

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

### МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ КУПРАТАХ $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ И $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2019 г. А. Ф. Садыков<sup>а, \*</sup>, Ю. В. Пискунов<sup>а</sup>, В. В. Оглобличев<sup>а</sup>, А. П. Геращенко<sup>а</sup>,  
А. Г. Смольников<sup>а</sup>, С. В. Верховский<sup>а</sup>, И. Ю. Арапова<sup>а</sup>, К. Н. Михалев<sup>а</sup>, А. А. Буш<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный институт радиотехники,  
электроники и автоматики (технический университет), Москва, 119454 Россия

\*e-mail: sadykov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.07.2018 г.

После доработки 30.10.2018 г.

Принята к публикации 26.11.2018 г.

Представлено обобщение результатов ЯМР исследований магнитных структур монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Полученные данные обсуждаются в аспекте актуальных на сегодняшний день дискуссий о типах магнитного упорядочения в этих соединениях и причинах возникновения сегнетоэлектричества в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

*Ключевые слова:* ядерный магнитный резонанс, мультиферроик, спиральная магнитная структура

DOI: 10.1134/S0015323019050152

#### ВВЕДЕНИЕ

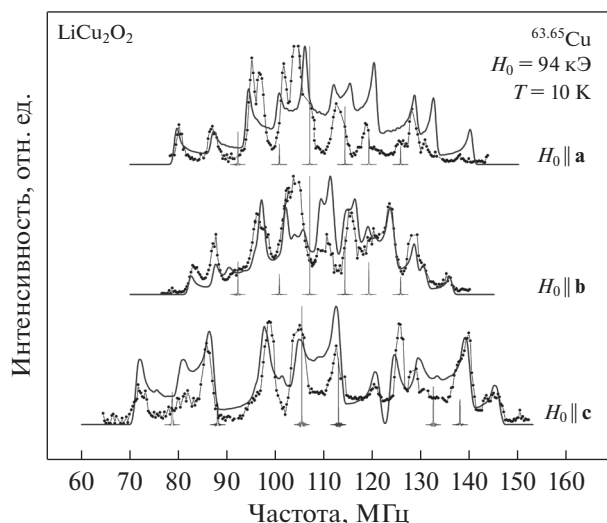
Купраты  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  являются фрустрированными квазидвумерными магнетиками, в которых имеет место конкуренция ферро- (ФМ) и антиферромагнитных (АФ) обменных взаимодействий между, соответственно, ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке  $\text{CuO}_2$ . Ниже критической температуры  $T_N = 23$  К ( $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ),  $T_N = 12$  К ( $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ) в данных соединениях наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой [1–3]. Однако пространственная ориентация спиновых спиралей и направление их закручивания в магнитно-неэквивалентных спиновых цепочках элементарной ячейки  $\text{LiCu}_2\text{O}_2/\text{NaCu}_2\text{O}_2$  до сих пор вызывают споры [4–12]. В  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  вышеописанный переход сопровождается возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , при этом величина и направление вектора  $\mathbf{P}$  зависят от внешнего магнитного поля [13]. Низкомерный магнетик  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  является соединением, изоструктурным мультиферроику  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , но в отличие от него не становится сегнетоэлектриком ниже  $T_N$ . Причина этого до сих пор неизвестна. На сегодняшний день имеется несколько микроскопических теорий, объясняющих возникновение (или отсутствие) сегнетомагнетизма в соединениях со спиральной магнитной структурой

[14–17]. Они дают различные предсказания относительно взаимосвязи между пространственной ориентацией спиновой спирали, наличием или отсутствием дефектов замещения в системе и направлением электрической поляризации. Для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

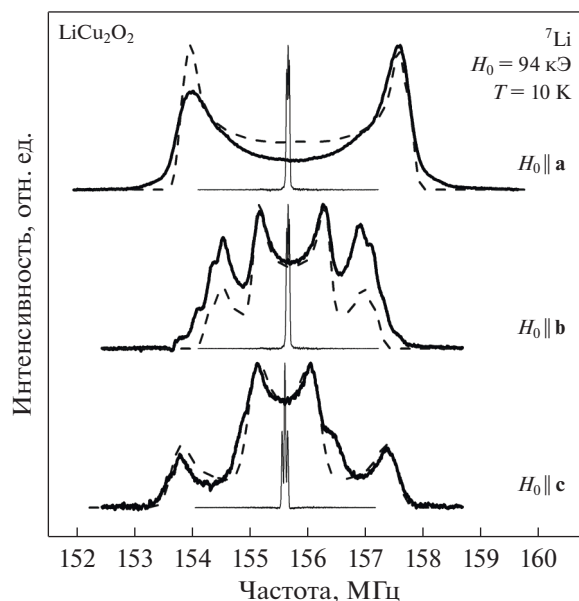
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллическая структура изоструктурных соединений  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  подробно описана в работах [18–21]. Исследования были выполнены на монокристаллических образцах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [8–12]. Все образцы, кроме использованного в [8], были монодоменными. Синтез и аттестация образцов, а также используемое для ЯМР/ЯКР измерений оборудование описаны в [8–12].

В магнитоупорядоченном состоянии ЯМР-спектры  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  были записаны в поле  $H_0 = 94$  кЭ при  $T = 10$  К ( $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ) и  $H_0 = 92.8$  кЭ при  $T = 7$  К ( $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ). Кроме того, были получены ЯМР спектры  $^{63,65}\text{Cu}$  в отсутствие внешнего магнитного поля. Охлаждение образцов произво-



**Рис. 1.** ЯМР-спектры  $^{63}, ^{65}\text{Cu}$  в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 10\text{ K}$  и ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  (●). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам  $^{63}, ^{65}\text{Cu}$  при комнатной температуре. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали в  $\text{Cu}^{2+}\text{—O}$  цепочках.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  в магнитоупорядоченной фазе монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при температуре  $T = 10\text{ K}$  и ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  (сплошные линии). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР-спектрам  $^7\text{Li}$  при комнатной температуре. Штриховые линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали.

дили при включенном внешнем поле. По сравнению со спектрами в парамагнитном состоянии спектры, полученные ниже  $T_N$ , имеют более сложный вид и значительно уширены. В результате анализа спектров  $^{63}, ^{65}\text{Cu}$  было выяснено, что они могут быть удовлетворительно описаны в предположении преобразования каждой из узких линий, наблюдаемых в парамагнитной фазе, в характерную двугорбую спектральную линию (рис. 1). При этом центр симметрии получившегося дублета соответствует резонансной частоте нерасщепленной линии. Аналогичное поведение мы наблюдали и для мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$  [22]. Такое расщепление спектров при переходе в магнитоупорядоченное состояние может являться признаком того, что локальное поле  $\mathbf{h}_{\text{loc}}(\mathbf{R})$  в месте расположения ионов  $\text{Cu}^+$  индуцируется магнитной структурой с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [23].

Спектры  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$ , как и спектры меди при  $H_0 = 0$ , ниже  $T_N$  тоже приобретают вид, характерный для несоизмеримых с решеткой магнитных структур. При направлении магнитного поля вдоль кристаллографических осей **b** и **c** спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  представляют собой четырехгорбые уширенные линии, а вдоль оси **a** резонансная линия лития имеет только два максимума (рис. 2).

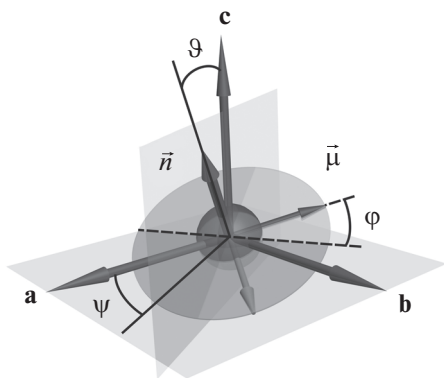
Резонансные пики  $^{23}\text{Na}$  (см. рис. 4 в [10]) расщепляются лишь в двугорбые линии ЯМР во всех ориентациях поля  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . Явные различия в спектрах  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  непосредственно свидетельствуют о не идентичности магнитных структур исследуемых купратов.

Все спектры в магнитоупорядоченном состоянии были промоделированы самосогласованно в модели планарной спиральной структуры. В данной модели поворот магнитных моментов относительно друг друга при переходе с одного магнитного иона на другой, расположенный в том же слое  $m$  ( $m = \text{I, II, III, IV}$ ) или в эквивалентном ему, происходит в одной плоскости — плоскости поляризации, или плоскости геликса. В такой модели пространственная ориентация магнитного момента иона меди  $\text{Cu}^{2+}$   $\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} = \mu \mathbf{e}_{m,i,j,k}$  на позиции с радиус-вектором  $\mathbf{r}_{m,i,j,k}$  определяется единичным вектором  $\mathbf{e}_{m,i,j,k} = (e_{m,i,j,k}^a, e_{m,i,j,k}^b, e_{m,i,j,k}^c)$ . На рис. 1, 2, и в табл. 1 представлен результат моделирования спектров ЯМР для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , полученный таким же образом, как и в [9], но с учетом дипольных полей на ядрах меди и использованием выражений для  $\mathbf{e}_{m,i,j,k}$ , аналогичных применяемым для  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в работе [10]. В табл. 1 параметры моделирования спектров  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  представлены совместно

**Таблица 1.** Значения параметров моделирования спектров ЯМР  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в магнитоупорядоченной фазе

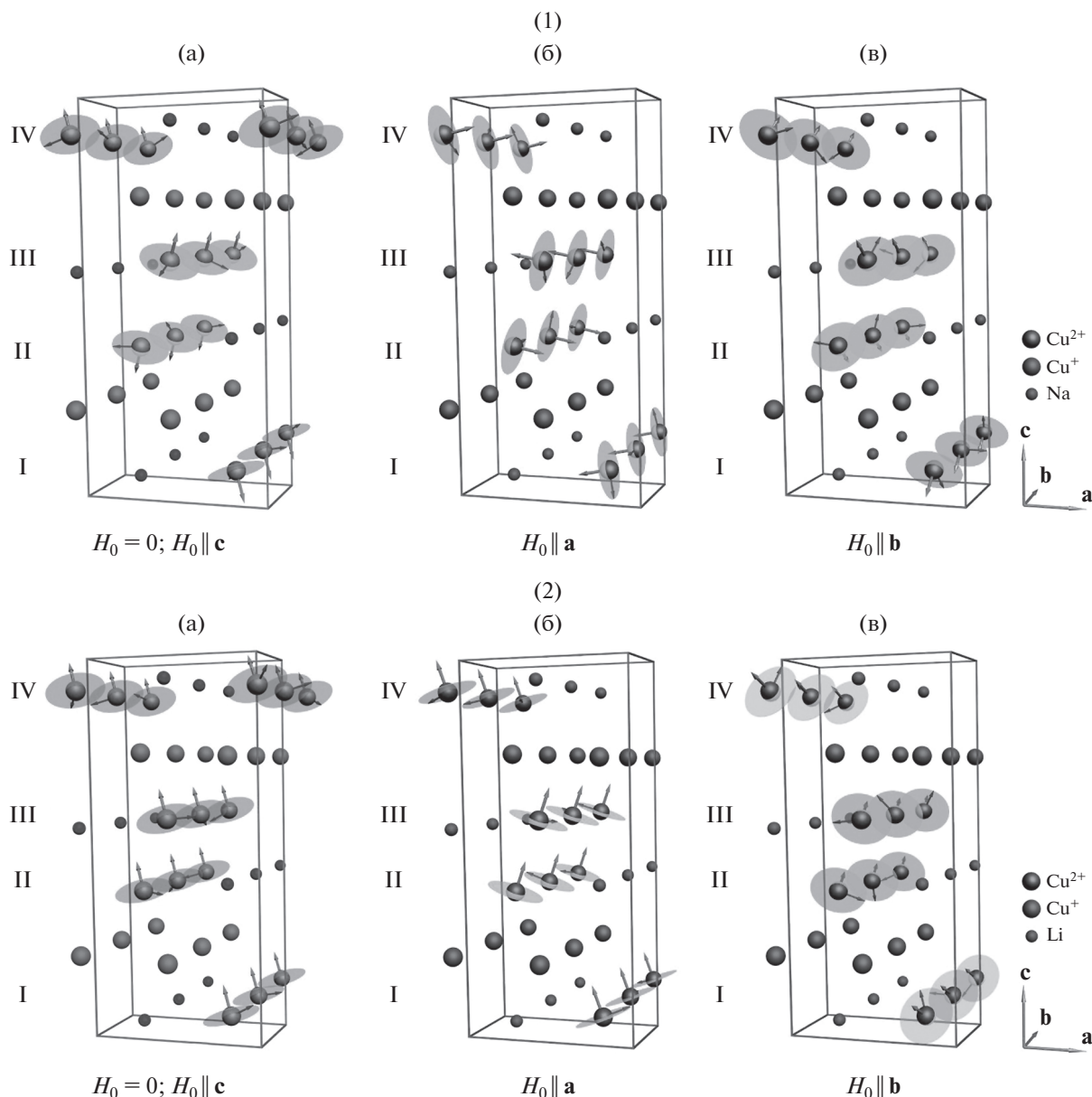
Параметры	m	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$			$\text{NaCu}_2\text{O}_2$		
		$\theta_m$ , град	$\psi_m$ , град	$\Delta\phi_{32}$ , град	$\theta_m$ , град	$\psi_m$ , град	$\Delta\phi_{32}$ , град
$\mathbf{H}_0 = 0$	1	-32(3)	-45(3)	-	150(3)	-45(3)	-
	2	-32(3)			-150(3)		
	3	-32(3)			30(3)		
	4	-32(3)			-30(3)		
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	1	-29(3)	-45(3)	-33(5)	145(3)	-45(3)	52(5)
	2	-29(3)			-145(3)		
	3	-29(3)			35(3)		
	4	-29(3)			-35(3)		
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	1	-20(3)	0(3)	45(5)	102(3)	180(3)	-30(5)
	2	20(3)			-102(3)		
	3	20(3)			78(3)		
	4	-20(3)			-78(3)		
$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	1	-60(3)	80(3)	145(5)	128(3)	-90(3)	-112(5)
	2	-60(3)	-80(3)		-128(3)		
	3	-60(3)	-80(3)		52(3)		
	4	-60(3)	80(3)		-52(3)		
$ h_{\text{loc},1} $ , кЭ		5.3(5)			5.3(3)		
$\mu$ , $\mu_B$		1.1(3)			0.59(6)		
$\Delta\phi_{21}$ , град		90(3)			-90(3)		
$\Delta\phi_{43}$ , град		90(3)			-90(3)		

с данными  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  из [10] для удобства сравнения. Здесь,  $\theta_m$  ( $m = \text{I, II, III, IV}$ ) – угол между осью кристалла  $\mathbf{c}$  и нормалью  $\mathbf{n}_m = [\boldsymbol{\mu}_{m,i,1,k} \times \boldsymbol{\mu}_{m,i,2,k}]$  к плоскости геликса;  $\psi_m$  – угол между проекцией  $\mathbf{n}_m$  на

**Рис. 3.** Углы  $\theta$ ,  $\psi$ ,  $\phi$ , используемые для задания ориентации магнитного момента меди  $\text{Cu}^{2+}$ .

плоскость  $ab$  и осью  $\mathbf{a}$ ,  $\phi_{m,i,j,k}$  – угол между направлением магнитного момента в спиновой спирали и линией пересечения плоскости геликса с плоскостью  $ab$  (угол свободного вращения) (рис. 3). Углы  $\phi_{m,i,j,k}$  для четырех плоскостей I–IV выражаются через волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{q}$  как  $\phi_{m,i,j,k} = \mathbf{q} \cdot (i\mathbf{a}, j\mathbf{b}, k\mathbf{c}) + \phi_m$ .  $|h_{\text{loc},1}|$  – амплитуда локального сверхтонкого поля (для спектров  $^{63,65}\text{Cu}$ ), наводимого на позициях  $\text{Cu}^+$  одним соседним магнитным моментом иона  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\mu$  – величина магнитного момента на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  в магнитоупорядоченной фазе (для спектров  $^{23}\text{Na}$ ,  $^7\text{Li}$ )  $\Delta\phi_{21} = \phi_{\text{II}} - \phi_{\text{I}}$ ,  $\Delta\phi_{32} = \phi_{\text{III}} - \phi_{\text{II}}$  и  $\Delta\phi_{43} = \phi_{\text{IV}} - \phi_{\text{III}}$  – разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях  $m = \text{I, II, III, IV}$ .

В соответствии с данными, приведенными в табл. 1, картина магнитной структуры в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляются следующими. В нулевом магнитном поле спиновые спирали во всех слоях  $m$  имеют один и тот же угол  $\psi_m = -45^\circ$ .



**Рис. 4.** Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu<sup>2+</sup>–O цепочках слоев  $m = I, II, III, IV$  в нулевом (а) и во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ, направленном вдоль осей кристалла **c** (а), **a** (б) и **b** (в) в случае NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1) и  $H_0 = 94$  кЭ в случае LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2). Магнитные моменты Cu<sup>2+</sup> и нормали к плоскостям их поляризации условно показаны, соответственно, стрелками, лежащими в плоскостях кругов и перпендикулярными к их плоскостям.

В случае NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в слоях I и IV плоскости спиновых геликсов параллельны так же, как и в бислое II, III. Нормаль **n** к плоскости геликса в слое I отклонена от оси **c** на угол  $\theta_I = 150^\circ$ , в слое IV на угол  $\theta_{IV} = -30^\circ$ , в слоях II, III на  $\theta_{II} = -150^\circ$  и  $\theta_{III} = 30^\circ$  соответственно. Таким образом, мы получили, что спиновые спирали внутри бислоя (II–III) лежат в одной плоскости, но имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов, то же самое имеет место и в бислое (I–IV). Вышеописанная магнитная структура изображена на

рис. 4.1а. Отметим, что такая же последовательность направлений закручивания спиновых спиралей в слоях  $m = I, II, III, IV$  была предложена для объяснения результатов исследований методом нейтронной дифракции магнитной структуры NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3].

В случае LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> во всех слоях  $m = I, II, III, IV$  плоскости спиновых спиралей параллельны, направление закручивания спиновых спиралей одинаковое, а нормаль **n** к этим плоскостям отклонена от оси **c** на угол  $32^\circ$ . Пространственные

**Таблица 2.** Оценочные значения компонент нормированного вектора макроскопической поляризации  $\mathbf{P}$ , предсказываемые различными моделями сегнетомагнетизма для предложенной нами магнитной структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$

Модель		$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$	$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{H}_0 = 0$
КНБ	$P_a$	3.76	3.83	3.72	3.66
	$P_b$	0	0	0	0
	$P_c$	0	1.15	1.46	1.62
МД	$P_a$	0	0	1.36	1.50
	$P_b$	0	0	0.81	0.90
	$P_c$	3.76	2.34	4.84	4.86

ориентации планарных геликсов в спиновых цепочках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  представлены на рис. 4.2а. Данный результат подтверждает вывод о неидентичности магнитных структур оксидов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , а именно, о противоположности направлений вращения магнитных моментов в соседних цепочках  $\text{CuO}_2$  в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и их совпадении в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , впервые сделанном в работе [24].

При охлаждении образцов  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , соответственно, в магнитных полях  $H_0 = 92.8$  кЭ и  $H_0 = 94$  кЭ, направленных вдоль оси кристалла  $\mathbf{c}$ , магнитные структуры соединений практически не изменяются.

Магнитные поля  $\mathbf{H}_0$ , направленные вдоль оси  $\mathbf{a}$ , поворачивают плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь сориентировать нормаль  $\mathbf{n}$  геликсов вдоль или против направления поля. При этом в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  параллельность друг другу спиновых плоскостей сохраняется только внутри бислоев (II–III) и (I–IV). Направления закручивания спиралей в бислоях: в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  – противоположное, в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  – в одном направлении.

Подобное стремление к перпендикулярному относительно магнитного поля расположению спиновых плоскостей наблюдается и при охлаждении кристаллов в поле при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$  ниже температур магнитного перехода. При этом в случае  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , проекции нормали  $\mathbf{n}$  на плоскость  $ab$  в каждом слое  $m$  лежат вдоль оси  $\mathbf{b}$ , а в случае  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  отклонены от этой оси примерно на  $10^\circ$ . Взаимная ориентация спиновых плоскостей в бислоях и направления закручивания в них аналогичны случаю  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ . Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в слоях  $m = \text{I, II, III, IV}$  для  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b}$  представлена на рис. 4. Ее вид определяется конкуренцией между магнитокристаллической анизотропией, определяющей плоскость

легкого намагничивания, и анизотропией магнитной восприимчивости ( $\chi \parallel \mathbf{n} \neq \chi \perp \mathbf{n}$ ). В сильном внешнем магнитном поле плоскость поляризации спиновых магнитных моментов может изменять свою пространственную ориентацию [5], занимая положение, в котором общая энергия системы минимальна. Мы, однако, не можем сказать, является ли переориентационный переход, наблюдаемый нами при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b}$ , резким, типа “спин-флопа”, или же имеет место постепенный поворот плоскостей геликса при возрастании величины внешнего магнитного поля.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ В АСПЕКТЕ ВОПРОСА ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Поведение макроскопической электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , возникающей в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние, рассматривается главным образом в рамках трех теоретических моделей: *спин-токовой* модели Катсуры–Нагаоши–Балатского (КНБ) [14], модели Сергиенко–Даготто (СД) или *inversion DM model* [15] и модели Москвина–Дрешлера (МД) [16, 17]. Аргументация отсутствия сегнетомагнетизма в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в литературе также приводится в рамках этих моделей. КНБ- и СД-модели дают одни и те же предсказания о зависимости  $\mathbf{P}$  от вида магнитной структуры, поэтому в дальнейшем мы рассмотрим только две модели: КНБ и МД.

Применение моделей КНБ (или СД) и МД для оценки компонент нормированного вектора поляризации  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_I + \mathbf{P}_{II} + \mathbf{P}_{III} + \mathbf{P}_{IV}$  вдоль кристаллографических осей  $\mathbf{a, b, c}$  в рамках предлагаемой нами магнитной структуры приводит к результатам, представленным в табл. 2.

В модели КНБ поляризация определяется как  $\mathbf{P} \propto (\mathbf{e}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)) = \mathbf{e}_{12} \times \mathbf{n}$ , где  $\mathbf{e}_{12}$  – единичный вектор, связывающий ближайшие спины  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  магнитных ионов. Таким образом,  $\mathbf{P}$  всегда направлен перпендикулярно как оси спирали, так и вектору, связывающему два ближайших соседних магнитных иона. Для удобства мы провели нормировку вектора поляризации в рамках модели КНБ таким образом, что его абсолютная величина  $|\mathbf{P}_m|$  в каждой цепочке  $m$  взята равной единице. Что касается МД-модели, в ней авторы привели значения и направления макроскопической поляризации, индуцируемой только спиновыми спиралами, лежащими в базисных плоскостях кристалла:  $ab, bc$  и  $ac$  [16]. Плоскость геликса, произвольно ориентированного в пространстве, можно разложить на три составляющие, лежащие в плоскостях  $ab, bc, ac$ . Принимая за единицу значения  $P_\alpha$  ( $\alpha = a, b, c$ ), индуцированные спиновыми спиралами, лежащими в базисных плоскостях кристалла, мы определили величины  $P_\alpha$  для каж-

дой из цепочек  $m = I, II, III, IV$ . Суммарное значение находили как векторную сумму  $\vec{P} = \sum_m \vec{P}_m$ . Проанализируем теперь полученные значения  $P_\alpha$  на их соответствие (или несоответствие) результатам экспериментального определения компонент спонтанной поляризации в работах Парка и др. [13] и Жао и др. [25], а также выясним, какая из моделей сегнетомагнетизма (КНБ или МД) лучше описывает эти результаты при использовании определенной нами магнитной структуры (рис. 4) кристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

В работе Парка и др. [13] сообщается о  $P_c \neq 0$  в отсутствие внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  и увеличении этой компоненты при увеличении поля, направленного вдоль оси  $\mathbf{c}$ . Следуя табл. 2, ненулевые значения вектора поляризации вдоль оси  $\mathbf{c}$  при  $H_0 = 0$  и  $H_c = 94$  кЭ дают и КНБ, и МД модели. Однако КНБ предсказывает  $P_a \sim 2.5P_c$ , что полностью противоречит результатам работы [13], в которой было установлено, что в нулевом магнитном поле  $P_c \gg P_a$ . Подобного противоречия не возникает в МД модели, в которой  $P_c$  в несколько раз превышает  $P_a$ , что, по крайней мере, качественно согласуется с результатами Парка и др. С другой стороны, как видно из табл. 2, при включении поля  $H_c = 94$  кЭ не происходит увеличения  $P_c$ , которое наблюдали в экспериментах Парка и др. [13] и Жао и др. [25]. С точки зрения наших результатов, неизменность  $P_c$  в высоком магнитном поле  $H_c = 94$  кЭ объясняется устойчивостью пространственной ориентации геликса к внешнему полю, направленному вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла. В связи с этим можно предположить, что рост  $P_c$  во внешнем магнитном поле  $H_c$  обусловлен, помимо изменения пространственной ориентации геликсов, какой-то еще дополнительной причиной.

При включении внешнего магнитного поля вдоль плоскости  $ab$  примерно под углом  $45^\circ$  к осям  $\mathbf{a}(\mathbf{b})$  взаимно перпендикулярных доменов наблюдается рост поляризации в плоскости  $ab$  (у Парка она обозначается  $P_a$ ) как вдоль приложенного магнитного поля, так и в направлении, ему перпендикулярном. При этом  $P_c$  уменьшается. Мы не проводили ЯМР-исследований при таком направлении внешнего магнитного поля, поэтому не можем сказать, как ориентируются геликсы, если направить магнитное поле под углом  $45^\circ$  градусов к оси  $\mathbf{b}$  (или  $\mathbf{a}$ ) нашего монокристалла. Если же предположить, что и при таком “диагональном” направлении  $\mathbf{H}_0$  геликсы (как и в случаях  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) стремятся сориентироваться так, чтобы их нормаль  $\mathbf{n}$  была параллельна полю, то мы получим следующие предсказания эволюции  $\mathbf{P}$  в рамках моделей КНБ и МД. Первая модель предсказывает увеличение  $P_c$  и уменьшение  $P_a$ , т.е. результат обратный тому, что

наблюдали Парк и др. В рамках второй модели ожидается уменьшение  $P_c$  и рост  $P_a$  (из-за уменьшения проекции геликсов на плоскость  $ab$  и роста таковой на плоскость  $ac$ ), что и наблюдали в экспериментах Парка и др.

В отличие от [13], в работе Жао и др. [25] изменения спонтанной электрической поляризации  $P_c$  в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля были выполнены на монокристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Авторы обнаружили, что при включении магнитного поля либо вдоль оси  $\mathbf{a}$ , либо вдоль оси  $\mathbf{b}$  в монокристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  величина поляризации  $P_c$  уменьшается по сравнению с ее значением в нулевом поле. Как видно из табл. 2, результаты применения обеих, КНБ и МД, моделей сегнетомагнетизма к предложенной нами магнитной структуре при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$  не противоречат экспериментальным данным [25]. Поэтому по данным работы [25] мы не можем судить, какая из двух моделей лучше описывает эволюцию поляризации в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Теории КНБ и МД дают принципиально разные предсказания о величине поляризации вдоль оси кристалла  $\mathbf{a}$ , при наличии внешнего магнитного поля, направленного вдоль  $\mathbf{a}$  или  $\mathbf{b}$ . Модель МД, в отличие от КНБ, предсказывает нулевое значение  $P_a$  при  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ . К сожалению, авторы [25] ограничились измерениями лишь  $P_c$  компоненты электрической поляризации в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

На основании вышеизложенного анализа проведения макроскопической электрической поляризации в монокристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  можно заключить следующее. Приложение теории КНБ к определенной нами магнитной структуре мультиферроика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  приводит к серьезным несоответствиям результатам экспериментальных исследований электрической поляризации в этом соединении. Что же касается теории МД, то она, по крайней мере, качественно описывает все особенности эволюции поляризации в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Соединение  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , в отличие от  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , не подвержено дефектам замещения, поэтому в рамках МД-модели не должно демонстрировать сегнетоэлектрических свойств. Мы также не можем исключить и возможность того, что в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  внутри каждого бислоя происходит взаимная компенсация противоположно направленных макроскопических электрических моментов, как предсказывает КНБ модель, или, другими словами, то, что  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  является антисегнетоэлектриком.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что из сравнений имеющихся теоретических и экспериментальных данных однозначность выбора между двумя моделями, КНБ и МД, не обеспечивается. Да, теория МД в целом описывает результаты Парка и др. при использовании вида маг-

нитной структуры, определенного в данной работе. Однако не стоит забывать, что работа Парка и др. была выполнена на двойниковых кристаллах. На монокристаллических образцах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  были выполнены измерения лишь компоненты поляризации  $P_c$ . Необходимым условием для подтверждения применимости какой-либо модели сегнетомагнетизма к исследуемым системам является измерение электрической поляризации в монокристаллических образцах в различных кристаллографических направлениях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обобщены и дополнены результаты экспериментальных исследований особенностей магнитной структуры в квазидвумерных магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля методами ЯМР, ЯКР и магнитной восприимчивости. Все спектры ЯМР ядер, входящих в состав  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , были удовлетворительно описаны в единой модели планарной спиральной магнитной структуры. Установлена пространственная ориентация спиновых спиралей в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле  $H_0 = 94 \text{ кЭ}/H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ , направленным вдоль той или иной оси кристалла. Выяснено, что спиновые спирали в данных соединениях не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей  $ab$ ,  $bc$  или  $ac$ . Плоскости спиралей параллельны только в цепочках, образующих бислой:  $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}(\text{Na})-$  и  $-\text{Li}(\text{Na})-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$ . Направления закручивания магнитных моментов в этих цепочках в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  – противоположны, а в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  – совпадают. Внешнее магнитное поле  $H_0 = 94 \text{ кЭ}/H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ , направленное вдоль оси  $c$  кристалла, практически не изменяет пространственной ориентации спиновых спиралей в цепочках  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющей место при  $H_0 = 0$ . Внешнее магнитное поле, направленное вдоль осей  $a$  и  $b$ , поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать их нормаль  $\mathbf{n}$  вдоль поля. Однозначная верификация имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  по данным ЯМР требует дополнительных экспериментальных исследований электрической поляризации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10514).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Masuda T., Zheludev A., Bush A., Markina M., Vasiliev A. Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 17. P. 177201.
- Gippius A.A., Morozova E.N., Moskvina A.S., Zalessky A.V., Bush A.A., Baenitz M., Rosner H., Drechsler S.-L. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 2. P. 020406.
- Capogna L., Reehuis M., Maljuk A., Kremer R.K., Oulad-diaf B., Jansen M., Keimer B. Magnetic structure of the edge-sharing copper oxide chain compound  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 1. P. 014407.
- Bush A.A., Büttgen N., Gippius A.A., Horvatić M., Jeong M., Kraetschmer W., Marchenko V.I., Sakhratov Yu.A., Svistov L.E. Exotic phases of frustrated antiferromagnet  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 5. P. 054428.
- Bush A.A., Glazkov V.N., Hagiwara M., Kashiwagi T., Kimura S., Omura K., Prozorova L.A., Svistov L.E., Vasiliev A.M., Zheludev A. Magnetic phase diagram of the frustrated  $S = 1/2$  chain magnet  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 5. P. 054421.
- Xie Y.L.Ying., J.J., Wu G., Liu R.H., Chen X.H. Spin orientation in spin frustrated system  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // Physica E. 2010. V. 42. P. 1579–1582.
- Furukawa S., Sato M., Onoda S. Chiral Order and Electromagnetic Dynamics in One-Dimensional Multiferroic Cuprates // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. № 25. P. 257205.
- Садыков А.Ф., Геращенко А.П., Пискунов Ю.В., Оглобличев В.В., Бузлуков А.Л., Верховский С.В., Якубовский А.Ю., Кумагаи К. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  методами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. № 8. С. 580–584.
- Садыков А.Ф., Геращенко А.П., Пискунов Ю.В., Оглобличев В.В., Смольников А.Г., Верховский С.В., Якубовский А.Ю., Тищенко Э.А., Буш А.А. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ : исследование методами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^7\text{Li}$  // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. № 4. С. 753–760.
- Садыков А.Ф., Геращенко А.П., Ю.В. Пискунов, Оглобличев В.В., А.Г. Смольников, Верховский С.В., Бузлуков А.Л., Арапова И.Ю., Furukawa Y., Якубовский А.Ю., Буш А.А. Магнитная структура низкоразмерного магнетика  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ : исследование методами ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{23}\text{Na}$  // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. № 5. С. 990–1001.
- Садыков А.Ф., Пискунов Ю.В., Геращенко А.П., Оглобличев В.В., Смольников А.Г., Верховский С.В., Арапова И.Ю., Волкова З.Н., Михалев К.Н., Буш А.А. ЯМР-исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 2. С. 335–345.
- Садыков А.Ф., Пискунов Ю.В., Геращенко А.П., Оглобличев В.В., Смольников А.Г., Арапова И.Ю., Волкова З.Н., Буш А.А. Спиновая динамика в низкоразмерных геликоидальных магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 11. С. 685–690.
- Park S., Choi Y.J., Zhang C.L., Cheong S.-W. Ferroelectricity in an  $S = 1/2$  Chain Cuprate // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 5. P. 057601.
- Katsura H., Nagaosa N., Balatsky A.V. Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 5. P. 057205.



15. *Sergienko I.A., Dagotto E.* Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 9. P. 094434.
16. *Moskvin A.S., Panov Y.D., Drechsler S.-L.* Nonrelativistic multiferroicity in the nonstoichiometric spin-1/2 spiral-chain cuprate  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. № 10. P. 104112.
17. *Panov Yu.D., Moskvin A.S., Fedorova N.S., Drechsler S.-L.* Nonstoichiometry Effect on Magnetoelectric Coupling in Cuprate Multiferroics // *Ferroelectrics.* 2013. V. 442. P. 27–41.
18. *Berger R., Meetsma A., van Smaalen S., Sundberg M.* The structure of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  with mixed-valence copper from twin-crystal data // *J. Less-Common Met.* 1991. V. 175. P. 119–129.
19. *Maljuk A., Kulakova A.B., Sofin M., Capogna L., Strempera J., Lin C.T., Jansen M., Keimer B.* Flux-growth and characterization of  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  single crystals // *J. Crystal Growth.* 2004. V. 263. P. 338–343.
20. *Shannon, R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
21. *Буш А.А., Каменцев К.Е., Тищенко Э.А., Черепанов В.М.* Выращивание и свойства кристаллов системы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2\text{--NaCu}_2\text{O}_2$  // *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44. № 6. С. 720–726.
22. *Смольников А.Г., Оглобличев В.В., Верховский С.В., Михалев К.Н., Якубовский А.Ю., Furukawa Y., Пискунов Ю.В., Садыков А.Ф., Барило С.Н., Ширяев С.В.* Особенности магнитного порядка в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$  по данным ЯМР и ЯКР  $^{63}, ^{65}\text{Cu}$  // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 2. С. 142–150.
23. *Blinic, R.* Magnetic – Resonance and Relaxation in Structurally Incommensurate System // *Physics Reports.* 1981. V. 79. № 5. P. 331–398.
24. *Охотников К.С.* Магнитные взаимодействия в сильно коррелированных электронных системах на основе 3d элементов: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.09. М., 2009. 133 с.
25. *Zhao L., Yeh K.-W., Rao S.M., Huang T.-W., Wu P., Chao W.-H., Ke C.-T., Wu C.-E., Wu M.-K.* Anisotropic dielectric and ferroelectric response of multiferroic  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in magnetic field // *Europhys. Lett.* 2012. V. 97. P. 37004.