

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ 

Л. Е. Свистов\*, В. А. Чубаренко, А. Я. Шапиро, А. В. Залесский

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
117333, Москва, Россия

Г. А. Петраковский

Институт физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 10 ноября 1997 г.

Исследован магнитный резонанс низкочастотной ветви спиновых волн антиферромагнетика с магнитной анизотропией типа «легкая» плоскость  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . Изучены угловые, частотные и температурные зависимости положения и ширины линии АФМР. Полученные данные в сочетании с данными работ [1, 2] позволили определить константы анизотропии этого вещества, а также объяснить необычный характер анизотропии статической восприимчивости  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . При температуре 10–15 К обнаружены сдвиг и уширение линии АФМР, природа которых неясна. В области низких температур линии поглощения проявляют гистерезисный характер вплоть до величины статических полей, в несколько раз превышающих поле спин-флопа. Обнаружено, что положение и ширина линии АФМР существенно зависят от метода приготовления образцов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из быстро развивающихся разделов физики твердого тела является исследование свойств материалов, содержащих ионы с переменной валентностью. Повышенный интерес к этим объектам связан, прежде всего, с открытием в них высокотемпературной сверхпроводимости, а также явления гигантского магнитосопротивления.

Одним из таких соединений является  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , структура которого, согласно данным работ [2–4], принадлежит пространственной группе  $P4/nsc$ . Магнитный момент катиона меди  $\text{Cu}^{2+}$  связан с наличием одного нескомпенсированного электрона  $d$ -оболочки. Нейтронографические исследования  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  [2, 4–6] позволили установить трехмерный магнитный порядок при температурах ниже  $T_N \approx 42$  К.

На элементарную ячейку  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  приходится 4 иона меди. Положение ионов в элементарной ячейке, следуя обозначениям, принятым в работе [4], определяются  $\text{Cu}(1)$ ,  $(1/4, 1/4, z)$ ;  $\text{Cu}(2)$ ,  $(1/4, 1/4, z + 1/2)$ ;  $\text{Cu}(3)$ ,  $(3/4, 3/4, 1/2 - z)$ ;  $\text{Cu}(4)$ ,  $(3/4, 3/4, -z)$ . Величина  $z$  определяет сдвиг вдоль оси  $C^{(4)}$  системы параллелепипедов, составленных ионами  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Cu}(2)$ , относительно системы параллелепипедов, составленных ионами типа  $\text{Cu}(3)$ ,  $\text{Cu}(4)$ . Величина  $z$ , согласно работе [4], составляет 0.076 от параметра ячейки  $c$ . Цепочки ионов  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Cu}(2)$  и  $\text{Cu}(3)$ ,  $\text{Cu}(4)$  составляют две магнитные подрешетки

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

антиферромагнитно упорядоченного  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . Магнитная анизотропия для  $\text{Cu}^{2+}$  определяется анизотропным обменным взаимодействием, поскольку одноионная анизотропия, обусловленная электрическим кристаллическим полем, для спина  $1/2$  отсутствует. Эта анизотропия, согласно [6, 7], приводит к тому, что моменты подрешеток лежат в плоскости, перпендикулярной оси четвертого порядка. В отсутствие магнитного поля вектор антиферромагнетизма направлен вдоль диагонали квадрата  $a, b$  в «легкой» плоскости кристалла [8]. Величина эффективного магнитного момента иона  $\text{Cu}^{2+}$  в антиферромагнитном  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  при температуре 4.2 К составляет  $0.65\text{--}0.85\mu_B$  [6, 7].

Электронный спиновый резонанс в упорядоченной фазе ( $T < T_N$ ) исследовался в субмиллиметровом диапазоне частот в работе [1]. В этой работе была определена энергетическая щель обменной (высокочастотной) ветви спектра магнонов. Антиферромагнитный резонанс на нижней ветви спектра магнонов в монокристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , выращенных из раствора в расплаве, ранее исследовался в работе [8]. Частотные и угловые зависимости поля антиферромагнитного резонанса в СВЧ и субмиллиметровом диапазонах находятся в хорошем соответствии с магнитной структурой  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , полученной в работах [6, 7].

Статические магнитные свойства образцов существенно зависят от метода их получения. Согласно работе [9], образцы, полученные гидротермальным методом, в упорядоченной фазе обладают слабым ферромагнитным моментом  $m$ , лежащим в базисной плоскости кристалла и составляющим менее процента от номинальной величины магнитного момента  $\text{Cu}^{2+}$ , величина которого уменьшается с увеличением статического поля и при  $H > 30$  кЭ ( $T = 4.2$  К) исчезает. Образцы, полученные из раствора в расплаве, слабого ферромагнетизма не проявляют [5, 6]. В области больших статических полей восприимчивости образцов, полученных обоими методами, одинаковы. Слабый ферромагнитный момент в образцах, выращенных гидротермально, авторами работы [9] связывался с взаимодействием Дзялошинского–Мория.

В настоящей работе исследовался электронный спиновый резонанс на монокристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  в области температур ниже  $T_N$  в СВЧ-диапазоне частот на образцах обоих типов, а также на образцах, подвергнутых дополнительному отжигу в атмосфере кислорода и гелия.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

В настоящей работе исследовались образцы  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , выращенные из раствора в расплаве и гидротермальным методом [10, 11, 13].

Образцы исследовались методами рентгеновской дифракции и рентгеновского микроанализа. Несмотря на то что результаты, полученные с использованием рентгеновского микродифрактометра D/max-3C фирмы Rigaku, показали кристаллографическую идентичность образцов, полученных обоими методами, количественный микроанализ, проведенный на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе JXA-8600 фирмы JEOL с использованием программы ZAF-correction и эталонов металлов меди и висмута (содержание кислорода определялось методом вычитания), позволил обнаружить различие в химическом составе кристаллов, полученных разными методами. Образцы, выращенные из раствора в расплаве, имели состав  $\text{Bi}_{1.9}\text{CuO}_{3.87}$ , полученные гидротермальным методом —  $\text{Bi}_{2.05}\text{CuO}_{3.84}$ .

Из сопоставления составов кристаллов, полученных разными методами, видно, что

степени окисления катионов в кристаллах из гидротермального раствора несколько ниже, чем в раствор-расплавных кристаллах. Это можно объяснить тем, что в автоклаве трудно создать достаточно высокий окислительный потенциал, вследствие чего гидротермальные кристаллы имеют относительный дефицит по кислороду, который приводит к появлению некоторого количества немагнитного катиона  $\text{Cu}^+$ .

Эксперименты проводились на образцах, полученных в результате роста, и на образцах, подвергнутых дополнительному отжигу в атмосфере азота или кислорода. Температура отжига соответствовала  $600^\circ\text{C}$ . Отжиг проводился 30 часов. Отметим сразу, что отжиги в атмосфере как кислорода, так и азота не повлияли на положение и ширину линии АФМР образцов, выращенных из расплава в растворе, в то время как аналогичная термообработка кардинально изменила магнитные свойства образцов, полученных гидротермально.

Характерные размеры монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , полученных из раствора в расплаве и гидротермально, были равны соответственно  $2 \times 2 \times 0.5$  и  $1 \times 1 \times 0.1$  мм<sup>3</sup>.

Электронный спиновый резонанс исследовался на СВЧ-спектрометре проходного типа. Образец помещался в прямоугольный резонатор, в котором возбуждались разные моды в диапазоне частот 23–78 ГГц. Конструкция позволяла вращать образец в процессе эксперимента. Магнитное поле от 0 до 40 кЭ создавалось сверхпроводящим соленоидом. Измерительная ячейка помещалась в вакуумную рубашку, что позволяло проводить измерения в диапазоне температур 1.2–110 К. Измерения на частоте 9.3 ГГц проводились на стандартном ЭПР-спектрометре фирмы BRUKER.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 3.1. Результаты измерений, проведенных на образцах, выращенных из раствора в расплаве

На рис. 1 приведены записи проходящей через резонатор СВЧ-мощности от магнитного поля при разных значениях температуры. В области температур, близких к  $T_N$ , линия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) резко уширяется и вновь фор-

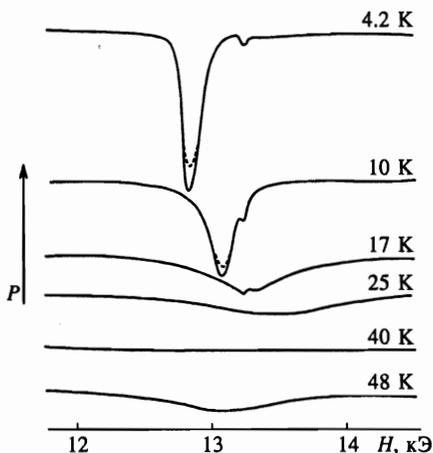
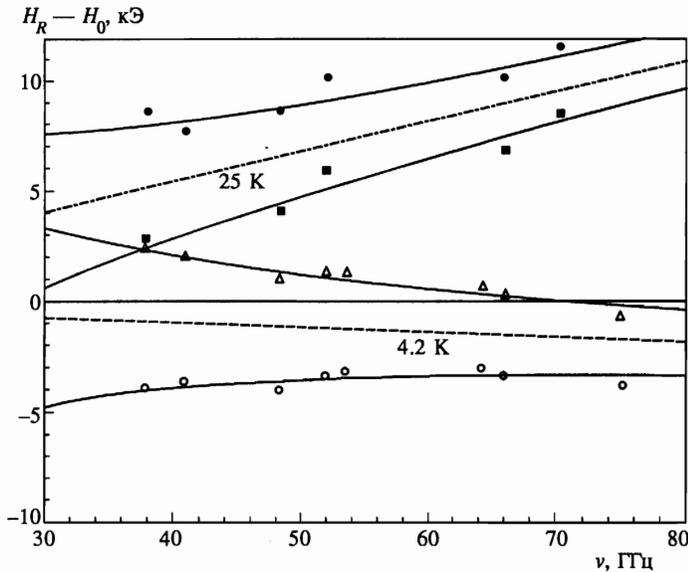


Рис. 1. Характерные записи зависимости проходящей через резонатор СВЧ-мощности от магнитного поля при разных значениях температуры для образца  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , выращенного раствор-расплавным методом. Узкий резонанс, положение которого не зависит от температуры, соответствует резонансу от ДФПГ, который использовался в качестве метки для контроля статического поля. Сплошная линия соответствует записи при возрастании поля, штриховая — при уменьшении;  $\nu = 36$  ГГц,  $H \parallel [110]$



**Рис. 2.** Зависимость разности резонансного поля  $H_R$  АФМР и резонансного поля  $H_0$  ЭПР свободного радикала (ДФПГ) от частоты. Светлые точки соответствуют температуре  $T = 4.2$  К, черные —  $T = 23$  К; ■ и о соответствуют  $H \parallel [110]$ , а ● и Δ соответствуют  $H \parallel [100]$ . Образцы выращены из раствора в расплаве. Сплошным линиям соответствуют результаты расчета зависимости полей АФМР от частоты по формуле (2) со значениями параметров  $H_A^{(4)} H_E = 10, 6.8$  кЭ<sup>2</sup> и параметров  $a/A = -0.02, -0.1$  соответственно при температурах  $T = 4.2, 23$  К. Пунктиром и штрихпунктиром обозначены результаты расчета для угла  $\varphi = 22.5^\circ$ , при котором щель в спектре, связанная с анизотропией в плоскости, перпендикулярной оси четвертого порядка, равна нулю

мируется в магнитном поле, немного превышающем поле ЭПР. Линия поглощения в области низких температур,  $T < 12$  К, зависит от направления развертки поля. Сплошная линия соответствует записи при возрастании поля, штриховая — при уменьшении. Гистерезисный характер проявляется сильнее в меньших полях, соответствующих меньшим значениям резонансной частоты.

Положение линии поглощения сильно зависит от направления статического поля. Исследования угловых зависимостей резонансного поля, проведенные при разных значениях частоты СВЧ-генератора и разных температурах, показали, что резонансные условия определяются величиной проекции статического поля на плоскость, перпендикулярную оси четвертого порядка. При повороте статического поля в базисной плоскости наблюдается сдвиг линии, хорошо описываемый зависимостью  $A \cos(4\varphi)$ . Максимальное значение резонансного поля наблюдается при его направлении вдоль осей  $a, b$ .

Частотные зависимости резонансного поля близки к линейным. Положение резонансного поля близко к положению электронного парамагнитного резонанса парамагнетика с  $g$ -фактором равным двум. Отметим, что резонансные поля, измеренные в работах [1, 8, 12, 14] при той же геометрии эксперимента, хорошо укладываются на прямую с тем же наклоном. На рис. 2 приведены частотные зависимости разности резонансного

поля образца и резонансного поля дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), использовавшегося в качестве метки ( $g$ -фактор ДФПГ равен двум). Видно, что при температуре 25 К частотная зависимость более крутая, чем у свободного радикала. При понижении температуры зависимости становятся более пологими.

На рис. 3 приведена температурная зависимость резонансного поля при частоте СВЧ-генератора 36 ГГц. Измерения проводились при двух ориентациях статического поля в плоскости  $\varphi = 0^\circ$  и  $45^\circ$ . В районе 10–15 К наблюдается сдвиг резонансного поля в область больших полей.

Как указывалось выше, все измерения проводились как на образцах, полученных в процессе роста, так и на образцах, подвергнутых дополнительному отжигу в атмосфере кислорода или азота. С точностью до экспериментальной ошибки дополнительный отжиг не повлиял на резонансные свойства кристалла  $\text{Vi}_2\text{CuO}_4$ , выращенного раствор-расплавным методом. Микроанализ при этом также не выявил изменений в составе после отжигов.

На рис. 4 приведены температурные зависимости ширины линии АФМР, измеренные на двух образцах, не подвергавшихся термообработке. Видно, что температурозависящие части ширины линии АФМР для обоих образцов совпадают. Меняющаяся от образца к образцу не зависящая от температуры часть, по всей видимости, связана с неоднородным уширением линии и существенно зависит от качества образца. Наиболее вероятным фактором, приводящим к неоднородному уширению, является разориентация направления оси  $C^{(2)}$  по объему кристалла. Корреляции ширины линии с отжигом обнаружено не было.

На рис. 5 приведены записи производной поглощаемой образцом СВЧ-мощности по полю в зависимости от величины магнитного поля ( $\nu = 9.3$  ГГц). Линии поглощения при обоих направлениях развертки обладают сильно развитой тонкой структурой, которая проявляется в области низких температур ( $T < 15$  К). Тонкая структура хорошо воспроизводима. Тонкая структура наблюдалась в полях меньших поля АФМР при всех направлениях статического поля в базисной плоскости кристалла.

### 3.2. Обсуждение

Температурная эволюция резонансного поглощения рис. 1 и сильная зависимость резонансного поля  $H_R$  от ориентации статического поля  $H$  позволяют утверждать, что наблюдаемое поглощение является антиферромагнитным резонансом  $\text{Vi}_2\text{CuO}_4$ . Еще одним аргументом в пользу того, что наблюдаемое резонансное поглощение соответствует однородной прецессии магнитного момента, является наличие тонкой структуры линии поглощения в области магнитных полей меньших чем поле основного резонанса (рис. 5). По всей видимости, наблюдаемая тонкая структура соответствует спин-волновым резонансам в образце  $\text{Vi}_2\text{CuO}_4$ . Наличие резонансов, соответствующих большим волновым числам, позволяет полностью исключить возможность примесной природы наблюдаемой линии поглощения.

Наличие бесщелевой ветви спектра магнитных возбуждений согласуется с результатами, полученными методами субмиллиметровой и СВЧ-спектроскопии [1, 8] и методом рассеяния нейтронов [7], но противоречит выводам другой нейтронографической работы [12].

Все наблюдаемые резонансные свойства  $\text{Vi}_2\text{CuO}_4$  хорошо описываются, если рассматривать его как двухподрешеточный антиферромагнетик с магнитной анизотропией

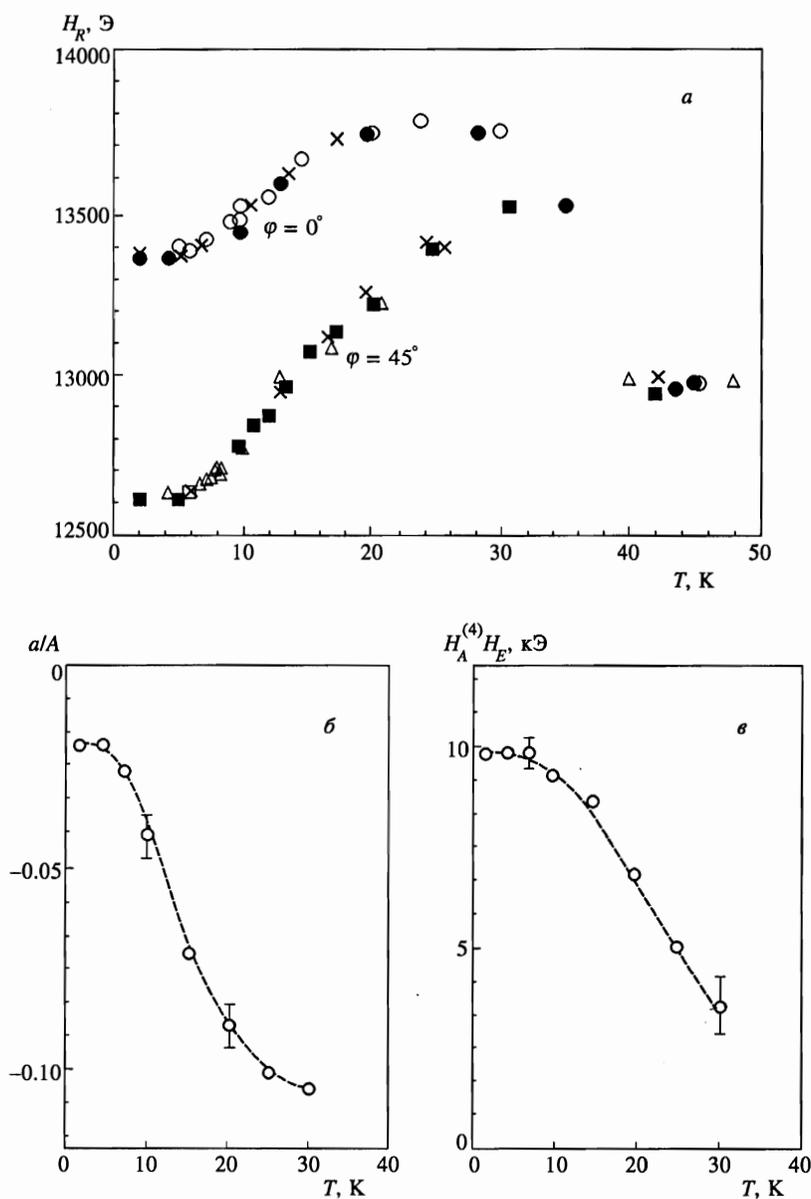


Рис. 3. а) Температурная зависимость резонансного поля,  $\nu = 36$  ГГц. Измерения проводились при двух ориентациях статического поля в плоскости  $\varphi = 0^\circ$  и  $45^\circ$ . Разные обозначения соответствуют измерениям, проведенным на образцах, подвергнутых дополнительной термообработке в атмосферах кислорода или азота, и на исходных образцах. С точностью до экспериментальной ошибки зависимости  $H_R(T)$  для всех образцов совпадают. Образцы выращены из раствора в расплаве. б, в) — Температурные зависимости параметров  $a/A$  и  $H_A^{(4)}H_E$ , полученные в результате пересчета данных, представленных на рис. 3а

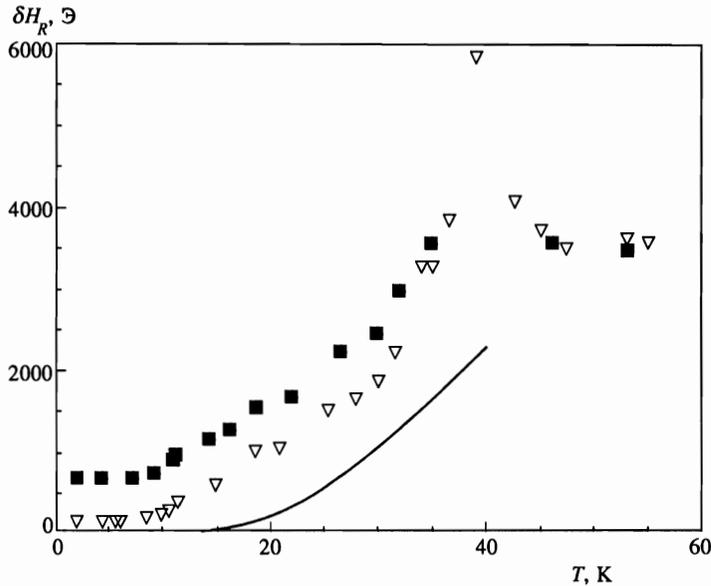


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии АФМР,  $\nu = 36$  ГГц. ■, ▽ — результаты измерений, проведенных на двух разных образцах, не подвергавшихся дополнительной термообработке. Сплошной линией приведен результат расчета с помощью данных работы [15] ширины линии, связанной с трехмагнонными процессами релаксации. Образцы выращены из раствора в расплаве

типа «легкая» плоскость. Феноменологическая теория антиферромагнитного резонанса с учетом анизотропии в «легкой» плоскости изложена в монографии Турова [13]. Плотность энергии такого антиферромагнетика в обозначениях [13] имеет вид

$$\mathcal{F}_m = A/2 m^2 + a/2 m_z^2 + b/2 l_z^2 + f/2 l_x^2 l_y^2 - 2M_0 \text{ мН}. \quad (1)$$

Здесь  $M_0$  — намагниченность насыщения одной подрешетки,  $l$  и  $m$  — нормированные векторы антиферромагнетизма и намагниченности ( $m^2 + l^2 = 1$ ,  $ml = 0$ ). Первый член представляет собой обменную энергию. Второй и третий члены — энергию магнитной кристаллографической анизотропии одноосного кристалла (в случае анизотропии типа легкая плоскость  $b > 0$ ). Член четвертого порядка учитывает анизотропию в базисной плоскости, перпендикулярной оси [001]. Последний член описывает энергию магнетика во внешнем магнитном поле.

Две частоты АФМР, соответствующие акустической и оптической ветвям магнонов, имеют вид [13]

$$\omega_1 = \gamma[H^2(1 + a/A) - H_E H_A^{(4)} \cos(4\varphi)]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\omega_2 = \gamma[H_E H_A]^{1/2}[1 - H^2/H_E^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\gamma = g_{\perp} \mu_B / \hbar = 18.15 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{кЭ}^{-1}$  — гиромангнитное отношение (согласно [1]  $g_{\perp} = 2.04$ ),  $H$  — статическое магнитное поле,  $H_E = A/2M_0$ ,  $H_A = b/2M_0$ ,  $H_A^{(4)} = (\gamma/2M_0)f$ . Из величины статической восприимчивости  $\chi_{\perp LC}$ , измеренной в работе [1]

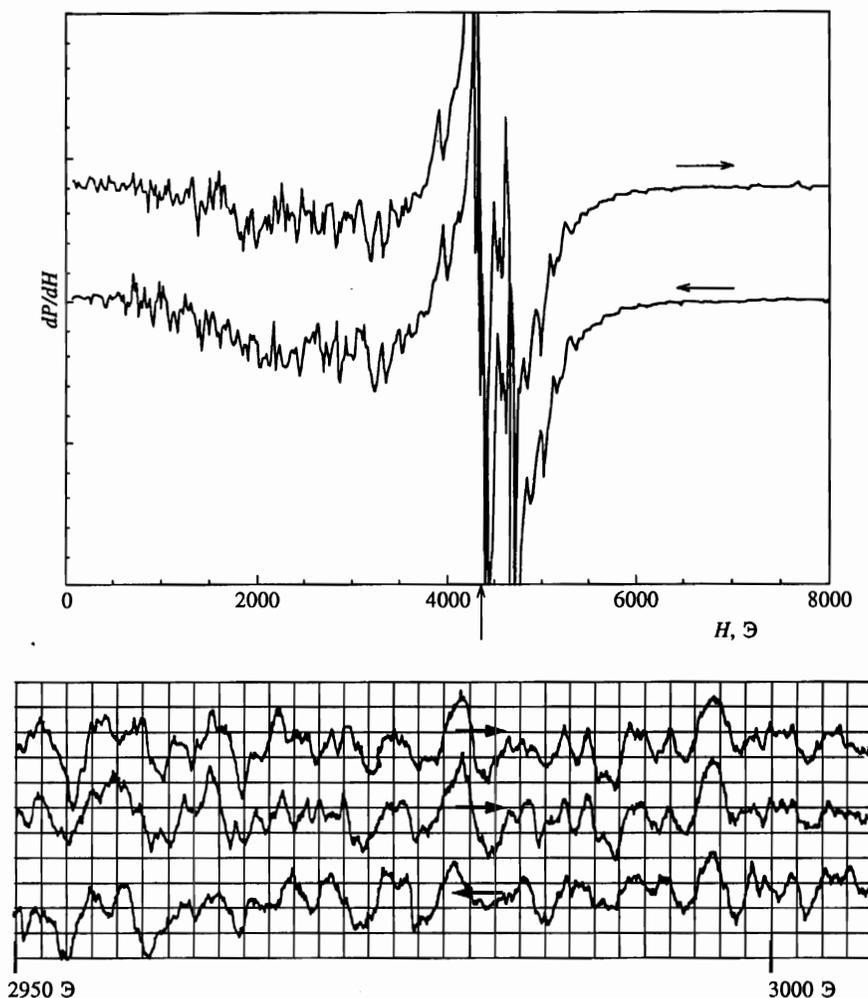


Рис. 5. Записи производной поглощаемой образцом СВЧ-мощности по полю в зависимости от величины магнитного поля.  $\nu = 9.3$  ГГц,  $T = 10$  К,  $\varphi = 0^\circ$ . Стрелкой помечено положение линии АФМР, вычисленное по формуле (2) со значениями параметров, соответствующих данной температуре. Внизу приведен фрагмент записи в более крупном масштабе по оси  $H$

при  $H \perp C^{(4)}$ , можно определить величину  $H_E = 2M_0/\chi_{\perp C} = 2000$  кЭ;  $H_A = 12$  кЭ можно определить из величины щели высокочастотной ветви АФМР, полученной в работе [1]. Из измерений, проведенных в настоящей работе, можно определить значение  $H_A^{(4)}$ , а также величину отношения  $a/A$ . На рис. 4 сплошными линиями приведены результаты расчета зависимости поля АФМР от частоты по формуле (2) со значениями параметров  $H_E H_A^{(4)} = 10, 6.8$  кЭ<sup>2</sup> и параметров  $a/A = -0.02, -0.1$  соответственно при температурах  $T = 4.2, 23$  К. Температурные зависимости  $H_E H_A^{(4)}$  и  $a/A$  приведены на рис. 3. Отрицательный знак параметра  $a$  указывает на легкий характер анизотропии для ферромагнитного вектора  $m$ , в то время как для антиферромагнитного вектора

$l$  анизотропия носит легкоплоскостный характер ( $b > 0$ ). Зная  $a/A$ , можно определить отношение статических восприимчивостей  $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} = 1 + a/A$  [13]. Индексы указывают на взаимную ориентацию направления статического поля и  $C^{(4)}$ . Видно, что для полученного отрицательного  $a$  для  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  следует ожидать  $\chi_{\perp}$  меньше  $\chi_{\parallel}$  примерно на 10% при температуре  $T = 20$  К, что хорошо согласуется со статическими магнитными измерениями [1, 6]. Обращает на себя внимание сильная температурная зависимость константы анизотропии  $a$  (рис. 3) в области температур 10–20 К, далекой от  $T_N$ . В той же области температур линия АФМР резко уширяется (рис. 4). Возможно, что все эти эффекты связаны со структурным переходом в  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , поскольку в этой же области температур в работе [4] наблюдалось резкое увеличение объема элементарной ячейки.

На температурной зависимости ширины линии АФМР (рис. 4) помимо ступенеобразного увеличения в районе 10–15 К наблюдается ее резкий рост при приближении к температуре Нееля. Эта температурозависящая часть ширины линии в основном связана с трехмаглонным процессом релаксации. Сплошной линией на том же рисунке приведен результат расчета зависимости ширины линии АФМР, связанной с этим процессом релаксации, от температуры по формуле, полученной в работе [15] с использованием параметров  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , приведенных выше.

Гистерезисный характер линии поглощения вплоть до полей, в несколько раз превышающих поле спин-флопа, свидетельствует о наличии в образце сильно развитой системы антиферромагнитных доменов. В отличие от ферромагнетика антиферромагнитные домены в полях больших поля спин-флопа энергетически эквивалентны, поэтому уже небольшой пиннинг доменной стенки делает ее устойчивой вплоть до больших значений полей. Возможно, что сдвиг резонансного поля, ступенеобразное уширение линии, появление гистерезиса линии поглощения и резкое изменение объема элементарной ячейки в области температур 10–15 К связаны с потерей подвижности системы доменных стенок. Информацию о природе антиферромагнитных доменов в  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , видимо, можно ожидать из данных по измерению ядерного магнитного резонанса и магнитоакустических экспериментов.

### 3.3. Результаты измерений, проведенных на образцах, выращенных гидротермальным методом, и их обсуждение

В экспериментах на образцах, выращенных гидротермальным методом, были обнаружены две линии резонансного поглощения. Характерные записи приведены на рис. 6. Резонансное поле  $R1$  сильно зависит от направления статического поля  $H$ , в то время как положение линии  $R2$  не зависит от его направления. Как и в случае образцов, выращенных раствор-расплавным методом, условия резонанса  $R1$  определяются величиной проекции статического поля на плоскость, перпендикулярную оси четвертого порядка. Положение низкополевой линии поглощения  $R1$  сильно зависит от температуры (рис. 7). В то же время ширина линии и интенсивность ее в области 1.2–25 К почти не зависят от температуры. Интенсивность линии поглощения  $R2$  быстро убывает с температурой. Частотные зависимости резонансных полей для этих линий приведены на рис. 8. На частотах больших чем 45 ГГц (или в полях, больших чем 9–10 кЭ) наблюдалась только линия поглощения  $R2$ . По всей видимости, линия  $R2$  связана с наличием в образце парамагнитных дефектов, в то время как линия  $R1$  связана с возбуждениями в магнитоупорядоченном кристалле. Предполагая, как это делалось в работе [9], что слабый ферромагнитный момент связан со скосом магнитных подрешеток, обусловленным взаимодействием Дзюлошинского, можно из измеренной частотной зависимости

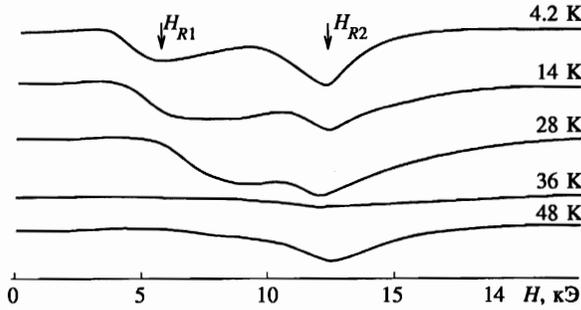


Рис. 6. Характерные записи зависимости проходящей через резонатор СВЧ-мощности от магнитного поля при разных значениях температуры для образца  $\text{V}_2\text{CuO}_4$ , выращенного гидротермальным методом,  $\nu = 36$  ГГц

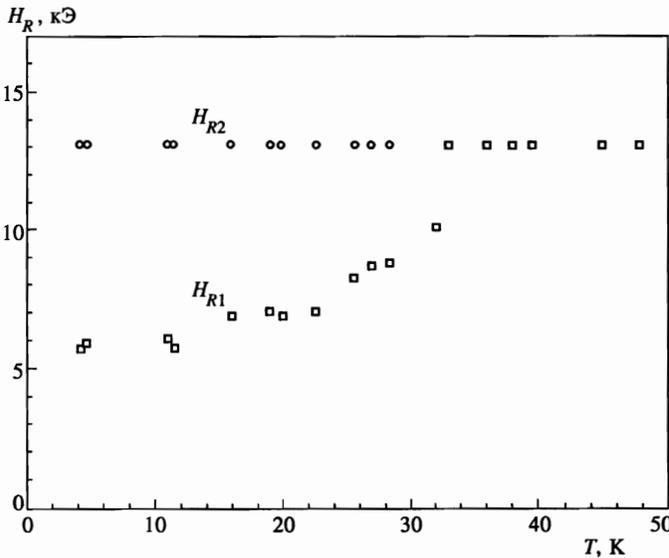


Рис. 7. Температурные зависимости резонансных полей  $H_{R1}$  и  $H_{R2}$ ,  $\nu = 36$  ГГц. Образцы выращены гидротермальным методом

оценить величину эффективного поля Дзялошинского  $H_D$  [13]. На рис. 8 сплошной линией представлен результат подгонки частотной зависимости резонансного поля, рассчитанной по формуле (2), в которой первый член  $H^2$  заменен на  $H(H + H_D)$ , а значения остальных констант приняты теми же, что и в образцах, выращенных из раствора в расплаве. Оптимальный результат получается при  $H_D = 20$  кЭ. Полученное значение  $H_D$  в четыре раза больше значения, получаемого исходя из статических магнитных измерений [9].

К неожиданному результату привел дополнительный отжиг кристаллов, выращенных гидротермальным методом. Линия поглощения  $R1$  после отжига как в атмосфере кислорода, так и в атмосфере гелия исчезла полностью, в то время как положение и интенсивность линии  $R2$  не изменились. Отжиг проводился в тех же условиях, что

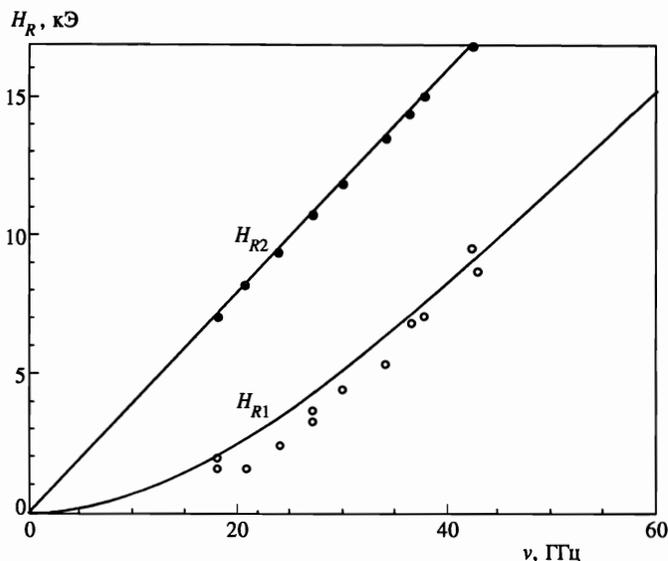


Рис. 8. Зависимости резонансных полей  $H_{R1}$  и  $H_{R2}$  от частоты,  $T = 4.2$  К. Образцы выращены гидротермальным методом

и в случае раствор-расплавных кристаллов. Учитывая недостаток кислорода в исходных образцах, мы ожидали, что отжиг в атмосфере кислорода приведет к появлению линии АФМР, аналогичной наблюдаемой в образцах, выращенных из раствора в расплаве. Однако в наших экспериментах обнаружить ее не удалось. Рентгеновский микроанализ показал, что состав кристаллов после отжига в атмосфере кислорода соответствовал формуле  $\text{Vi}_{2.05}\text{CuO}_{3.91}$ , т. е. степень окисления катионов несколько повысилась, но не достигла тех же значений, что в случае раствор-расплавных кристаллов. Можно предположить, что такой отжиг достаточно мягок, чтобы полностью устранить дефицит кислорода в кристалле, и в то же время достаточен, чтобы снять упругие напряжения в кристалле или сделать образец однородным по концентрации кислорода. С другой стороны, различие свойств кристаллов обоих типов можно объяснить и различным соотношением катионов висмута и меди.

Исчезновение резонанса  $R1$  после сравнительно мягкого отжига в атмосферах кислорода и гелия ставит под сомнение высказанную в работе [9] гипотезу о связи слабого ферромагнитного момента, наблюдаемого в образцах  $\text{Vi}_2\text{CuO}_4$ , выращенных гидротермальным методом, со скосом подрешеток, вызванным взаимодействием Дзялошинского–Мория. Более вероятно, что наблюдаемое резонансное поглощение в поле  $R1$  и слабый ферромагнитный момент связаны с наличием в образце доменных стенок.

Авторы благодарят за полезные обсуждения Л. А. Прозорову, А. И. Смирнова и С. С. Сосина. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-16575 и 95-02-036-а).

## Литература

1. H. Ohta, K. Yoshida, T. Matsuya, T. Nanba, M. Motokawa, K. Yamada, Y. Endon, and S. Hosoya, *J. Phys. Sc. Jap.* **61**, 2921 (1992).
2. E. W. Ong, G. H. Kwei, R. A. Robinson, B. L. Ramakrishna, and R. B. Von Dreele, *Phys. Rev. B* **42**, 4255 (1990).
3. J. C. Boivin, D. Thomas, and G. Tridot, *C. D. Acad. Sci. Paris* **276**, 1105 (1973).
4. J. L. Garcia-Muños, J. Rodriguez-Carvajal, F. Sapina, M. J. Sanchez, R. Ibañez, and D. Beltran-Porter, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2205 (1990).
5. R. Troc, J. Janicki, I. Filatow, P. Fischer, and A. Murasik, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6989 (1990).
6. K. Yamada, K. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, Y. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asano, and F. Izumi, *J. Phys. Sc. Jap.* **60**, 2406 (1991).
7. M. Ain, G. Dhahenne, O. Guiselin, B. Hennion, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **47**, 8167 (1992).
8. A. I. Pankrats, G. A. Petrakovskii, and K. A. Sablina, *Sol. St. Com.* **91**, 121 (1994).
9. R. Szymczak, H. Szymczak, A. V. Zalessky, and A. A. Bush, *J. Magn. Magn. Matter* **140-144**, 1573 (1995).
10. G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, A. M. Vorotnikov, V. N. Vasiliev, A. I. Kruglik, A. D. Balaev, D. A. Velikanov, and N. I. Kiselev, *Sol. St. Com.* **79**, 317 (1991).
11. A. V. Zalessky, V. G. Krivenko, T. A. Khimich, N. E. Ainbinder, and A. A. Bush, *J. Magn. Magn. Matter* **127**, 281 (1993).
12. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, В. В. Вальков, Б. В. Федосеев, А. Фурер, П. Фишер, Б. Россли, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 148 (1992).
13. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд. АН СССР, Москва (1963), с. 61-77.
14. J. P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7045 (1989).
15. В. Г. Барьяхтар, В. Л. Соболев, *ФТТ* **15**, 2651 (1973).