

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЕ СОЕДИНЕНИЙ $M_3V_2O_8$ ($M = Co, Ni$)

А. Г. Смольников^а, В. В. Оглобличев^{а}, А. Ф. Садыков^а, Ю. В. Пискунов^а,
А. П. Геращенко^а, С. В. Верховский^а, А. Ю. Якубовский^б, С. Н. Барило^с,
Г. Л. Бычков^с, С. В. Ширяев^с*

^а *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

^б *Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^с *Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии
220072, Минск Белоруссия*

Поступила в редакцию 26 ноября 2010 г.

Выполнены эксперименты по измерению спектров ЯМР и затухания сигнала спинового эха ядер ванадия, ^{51}V , в монокристаллах со структурой кагоме-лестницы $Co_3V_2O_8$ (CVO) и $Ni_3V_2O_8$ (NVO) в области температур 30–300 К в магнитном поле $H_0 = 20$ кЭ. Из анализа ориентационных зависимостей формы линии ЯМР ^{51}V определены параметры градиента электрического поля (ГЭП): квадрупольная частота ν_Q и параметр асимметрии η . Для NVO и CVO значения этих величин составили соответственно $\nu_Q = 180(10)$ кГц, $\eta = 0.5(1)$ и $\nu_Q = 130(10)$ кГц, $\eta = 0.6(1)$. Сравнение результатов расчета тензоров ГЭП в модели точечных зарядов и ЯМР-данных показало, что в соединениях $Ni_3V_2O_8$ и $Co_3V_2O_8$ кристаллографически эквивалентные атомы ванадия, тем не менее, различаются ориентациями осей ГЭП. Обнаружено, что в кристаллах $M_3V_2O_8$ имеются позиции ванадия V1 и V2, у которых оси z , задающие направление главного значения ГЭП, V_{zz} , лежат в плоскости bc , но составляют с осью c угол либо $+51(5)^\circ$ (V_1), либо $-51(5)^\circ$ (V_2). Установлено, что в области температур 30–300 К в оксидах NVO и CVO значения компонент тензора ГЭП и локальная симметрия зарядового окружения позиций ванадия существенно не изменяются.

Геометрически фрустрированные магнитные системы с общей структурной формулой $M_3V_2O_8$ ($M = Ni, Co$) активно изучаются в последнее время из-за открытия в них целого спектра фазовых переходов, включающих как несоразмерные, так и ферроэлектрическую фазы [1–7]. Эти системы с кристаллической структурой кагоме-лестницы чрезвычайно чувствительны к относительно слабым взаимодействиям и, таким образом, могут демонстрировать новые и необычные примеры дальнего и ближнего магнитного порядка.

Изучаемые в нашей работе ванадаты $Ni_3V_2O_8$ (NVO) и $Co_3V_2O_8$ (CVO) имеют орторомбическую кристаллическую структуру $Cmca$ (рис. 1) [8]. Ионы

M^{2+} (Ni, Co), находящиеся в октаэдрах MO_6 , формируют множество кагоме-лестниц, которые разделены между собой немагнитными слоями из тетраэдров VO_4 . Кагоме-лестница включает в себя две позиции атомов M^{2+} : $M(S)$ — хребтовые (spine) и $M(C)$ — поперечные (cross tie). Ионы ванадия находятся в немагнитном состоянии V^{5+} и не имеют атомов металла в первой координационной сфере. Ближайшее окружение ванадия в этой структуре — неправильный тетраэдр из атомов кислорода. Из анализа параметров тензора ГЭП можно получать информацию о зарядовом окружении ядра ванадия и деформации тетраэдра VO_4 [9, 10]. Знание компонент тензора ГЭП и направлений его главных осей в кристалле позволяет дать правдоподобную интерпретацию теоретических расчетов элект-

*E-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

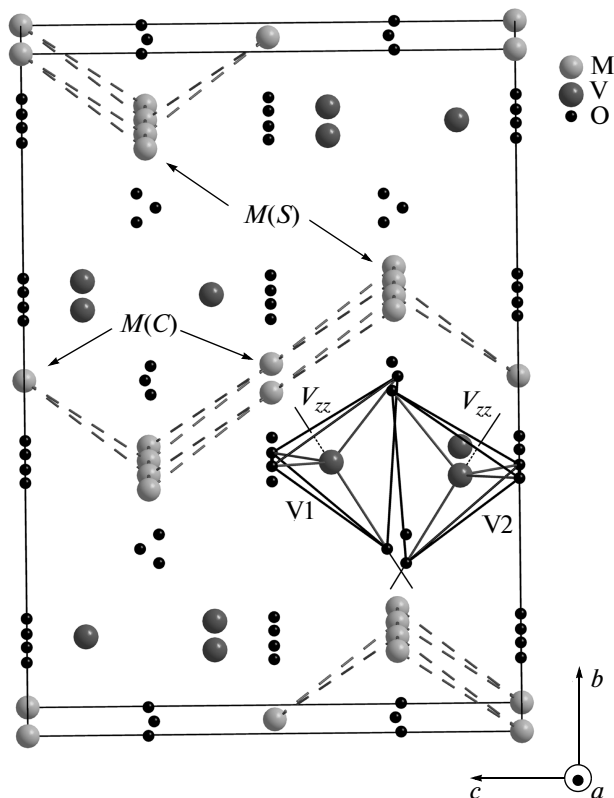


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений $M_3V_2O_8$

тронной структуры CVO и NVO . В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей параметров ГЭП методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{51}V .

В парамагнитной области, $T > 20$ К, в монокристаллах $Ni_3V_2O_8$ и $Co_3V_2O_8$ форму линии ЯМР на ядре ванадия ^{51}V определяют случайное распределение сверхтонких полей и квадрупольное уширение первого порядка. В наших ранних работах [11, 12] были измерены спектры ЯМР ^{51}V при температуре $T = 300$ К и направлениях магнитного поля $H_0 = 94$ кЭ вдоль трех главных кристаллографических осей a, b, c . Для ^{51}V со спином $I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $^{51}Q = 0.0515|e|10^{-24}$ см² должны наблюдаться $2I = 7$ линий: одна, соответствующая центральному переходу ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$), и шесть так называемых сателлитов. При измерениях в сильном поле 94 кЭ, направленном вдоль осей a, b, c , эти линии в значительной степени перекрываются и определить параметры квадрупольного взаимодействия крайне затруднительно. Более того, из анализа ориентационной зависимости формы спектра в сильном поле (угол

поворота больше 25°) можно было предположить наличие в кристалле монокристаллических плоскостей ac , разориентированных друг относительно друга на 8° .

Для получения дополнительной информации о параметрах квадрупольного взаимодействия была измерена подробная зависимость формы линии ЯМР ^{51}V от направления магнитного поля ($H_0 \parallel bc$, $H_0 \parallel ac$, $H_0 \parallel ab$) в кристаллах NVO и CVO (рис. 2). Спектры ^{51}V ЯМР ($^{51}\gamma = \nu_0/H_0 = 1.1198$ МГц/кЭ) были получены с использованием методики спинового эха ($\pi/2$ - π -эхо) в режиме развертки магнитного поля при фиксированных частотах облучения $\nu_0 = 23$ МГц для NVO и $\nu_0 = 22.9$ МГц для CVO , что соответствует магнитному полю $H_0 \approx 20$ кЭ. Полученные спектры ЯМР ^{51}V переводились в частотную область в соответствии с формулой $\nu = H/^{51}\gamma$. Монокристаллы $Ni_3V_2O_8$ и $Co_3V_2O_8$ были выращены по методике, описанной в работах [5, 11, 12].

На рис. 2 видно, что при направлении магнитного поля вдоль плоскости bc и углах β относительно оси c равных $51(5)^\circ$ и $-51(5)^\circ$ наблюдается максимальная ширина спектров ЯМР ^{51}V как для NVO , так и для CVO . Максимальное удаление сателлитов от линии центрального перехода соответствует направлению внешнего магнитного поля вдоль главной оси тензора ГЭП. С другой стороны, если магнитное поле направлено под «магическим» углом, равным 54° , к главной оси тензора ГЭП, то все линии в спектре ЯМР схлопываются в одну. Эволюция спектров ЯМР ^{51}V в NVO и CVO между этими двумя крайними случаями и представлена на рис. 2.

Зависимость резонансной частоты перехода $m \rightarrow m - 1$ от углов θ и φ для ядер со спином I и асимметричного тензора ГЭП ($\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} \neq 0$) во внешнем магнитном поле имеет вид [9, 10]

$$\nu(m \rightarrow m - 1) = \nu_0 - \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \times (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi), \quad (1)$$

где $\nu_Q = [3eV_{zz}Q]/[2I(2I - 1)h]$ — квадрупольная частота, θ — угол между направлением внешнего магнитного поля H_0 и главной осью тензора ГЭП (V_{zz}), φ — угол между проекцией направления магнитного поля на плоскость xy и осью тензора ГЭП (V_{xx}). Для определения параметров квадрупольного взаимодействия использовалась специальная программа моделирования спектров, численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов между ними на основе диагонализации мат-

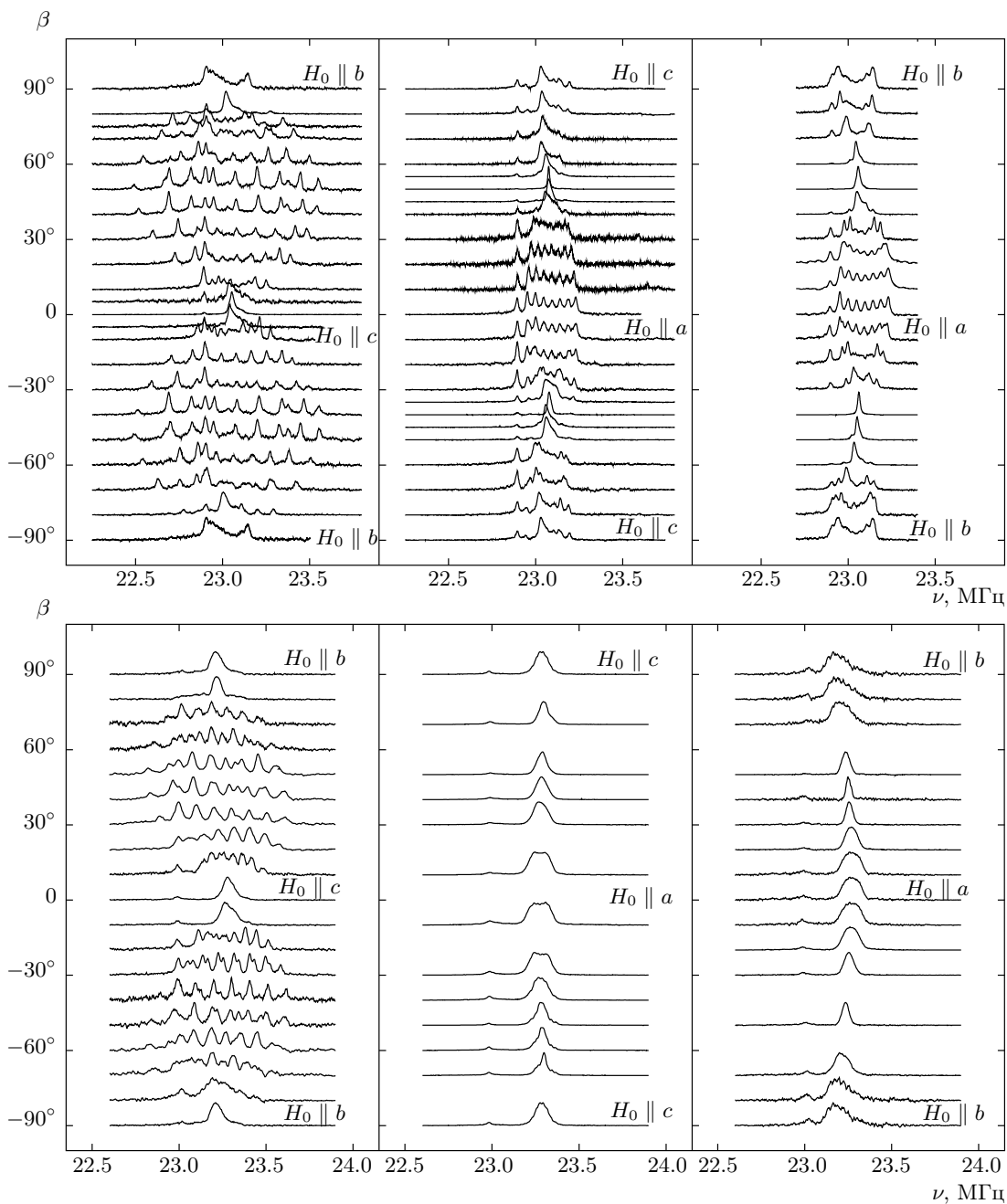


Рис. 2. Угловые зависимости форм линий ЯМР ^{51}V (спин $I = 7/2$) в соединениях $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (вверху) и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (внизу), полученные при $T = 300$ К и поле $H_0 = 20$ кЭ, магнитное поле H_0 поворачивалось в трех плоскостях (слева направо): $H_0 \parallel bc$, $H_0 \parallel ac$, $H_0 \parallel ab$; β — угол между полем H_0 и осью кристалла c в плоскостях bc и ac или осью b в плоскости ab

ричных элементов полного гамильтониана (квадрупольного H_Q и зеемановского H_M) ядерной системы. На рис. 3 приведен пример такого моделирования (сплошные линии) экспериментальных спектров ^{51}V (точки) в образцах NVO и CVO при $H_0 \parallel bc$

и $\beta = 50^\circ$. В качестве варьируемых параметров использовались значения θ, η, ν_Q . Каждый спектр удовлетворительно описывался тремя кривыми, из которых 1 и 2 соответствуют квадрупольно расщепленным линиям ванадия, а положение ($^{51}K = 0$) и

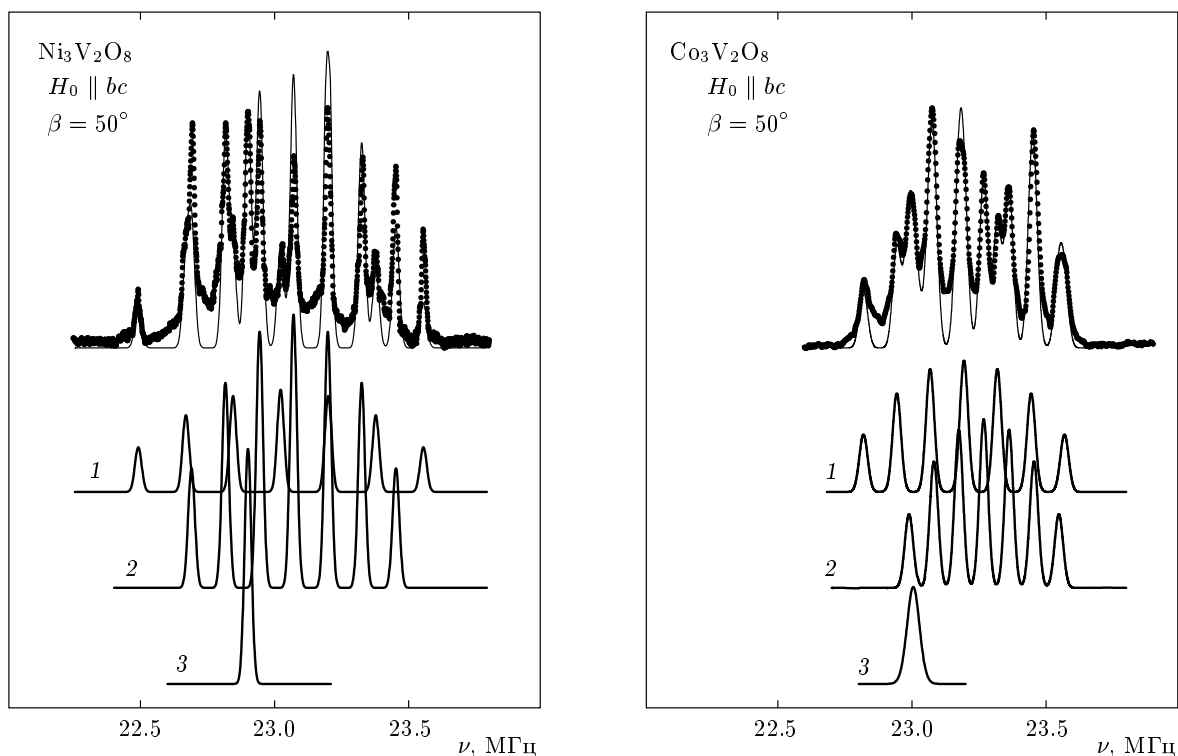


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{51}V в соединениях $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, записанные при комнатной температуре в магнитном поле $H_0 = 20$ кЭ, направленном под углом $\beta = 50^\circ$ к оси c в плоскости bc , и температуре $T = 300$ К. Спектр описывается тремя кривыми — 1, 2, 3

форма линии 3 не менялись с температурой и ориентацией кристалла в магнитном поле. Как и ранее [11, 12], мы связываем кривую 3 с наличием примесной фазы — окисла ванадия V_2O_5 , из которого был приготовлен образец. В дальнейшем эта линия рассматриваться не будет.

На рис. 4 представлены зависимости расстояния между спутниками $\Delta\nu$ для кривых 1 и 2 от угла $\beta = 51^\circ - \theta$ между направлением магнитного поля и кристаллографической осью c в соединениях $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в ориентации $H_0 \parallel bc$. Данные для обеих кривых хорошо экстраполируются двумя функциями (1), с одинаковыми значениями $\nu_Q = 180(10)$ кГц, $\eta = 0.5(1)$ для NVO и $\nu_Q = 130(10)$ кГц, $\eta = 0.6(1)$ для CVO, но сдвинутыми относительно друг друга на 102° по углу θ . Это свидетельствует либо о существовании в образце монокристаллов, повернутых друг относительно друга на некоторый угол, либо о присутствии двух позиций ванадия с различными ориентациями осей тензора ГЭП относительно кристаллографических осей.

Анализ результатов расчета тензоров ГЭП $V_{\alpha\beta}$ на атомах ванадия в модели точечных зарядов по-

казал, что имеются две позиции ванадия V1 и V2 с разной ориентацией осей тензора ГЭП: оси z , задающие направление главного значения ГЭП, V_{zz} , лежат для обеих этих позиций в плоскости bc , но составляют с осью c угол либо $+51(5)^\circ$ (V1), либо $-51(5)^\circ$ (V2). Что касается расчетных значений квадрупольной частоты $\nu_Q \propto V_{zz}$, то они получаются одинаковыми для всех атомов ванадия в элементарной ячейке, будучи при этом на порядок величины меньше наблюдаемых в эксперименте.

Суммируя экспериментальные и расчетные данные и рассматривая кристаллографическую структуру соединений $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$, можно выделить два неэквивалентных типа атомов ванадия V1 и V2 с различной ориентацией главных осей ГЭП, соответствующих различным повернутым друг относительно друга тетраэдрам VO_4 (см. рис. 1). Несоответствие экспериментальных и расчетных данных для квадрупольных частот позволяет утверждать, что в $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ помимо решеточного имеется значительный валентный вклад в ГЭП.

С понижением температуры возможно изменение зарядового окружения ядра ванадия, что, в

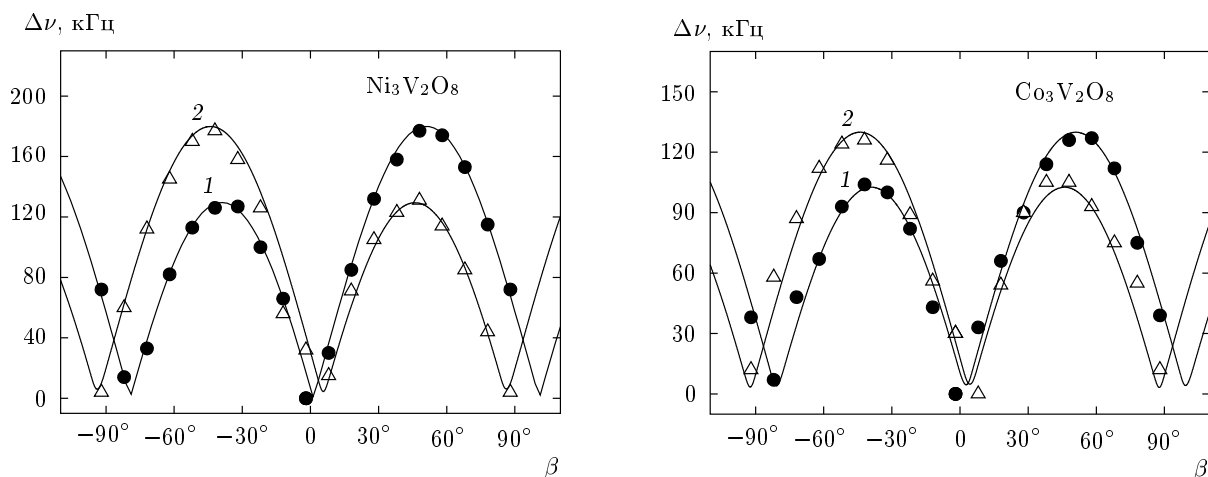


Рис. 4. Угловые зависимости расстояния между спутниками $\Delta\nu(\beta)$ для кривой 1 (●) и кривой 2 (Δ) в соединениях $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в ориентации $H_0 \parallel bc$. Сплошными кривыми показаны результаты экстраполяции функций (1)

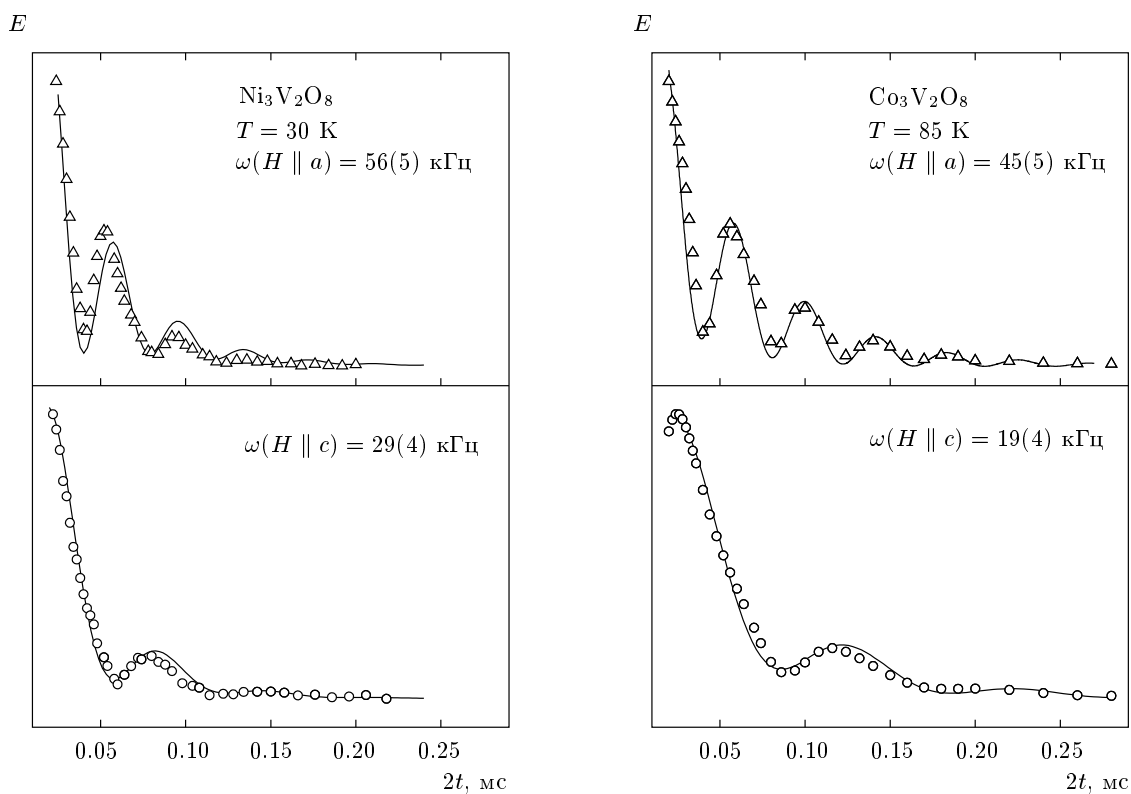


Рис. 5. Зависимость амплитуды спинового эха E от удвоенной задержки между импульсами $2t$ на ядре ^{51}V в монокристаллах $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ при температуре $T = 30$ К и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ при $T = 85$ К в двух ориентациях $H_0 \parallel a$ и $H_0 \parallel c$

свою очередь, может привести к изменению параметров ГЭП. При $T < 150$ К проследить эволюцию параметров ГЭП из анализа спектров не удается

по причине значительного неоднородного магнитного уширения линий и исчезновения тонкой структуры спектров ЯМР. Однако, как показано в работах

[13, 14], если неоднородность магнитного поля меньше квадрупольного взаимодействия, то возникают осцилляции в затухании спинового эха и период таких осцилляций определяется квадрупольной частотой.

На рис. 5 представлена зависимость амплитуды спинового эха $E(2t)$ от удвоенной задержки между импульсами $2t$ в монокристаллах $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ при температурах $T = 30$ К и $T = 85$ К в двух ориентациях кристалла, $H_0 \parallel a$ и $H_0 \parallel c$. Как видно на рисунке, $E(2t)$ представляет собой экспоненциально затухающее синусоидальное колебание. Сплошная линия — результат аппроксимации данных $E(2t)$ выражением вида [13, 14]

$$E(2t) \propto \exp(-2t/T_2) [1 + A \cos(\pi\omega t)] \quad (2)$$

при следующих значениях параметров для NVO: $A < 1$ — амплитуда модуляции, $T_2 = 40(6)$ мкс, $\omega(H_0 \parallel a) = 56(5)$ кГц, $\omega(H_0 \parallel c) = 29(4)$ кГц; для CVO: $T_2 = 60(5)$ мкс, $\omega(H_0 \parallel a) = 45(5)$ кГц, $\omega(H_0 \parallel c) = 19(4)$ кГц.

Частоты модуляции $\omega(H_0 \parallel a)$ и $\omega(H_0 \parallel c)$ при $25 \text{ К} < T < 120 \text{ К}$ совпадают в пределах погрешности с квадрупольными частотами, полученными из симуляции спектров в направлениях $H_0 \parallel a$ и $H_0 \parallel c$ при температурах $T > 150 \text{ К}$. Эти данные свидетельствуют о том, что никаких изменений зарядового окружения ядер ванадия при понижении температуры не возникает, следовательно, не происходит и деформации тетраэдра VO_4 .

Таким образом, в данной работе экспериментально — методами ЯМР — и теоретически — расчетами в модели точечных зарядов — исследованы параметры градиента электрического поля на ядрах ванадия в соединениях с общей формулой $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Ni, Co).

Несоответствие экспериментальных и расчетных данных квадрупольных частот и параметров асимметрии позволяет утверждать, что в оксидах MVO помимо решеточного вклада в ГЭП имеется значительный валентный вклад.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-90011-Бел, 09-02-00310а, 08-02-00789-а), БРФИ (гранты №№ Ф08Р-177, Ф09Р-017), Уральского отделения РАН (грант 5-М) и гранта Президента РФ (МК-1232.2011.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Chen, J. W. Lynn, Q. Huang et al., Phys. Rev. B **74**, 014430 (2006).
2. M. Kenzelmann, A. B. Harris, A. Aharony et al., Phys. Rev. B **74**, 014429 (2006).
3. N. Rogado, M. Haas, G. Lawes et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 907 (2003).
4. A. B. Harris, Phys. Rev. B **76**, 054447 (2007).
5. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 158 (2010).
6. L. I. Vergara, J. Cao, L. C. Tung et al., Phys. Rev. B **81**, 012403 (2010).
7. Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Soda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034706 (2007).
8. E. E. Sauerbrei, R. Faggiani, and C. Calvo, Acta Cryst. B **29**, 2304 (1973).
9. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford (1961).
10. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York (1963).
11. V. Ogloblichev, K. Kumagai, S. Verkhovskii et al., Phys. Rev. B **81**, 144404 (2010).
12. V. Ogloblichev, K. Kumagai, A. Yakubovskii et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 42148 (2009).
13. H. Alloul and C. Froidevaux, Phys. Rev. **163**, 324 (1967).
14. H. Abe, H. Yasuoka, and A. Hirai, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 77 (1966).