

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНОМ МАГНЕТИКЕ CuGeO_3 В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

С. В. Демисhev, А. Н. Васильев*, Л. И. Леонюк*, А. В. Семенов,
Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин

*Институт общей физики Российской академии наук
117942, Москва, Россия*

** Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 апреля 1997 г.

Исследовано резонансное поглощение микроволнового излучения в монокристаллах CuGeO_3 для экспериментальной геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ в диапазоне частот 40–120 ГГц, в магнитном поле $B \leq 15$ Тл для температур $T = 0.5$ –300 К. В окрестности ЭПР были зарегистрированы несколько линий поглощения (S_0 , S_a , S_b), параметры которых сильно зависят от температуры. Найдено, что температурная зависимость интегрального поглощения для основного резонанса S_0 с g -фактором $g_0 = 2.154$ при температурах выше спин-пайерлсовского перехода находится в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями Боннера–Фишера для одномерной гейзенберговской цепочки спинов. Помимо основного резонанса обнаружен дополнительный резонанс меньшей амплитуды (S_a) с g -фактором $g_a = 2.72$, который существует в спектрах вплоть до характерной температуры $T \simeq 1$ К, ниже которой амплитуда этой особенности обращается в нуль. Показано, что пересечение точки спин-пайерлсовского перехода $T_{SP} \approx 14$ К приводит к качественной перестройке спектра магнитного поглощения. При $T < 12$ К появляются новые спектральные особенности: широкая линия поглощения, на фоне которой наблюдаются узкие линии S_0 , S_a , и возникает новая линия S_b с g -фактором $g_b = 1.83$, отсутствующая при температурах выше T_{SP} . Анализ температурных зависимостей амплитуд и интегрального поглощения для линий, образующих ЭПР-спектры, показывает, что область $T \leq 1$ К является аномальной, что может быть связано с дополнительным упорядочением магнитной подсистемы в CuGeO_3 при низких температурах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени пионерской работы [1] низкоразмерный магнетик CuGeO_3 привлекает значительное внимание исследователей как пример неорганического материала, обладающего спин-пайерлсовской неустойчивостью. Принято считать, что ионы Cu^{2+} ($S = 1/2$), расположенные вдоль кристаллографической оси с представляют собой одномерные антиферромагнитные гейзенберговские цепочки, которые, как известно, неустойчивы по отношению к димеризации [1]. При температурах ниже температуры спин-пайерлсовского перехода, T_{SP} , спектр магнитных возбуждений одномерной гейзенберговской цепочки существенно изменяется: синглетное основное состояние окзывается отделенным энергетической щелью от возбужденного триплетного состояния [2]. В результате при спин-пайерлсовском переходе следует ожидать резкого уменьшения магнитной восприимчивости при температурах ниже T_{SP} .

В CuGeO_3 резкое уменьшение магнитной восприимчивости (почти на порядок величины) было зарегистрировано для $T < T_{SP} \approx 14$ К, а данные рентгеноструктурного анализа подтвердили эффект димеризации [3]. Однако эксперименты по нейтронному рассеянию показали, что характер магнитных взаимодействий в CuGeO_3 оказывается более сложным [4, 5]. Во-первых, помимо антиферромагнитного обмена вдоль цепочек, описываемых интегралом $J_c = 61.5$ К, существует достаточно сильная антиферромагнитная связь между цепочками в плоскости bc с $J_b = 6.8$ К [5]. Во-вторых, анизотропные антиферромагнитные взаимодействия в плоскости bc сопровождаются антиферромагнитным взаимодействием между плоскостями с величиной обменного интеграла $J_a = 0.7$ К вдоль оси a [5].

Поскольку величина магнитной восприимчивости CuGeO_3 относительно невелика [1], для исследования эффектов магнитного упорядочения более эффективной оказывается ЭПР-методика. В общем случае образование коллективной спиновой моды или антиферромагнитного порядка, для которых индивидуальные спины оказываются «замороженными», будет приводить к уменьшению сигнала ЭПР, который обусловлен свободными спинами. К настоящему моменту исследованию CuGeO_3 методом ЭПР посвящено значительное количество работ [6–11]. Установлено, что при температурах выше спин-пайерлсовского перехода, $T > T_{SP}$, амплитуда линии ЭПР убывает при повышении температуры в качественном согласии с поведением магнитной восприимчивости. Вместе с тем следует отметить, что температурные зависимости восприимчивости и амплитуды ЭПР не удается описать в рамках теоретических зависимостей для одномерной гейзенберговской цепочки (см., например, [1]). Ниже спин-пайерлсовского перехода наблюдается быстрое убывание амплитуды линии при понижении температуры от $T = T_{SP} \approx 14$ К до $T \approx 6$ К [6–11].

Имеющиеся в литературе данные по ширине линии ЭПР для $T < T_{SP}$ крайне противоречивы. В ряде работ наблюдалась тенденция к насыщению ширины линии при понижении температуры [6, 8, 9], в то время как в [10] была зарегистрирована немонотонная зависимость с максимумом в районе 6 К для случая, когда магнитное поле было параллельно оси c ($B \parallel c$). Отметим, что даже для наиболее подробно исследованной геометрии $B \parallel c$ в области $T < T_{SP}$ тонкая структура ЭПР-поглощения остается невыясненной. В [10] было обнаружено появление узких резонансов малой амплитуды, которые разрешались в спектрах при $T < 6$ К и располагались симметрично относительно основного резонанса, амплитуда которого более чем в десять раз превосходила амплитуду слабых линий. В отличие от [10], в работе [11] при $T < T_{SP}$ была зарегистрирована широкая линия поглощения, на фоне которой наблюдалось до четырех спектральных компонент, причем в окрестности основного резонанса наблюдались две линии сравнимой амплитуды. В работах [10, 11] не определялись количественные характеристики спектральных компонент, отличных от основного резонанса с g -фактором $g \approx 2$.

Наблюдение заметного сигнала ЭПР при $T < T_{SP}$ показывает, что спин-пайерлсовская фаза не может охватить 100% спинов, что естественно связать с наличием дефектов кристаллической структуры CuGeO_3 и (или) с внутренними нарушениями однородного магнитного порядка спин-пайерлсовского состояния. Подсистема свободных спинов, не включенных в коллективную моду, может также упорядочиваться, в частности, экспериментальные данные [11] свидетельствуют в пользу появления при низких температурах антиферромагнитного упорядочения, сосуществующего со спин-пайерлсовской димеризацией. Таким образом, магнитный порядок в реальных крис-

таллах CuGeO_3 оказывается довольно сложным, и можно ожидать появления новых эффектов в диапазоне $T < 1$ К, где температура сравнивается со значением третьего обменного интеграла. Однако указанная область температур практически не исследована.

Цели настоящей работы непосредственно вытекают из приведенного выше анализа экспериментальной ситуации. Существенные изменения параметров линии при температурах выше спин-пайерлсовского перехода, а также возможное изменение структуры ЭПР-поглощения ниже спин-пайерлсовского перехода требуют проведения подробного количественного анализа эволюции формы ЭПР-линии с температурой. Очевидно, что особый интерес может представлять диапазон $T < 1$ К, где можно ожидать новых эффектов магнитного упорядочения.

Отметим, что большинство предшествующих экспериментов были выполнены для частот $\nu < 35$ ГГц [6, 10] (т. е. в стандартном ЭПР-диапазоне) или для частот $90 \text{ ГГц} < \nu < 1600$ ГГц [7–9]. Однако в диапазоне частот $\nu > 200$ – 300 ГГц магнитный порядок в образце может быть нарушен, поскольку резонансное магнитное поле оказывается достаточно большим [7–9]. Важность экспериментов в промежуточном частотном диапазоне была продемонстрирована в недавней работе [11], где сообщалось об аномальном низкотемпературном поведении ЭПР-поглощения для частот $\nu = 22$ – 75 ГГц и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Подчеркнем, что именно данная геометрия эксперимента ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) исследована в литературе наиболее подробно в отличие, например, от случая $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. Поэтому нами было выполнено экспериментальное исследование резонансного поглощения микроволнового излучения в окрестности ЭПР у монокристаллов CuGeO_3 при температурах $T = 0.5$ – 300 К в частотном диапазоне $\nu = 40$ – 120 ГГц для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы CuGeO_3 были синтезированы в МГУ им. М. В. Ломоносова. Контроль качества кристаллов осуществлялся по данным рентгеноструктурного анализа, отсутствие посторонних технологических примесей в готовых кристаллах определялось с помощью химического анализа. Подробное описание схемы синтеза образцов приведено в [12].

Измерения резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения для частот 40–120 ГГц в магнитном поле до 15 Тл были выполнены с применением двух различных методик. Первая состояла в непосредственном измерении пропускания образца в магнитном поле. Источником миллиметровых волн служил набор ЛОВ-генераторов, излучение вводилось внутрь кристалла со сверхпроводящим магнитом на 7 Тл с помощью волновода. Монокристалл характерного размера $3 \times 3 \times 0.1$ мм³ монтировался на медную диафрагму, температура которой могла варьироваться в диапазоне 1.8–4.2 К со стабилизацией не хуже 0.05 К. Микроволновое излучение, прошедшее через образец, регистрировалось миниатюрным угольным болометром. Данная установка была использована для подробного исследования частотных зависимостей резонансных особенностей при температурах ниже спин-пайерлсовского перехода. Подробное описание установки приведено в работе [13].

Вторая установка была использована нами для исследования влияния температуры на форму линии ЭПР-поглощения. Образец помещался в перестраиваемый резонатор с добротностью $Q = 8 \cdot 10^3$, и измерялось пропускание резонатора с образцом как функция

магнитного поля. Специальное устройство позволяло перемещать поршень резонатора непосредственно внутри сверхпроводящего магнита, создающего поле 15 Тл, и грубо перестраивать частоту в пределах 50–75 ГГц. Тонкая настройка резонатора осуществлялась путем изменения частоты источника. Измерения пропускания были выполнены с помощью векторного анализатора цепей миллиметрового диапазона (millimetre wave vector network analyser, MVNA) производства фирмы AVmm (Франция), в котором для создания и приема излучения были применены твердотельные устройства [14]. Эксперименты в температурном интервале 1.5–300 К проводились в криостате с непрерывной прокачкой хладагента, а при $T < 1.5$ К с помощью криостата He³.

При температурах ниже спин-пайерлсовского перехода, $1.8 \text{ К} < T < 4.2 \text{ К}$, обе экспериментальные установки зарегистрировали идентичные спектры резонансного магнитопоглощения. Во всех исследованных образцах при магнитных полях до 15 Тл наблюдались лишь резонансы в окрестности ЭПР с $g \approx 2$ и в спектрах отсутствовали какие бы то ни было дополнительные резонансы. Резонансная частота всех зарегистрированных особенностей магнитопоглощения в пределах экспериментальной ошибки линейно зависела от магнитного поля.

Учитывая возможное влияние дефектной структуры кристаллов CuGeO₃ на структуру ЭПР-поглощения, нами была проведена проверка отклика образцов, выколотых из различных частей слитка. Спектры образцов, выколотых из центральной части, для которых химический анализ показывал минимальное содержание примесей, характеризовались одной основной линией, наряду с которой как при $T > T_{SP}$, так и при $T < T_{SP}$ наблюдались более слабые спектральные компоненты, причем форма спектров хорошо воспроизводилась от образца к образцу. Для образцов из периферийной части, где содержание примесей было максимальным, спектры при $T < T_{SP}$ демонстрировали дублет в окрестности основного резонанса и спутники малой амплитуды. Для дополнительной проверки качества кристаллов мы провели измерения ЭПР-отклика образцов, выращенных в Парижском университете Г. Даленом и А. Ревколеви (G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Université de Paris Sud, France). Полученные данные были идентичны спектрам, характерным для монокристаллов, выколотых из центральной части слитка. Далее мы приведем результаты, относящиеся именно к таким наиболее совершенным образцам.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Структура резонансного магнитопоглощения CuGeO₃

Типичные нормированные спектры пропускания $T\tau(B)$ для $\nu = 66.3$ ГГц приведены на рис. 1. Нормировка спектров проведена в предположении, что вне окрестности ЭПР $T\tau(B) = 1$.

При температурах выше спин-пайерлсовского перехода линия ЭПР-поглощения состоит из двух компонент: основной линии S_0 , имеющей лоренцевскую форму, и более слабой линии S_a . Амплитуда и ширина линии S_0 сильно зависят от температуры. По мере приближения к точке перехода происходит увеличение амплитуды особенности, и одновременно уменьшается ее ширина (рис. 1, кривые 1, 2). В данном температурном интервале параметры линии S_a практически не зависят от температуры.

При $T < T_{SP} \approx 14$ К амплитуда линии S_0 резко убывает (рис. 1, кривая 3) и изменяется качественная структура резонансного магнитопоглощения в окрестности ЭПР.

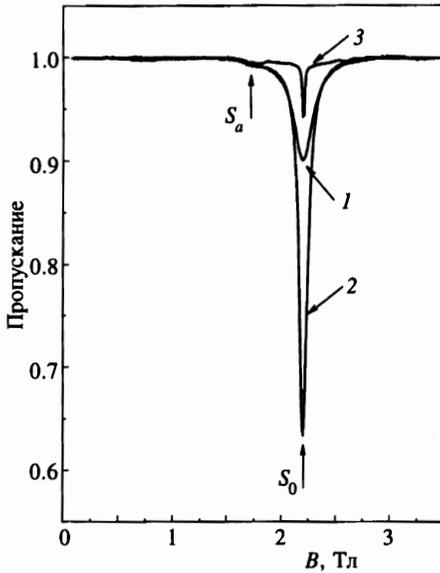


Рис. 1

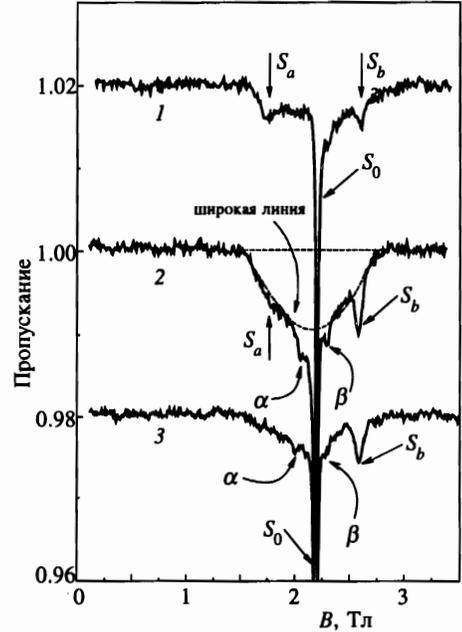


Рис. 2

Рис. 1. Нормированные спектры пропускания для $\nu = 66.3$ ГГц в окрестности ЭПР в CuGeO_3 при различных температурах: 1 — $T = 256$ К; 2 — $T = 78$ К; 3 — $T = 4.2$ К

Рис. 2. Тонкая структура пропускания для $\nu = 66.3$ ГГц в окрестности ЭПР при температурах ниже спин-пайерлсовского перехода: 1 — $T = 12$ К; 2 — $T = 1.35$ К; 3 — $T = 0.53$ К

В отличие от области $T > T_{SP}$ линии S_0 и S_a при $T < 12$ К наблюдаются на фоне новой широкой линии поглощения (см. также рис. 2, где тонкая структура спектра пропускания показана в увеличенном масштабе). Кроме того, в спектре появляется новая узкая линия (рис. 2). Образование широкой линии было впервые зарегистрировано в [11] для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, однако асимметричная структура узких ЭПР-линий, описанная в [11], не характерна для нашего случая. За исключением широкой линии наблюдаемый спектр (рис. 1, 2) качественно согласуется с данными работы [10] для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, где также наблюдались две более слабые линии, расположенные в окрестности центрального пика поглощения. Интересно, что в области температур ниже перехода основная линия поглощения S_0 сопровождается двумя слабыми сателлитами α и β , которые могут быть уверенно выделены для $T < 1.5$ К (рис. 2).

Все компоненты — S_0 , S_a , S_b и широкая линия, наблюдаемые при температурах как выше, так и ниже перехода, — существенно зависят от температуры; подробное описание температурных зависимостей будет дано в следующих разделах.

3.2. Положения и амплитуды резонансов

Положения различных резонансов, пересчитанные к значениям g -фактора, приведены на рис. 3. Видно, что g -факторы для линий S_0 , S_a и S_b не зависят от температуры. Основной резонанс S_0 характеризуется величиной $g_0 = 2.154 \pm 0.002$, которая находится в согласии с опубликованными данными для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ [6]. Для новых линий, S_a и S_b , обнаруженных в настоящей работе, значения g -факторов составляют соответственно $g_a = 2.72 \pm 0.01$ и $g_b = 1.83 \pm 0.01$ (рис. 3).

Стандартная процедура анализа ЭПР-спектров состоит в нахождении интегрально-го поглощения, которое пропорционально восприимчивости свободных спинов [15]:

$$I(T) = \int_0^{\infty} [1 - \text{Tr}(B)] dB \propto \chi_0(T). \quad (1)$$

В случае CuGeO_3 расчет $I(T)$ может быть выполнен для линии S_0 и широкой линии, а для слабых линий S_a и S_b погрешность вычисления интеграла (1) оказывается слишком большой. Поэтому вначале рассмотрим температурные зависимости амплитуд максимумов поглощения, которые могут быть получены для всех компонент ЭПР-спектров.

В отличие от положений резонансов их амплитуды сильно зависят от температуры (рис. 4). Амплитуда линии S_0 монотонно увеличивается при понижении температуры, достигает максимума в окрестности перехода, а затем резко убывает, уменьшаясь приблизительно в 13 раз в окрестности $T_{SP} \approx 14$ К (более подробно поведение в этой

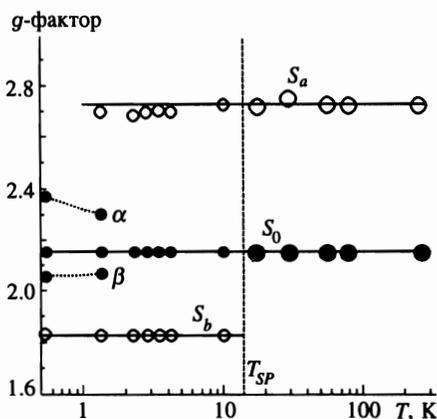


Рис. 3

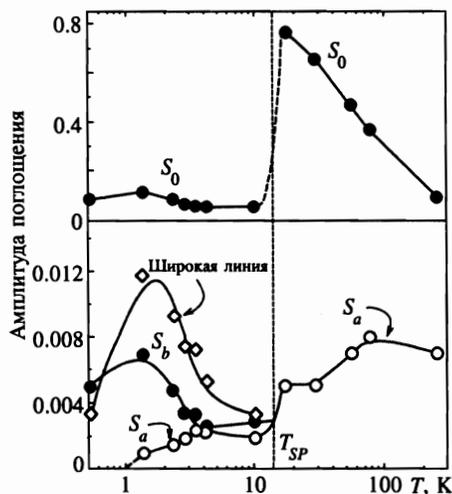


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости g -факторов для различных резонансов в CuGeO_3 . Обозначения резонансов на рис. 1–5 одинаковы, вертикальная штриховая линия на рис. 3–5 соответствует температуре спин-пайерлсовского перехода

Рис. 4. Температурные зависимости амплитуд различных линий поглощения в CuGeO_3

области будет рассмотрено в следующем пункте при обсуждении температурной зависимости интегрального поглощения).

При температурах ниже спин-пайерлсовского перехода амплитуда линии S_0 вначале увеличивается в два раза при уменьшении температуры от 4.2 К до 1.3 К, а затем уменьшается при $T \approx 0.5$ К приблизительно на 30% по отношению к максимальному значению (рис. 4). Аналогичное немонотонное поведение характерно также для линии S_b и широкой линии, амплитуды которых имеют максимум в окрестности 1.3 К (рис. 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что относительное изменение амплитуды при $T \approx 0.5$ К по отношению к максимальному значению оказывается наибольшим для широкой линии по сравнению с линиями S_0 и S_b . На рис. 2 и 4 отчетливо видно сильное (почти в три раза) уменьшение амплитуды широкой линии в диапазоне 1.3–0.5 К.

Для амплитуды линии S_a характерна температурная зависимость иного типа (рис. 4). Данный параметр начинает постепенно уменьшаться при $T < 100$ К; в окрестности T_{SP} амплитуда линии S_a убывает в 2.5 раза (напомним, что изменение амплитуды линии S_0 в той же области температур превышает порядок величины). Понижение температуры ниже точки перехода индуцирует дальнейшее убывание амплитуды линии S_a , которое продолжается вплоть до $T = 1$ К, причем при более низких температурах данная особенность в спектрах магнитопоглощения отсутствует (см. также рис. 2).

3.3. Интегральное поглощение и ширины линий

Интегральное поглощение $I(T)$ было рассчитано путем численного интегрирования кривых пропускания (рис. 1, 2). Как видно из рис. 2, ниже спин-пайерлсовского перехода можно разделить вклады от широкой линии и основного резонанса S_0 , поэтому для $T < T_{SP}$

$$I(T) = I_0(T) + I_1(T), \quad (2)$$

где $I_0(T)$ и $I_1(T)$ — интегральное поглощение соответственно для основной линии S_0 и широкой линии. Процедура разделения вкладов схематически показана на средней кривой на рис. 2, где штриховая линия обозначает предполагаемый вид широкой линии.

Результаты вычисления интегрального поглощения представлены на рис. 5. Очевидно, что при $T > T_{SP}$ следует сопоставить экспериментальные кривые $I(T) = a\chi_0(T)$ с теоретической зависимостью магнитной восприимчивости для одномерной гейзенберговской цепочки спинов, рассчитанной Боннером и Фишером [16]. Особенность модели Боннера–Фишера состоит в том, что задание величины обменного интеграла вдоль цепочки и g -фактора жестко фиксирует как температурную шкалу, так и амплитуду эффекта, т. е. модель не содержит подгоночных параметров. Для расчета мы использовали значение $J_c = 61.5$ К [5] и величину g -фактора для основного резонанса (рис. 3).

Данные теоретического расчета по описанной схеме представлены на рис. 5 (кривая 1). Видно, что для $T > T_{SP}$ экспериментальные данные $I(T)$ в пределах ошибки $\approx 5\%$ могут быть хорошо аппроксимированы теоретической кривой для идеальной одномерной цепочки спинов. Модель хорошо передает уменьшение интегрального поглощения на $\approx 25\%$ при $T = T_{SP}$ по отношению к максимальному значению, достигающемуся при $T \approx 80$ К. Отметим, что в работе [8], где также был исследован случай $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, погрешность данных $I(T)$ при $T > T_{SP}$ составляла 30–40%, а в работе [10] для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ порядка 20%, т. е. результаты работ [8, 10] не обладали необходимой точностью для проверки теоретических предсказаний. Насколько нам известно, данные, приведенные на рис. 5, представляют собой первый удачный пример применения модели

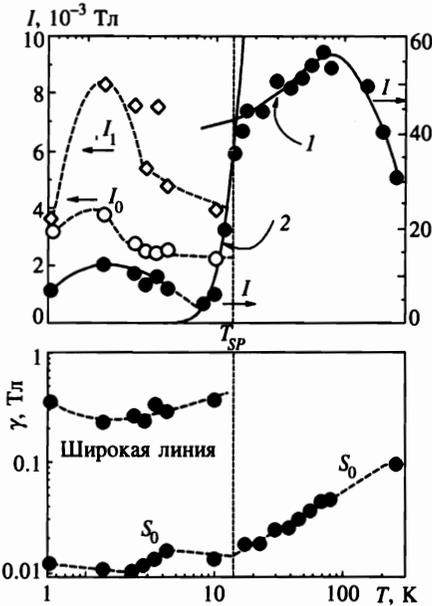


Рис. 5. Температурные зависимости интегрального поглощения I и ширины γ для различных особенностей в спектрах ЭПР-поглощения. Сплошные линии 1 и 2 для $I(T)$ соответствуют различным моделям: 1 — модели Боннера–Фишера; 2 — модели Булаевского. Прочие линии на рисунке отвечают предполагаемому ходу температурных зависимостей параметров резонансов

Боннера–Фишера к описанию свойств CuGeO_3 , поскольку выполненные до сих пор измерения магнитной восприимчивости показали значительную разницу между теоретическим расчетом и экспериментальными данными [1, 17] как по амплитуде эффекта, так и по форме максимума кривой $\chi(T)$. Возможные причины такого расхождения обсуждаются в следующем разделе.

Вычисления Боннера–Фишера не учитывали возникновения спин-пайерлсовской неустойчивости. Ниже T_{SP} в согласии с данными работ [6, 10] температурная зависимость интегрального поглощения хорошо описывается формулой Булаевского [18]:

$$I(T) \propto \frac{1}{T} e^{-m/T}, \tag{3}$$

где $m = 46$ К (расчету по формуле (3) соответствует кривая 2 на рис. 5).

При $T \sim 4$ К величина $I(T)$ достигает минимального значения. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к росту $I(T)$, причем и $I_0(T)$ и $I_1(T)$ изменяются с температурой сходным образом (рис. 5). Такого поведения действительно можно ожидать, если предположить, что основная часть спинов в цепочках димеризована, а оставшиеся свободные спины, обусловленные дефектами кристаллической решетки или нарушениями структуры спин-пайерлсовской фазы и, следовательно, не организованные в одномерные структуры, приводят к закону Кюри для магнитной восприимчивости. Аналогичное поведение $I(T)$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ было качественно описано ранее [11], однако разделение вкладов от узких и широких особенностей не проводилось. Измерения, выполненные в [10] для той же геометрии, дали несколько отличающийся результат: в области $T < 6$ К восприимчивость $\chi(T)$ росла при понижении температуры, в то время как интегральное поглощение не изменялось.

Ниже $T = 1$ К интегральное поглощение $I(T)$ начинает уменьшаться (рис. 5) главным образом за счет сильного уменьшения вклада от широкой линии $I_1(T)$. При этом

величина $I_0(T)$ изменяется сходным образом, хотя амплитуда изменения оказывается существенно меньше.

Исходя из экспериментальных значений интегрального поглощения и амплитуд можно рассчитать ширины линий. Предполагая, что все линии имеют лоренцевскую форму, можем найти ширину γ лоренциана, выраженную в единицах магнитного поля, из соотношения

$$\gamma = \frac{I(T)}{\pi A(T)}, \quad (4)$$

где $A(T) = 1 - \min\{Tr(B, T)\}$ обозначает амплитуду линии поглощения с интегральной интенсивностью $I(T)$. Данное приближение точно соответствует случаю линии S_0 ; в то время как для широкой линии формула (4) представляет собой разумную оценку.

Рассчитанные таким образом ширины линий показаны на рис. 5. Отметим, что постепенное уменьшение параметра γ для основной линии S_0 согласуется с результатами, полученными ранее [6, 8, 9]. Температурная зависимость ширины широкой линии оказывается немонотонной, и на кривой $\gamma(T)$ наблюдается широкий минимум в окрестности $T \simeq 1$ К.

3.4. Низкотемпературная аномалия в CuGeO_3

Экспериментальные данные, полученные в предыдущих пунктах, указывают на возможное присутствие низкотемпературной аномалии в CuGeO_3 . Как следует из рис. 1–5, при температурах ниже 1 К амплитуда и интегральное поглощение для широкой линии и основной линии S_0 значительно уменьшаются. Кроме того, в этой же области температур амплитуда линии S_a обращается в нуль.

Такие качественные и количественные изменения в спектрах ЭПР-поглощения позволяют предположить, что в исследованных образцах CuGeO_3 при $T < 1$ К имеет место дополнительное магнитное упорядочение, так как восприимчивость свободных спинов должна уменьшаться. Заметим также, что изменение ЭПР-спектров происходит в той области, где температура оказывается порядка величины третьего обменного интеграла, $T \sim J_a \approx 0.7$ К [5] и, следовательно, можно ожидать изменений в магнитной подсистеме для спинов, не входящих в спин-пайерлсовскую фазу. Согласно рис. 5, ниже T_{SP} сохраняется подсистема свободных спинов, которая при понижении температуры может дополнительно упорядочиться или «замерзнуть», образовав фазу типа спинового стекла.

Полное исследование и интерпретация возможной низкотемпературной аномалии в CuGeO_3 выходят за рамки настоящей работы. Здесь мы ограничимся лишь несколькими замечаниями. Во-первых, на наш взгляд, следует принять во внимание образование широкой линии при температурах ниже спин-пайерлсовского перехода. Согласно рис. 4, 5, эта особенность в спектрах оказывается наиболее чувствительной к изменению температуры в окрестности $T \simeq 1$ К. Обычно уширение линий поглощения можно связать с наличием беспорядка, в данном случае в спиновой подсистеме, и, следовательно, уменьшение амплитуды этой особенности (рис. 4, 5) может быть интерпретировано как дополнительное упорядочение спинов в CuGeO_3 при $T \simeq 1$ К.

Во-вторых, помимо вероятного перехода порядок–беспорядок существенным может оказаться условие $T \sim J_a$. Поскольку обмен вдоль оси a носит ферромагнитный характер и чисто ферромагнитное взаимодействие не может приводить к уменьшению

восприимчивости, следует предположить, что включение дополнительного взаимодействия будет приводить к некоторому изменению магнитного порядка при сохранении в основном антиферромагнитной ориентации спинов. В результате изменения магнитной структуры может, например, произойти перераспределение части спинов, включенных в коллективную спин-пайерлсовскую моду и находящихся в свободном состоянии, и уменьшение относительной доли последних.

В третьих, мы видим, что для CuGeO_3 характерно расхождение данных по интегральному ЭПР-поглощению и по величине статической магнитной восприимчивости. Можно предположить, что для ЭПР существенны только свободные спины, $I \sim \chi_0$, а в измеряемую с помощью магнитометра величину входит также восприимчивость коллективной моды χ_c , так что $\chi(T) = \chi_0(T) + \chi_c(T)$. В результате, с одной стороны, методика ЭПР может оказаться более чувствительной к изменению магнитного упорядочения в образце (особенно в подсистеме свободных спинов), а с другой, результаты по ЭПР-поглощению достаточно сложно проверить независимым методом. Именно поэтому выяснение природы возможной низкотемпературной аномалии в CuGeO_3 , признаки которой были обнаружены в настоящей работе, требует проведения дополнительных экспериментов по измерению магнитной восприимчивости и ЭПР при сверхнизких температурах, что и является задачей будущих исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследования резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения в окрестности ЭПР в монокристаллах CuGeO_3 для экспериментальной геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ могут быть суммированы следующим образом.

1) Температурная зависимость интегрального поглощения для основного резонанса с $g_0 = 2.154$ в области температур выше спин-пайерлсовского перехода находится в хорошем согласии с расчетом Боннера-Фишера для одномерной гейзенберговской цепочки.

2) Помимо основного резонанса обнаружена новая линия меньшей амплитуды с g -фактором $g_a = 2.72$, которая существует в экспериментальном спектре вплоть до характерной температуры $T \simeq 1$ К, ниже которой амплитуда данной линии обращается в нуль.

3) Пересечение точки спин-пайерлсовского перехода, $T_{SP} \approx 14$ К, приводит к качественному изменению структуры спектра магнитопоглощения: возникает широкая особенность магнитопоглощения на фоне которой наблюдаются узкие линии, в том числе новая линия (отсутствующая в спектре при $T > T_{SP}$) с g -фактором $g_b = 1.83$.

4) Количественный анализ параметров линий, образующих ЭПР-спектры, показывает, что область $T \leq 1$ К является аномальной, что может быть связано с дополнительным упорядочением магнитной подсистемы в CuGeO_3 .

Характер перестройки ЭПР-спектра для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при пересечении температуры спин-пайерлсовского перехода отличается от описанного в [10, 11] для геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и оказывается «промежуточным»: так же как в [11], мы наблюдали образование широкой особенности магнитопоглощения, однако структура узких резонансов была ближе к опубликованной в [10]. Причины такого расхождения остаются неясными; по-видимому, помимо эффектов, связанных с различной ориентацией магнитного поля, следует принять во внимание различную степень дефектности образцов, исследованных разными группами.

Представляет интерес также выяснение природы слабой линии S_a , наблюдающейся при температурах как выше, так и ниже перехода. Данные настоящей работы не позволяют связать ее с какими-либо химическими примесями, поскольку трудно ожидать, что примесь, дававшая ЭПР-сигнал в диапазоне 1–300 К, вдруг утратила ЭПР-активность при $T < 1$ К. Исходя из сильной температурной зависимости этой линии и наличия участка резкого изменения амплитуды в окрестности T_{SP} можно предположить, что происхождение линии S_a связано с внутренними структурными нарушениями в цепочках меди. Процесс дополнительного упорядочения подсистемы свободных спинов, вероятный при $T < 1$ К, может сопровождаться «залечиванием» дефектов спин-пайерлсовской фазы, в результате чего данная особенность в спектрах магнитопоглощения будет подавлена (см. рис. 4). К сожалению, на сегодняшний день проблема дефектов в CuGeO_3 далека от решения как на уровне технологии и исследований структуры, так и на уровне фундаментальных моделей. Результаты настоящей работы показывают, что, по-видимому, именно дефекты различной природы определяют сложную структуру и тонкие особенности низкотемпературного ЭПР-поглощения, что выдвигает на передний план задачу изучения структурных нарушений в нелегированных монокристаллах CuGeO_3 .

Авторы выражают признательность А. Ардавану (A. Ardavan) и Дж. Синглетону (J. Singleton) за помощь в проведении ряда экспериментов. Работа выполнена в рамках совместного научного проекта Королевского общества (Великобритания) и проектов INTAS 93-2400 и INTAS 94-1788. Ряд аспектов исследования был выполнен при финансовой поддержке научных программ Министерства науки РФ «Физика микроволн» и «Фундаментальная спектроскопия» и гранта (№ 96-02-1974а) Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
2. I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, and J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976).
3. M. D. Lumsden, B. D. Gaulin, H. Dabkowska, and M. L. Plumer, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4919 (1996).
4. M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **50**, 6508 (1994).
5. L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **53**, 5579 (1996).
6. S. Oseroff, S.-W. Cheong, A. Fondado, B. Aktas, and Z. Fisk, *J. Appl. Phys.* **75**, 6819 (1994).
7. T. M. Brill, J. P. Boucher, J. Voiron, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, and J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1545 (1994).
8. H. Ohta, S. Imagawa, H. Ushiroyama, M. Motokawa, O. Fujita, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 2870 (1994).
9. H. Ohta, Y. Yamamoto, S. Imagawa, T. Nanba, K. Watanabe, M. Arai, M. Motokawa, O. Fujita, and J. Akimitsu, *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **16**, 501 (1995).
10. M. Honda, T. Shibata, K. Kindo, S. Sugai, T. Takeuchi, and H. Hori, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 691 (1996).
11. А. И. Смирнов, В. Н. Глушков, А. Н. Васильев, Д. И. Леонюк, С. Коад, Д. Мак Пол, Г. Дален, А. Реколевчи, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 277 (1996).

12. L. I. Leonyuk, G. Babonas, A. Resa, in *Proceedings of the XX-th Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrate Curcuits*, Vilnius (1996), p. 41.
13. S. V. Demishev, A. V. Semeno, N. E. Sluchanko, N. A. Samarin, I. B. Voskoboinikov, V. V. Glushkov, J. Singleton, S. J. Blundell, S. O. Hill, W. Hayes, M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, M. Kurmoo, P. Day, and N. D. Kushch, *Phys. Rev. B* **53**, 12794 (1996).
14. S. Hill, Ph. D. Thesis, University of Oxford (1994).
15. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Физматгиз, Москва (1961).
16. J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
17. H. Hori, M. Furusawa, T. Takeuchi, S. Sugai, K. Kindo, and A. Yamagishi, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 18 (1994).
18. Л. Н. Булаевский, *ФТТ* **11**, 921 (1969).