков, в котором реализуется несоизмеримая магнитная структура, обусловленная сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием следующих за ближайшими ионами цепочки, по сравнению с взаимодействием соседних спинов цепочки.

Вид фазовых H – T -диаграмм таких магнетиков во многом определяется тепловыми и квантовыми флуктуациями [1–5]. Особенно сильное влияние флуктуаций можно ожидать для магнетиков, магнитные ионы которых обладают спином $S = 1/2$.

Несмотря на то что магнитным и электрическим

свойствам LiCu_2O_2 посвящено значительное количество публикаций, остается большое число нерешенных вопросов. Во-первых, однозначно не установлена магнитная структура LiCu_2O_2 [6, 7]. Во-вторых, измеренные спектры антиферромагнитного резонанса не удалось описать в рамках общей модели [8, 9]. Опубликованные спектры ЯМР также не допускают согласованной интерпретации [10].

В настоящей работе обсуждаются экспериментальные результаты исследований электронного спинового резонанса и ядерного магнитного резонанса на ядрах немагнитных ионов Li^+ (${}^7\text{Li}$, $I = 3/2$, $\gamma/2\pi = 1.65466$ МГц/кЭ), проведенные на монокристаллических образцах LiCu_2O_2 состава, близкого к стехиометрическому. Полученные результаты позволили предложить магнитные структуры, реализующиеся в LiCu_2O_2 в магнитном поле.

*E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА LiCu_2O_2

Кристаллическая структура LiCu_2O_2 описывается ромбической пространственной группой $Pnma$ с параметрами кристаллической ячейки $a = 5.73 \text{ \AA}$, $b = 2.86 \text{ \AA}$, $c = 12.42 \text{ \AA}$ [11]. Параметр a кристаллической ячейки практически равен удвоенному параметру b , что приводит к тому, что обычно в образцах LiCu_2O_2 имеет место двойникование, связанное с образованием доменов, повернутых на 90° вокруг их общей кристаллографической оси c . Элементарная ячейка LiCu_2O_2 содержит четыре одновалентных немагнитных катиона меди Cu^+ и четыре двухвалентных катиона Cu^{2+} , спины которых равны $S = 1/2$.

На рис. 1а изображена схема расположения в кристаллической ячейке ионов Cu^{2+} и Li^+ в проекции на плоскость ac . Четыре позиции магнитного иона Cu^{2+} , обозначенные на рисунке индексами α , β , γ , δ имеют координаты соответственно $(0.876a, 0.75b, 0.095c)$, $(0.376a, 0.75b, 0.405c)$, $(0.624a, 0.25b, 0.595c)$, $(0.124a, 0.25b, 0.905c)$. Четыре иона Li^+ , позиции которых в элементарной ячейке обозначены индексами 1, 2, 3, 4, имеют координаты соответственно $(0.376a, 0.75b, 0.068c)$, $(0.876a, 0.75b, 0.432c)$, $(0.124a, 0.25b, 0.568c)$, $(0.624a, 0.25b, 0.932c)$ [11].

При температуре $T_c \approx 22 \text{ К}$ образцы LiCu_2O_2 переходят в магнитоупорядоченное состояние, что

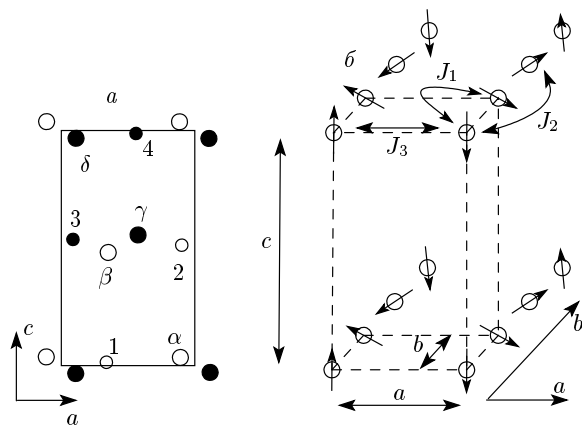


Рис. 1. а) Схема расположения в кристаллической решетке ионов Cu^{2+} и Li^+ в проекции на плоскость ac . Большими кружками обозначены ионы Cu^{2+} , малыми — ионы Li^+ . Темными символами обозначены ионы с координатами вдоль оси b равными $0.25b$, светлыми — $0.75b$. б) Схема ожидаемой взаимной ориентации спинов магнитных ионов одного типа (α , β , γ или δ)

проявляется в аномалиях на температурных зависимостях теплоемкости ($T_{c1} \approx 24 \text{ К}$) и магнитной восприимчивости ($T_{c2} \approx 22 \text{ К}$) [7]. Существование несоизмеримой магнитной структуры в магнитоупорядоченном состоянии LiCu_2O_2 было установлено в экспериментах по ЯМР на ядрах ^7Li [10] и в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов [7]. Нейтронные исследования показали, что волновой вектор несоизмеримой магнитной структуры совпадает с направлением цепочек ионов Cu^{2+} (ось b), и его величина при температурах меньших 17 К практически не зависит от температуры и равняется $0.827 \cdot 2\pi/b$. Кроме того оказалось, что в упорядоченной фазе магнитные моменты ионов отстоящих друг от друга на величину a антипараллельны, а на величину c — сонаправлены (рис. 1). Эксперименты были выполнены в нулевом магнитном поле [7].

Расчеты интегралов обменного взаимодействия, проведенные из первых принципов в приближении локальной плотности (LDA) [10], показали, что формирование несоизмеримой магнитной структуры обусловлено конкуренцией ферромагнитного обменного взаимодействия ближайших магнитных ионов цепочки $J_1 = -8.1 \text{ мэВ}$ (см. рис. 1б) и антиферромагнитного взаимодействия следующих за ближайшим ионов $J_2 = 14.4 \text{ мэВ}$. Исследование спектров спиновых волн методом неупругого рассеяния нейтронов [12] подтвердило такую иерархию обменных взаимодействий, хотя их значения оказались существенно отличающимися от расчетных ($J_1 = -7.0 \text{ мэВ}$, $J_2 = 3.75 \text{ мэВ}$). Антипараллельная ориентация магнитных моментов ионов Cu^{2+} , отстоящих друг от друга на величину a , обусловлена сильным антиферромагнитным взаимодействием ($J_3 = 3.4 \text{ мэВ}$ [12]; $J_3 = 5.7 \text{ мэВ}$ [10]). Согласно расчетам [10], обменные взаимодействия магнитных ионов из цепочек, составленных из ионов, находящихся в разных позициях α , β , γ , δ , более чем на порядок меньше обменных взаимодействий ионов, находящихся в одинаковых кристаллографических позициях. На рис. 1б приведена схема ожидаемой взаимной ориентации спинов магнитных ионов одного типа (α , β , γ или δ). Отметим, что взаимная ориентация спинов соседних цепочек неизвестна. Ориентация спинов относительно кристаллографических осей также не определена.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

В настоящей работе исследовались образцы LiCu_2O_2 , выращенные в условиях медленного

охлаждения расплава смеси $20\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 80\text{CuO}$ в алуновидных тиглях на воздухе [13] и методом зонной плавки. Образцы, выращенные из раствора в расплаве, обычно обладали двойниковой структурой. Тем не менее визуальный выбор образцов с совершенными гранями ab позволил найти монокристаллы размером в несколько мм^3 , которые использовались для исследований методом электронного спинового резонанса. Образцы, полученные методом зонной плавки, представляли из себя большие монокристаллы (около 1 см^3), направление оси a которых совпадало с направлением градиента температуры, создаваемого в процессе роста. По-видимому, монокристаллическая структура таких образцов связана со сравнительно быстрым процессом перекристаллизации, в результате которого проявляется предпочтительная ориентация кристалла, обусловленная анизотропией скорости роста. Размеры образцов, полученных методом зонной плавки, позволяли использовать их для исследований ЯМР. Отсутствие двойничания в образцах, использованных в обсуждаемых ниже экспериментах, проверялось методом рентгеноструктурного анализа. Поскольку рентгеновское излучение сильно поглощается образцом LiCu_2O_2 , таким методом удается убедиться в монокристаллическости приповерхностного слоя образца толщиной около 10 мкм . Объемная монокристаллическость образцов проверялась методом антиферромагнитного резонанса, резонансное поле которого сильно анизотропно в плоскости ab кристалла (см. ниже рис. 5, 6). Отсутствие линий антиферромагнитного резонанса, проявляющих 90° -градусную анизотропию, указывает на кристаллографическую монокристаллическость образца. Стехиометрия состава образцов LiCu_2O_2 , выращенных методом роста из раствора в расплаве в той же ростовой серии, что и использованные в настоящей работе, исследовалась ранее [13] методом рентгеноструктурного анализа. Отклонение состава от стехиометрического по структурной позиции иона Cu^{2+} обнаружено не было.

Измерения электронного спинового резонанса были проведены на спектрометре проходного типа с использованием резонаторов в области частот от 18 до 120 ГГц . Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом и могло варьироваться в пределах 0 – 70 кЭ . Температура изменялась в пределах от 1.2 до 30 К .

ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$, $\gamma/2\pi = 1.65466 \text{ МГц/кЭ}$) исследовался методом спинового эха с последовательностью импульсов $5 \text{ мкс} - \tau_D - 10 \text{ мкс}$, где время между импульсами τ_D

составляло 40 мкс . Измерения проводились на импульсном спектрометре с фазовым детектированием при постоянной частоте из диапазона 10 – 100 МГц и развертке магнитного поля, в области 5 – 90 кЭ . Температура менялась от 4.2 до 50 К , и в процессе измерения спектра ЯМР стабилизировалась с точностью не хуже 0.05 К .

4. АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

На рис. 2, 3 приведены примеры записей мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала, полученные при изменении статического поля при разных его ориентациях относительно кристаллогра-

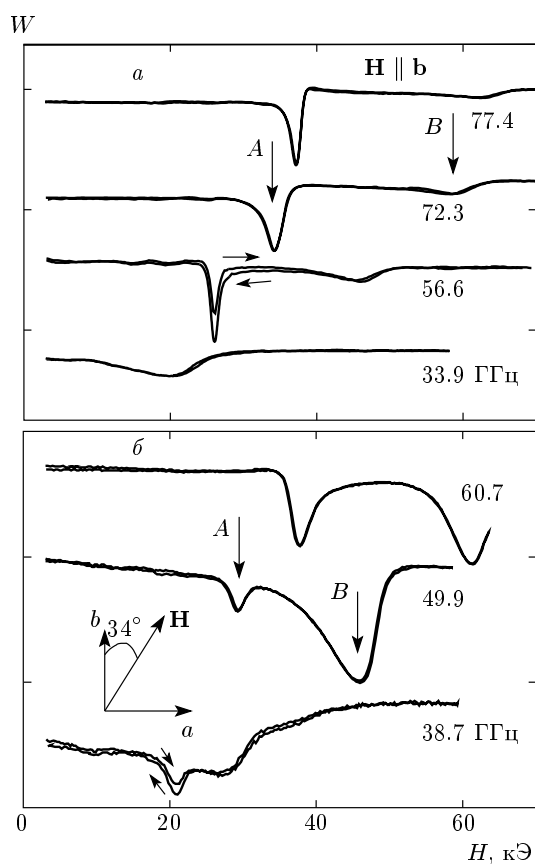


Рис. 2. Примеры записей мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала в зависимости от приложенного магнитного поля, $T = 1.2 \text{ К}$. На рис. *a* $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, на рис. *б* магнитное поле приложено в плоскости ab кристалла под углом 34° к направлению оси b . Измерения проведены на образце, полученном методом из раствора в расплаве. Маленькими стрелками указаны направления развертки поля

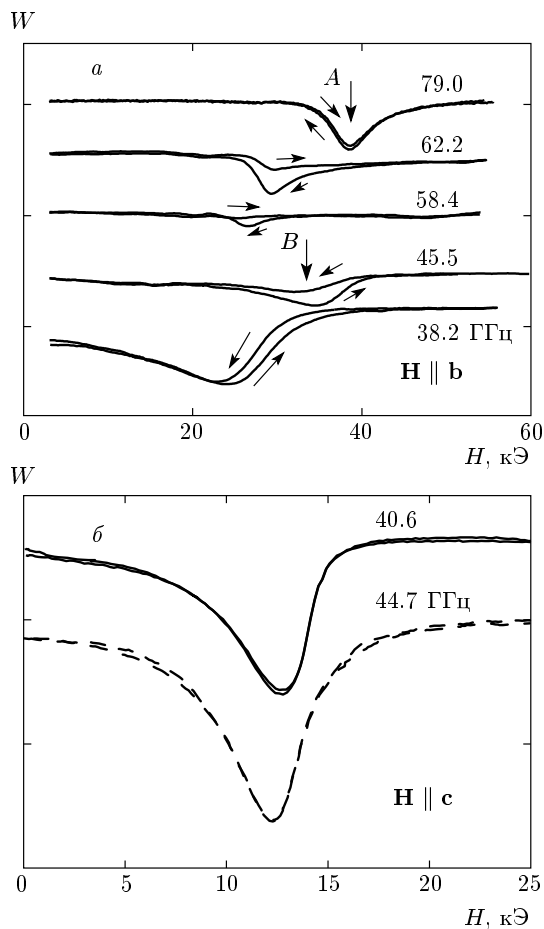


Рис. 3. Примеры записей мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала в зависимости от приложенного магнитного поля, $T = 1.2$ К. На рис. *a* измерения проведены на образце, полученном методом зонной плавки. Стрелками указаны направления разворотки поля. На рис. *б* сплошной линией приведена запись, сделанная на образце, полученном из раствора в расплаве, штриховой — на образце, полученном методом зонной плавки

фических осей для двух образцов, один из которых был выращен методом из раствора в расплаве, а другой — методом зонной плавки.

На рис. 2*a* приведены примеры записей, полученные на образце, выращенном методом из раствора в расплаве, при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. При этой ориентации наблюдаются две линии поглощения, одна из которых (линия *A*) более интенсивная.

Относительная интенсивность линий *A* и *B* существенно менялась при повороте статического поля в плоскости *ab* кристалла (см. рис. 2*б*). В области полей меньших 30 кЭ линия поглощения *A*, наблюдаемая при увеличении магнитного поля, была на

10–40 % менее интенсивной, чем линия поглощения, наблюдаемая при уменьшении магнитного поля.

Для образцов, выращенных методом зонной плавки, гистерезис линий поглощения при ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ был более сильным (см. рис. 3). Линия поглощения *A* наблюдалась только в области больших полей ($H \gtrsim 30$ кЭ), в то время как линия *B* была интенсивной в малых полях и практически исчезала в полях $H \gtrsim 30$ кЭ. Ширины резонансных линий, измеренных при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ на образцах, выращенных методом зонной плавки, примерно в 2.5 раза превышали ширины резонансных линий, измеренных на образцах, выращенных методом из раствора в расплаве. При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ для образцов обоих сортов наблюдалась единственная линия поглощения, интенсивность которой не зависела от направления разворотки поля (см. рис. 3*б*). Ширины линий поглощения для образцов, выращенных разными методами, при такой ориентации статического поля практически совпадали.

На рис. 4 приведен спектр антиферромагнитного резонанса LiCu_2O_2 , измеренный при ориентациях статического поля H вдоль кристаллографических осей *b* и *c*. Приведены результаты измерений на образцах, полученных с помощью различных ростовых методик. Видно, что способ приготовления образца не сильно влияет на вид спектра антиферромагнитного резонанса. При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ линий поглощения найдено не было.

На рис. 5, 6 приведены угловые зависимости резонансных полей от направления магнитного поля \mathbf{H} в плоскости кристалла *ab*. Для всех частот резонансные поля, соответствующие ветвям *A* и *B*, при повороте поля к оси *a* монотонно увеличиваются и, начиная с некоторого угла, выходят за пределы экспериментальной области. Для измерительной частоты 33.9 ГГц (рис. 5) резонансные поля, соответствующие ветвям *A* и *B*, практически совпадают. При больших частотах (рис. 6), помимо резонансов, соответствующих ветвям *A* и *B*, наблюдается линия поглощения, которая практически не зависит от направления поля в плоскости *ab* (рис. 6, линия *C*). При направлении поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ этот резонанс совпадает с резонансом *A*. Интенсивность этой линии поглощения убывает по мере удаления от линии поглощения типа *A* и имеет гистерезисный характер (см. примеры записей линий поглощения на рис. 6*б*). По-видимому, колебание, соответствующее ветви *C*, возбуждается не непосредственно СВЧ-накачкой, а через ветвь *A*. Возможно, что этой ветви соответствует неоднородное колебание, например, колеба-

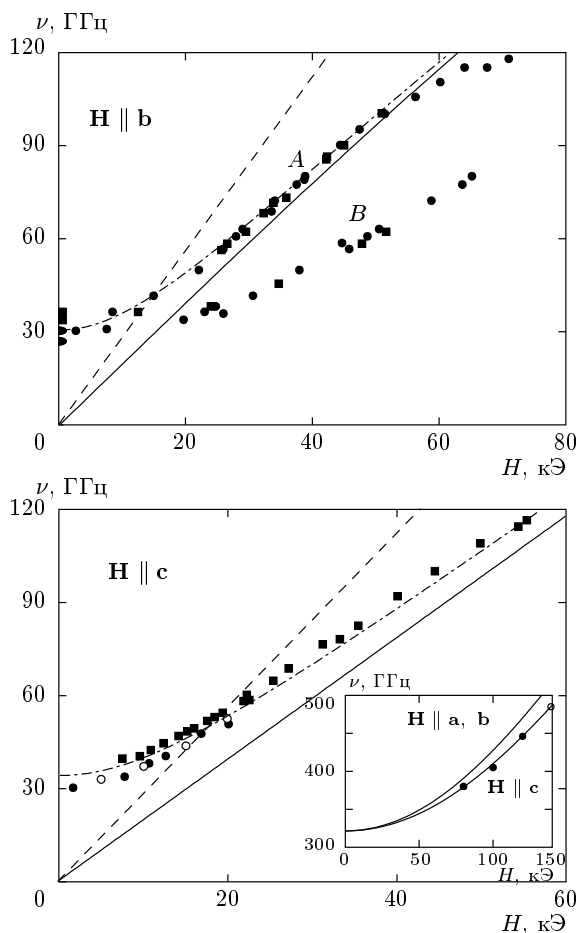


Рис. 4. Спектр антиферромагнитного резонанса LiCu_2O_2 , $T = 1.2$ К. Буквы «А» и «В», которыми обозначены ветви спектра, измеренного при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, соответствуют буквенным обозначениям линий поглощения на рис. 2, 3, 5, 6, 7. Результаты измерений, проведенных на образцах, выращенных методом из раствора в расплаве и методом зонной плавки, представлены соответственно символами \bullet и \blacksquare . Штриховой линией приведен спектр парамагнитного резонанса магнитного иона с g -фактором равным 2. Сплошными линиями представлен расчетный спектр антиферромагнитного резонанса, \circ — результаты работы [9]. На вставке точками приведен спектр высокочастотной ветви антиферромагнитного резонанса, полученный в работе [8] на образцах с микродвойникованием, выращенных методом из раствора в расплаве

ние доменной стенки. При повороте статического поля в плоскости sa наблюдается единственная линия поглощения (рис. 7а), резонансное поле которой растет с увеличением угла между векторами \mathbf{H} и \mathbf{c} .

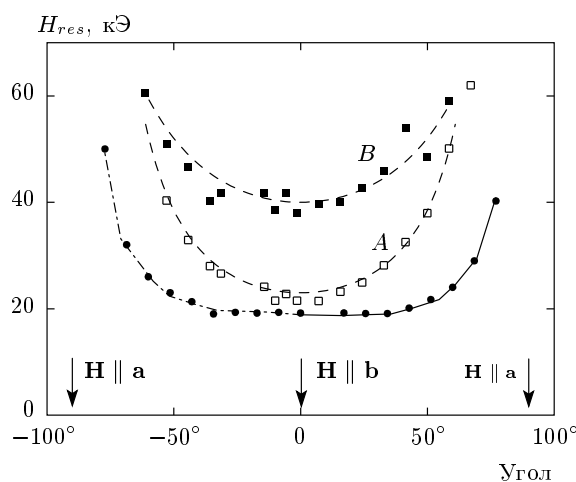


Рис. 5. Угловая зависимость резонансных полей, измеренная на частотах 33.9 ГГц (\bullet) и 49.6 ГГц (\square , \blacksquare). Магнитное поле H поворачивалось в плоскости ab , $T = 1.2$ К. Измерения выполнены на образце, выращенном методом из раствора в расплаве. Линии приведены для простоты восприятия

При повороте статического поля в плоскости bc при ориентациях полей близких к оси c наблюдается единственная линия поглощения. Расщепление линии на две (А и В) наблюдается только при углах между направлениями \mathbf{H} и \mathbf{c} более 30° . Резонансное поле линии А слабо зависит от ориентации поля в плоскости bc .

5. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

На рис. 8 приведены спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ${}^7\text{Li}$, измеренные на частотах 10 МГц и 90 МГц для трех ориентаций статического поля. Измерения проведены при температуре $T = 4.5$ К, много меньшей температуры магнитного упорядочения. Измерительные частоты были выбраны так, чтобы область полей ЯМР для частоты 10 МГц была ниже поля переориентационного перехода, обнаруженного методом электронного спинового резонанса при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ на образцах той же ростовой серии ($H_c = 20\text{--}30$ кЭ), а область полей, соответствующая частоте 90 МГц, — выше H_c . Спектр ЯМР для всех ориентаций имел вид, характерный для спиральных магнитных структур. Сигнал ЯМР наблюдался в некоторой области полей с характерными максимумами. Область полей, где наблюдается сигнал ЯМР (около 2 кЭ), существенно превышает величину квадрупольного расщепления (около 50 Э [10]). Спектр ЯМР при ориентации ста-

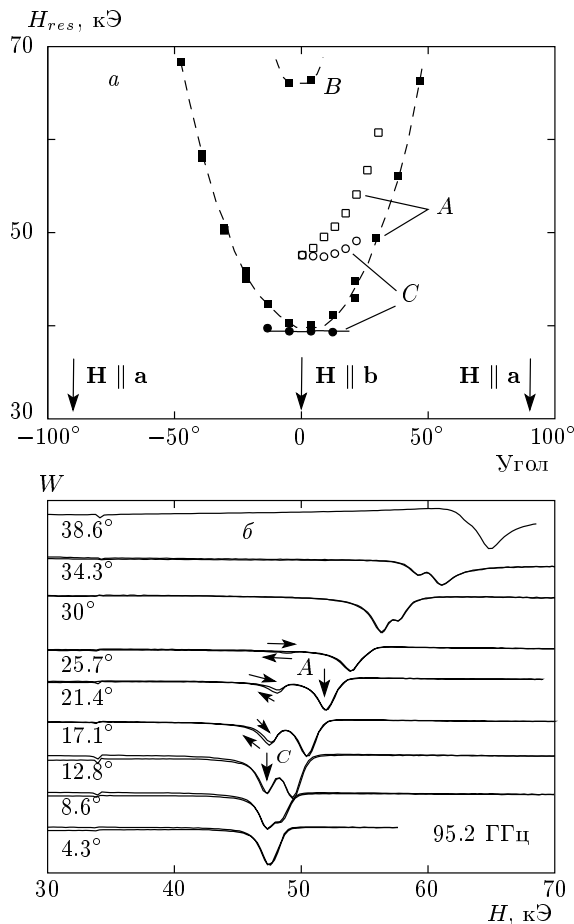


Рис. 6. а) Угловые зависимости резонансных полей, измеренные на частотах 81 ГГц (темные символы) и 95.2 ГГц (светлые символы). Магнитное поле поворачивалось в плоскости ab . б) Примеры записей мощности прошедшего через резонатор СВЧ-сигнала в зависимости от приложенного магнитного поля при разных направлениях поля H в плоскости ab , $T = 1.2$ К. Измерения выполнены на образце, выращенном методом из раствора в расплаве

тического поля $H \parallel c$ практически совпадает со спектром ЯМР, измеренным в работе [10] на образцах с микродвойникованием. Спектры ЯМР, измеренные при ориентациях поля $H \parallel a, c$ при значениях частот 10 и 90 МГц, что соответствует полям примерно 6 и 60 кЭ, практически одинаковы. Это указывает на то, что магнитная структура в исследованной области полей искажается слабо. При ориентации поля $H \parallel b$ спектры ЯМР, измеренные на частотах, соответствующих разным полевым диапазонам, различны, что указывает на то, что в поле H_c в интервале 6–60 кЭ происходит переориентационный переход.

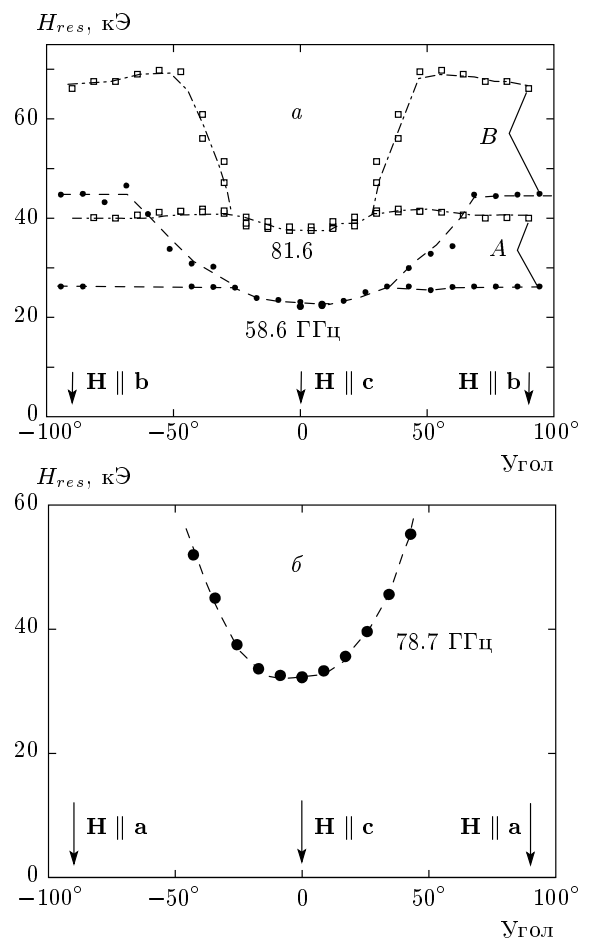


Рис. 7. Угловые зависимости резонансных полей при повороте направления статического поля в плоскости bc (а) и плоскости ac (б), $T = 1.2$ К. Измерения выполнены на образце, выращенном методом из раствора в расплаве

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ АФМР

Магнитные свойства антиферромагнитного $LiCu_2O_2$ методом электронного спинового резонанса исследовались ранее в работах [8, 9]. В этих работах были обнаружены ветви АФМР, частоты которых в нулевом магнитном поле имели следующие значения: $\nu_1 \approx 30$ ГГц при $T = 1.4$ К; $\nu_2 \approx 340$ ГГц при $T = 16.2$ К. В настоящей работе проведены исследования низкочастотных ветвей спектра. Исследования, представленные в работе [9], были проведены на образцах с микродвойникованием с неконтролируемой ориентацией поля в плоскости ab . Поэтому результаты измерений можно сопоставить только при ориентации поля $H \parallel c$. На рис. 4б результаты работы [9] представлены светлыми символами. Видно, что результаты хорошо

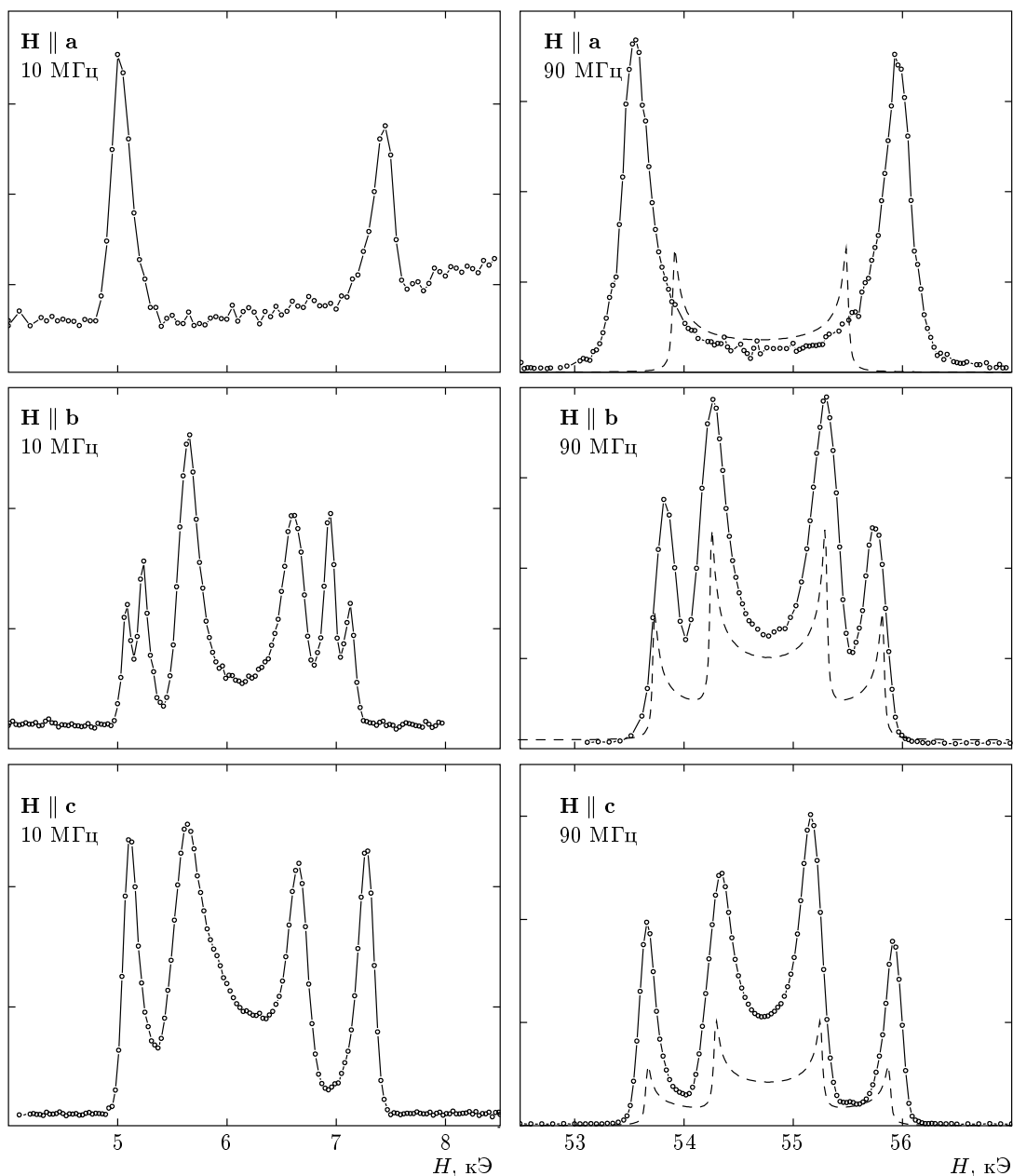


Рис. 8. Спектры ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$, измеренные на частотах 10 МГц и 90 МГц для разных ориентаций статического поля $T = 4.5$ К. Штриховыми линиями приведены спектры ЯМР, полученные из расчета дипольных полей на ядрах ${}^7\text{Li}$. Измерения выполнены на монокристаллическом образце LiCu_2O_2 без двойниования, выращенном методом зонной плавки

согласуются. От метода изготовления образцов зависела величина резонансной частоты в нулевом магнитном поле, которая изменялась от образца к образцу в диапазоне 30–38 ГГц. В области полей больших 30 кЭ спектры антиферромагнитных резонансов, полученных на различных образцах, практически совпадают.

Согласно работам [10, 12], магнитная структура LiCu_2O_2 определяется сильными обменными взаимодействиями внутри цепочек и слабыми межцепочечными обменами. В теории молекулярного поля можно ожидать, что, благодаря сильным обменным взаимодействиям, вдоль каждой цепочки магнитных ионов Cu^{2+} будет реализовываться несоизме-

рямая неколлинеарная магнитная структура, ориентация которой относительно кристаллографических осей будет определяться взаимодействием с кристаллическим окружением и внешним магнитным полем [14]. Взаимная ориентация спинов соседних цепочек определяется слабыми межцепочечными обменными взаимодействиями. Для такой структуры магнитный момент иона меди, находящегося в позиции α (β, γ, δ) кристаллической ячейки с координатами x, y, z , (базисные векторы направлены вдоль осей кристалла a, b, c) определяется как

$$\mu_\alpha = \mu \mathbf{1}_1 (-1)^{x/a} \cos(k_{ic}y + \phi_\alpha) + \mu \mathbf{1}_2 (-1)^{x/a} \sin(k_{ic}y + \phi_\alpha), \quad (1)$$

где $\mathbf{1}_1$ и $\mathbf{1}_2$ — два взаимно перпендикулярных единичных вектора, \mathbf{k}_{ic} — волновой вектор несоизмерности магнитной структуры, направленный вдоль цепочек ионов меди (при $H = 0$, $k_{ic} = 0.827 \cdot 2\pi/b$ [7]), μ — магнитный момент на ионе Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе. Значения фаз $\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma, \phi_\delta$ определяют взаимную ориентацию спинов соседних цепочек.

Для такой структуры при приложении внешнего магнитного поля можно ожидать, что искажение магнитной структуры будет определяться сильным внутривещечным обменным взаимодействием, т.е., несмотря на слабое межцепочечное взаимодействие, магнитную систему можно рассматривать обменно жесткой. Для описания низкочастотной спиновой динамики LiCu_2O_2 рассматривалась энергия двуслойной анизотропии (см. Приложение). Наилучшее согласие с экспериментальными спектрами антиферромагнитного резонанса получено в предположении малости анизотропии в плоскости bc : $U_a = Dn_x^2$, где $\mathbf{n} = \mathbf{1}_1 \times \mathbf{1}_2$, а D — константа анизотропии ($D > 0$).

В силу обменной симметрии обсуждаемой структуры тензор восприимчивости задается двумя компонентами: параллельной $\mathbf{n} - \chi_{\parallel}$ и перпендикулярной $\mathbf{n} - \chi_{\perp}$. Если $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, то при приложении небольшого статического поля в плоскости bc можно ожидать, что спиновая структура ориентируется так, что $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$. При ориентации поля вдоль оси b в полях меньших 30 кЭ наблюдались гистерезисные явления (см. рис. 2, 3), которые свидетельствуют в пользу переориентационного перехода. При ориентации поля вдоль оси c гистерезисные явления не наблюдаются, что может означать, что в нулевом поле вектор \mathbf{n} направлен вдоль оси c , либо переориентация происходит в малых полях ($H < 6$ кЭ).

Во внешнем поле $H = H_c$, приложенном вдоль оси a кристалла, можно ожидать опрокидывание структуры в состояние $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$, при $H_{c1}^2 = D/(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$. Используя полученные из спектров антиферромагнитного резонанса значения параметров (см. ниже), получаем оценку поля спин-флопа $H_{c1} \approx 170$ кЭ, которая существенно превышает область полей обсуждаемых экспериментов.

Низкочастотная часть спектра АФМР состоит из трех ветвей, число которых соответствует трем вращательным степеням свободы обменной структуры [17]. Поворот спиновой структуры относительно \mathbf{n} не приводит к изменению ее энергии. Это приводит к тому, что частота одной из ветвей равняется нулю. Частота двух других ветвей спектра при приложении поля в плоскости bc определяется из решения биквадратного уравнения [18]:

$$\left(\frac{\nu}{\gamma}\right)^4 - \left(\frac{\nu}{\gamma}\right)^2 \left(\left(\frac{\nu_0}{\gamma}\right)^2 + (1 + \eta^2)H^2 \right) + \left(\eta H^2 + \left(\frac{\nu_0}{\gamma}\right)^2 \right) \eta H^2 = 0, \quad (2)$$

где $\gamma = g\mu_B/\hbar$, ν_0 — частота колебания обменной структуры при $H = 0$, при котором вектор \mathbf{n} выходит из плоскости bc ($\nu_0 = \gamma\sqrt{D/\chi_{\parallel}}$), η — анизотропия обменной восприимчивости: $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\parallel}$.

На рис. 4 и на вставке к нему сплошными линиями приведены зависимости $\nu(H)$, вычисленные по формуле (2) со следующими значениями параметров: $\eta = 0.5$, $\nu_0 = 320$ ГГц, $g = 2$. В отсутствие поля и при приложении его вдоль направления a кристалла частота одного из колебаний равна нулю, что соответствует свободному вращению модельной магнитной структуры (1) вокруг оси a .

Экспериментально при $H = 0$ наблюдаются две отличные от нуля частоты антиферромагнитного резонанса $\nu_1 \approx 30$ ГГц и $\nu_2 \approx 320$ ГГц. На рис. 4 штрихпунктирными линиями приведены вычисленные левые зависимости спектра антиферромагнитного резонанса по формуле $\nu'(H) = \sqrt{\nu(H)^2 + \nu_1^2}$, где зависимость $\nu(H)$ определялась из уравнения (2). Природа щели ν_1 неясна. Возможно, что она имеет примесную природу, так как величина ее зависит от способа приготовления образцов. Отметим, что значение константы анизотропии обменной восприимчивости $\eta = 0.5 \pm 0.05$ находится в согласии с данными, полученными в работе [6]. Измерения, представленные в этой работе, были выполнены на образцах с кристаллическим двойникованием. Магнитная восприимчивость, измеренная в плоскости ab , составля-

ла около 0.75 от величины восприимчивости, измеренной в направлении c . Предполагая одинаковое количество доменов разных сортов и близкие значения восприимчивостей при приложении поля в направлениях b и c , получаем значение η близкое к 0.5.

Таким образом, в рамках предлагаемой магнитной структуры (1) и одноосной кристаллической анизотропии (Dn_x^2 , $D > 0$) удается описать полевые зависимости частоты антиферромагнитного резонанса низкочастотной и высокочастотной ветвей спектра при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и низкочастотную ветвь A спектра при направлении поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Предлагаемая модель объясняет также угловые зависимости, наблюдаемые при повороте статического поля в плоскостях ab и ac , так как при ориентации поля вдоль оси a в рамках модельной структуры (1) низкочастотная ветвь не зависит от статического поля. Угловая зависимость резонансного поля, соответствующая ветви A , при ориентации его в плоскости bc , как и следует ожидать в рамках предлагаемой модели, незначительна. Природа линий поглощения типа B и C (рис. 3–7) неясна.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯМР

Рассмотренная выше модель магнитной структуры LiCu_2O_2 позволяет также описать совокупность данных ЯМР-экспериментов на ядрах ${}^7\text{Li}$ (рис. 8).

Эффективное поле на ядре немагнитного иона определяется дальнедействующим дипольным полем, создаваемым магнитным окружением, и «контактным» сверхтонким полем, обусловленным ближайшими магнитными ионами. Контактные поля, наведенные на ядрах ${}^7\text{Li}$, должны быть пропорциональными величинам спинов соседних ионов меди. При ориентациях статического поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ при достаточно больших полях ($H > H_c$) спиновая плоскость предлагаемой магнитной структуры (1) перпендикулярна магнитному полю ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$). Таким образом, контактные поля на ядрах ${}^7\text{Li}$ будут направлены перпендикулярно внешнему полю, и можно ожидать, что поле ядерного магнитного резонанса будет определяться дипольными полями.

Рассмотрим сперва одну цепочку ионов лития (например Li^{1+}) в направлении кристаллографической оси b . Проекция эффективного поля на направление поля \mathbf{H} при перемещении вдоль цепочки меняется по гармоническому закону, что приводит к тому, что сигнал ЯМР от цепочки должен наблюдаться в некоторой области полей вблизи поля H , при-

чем интенсивность сигнала на краях должна иметь максимумы. Расстояние между максимумами определяется величиной магнитного момента ионов меди и взаимной ориентацией спинов цепочек, которая определяется значениями фаз $\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma, \phi_\delta$ в формуле (1). Учитывая, что магнитные моменты ионов Cu^{2+} при трансляции в направлении a меняют знак [7], получаем следующие соотношения между фазами цепочек (1):

$$\phi_\alpha - \phi_\beta = \phi_\gamma - \phi_\delta.$$

Таким образом, магнитная структура (2) определяется двумя свободными параметрами: $\phi_\alpha - \phi_\beta$ и $\phi_\beta + \phi_\gamma$. При произвольных значениях этих параметров существуют четыре цепочки ионов лития с различным магнитным окружением. Это приводит к тому, что при произвольных значениях $\phi_\alpha - \phi_\beta$ и $\phi_\beta + \phi_\gamma$ следует ожидать спектры ЯМР с четырьмя парами максимумов. Экспериментально для направлений статического поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ наблюдаются только две пары максимумов, а для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ — только одна. Количество магнитно-неэквивалентных цепочек лития сокращается вдвое, если параметр $\phi_\alpha - \phi_\beta$ равен $\pi/2$. Такое значение разницы фаз кажется естественным, если учесть, что обменное антиферромагнитное взаимодействие J_3 (см. рис. 1) существенно превышает другие взаимодействия между ионами различных цепочек [14]. Количество максимумов становится равным двум, если предположить, что вместо спиральной структуры реализуется спин-модулированная структура, которая описывается формулой (1) со значением параметра $\mathbf{l}_1 = 0$.

На рис. 8 штриховой линией приведены расчетные спектры ЯМР, вычисленные, исходя из дипольных полей, наводимых на ядрах ${}^7\text{Li}$ магнитной структурой (2) со следующими значениями параметров:

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}: \quad \mathbf{l}_1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{l}_2 = (0, 0, 1),$$

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}: \quad \mathbf{l}_1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{l}_2 = (0, 1, 0),$$

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}: \quad \mathbf{l}_1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{l}_2 = 0,$$

$\phi_\alpha - \phi_\beta = \pi/2$. Наилучшее согласие вычисленных спектров с экспериментальными получается при $\mu = (0.85 \pm 0.05)\mu_B$ и $\phi_\beta + \phi_\gamma = 0.7\pi \pm 0.1\pi$. При расчетах принималась лоренцева форма линии сигнала ЯМР от ядер, находящихся в одинаковом магнитном окружении, с шириной равной 20 Э.

Для ориентаций $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных спектров. При ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ расстояние между максимумами спектра ЯМР, полученное

экспериментально, существенно превышает расчетное (левая часть рис. 8). Такое расхождение может быть объяснено тем, что при такой ориентации поля $\mathbf{l}_1 \parallel \mathbf{H}$, и эффективное поле на ядрах ${}^7\text{Li}$ определяется не только дипольными, но и контактными полями.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований АФМР и ЯМР на монокристаллических образцах LiCu_2O_2 без двойникования в магнитоупорядоченной фазе могут быть самосогласованно описаны в рамках следующих магнитных структур:

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}, \quad H \gtrsim 6 \text{ кЭ} : \quad \mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2] \parallel \mathbf{c};$$

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}, \quad H \gtrsim 30 \text{ кЭ} : \quad \mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2] \parallel \mathbf{b};$$

$$\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \quad \mathbf{l}_1 \parallel \mathbf{a}.$$

Ориентация спиновой плоскости спиральной структуры в магнитном поле обусловлена анизотропией обменной восприимчивости $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ и кристаллической анизотропией типа легкая плоскость Dn_x^2 ($D > 0$). При ориентации поля вдоль оси a и в области малых полей реализуется коллинеарная спин-модулированная структура, в которой упорядочивается только проекция магнитного момента на ось a (μ_x) вплоть до температуры жидкого гелия ($T \ll T_N$).

Отметим, что спин-модулированная коллинеарная магнитная структура, реализующаяся вплоть до температур $T \ll T_N$, наблюдалась ранее в другом квазиодномерном фрустрированном антиферромагнетике LiCuVO_4 со спином $S = 1/2$ [5].

Авторы признательны В. Н. Глазкову, В. И. Марченко, А. И. Смирнову, С. С. Сосину за дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00725). А. А. Г. признателен фонду содействия отечественной науке.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Согласно теории обменной симметрии [17] параметром порядка в обменной компланарной структуре являются два взаимно перпендикулярных единичных спиновых вектора \mathbf{l}_1 , \mathbf{l}_2 , преобразующихся по какому-либо неприводимому представлению группы кристаллической симметрии. В геликоидальной структуре относительно

подгруппы трансляций параметр порядка преобразуется по представлению с несоизмеримым волновым вектором. Функцию Лагранжа для такой системы можно записать как

$$L = \frac{I_1}{2} \left((\dot{\mathbf{l}}_1 + \gamma[\mathbf{l}_1 \times \mathbf{H}])^2 + (\dot{\mathbf{l}}_2 + \gamma[\mathbf{l}_2 \times \mathbf{H}])^2 \right) + \frac{I_2}{2} (\dot{\mathbf{n}} + \gamma[\mathbf{n} \times \mathbf{H}])^2 - U_a,$$

где $\mathbf{n} = [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2]$, а U_a — малая добавка к обменной части энергии, вызванная релятивистскими эффектами. Константы I_i связаны с компонентами тензора восприимчивости: $\chi_{\parallel} = I_1 + I_2$, $\chi_{\perp} = 2I_1$. В геликоидальной структуре U_a зависит только от ориентации \mathbf{n} относительно кристаллических осей. В простейшем случае, когда направления всех спиралей совпадают, старшие члены в разложении U_a по компонентам \mathbf{n} для двухосного кристалла можно записать как $(An_z^2 + Bn_y^2)/2$. Для магнитного поля, направленного вдоль одной из осей симметрии, вектор \mathbf{n} направлен также вдоль одной из осей второго порядка. Оси координат выберем так, чтобы при нулевом магнитном поле вектор \mathbf{n} был параллелен оси z . Тогда $A < 0$, $A < B$. В отсутствие магнитного поля ненулевые частоты колебаний

$$\omega_{10}^2 = \frac{-A}{\chi_{\parallel}}, \quad \omega_{20}^2 = \frac{B-A}{\chi_{\parallel}}.$$

Третья частота колебаний $\omega_{30} = 0$ оказывается равной нулю и при $H \neq 0$. В магнитном поле, направленном вдоль оси z , частоты резонанса получаются по формуле

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2}{2} + \gamma^2 H^2 \frac{I_1^2 + I_2^2}{(I_1 + I_2)^2} \pm \left(\frac{(\omega_{10}^2 - \omega_{20}^2)^2}{4} + 2(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2)\gamma^2 H^2 \frac{I_2^2}{(I_1 + I_2)^2} + 4\gamma^4 H^4 \frac{I_1^2 I_2^2}{(I_1 + I_2)^4} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$

$$\omega_1^2 = \omega_{10}^2, \quad \omega_2^2 = \omega_{20}^2 + \gamma^2 H^2. \quad (4)$$

При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$

$$\omega_1^2 = \omega_{10}^2 + \gamma^2 H^2, \quad \omega_2^2 = \omega_{20}^2. \quad (5)$$

При $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ в поле

$$H_{cz} = \frac{\min(\omega_{10}, \omega_{20})}{\gamma} \sqrt{\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}};$$

при $\chi_{\perp} < \chi_{\parallel}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$, \mathbf{y} соответственно в полях

$$H_{cx} = \frac{\omega_{10}}{\gamma} \sqrt{\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}}, \quad H_{cy} = \frac{\omega_{20}}{\gamma} \sqrt{\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}}$$

происходит переориентационный переход. В первом случае частоты в полях больше поля спин-флоп-перехода определяются по формулам

$$\omega_1^2 = \frac{A}{\chi_{\parallel}} + \gamma^2 H^2, \quad \omega_2^2 = \frac{B}{\chi_{\parallel}},$$

$$\omega_1^2 = \frac{-B}{\chi_{\parallel}} + \gamma^2 H^2, \quad \omega_2^2 = \frac{A - B}{\chi_{\parallel}}$$

в зависимости от того, положительна константа B ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{x}$ при $H > H_{cx}$) или отрицательна ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{y}$ при $H > H_{cy}$). Во втором случае частоты определяются формулой (3), в которую нужно подставить

$$\omega_{10}^2 = \frac{A}{\chi_{\parallel}}, \quad \omega_{20}^2 = \frac{B}{\chi_{\parallel}}$$

для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$, $H > H_{cx}$ и

$$\omega_{10}^2 = \frac{-B}{\chi_{\parallel}}, \quad \omega_{20}^2 = \frac{A - B}{\chi_{\parallel}}$$

для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$, $H > H_{cy}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984); **54**, 4530 (1985).
2. S. E. Korshunov, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **19**, 5927 (1986).
3. P. C. Гехт, УФН **159**, 261 (1989).
4. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, A. Micheler, N. Buttgen, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, Phys. Rev. B **74**, 024412 (2006).
5. N. Buettgen, H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. Prokofiev, and W. Assmus, Phys. Rev. B **76**, 014440 (2007).
6. A. Rusydi, I. Mahns, S. Müller, M. Rübhausen, S. Park, Y. J. Choi, C. I. Zhang, S. W. Cheong, S. Sma-dici, P. Abbamonte, M. V. Zimmermann, and G. A. Zatzky, Phys. Rev. Lett. **100**, 127201 (2008).
7. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
8. L. Mihaly, B. Dora, A. Ványolos, H. Berger, and L. Forró, Phys. Rev. Lett. **97**, 067206 (2006).
9. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, А. И. Петраковский, К. А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак, ЖЭТФ **113**, 1866 (1998).
10. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, A. V. Zalesky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, and S. L. Drechsler, Phys. Rev. B **70**, 020406(R) (2004).
11. R. Berger, A. Meetsma, and S. V. Smaalen, J. Less-Common Met. **175**, 119 (1991).
12. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, Phys. Rev. B **72**, 014405 (2005).
13. М. Х. Рабаданов, А. А. Буш, А. Петрашко, Ю. В. Шалдин, *Материалы Международной научно-практической конференции (INTERMATIC-2004, МИРЭА)*, 42 (2004).
14. T. Nagamiya, K. Nagata, and Y. Kitano, Progr. Theor. Phys. **27**, 1253 (1962).
15. S. R. White and I. Affleck, Phys. Rev. B **54**, 9862 (1996).
16. R. Bursill, G. A. Gehring, D. J. J. Farnell, J. B. Parkinson, Tao Xiang, and Chen Zeng, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 8605 (1995).
17. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).
18. И. А. Зализняк, В. И. Марченко, С. В. Петров, Л. А. Прозорова, А. В. Чубуков, Письма в ЖЭТФ **47**, 172 (1988).