^{53}Cr ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $CuCrO_2$

А.Г. Смольников[a], В.В. Оглобличев [abc 1)], С.В. Верховский[a], К.Н. Михалев[a], А.Ю. Якубовский[cd], К. Кумагай [d 2)], Ю. Фурукава[b 2)], А.Ф. Садыков[a], Ю.В. Пискунов[a], А.П. Геращенко[a], С.Н. Барило[e], С.В. Ширяев[e]

[a]Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург 620990, Россия
[b]Ames Laboratory; Department of Physics and Astronomy, Iowa State University; Ames, Iowa 50011, USA
[c]Department of Physics, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan
[d]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва 123182, Россия
[e]Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск 220072, Беларусь

[1)] ogloblichev@imp.uran.ru
[2)] K. Kumagai, Y. Furukawa

Впервые представлены результаты исследования магнитоупорядоченной фазы монокристалла $CuCrO_2$ методом ЯМР на ядрах ^{53}Cr в отсутствии внешнего магнитного поля. Спектр ЯМР ^{53}Cr наблюдается в диапазоне частот ν_{res} = (61 - 66) МГц, и его форма зависит от задержки между импульсами t_{del} в импульсной последовательности $\tau_{\pi/2}$–t_{del}–τ_{π}–t_{del}–*эхо*. Измерены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, оценены компоненты градиента электрического поля, сверхтонкие поля и магнитный момент на атомах хрома.

PACS: 76.60.-k, 75.85.+t, 75.50.Ee

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_{N1} = 24.3 K и T_{N2} = 23.6 K [1,2]. Ниже T_{N2} 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 $\boldsymbol{P}$ направлен параллельно плоскости треугольной решетки ($\boldsymbol{P} \,||\, \boldsymbol{ab}$).

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 K 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 μ = (0.95-3.89)μ_B с большим разбросом, поэтому выяснение реальной величины магнитного момента и валентного состояния ионов хрома в $CuCrO_2$ являются актуальными и принципиальными.

II. Образцы и методика эксперимента

Исследованные в данной работе образцы $CuCrO_2$ представляли собой монокристаллы с размерами 3×2×1мм. 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 температуре. Эти данные находятся в согласии с ранее полученными в работах [1,5].

ЯМР измерения проводились на двух спектрометрах: модернизированном SXP 4100 (фирма "Bruker") и Avance III 500 (фирма "Bruker"). Все измерения проводились при T = 4.2 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 ν_{res} = (30 - 90) МГц.

ЯМР спектры ^{53}Cr были получены с использованием стандартной методики спинового эха $\tau_{\pi/2}$–t_{del}–τ_π–t_{del}–*эхо* в режиме изменения частоты облучения образца. Длительность первого импульсов выбиралась $\tau_{\pi/2}$ = 1 мкс, мощность РЧ - усилителя – W = (10 - 30)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 кГц. Измерения ЯМР спектров проводились при задержках между импульсами t_{del} = 9; 13; 35; 60 мкс.

Время спин-спиновой релаксации измерялось при изменении задержки между импульсами t_{del} в интервале t_{del} = (9 - 60)мкс при возбуждении сигнала на частотах ν_{res} = 65.6; 65.2; 64.2; 61.5 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 τ_π–t_{inv}–$\tau_{\pi/2}$–t_{del}–τ_π–t_{del}–*эхо* при постоянной задержке t_{del} = 13 мкс в интервале t_{inv} = (0.050 - 3) мс при возбуждении сигнала на частоте ν_{res} = 65.6 МГц. При обработке данных релаксации одной экспонентой время релаксации составляло T_1 = 125 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 K и разной задержке между импульсами t_{del} в нулевом внешнем магнитном поле H_0 = 0. 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 зависит от задержки между импульсами и усложняется по мере её уменьшения. На рис. 2 представлена зависимость амплитуды спинового эха $E(2t_{del})$ от удвоенной задержки между импульсами t_{del} на различных участках спектра. Из рисунка видно, что спад на частоте ν_{res} = 64.2 МГц происходит значительно быстрее, чем на частотах ν_{res} = 65.6 МГц и ν_{res} = 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 $e^{53}Q = 0.0285 \cdot 10^{-24}$ см^2 должно наблюдаться $2I = 3$ линии: одна, соответствующая центральному переходу (m_I =-1/2 ↔ 1/2), и две так называемых сателлитных (m_I =-3/2 ↔ -1/2, 1/2 ↔ 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 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 тензора ГЭП направлена вдоль оси c, параметр асимметрии η близок к нулю, а квадрупольная частота ν_Q = 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 $\boldsymbol{h}_{loc}$, наводимыми на ядре собственными электронами иона и его ближайшим магнитным окружением. В общем случае локальное поле на ядре определяется дипольным полем $\boldsymbol{h}_{loc,dip}$, создаваемым соседними магнитными моментами, и сверхтонким полем $\boldsymbol{h}_{loc,hf}$ (СТП):

$$\boldsymbol{h}_{loc} = \boldsymbol{h}_{loc,hf} + \boldsymbol{h}_{loc,dip.} \qquad (1)$$

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

$$\boldsymbol{h}_{loc,hf} = g\mu_B A\boldsymbol{S} \qquad (2)$$

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 = - 93.9 кЭ/μ_B. Принимая во внимание, что основной сигнал ЯМР ^{53}Cr находится в интервале частот ν_{res} = (64 - 66) МГц, для вычисления сверхтонкого поля было взято среднее значение ν_{res} = 65 МГц. Таким образом, учитывая гиромагнитное отношение хрома $^{53}\gamma$ = 0.24064 МГц/кЭ, получим $h_{loc,hf} = \nu_{res}/^{53}\gamma$ = -270(5) кЭ и значение среднего магнитного момента атомов хрома μ = 2.88μ_B. Данное значение магнитного момента хорошо согласуется с данными по нейтронной дифракции [4-6] и с теоретическим расчетом из первых принципов [13].

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

$$\boldsymbol{h}_{loc,dip}(\boldsymbol{r}) = \Sigma_{i=1} \{3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{r}_i) - \boldsymbol{\mu}\boldsymbol{r}_i^2\}/\boldsymbol{r}_i^5\} \qquad (3)$$

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 $h_{loc,hf} >> h_{loc,dip}$ распределение по кристаллу $h_{loc,dip}(r)$ модулирует сверхтонкое поле $h_{loc,hf}$, 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_{del} = 60 мкс с $\mu = 2.88\mu_B$. Амплитуда дипольного поля при этом составила 2.36 кЭ**.** Основываясь на 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 спектры, записанные при больших задержках, нам удалось описать в модели, в которой хром формирует плоскостную несоизмеримую с периодом кристаллической решетки магнитную структуру, то дополнительный быстрорелаксирующий вклад в спектре ЯМР ^{53}Cr может 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, изменяется $\boldsymbol{h}_{loc}$ на позициях ионов хрома в кристалле и время спин-спиновой релаксации T_2.

Помимо основного сигнала в спектре ЯМР ^{53}Cr, находящегося в пределах частот ν_{res} = (63.8 - 66.0) МГц, наблюдается особенность в диапазоне ν_{res} = (60.5 - 62.3) МГц. Она наблюдалась на двух различных сериях образцов. Время спин-спиновой релаксации T_2, измеренной на частоте 61.5 МГц, близко к времени T_2 на частоте 65.6 МГц (см.рис.2). Одной из возможных причин возникновение дополнительного сигнала с $h_{loc,hf} = \nu_{res}/^{53}\gamma$ = -255(6) кЭ является не полная изоморфность октаэдров CrO_6 в элементарной ячейке [5,6,23]. Небольшая разница в искажении октаэдров CrO_6 из-за структурных или иных дефектов, может приводить к изменению переноса спиновой поляризации от ближайших магнитных соседей или 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 ν_{res} = (63.8-66.0) 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 $h_{loc,hf}$ = -270(5) кЭ и магнитного момента $\mu = 2.88\mu_B$. Из зависимости формы спектра ЯМР ^{53}Cr от задержки между импульсами t_{del} в импульсной последовательности $\tau_{\pi/2}$–t_{del}–τ_π–t_{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.

IV. Благодарности

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. The work at Ames laboratory was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Sciences and Engineering. Ames laboratory is operated for the U.S. Department of Energy by Iowa State University under Contract No. DE-AC02-07CH11358.

Литература

1. H. Kadowaki, H. Kikuchi, and Y. Ajiro, J. Phys.: Condens. Matter **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. Son. Jpn. **78**, 124703, (2009).
4. M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo, and S. Shiryaev, J. Phys.: Condens. Matter **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, A. Reyes, ЖЭТФ **146,** 1002, (2014).
8. S. Seki, Y. Onose, 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, New York-London (1967).
13. J. Xue-Fan, L. Xian-Feng, Wu 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, 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.: Condens. Matter **24**, 406002, (2012).
19. H. Yamaguchi, S. Otomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, K. Kindo, J. Low Temp. Phys. **159**, 130, (2010).
20. А. Садыков, А. Гераценко, Ю. Пискунов, В. Оглобличев, А. Смольников, С. Верховский, А. Якубовский, Э. Тищенко, А. Буш, ЖЭТФ **142**, 753, (2012).
21. А. Садыков, А. Гераценко, Ю. Пискунов, В. Оглобличев, А. Смольников, С. Верховский, А. Бузлуков, И. Арапова, Y. Furukawa, А. Якубовский, А. Буш, ЖЭТФ **146**, 990, (2014).
22. R. Blinc, Phys. Rep. **79**, 331 (1981).
23. K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura,Y. Wakabayas, 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).

Подписи к рисункам

Рис.1. Спектры ЯМР ^{53}Cr в монокристалле $CuCrO_2$, измеренные при разной задержке между импульсами t_{del} = 9; 13; 35; 60 мкс. Сплошная кривая – результат моделирования спектра (см. текст).

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

Рисунок 1

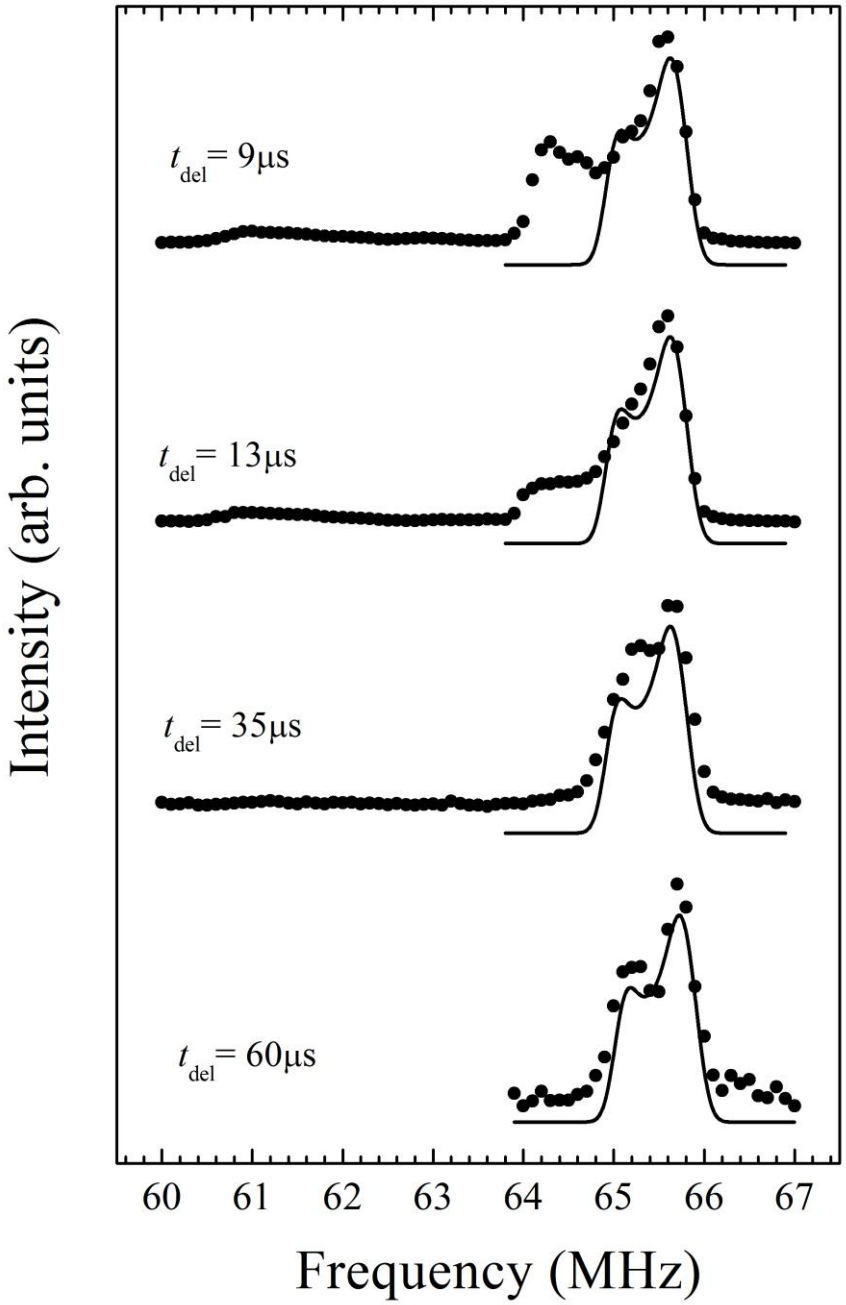
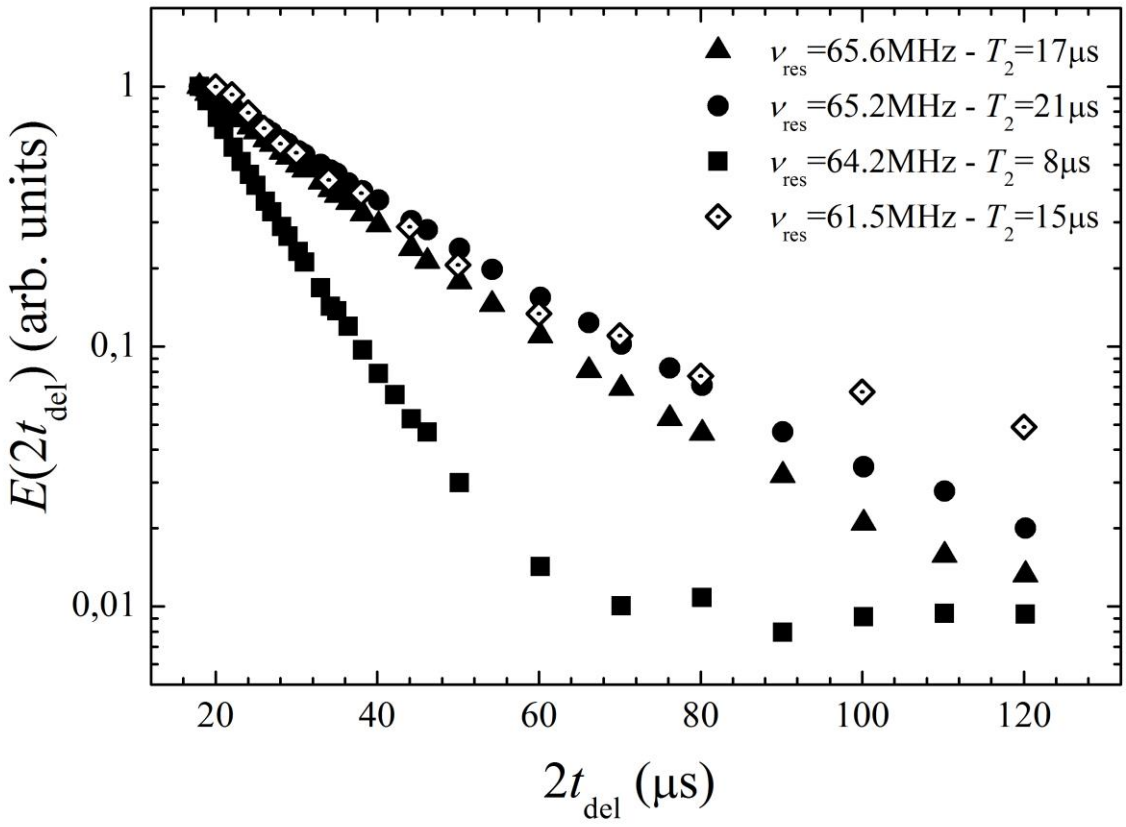

t_{del}= 9μs
t_{del}= 13μs
t_{del}= 35μs
t_{del}= 60μs
Intensity (arb. units)
60
61
62
63
64
65
66
67
Frequency (MHz)

Рисунок 2


ν_{res}=65.6MHz - T_2=17μs
ν_{res}=65.2MHz - T_2=21μs
ν_{res}=64.2MHz - T_2= 8μs
ν_{res}=61.5MHz - T_2=15μs
$E(2t_{del})$ (arb. units)
1
0,1
0,01
20
40
60
80
100
120
$2t_{del}$ (μs)