

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuO}$ , $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ МЕТОДОМ ЭПР

*В. А. Рыжов\*, А. В. Лазута, И. А. Киселев, И. Д. Лузянин*

*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук  
188350, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*

*Т. И. Арбузова\*\**

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 27 июля 1999 г.

Представлены результаты изучения динамической магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  ( $x \approx 1.5\%$ ) и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ( $x \approx 1\%$ ). При комнатной температуре исследована ориентационная зависимость спектров ЭПР. Результаты для  $\text{CuO}$  анализируются в рамках модели квазиодномерного антиферромагнетика ( $S = 1/2$ ) с анизотропным обменным взаимодействием между спинами  $\text{Cu}^{2+}$  в цепочках и обменной связью между цепочками при учете одномерной спиновой диффузии и спиновых возбуждений. Полученная оценка ширины линии согласуется по порядку величины с экспериментальными данными. Замещение  $\text{Cu}$  на  $\text{Zn}$  почти не меняет спиновую динамику ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , как это происходит в слаборазбавленных магнетиках. Допирование литием значительно увеличивает ширину линии ЭПР, что связывается с образованием избыточными дырками быстро релаксирующих спиновых комплексов с ионами меди.

PACS: 75.40.Gb, 76.30.-v, 75.90.+w

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию  $\text{CuO}$  обусловлен тем, что электронные и магнитные свойства этого соединения сходны со свойствами известных недопированных оксокупратов, таких как  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Подобие свойств является следствием электронного состояния  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) и эквивалентной кислородной координации меди (четыре атома кислорода, образующие слабоискаженный квадрат). Оксид меди относится к изоляторам (полупроводникам) с переносом заряда [1]. Из транспортных свойств отметим малую подвижность носителей и активационный характер дырочной проводимости [2, 3].

Антиферромагнитный полупроводник  $\text{CuO}$  имеет моноклинную кристаллическую решетку. В области от  $T_{N1} \approx 230$  К до  $T_{N2} \approx 212$  К наблюдается геликоидальное магнитное упорядочение, которое при  $T < T_{N2}$  сменяется коллинеарной антиферромагнитной структурой с ориентацией спинов вдоль оси  $b$  кристалла [4, 5]. Особенностью магнитных взаимо-

действий в  $\text{CuO}$  является наличие цепочек вдоль направления  $[\bar{1}01]$  с углом связи ( $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ )  $\varphi \approx 146^\circ$ , обеспечивающим сильный антиферромагнитный обмен  $J \approx 800$  К. Углы связи в других направлениях близки к  $100^\circ$ , что приводит к существенно более слабому ферромагнитному обмену  $V \approx J/20$  между цепочками [6]. В результате  $\text{CuO}$  обнаруживает при  $T > T_{N1}$  поведение характерное для низкоразмерных магнетиков: широкий максимум  $\chi(T)$  при  $T \approx 540$  К [7, 8] и доминирующий характер антиферромагнитных флуктуаций вдоль направления цепочек [9].

Магнитный резонанс основной фазы  $\text{CuO}$  исследовался в одной работе на порошковом образце [10]. Полуширина линии  $\Delta H_{1/2} \approx 8$  кЭ слабо зависела от температуры при  $T_{N1} \leq T \leq 430$  К. Отклонение формы линии от лоренцевой на крыле,  $H - H_f \geq 2\Delta H_{1/2}$  ( $f \approx 45$  ГГц), интерпретировалось как проявление одномерных эффектов. Однако, как мы увидим, этот вывод нельзя считать окончательным.

Следует подчеркнуть, что в родоначальниках ВТСП-соединений (недопированных купратах), сиг-

\*E-mail: ryzhov@omrb.pnpi.spb.ru

\*\*E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

нал ЭПР не наблюдается [11]. Причины этого явления не вполне ясны, так как оценки скоростей релаксации однородной намагниченности, например в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , основанные на известных величинах анизотропных и изотропных обменных взаимодействий, приводят к вполне наблюдаемым ширинам [12]. Возможный дополнительный канал релаксации — модуляция фононами анизотропного взаимодействия Дзялошинского—Мория, что может существенно уширить линию ЭПР при высоких температурах [13]. В этом отношении доступность резонансного исследования  $\text{CuO}$  делает его достаточно уникальным соединением в классе оксидов меди.

Интересной является возможность допирования  $\text{CuO}$  литием до 4% («зарядовое» допирование). В соединении  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ионы  $\text{Li}^+$ , замещая  $\text{Cu}^{2+}$ , вводят дополнительные дырки в матрицу  $\text{CuO}$ , что приводит к увеличению проводимости, не меняя ее полупроводникового характера [3]. Допирование вызывает некоторое понижение  $T_N$  до значения  $T_N \approx 183$  К при  $x = 3.7\%$  [14, 15]. По данным ядерного квадрупольного резонанса и ЯМР не обнаружено влияния такого замещения на спиновую динамику  $\text{Cu}^{2+}$  в парамагнитной фазе. Существенные изменения происходят в антиферромагнитной области, где в допированных образцах наблюдается сильный максимум в температурной зависимости скорости ядерной спиновой релаксации, обусловленный локализацией избыточных дырок [14]. Отметим, что аналогичные качественные особенности обнаружены в поведении допированного литием купрата  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [16]. В  $\text{CuO}$  также возможно замещение  $\text{Cu}$  атомами  $\text{Zn}$ . Ион  $\text{Zn}^{2+}$  имеет  $S = 0$ , так что такое «спиновое» допирование эквивалентно появлению вакансий в антиферромагнитной матрице. В антиферромагнетике  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  данное замещение приводило к эффектам, характерным для поведения разбавленного магнетика. Исключение составляла область низких температур  $T < 100$  К, где в спектрах ядерного квадрупольного резонанса наблюдались особенности, интерпретируемые как кооперативное замерзание локальных магнитных моментов, индуцируемых цинком на орбиталях  $\text{Cu}$  [17]. В  $\text{CuO}$  изучалось влияние допирования цинком только на статическую магнитную восприимчивость [15].

В данной работе выполнены резонансные исследования монокристаллов  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  ( $x \approx 1.5\%$ ) и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ( $x \approx 1\%$ ) при комнатной температуре. Изучены ориентационные зависимости спектров, которые с хорошей точностью описывались формулой Лоренца в  $\text{CuO}$ , несколько хуже в оксиде меди, допированном цинком и удовлетворительно при допировании литием. Показано, что особенностью  $\text{CuO}$ , которая приводит к

лоренцевой линии, несмотря на квазиодномерный характер магнетика, является достаточно сильная межцепочечная связь. Определены скорости спиновой релаксации и значения  $g$ -факторов. Эти результаты являются основой для исследования влияния допирования на спиновую динамику  $\text{CuO}$ .

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовался монокристалл  $\text{CuO}$ , взятый из одной партии с ранее изучавшимися в работе [8]. По рентгеновским данным кристалл является однофазным и имеет моноклинную структуру  $C2/c$ . Параметры решеток и статическая восприимчивость кристалла соответствуют приведенным в [8]. Масса кристалла 35.7 мг, размеры приблизительно  $1 \times 2 \times 4.2$  мм<sup>3</sup>. Параметры решетки и статическая восприимчивость двух других образцов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ( $x = 1\%$ ,  $m \approx 6.4$  мг,  $1 \times 1 \times 2$  мм<sup>3</sup>) и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  ( $x = 1.5\text{--}2\%$ ,  $m \approx 4.8$  мг,  $1 \times 1.2 \times 1.5$  мм<sup>3</sup>) соответствуют описанным в работе [15]. Все монокристаллы имели форму призмы с параллелограммом в поперечном сечении, ось  $c$  направлена вдоль ее длинного ребра.

Динамическая магнитная восприимчивость образцов исследовалась методом ЭПР. Была получена ориентационная зависимость восприимчивости при комнатной температуре. В экспериментах использовался спектрометр  $X$ -диапазона ( $f \approx 8.37$  ГГц), разработанный для регистрации широких дипольных магнитных переходов и холловской проводимости на данной частоте [18]. Основные особенности спектрометра, позволяющие наблюдать широкие линии ЭПР, можно суммировать следующим образом.

1. В спектрометре используется цилиндрический двухмодовый балансный резонатор с типом колебаний  $TE_{111}$  [19]. Статическое магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено по оси цилиндра (ось  $z$ ). Исследуемый образец помещается на торце резонатора. На него действует линейно поляризованное переменное поле  $\mathbf{h}(t)$  (ось  $x$ ), перпендикулярное  $\mathbf{H}$ . Плоскость приема (ось  $y$ ) перпендикулярна плоскости возбуждения, и получаемый сигнал  $M_y = \chi_{yx}h(t)$  пропорционален  $\chi_{yx}$  — недиагональному элементу тензора магнитной восприимчивости, т. е. регистрируется поворот плоскости поляризации СВЧ-колебаний в резонаторе. В таком резонаторе при условии его вырождения по частоте (независимость частоты его собственных колебаний от поворота плоскости их поляризации) достигается глубокая частотно-независимая развязка ( $\geq 40$  дВ) моды приема от моды возбуждения. Это позволяет использовать СВЧ-генератор с большой колебательной мощно-

стью ( $P \approx 1$  Вт) без проявления его частотных и амплитудных шумов на входе приемника и тем самым повысить чувствительность спектрометра (в условиях далеких от насыщения  $\chi_{min} \propto P^{-1/2}$  [20, 21]) по сравнению с традиционным (мощность клистрона  $\leq 50$  мВт).

2. В спектрометре используется периодическая развертка статического магнитного поля и синхронное с ней накопление сигнала. Большая амплитуда развертки обеспечивает прохождение области максимума линии ЭПР и позволяет регистрировать сигнал максимально возможной величины при каждом сканировании поля.

Напомним, что в традиционном спектрометре с модуляцией статического магнитного поля регистрируется или первая производная линии ЭПР, или ее вторая производная (при использовании двойной модуляции). Оптимальное отношение сигнал/шум (максимум величины производной) достигается в условиях приблизительного равенства амплитуды модуляции полуширине линии ЭПР [20, 21]. В случае широких линий это условие не выполняется, что приводит к потере чувствительности.

Следует остановиться еще на одном важном обстоятельстве. При существующей геометрии полей в цилиндрическом резонаторе с типом колебаний  $TE_{111}$  со сдвинутыми на  $90^\circ$  модами возбуждения и приема к повороту плоскости поляризации отраженной электромагнитной волны приводит также эффект Керра на проводящих основаниях резонатора [18, 22]. Действительно, поскольку поле  $\mathbf{H}$ , направленное по оси резонатора, перпендикулярно СВЧ-токам моды возбуждения, текущим по его торцам, на торцах появятся холловский СВЧ-ток, повернутый на  $90^\circ$  относительно токов моды возбуждения и дающий сигнал, линейно зависящий от величины  $H$ . Такой сигнал действительно наблюдался в эксперименте, причем его величина согласовалась с теоретической оценкой [18]. Соответственно, для определения отклика образца необходимо вычитать сигнал от материала резонатора. Для вычисления нужного при вычитании весового множителя использовался образец-свидетель — поликристаллический нитроксильный радикал ( $g = 2.0055$ ,  $\Delta H \approx 40$  Э), содержащий известное количество спинов. Точность вычитания сигнала от резонатора коррелирует с точностью вычитания сигнала свидетеля. Он практически отсутствует на разностных спектрах, приведенных ниже на рис. 1–4, что свидетельствует о хорошей точности вычитания. К появлению сигнала, линейно зависящего от статического поля, приводит также эффект Холла в образце, если он является проводящим и в нем присутствуют СВЧ-токи.

Важной особенностью исследуемых соединений является большая величина их диэлектрической проницаемости на используемой частоте; так,  $\varepsilon \approx 10$  в  $\text{CuO}$  для  $f = 9$  ГГц [2]. При этом длина волны поля внутри образца оказывается близкой к его размерам. Кроме того, из-за электропроводности образца величина  $\varepsilon$  соизмерима с  $4\pi\sigma/\omega$ . Эти два обстоятельства могут приводить к заметному отланию фазы переменного магнитного поля внутри образца от фазы поля вне образца, что необходимо учитывать при количественном анализе. Особенно важен этот вопрос в случае широких, фактически нерезонансных линий (скорость спиновой релаксации  $\Gamma > 2\pi f$ ), когда из-за слабого различия  $H$ -зависимостей  $\text{Re } \chi_{yx}(\omega, H)$  и  $\text{Im } \chi_{yx}(\omega, H)$  практически невозможно настроиться на регистрацию одной из составляющих спектра по форме сигнала, и для настройки используется сигнал свидетеля. Рассмотрим его подробнее.

Величина волнового вектора в среде

$$k_i = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c} \sqrt{1 + i \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon\omega}}$$

Для  $\varepsilon \approx 10$  и  $\sigma = 10^{-2}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ , соответствующих  $\text{CuO}$  при  $T = 300$  К [2], для  $f = 8.34$  ГГц имеем

$$k_i = \frac{1}{0.18} \sqrt{1 + 0.22i} \text{ см}^{-1}.$$

Считалось, что магнитная проницаемость  $\mu \approx 1$ , поскольку восприимчивость  $\text{CuO}$  мала,  $4\pi\chi \sim 10^{-3}$  [8]. В образце с  $l \geq |k_i|^{-1} \approx 2$  мм (этот масштаб близок к размерам исследуемого кристалла  $l \approx 2\text{--}4$  мм) магнитное поле распределено неоднородно и приобретает фазовый сдвиг по отношению к внешнему полю из-за комплексности  $k_i$ . Зная распределение поля  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ , можно найти индуцируемую им намагниченность, которая, в силу малости восприимчивости, в первом порядке по  $\chi_{ij}$  равна

$$m_i(\mathbf{r}, \omega) = \chi_{ij}(\omega) h_j(\mathbf{r}, \omega).$$

Здесь используется не зависящий от  $\mathbf{r}$  однородный предел для  $\chi_{ij}$  среды, так как размер магнитных неоднородностей в системе, связанный, например, с корреляционным радиусом спиновых флуктуаций, пренебрежимо мал по сравнению с макроскопическим масштабом  $|k_i|^{-1}$  изменения поля. Из сравнения с результатом для однородного поля ясно, что эффективное поле  $\mathbf{h}^*$ , определяющее намагниченность образца, имеет вид

$$\mathbf{h}^*(\omega) = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{h}(\mathbf{r}, \omega) V_0^{-1},$$

где  $V_0$  — объем образца.

Для количественных оценок определим  $\mathbf{h}^*$  для шарика радиуса  $a$ , находящегося в переменном внешнем магнитном поле в условиях, когда  $\lambda \gg a$ , но  $|k_i|a \sim 1$ . Распределение поля в этом случае известно [23], и для  $\mathbf{h}^* \parallel \mathbf{h}$  (очевидное следствие симметрии) находим

$$h^*(k_i a) = \frac{3}{(k_i a)^2} [1 - (k_i a) \operatorname{ctg}(k_i a)] h.$$

В однородном пределе,  $|k_i|a \ll 1$ , имеем  $h^* = h$ , тогда как при  $|k_i|a \geq 1$  в зависимости  $h^*(k_i a)$  появляются резонансные особенности, обусловленные дифракцией на шарике. Используя определенный выше волновой вектор  $k_i = k'_i + ik''_i$  ( $k'_i \approx 5.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $k''_i/k'_i \approx 0.1$ ), для первого резонанса,  $k'_i a = \pi/2$ , который возможен при  $a \geq 0.28 \text{ см}$ , получаем  $\operatorname{Im} h^*/\operatorname{Re} h^* \simeq 0.25$ . Эта оценка определяет порядок величины сдвига фазы внутреннего поля, который можно ожидать для образца с  $k'_i l \sim 1$ .

В эксперименте фаза опорного напряжения устанавливалась так, что регистрировалась компонента сигнала свидетеля, пропорциональная  $\operatorname{Re} \chi_{yx}(\omega, H)$ . Для вычисления истинной фазы магнитного поля внутри образца в качестве внутреннего свидетеля использовался слабый сигнал от одиночных центров  $\text{Cu}^{2+}$ , который, как видно из приведенных ниже рис. 1–3, присутствовал в спектрах  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ . Одиночные центры в монокристаллах  $\text{CuO}$ , дающие вклад в статическую восприимчивость при низких температурах, исследовались методом ЭПР ранее [24]. Вычисленная таким образом фаза переменного поля внутри образца отличалась от значения  $\varphi = 0$ , соответствующего сигналу пропорциональному  $\operatorname{Re} \chi_{yx}$ . В результате отклик являлся смесью  $\operatorname{Re} \chi_{yx}$  и  $\operatorname{Im} \chi_{yx}$  с весами соответственно  $\cos \varphi$  и  $\sin \varphi$ . Именно этот эффект приводил к гораздо более сильному отличию формы линии от лоренцевой при  $H < \omega_r$  по сравнению с областью  $H > \omega_r$ , зарегистрированному в работе [10] и отнесенному к влиянию анизотропии  $g$ -фактора. Анализ показывает, что небольшая дисперсия позволяет описать наблюдаемый в этой работе спектр во всем диапазоне изменения статического поля, оставаясь в рамках лоренцевой формы.

В экспериментах одна из кристаллических осей образца ориентировалась вдоль статического поля  $\mathbf{H}$ , две другие оси поочередно ориентировались вдоль переменного поля  $\mathbf{h}(t)$ . Таким образом, при ориентации каждой из осей кристалла параллельно статическому полю регистрировались два спектра (всего шесть спектров). Для устранения возможной примеси к сигналу симметричной компоненты тензора восприимчивости  $\chi_{xx} \propto H^2$  использовалась нечетность  $\chi_{yx}(\omega, H)$  по  $H$ : спектры исследуемых

образцов записывались также для инверсной ориентации статического поля  $\mathbf{H}$ , а затем вычитались из спектров, полученных для «прямой» ориентации  $\mathbf{H}$ . Чувствительность спектрометра достаточна для наблюдения сигнала от газообразного кислорода воздуха, содержащегося в резонаторе [18], поэтому все спектры снимались в условиях продувания резонатора газообразным аргоном или азотом.

На рис. 1–4 представлены спектры исследуемых образцов, полученные путем вычитания сигнала, обусловленного эффектом Холла в материале резонатора. На рис. 1 приведены сигналы от монокристалла  $\text{CuO}$ , ось  $\mathbf{b}$  которого ориентирована вдоль статического поля  $\mathbf{H}$ , в случаях  $\mathbf{a} \parallel \mathbf{h}(t)$  и  $\mathbf{c} \parallel \mathbf{h}(t)$ . Там же приведены теоретические спектры, полученные в результате подгонки к экспериментальным (процедура будет описана ниже). На рис. 2 приведены спектры для  $\text{CuO}$  и результат аппроксимации для другой ориентации кристалла относительно статического поля,  $\mathbf{c} \parallel \mathbf{H}$ . На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные и теоретические спектры для монокристаллов соответственно  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ . Ориентация кристаллов такая же, как для  $\text{CuO}$  на рис. 1. Подобные спектры были получены и при других ориентациях образцов. Параметры спектров, определенные в результате подгонки, приведены в подписях к рисункам.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

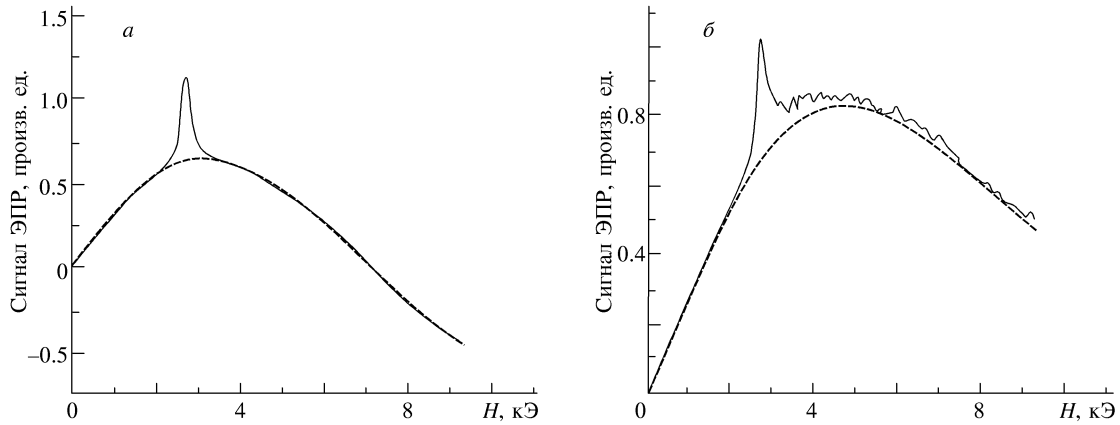
Рассмотрим динамическую восприимчивость анизотропного магнетика. Выражение для его поперечной по отношению к  $\mathbf{H}$  динамической восприимчивости, справедливое в интервале изменения  $H$  от  $H = 0$  до  $g\mu H \gg \Gamma$ , можно найти, используя результаты работы [25]. Поля удобно направить вдоль главных осей ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) тензора  $\hat{\chi}$ . Уравнения для намагниченности  $\mathbf{m}(t)$ , индуцированной линейно поляризованным переменным полем  $\mathbf{h}(t)$  в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$  (с очевидной заменой индексов для других ориентаций) имеют вид

$$\frac{\partial m_b(t)}{\partial t} = i\omega_{bc} m_c(t) - \Gamma_b [m_b(t) - \chi_b h(t)], \quad (1)$$

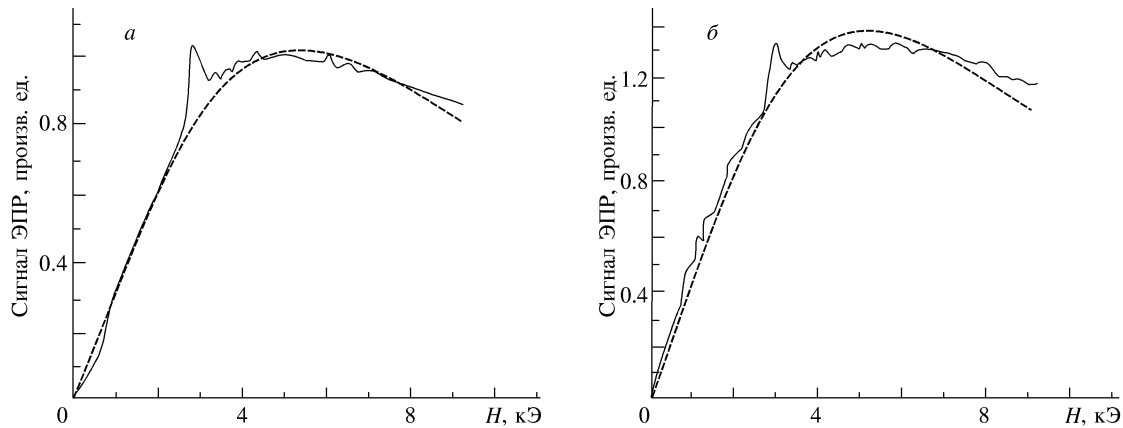
$$\frac{\partial m_c(t)}{\partial t} = i\omega_{cb} m_b(t) - \Gamma_c m_c(t) - M_a \mu \frac{g_b g_c}{g_a} h(t), \quad (2)$$

$$\omega_{cb} = -i\mu g_b g_c M_a (g_a \chi_b)^{-1}, \quad \omega_{bc} = -\omega_{cb} \chi_b \chi_c^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $M_a$  и  $\chi_b$  — статические намагниченность и восприимчивость;  $\Gamma_a$ ,  $\Gamma_b$  — скорости спиновой релаксации;  $g_i$  —  $g$ -факторы; индексы соответствуют



**Рис. 1.** Экспериментальные (сплошная кривая) и теоретические (штрихи) спектры ЭПР монокристалла CuO ( $T = 300$  К,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ):  $a - \mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$ ;  $b - \mathbf{h} \parallel \mathbf{c}$ . Аппроксимация описана в тексте. Получены следующие параметры спектров:  $g = 1.85 \pm 0.16$ ;  $\Gamma_1 = 4.83 \pm 1.50$  кЭ;  $\Gamma_2 = 5.05 \pm 1.50$  кЭ. Сдвиги фазы определены из сигналов одиночных центров  $\text{Cu}^{2+}$  (пики на рисунках):  $\varphi_1 = -6^\circ \pm 10^\circ$ ;  $\varphi_2 = 30^\circ \pm 11^\circ$ . Угловые коэффициенты прямой, обусловленной вкладом в сигнал эффекта Холла:  $k_1^{Hall} = -0.87 \pm 0.03$ ;  $k_2^{Hall} = -0.28 \pm 0.01$



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ :  $a - \mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$ ;  $b - \mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$ . Полученные параметры:  $g = 2.20 \pm 0.15$ ;  $\Gamma_1 = 7.20 \pm 1.45$  кЭ;  $\Gamma_2 = 7.15 \pm 1.45$  кЭ;  $\varphi_1 = 23^\circ \pm 10^\circ$ ;  $\varphi_2 = 19.2^\circ \pm 9.4^\circ$ ;  $k_1^{Hall} = 0.00 \pm 0.01$ ;  $k_2^{Hall} = 0.00 \pm 0.01$

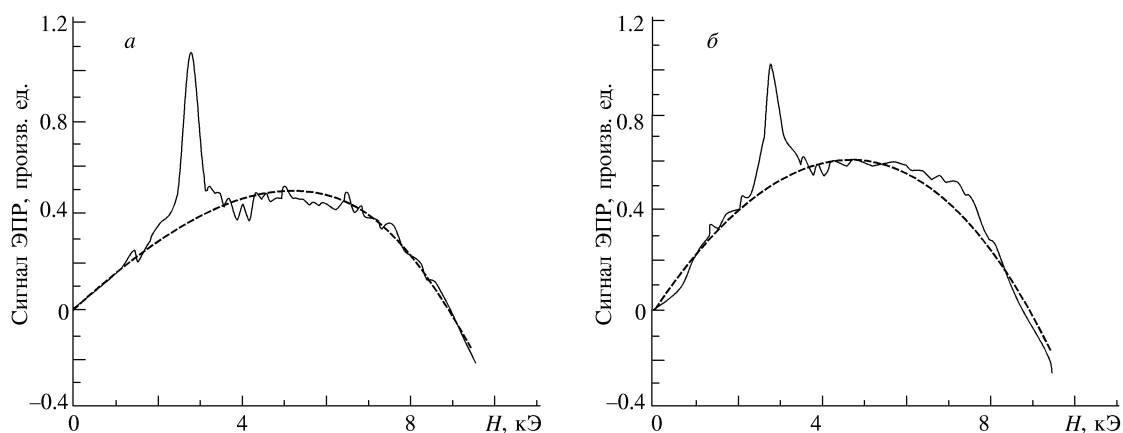
осям  $\hat{\chi}$ . «Релаксационное» слагаемое в уравнении (1) существенно влияет на зависимость  $\hat{\chi}(\omega)$  от  $H$  в случае широких линий ( $\omega \sim \Gamma_i$ ). Его вид диктуется известным выражением для  $\hat{\chi}(\omega, H)$  изотропного магнетика и формулой для анизотропной ситуации при  $H = 0$ . Из уравнений (1), (2) находим выражение для  $\chi_{cb}(\omega, H)$ , определяющее  $m_c(t)$  для  $h(t) \propto \exp(-i\omega t)$ :

$$\chi_{cb}(\omega, H) = -\chi_{cb}(\omega, -H) = -i\omega M_a \mu \frac{g_b g_c}{g_a} \times [\omega^2 - \Omega_a^2(H) + i\omega(\Gamma_b + \Gamma_c) - \Gamma_b \Gamma_c]^{-1}, \quad (4)$$

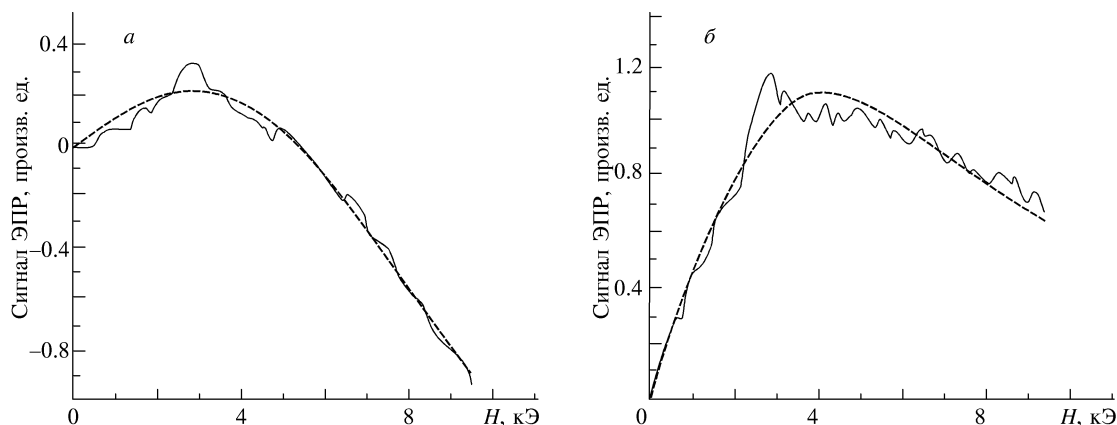
$$\Omega_a^2 = \omega_{cb} \omega_{bc} = \left( \mu \frac{g_b g_c}{g_a} \right)^2 \frac{M_a^2}{\chi_b \chi_c}. \quad (5)$$

В CuO небольшая анизотропия  $\chi$  при комнатной температуре скорее всего связана с анизотропией  $g$ -фактора [26, 27], так что  $\hat{\chi} = \chi_i/g_i^2$  не будет зависеть от ориентаций. В условиях эксперимента  $M \propto H$ , и формула (5) упрощается:  $M_a = \chi_a H$ ,  $\Omega_a = g_a \mu H$ . Последнее соотношение существенно облегчает определение значений  $g$ -факторов. Полученные выражения использовались при аппроксимации экспериментальных спектров.

Приведенные формулы для отклика при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  показывают, что в прецессию вовлекаются компоненты намагниченности вдоль  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ . Поэтому аппроксимация проводилась одновременно для двух спектров, полученных при фиксированной ориентации  $\mathbf{H}$  и переменном поле, поочередно направляе-



**Рис. 3.** То же, что на рис. 1 для монокристалла  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ . Полученные параметры:  $g = 2.20 \pm 0.15$ ;  $\Gamma_1 = 13.7 \pm 1.5$  кЭ;  $\Gamma_2 = 15.24 \pm 1.80$  кЭ;  $\varphi_1 = 12.7^\circ \pm 9.4^\circ$ ;  $\varphi_2 = 13.6^\circ \pm 9.1^\circ$ ;  $k_1^{\text{Hall}} = -0.033 \pm 0.030$ ;  $k_2^{\text{Hall}} = -2.85 \pm 0.06$



**Рис. 4.** То же, что на рис. 1 для монокристалла  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ . Полученные параметры:  $g = 2.20 \pm 0.15$ ;  $\Gamma_1 = 5.27 \pm 1.50$  кЭ;  $\Gamma_2 = 5.24 \pm 1.50$  кЭ;  $k_1^{\text{Hall}} = 0.00 \pm 0.02$ ;  $k_2^{\text{Hall}} = -1.66 \pm 0.06$ . Сдвиги фазы определены вместе с другими параметрами при подгонке:  $\varphi_1 = 46.4^\circ \pm 6.5^\circ$ ;  $\varphi_2 = 21^\circ \pm 10^\circ$

мом вдоль двух других осей. При этом, как уже указывалось, учитывался сдвиг фазы  $\varphi$  переменного поля внутри образца по отношению к фазе поля вне образца, что приводит к появлению примеси компоненты  $\text{Im } \chi_{yx}$  с весом  $\sin \varphi$  к сигналу  $\text{Re } \chi_{yx}$ , взятому с весом  $\cos \varphi$ . Для кристаллов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x$  этот фазовый сдвиг определялся по сигналу от одиночных центров  $\text{Cu}^{2+}$ , присутствовавшему в спектрах, и учитывался как фиксированный параметр. Для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ , где такой сигнал, как видно из рис. 4, не наблюдался, фазовый сдвиг являлся подгоночным параметром. Значения фазового сдвига  $\varphi$  зависели от ориентации кристалла и при аппроксимации двух спектров соответственно определялись два значения,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

В теоретический спектр при подгонке добавлялся также линейный по полю  $H$  вклад, обусловлен-

ный эффектом Холла в образце, который для каждого из двух обрабатываемых спектров записывался в виде  $k_j^{\text{Hall}} H / H_{\text{max}}$ , где  $j = 1, 2$  и  $H_{\text{max}}$  — максимальная величина статического поля, достигаемая в эксперименте. Полученные значения скоростей спиновой релаксации для каждой пары спектров являются неразличимыми, поскольку входят симметрично в выражение (4) (мы обозначаем их  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ ). Кроме того, их величины практически совпадали при фиксированной ориентации  $\mathbf{H}$ . Эти два фактора затрудняли определение  $\Gamma_i$  ( $i = a, b, c$ ) из простого сравнения скоростей при разных ориентациях поля. В таких условиях эффективным оказался переход к величинам  $\Gamma_{ik} = (\Gamma_i + \Gamma_k)/2$  для каждой ориентации внешнего поля, из которых и удалось определить значения  $\Gamma_i$  для  $\text{CuO}$ :

$$\Gamma_c = 4.0 \pm 1.5 \text{ кЭ}, \quad \Gamma_a = 6.0 \pm 1.5 \text{ кЭ},$$

$$\Gamma_b = 8.5 \pm 1.5 \text{ кЭ},$$

для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ :

$$\Gamma_c = 3.5 \pm 1.6 \text{ кЭ}, \quad \Gamma_a = 7.0 \pm 1.5 \text{ кЭ},$$

$$\Gamma_b = 8.0 \pm 1.5 \text{ кЭ},$$

для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ :

$$\Gamma_c = 17.5 \pm 3.0 \text{ кЭ}, \quad \Gamma_a = 11.0 \pm 3.0 \text{ кЭ},$$

$$\Gamma_b = 5.0 \pm 3.0 \text{ кЭ}.$$

Из этих результатов видно, что для  $\text{CuO}$  выполняется соотношение  $\Gamma_a \approx \Gamma_c < \Gamma_b$ . Приведем также значения  $g$ -факторов, найденные в результате подгонки для  $\text{CuO}$ :

$$g_a = 2.26 \pm 0.14, \quad g_c = 2.20 \pm 0.15, \quad g_b = 1.85 \pm 0.16,$$

для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ :

$$g_a \approx g_b \approx g_c = 2.20 \pm 0.15.$$

Отметим, что вычисленные из полученных для  $\text{CuO}$  данных средние значения  $g$ -фактора и скорости спиновой релаксации согласуются с полученными в работе [10].

Анализируя спиновую динамику  $\text{CuO}$  в однородном пределе, следует учитывать квазиодномерный характер этого антиферромагнетика при  $T = 300$  К. Трехмерное критическое поведение, обусловленное межцепочечным изотропным обменом  $V \approx J/20 \approx 40$  К, наблюдается в парамагнитной фазе при меньших температурах в интервале  $T_N = 230 \text{ К} \leq T \leq 250 \text{ К}$  [14]. Релаксация однородной намагниченности в  $\text{CuO}$  определяется достаточно сильной анизотропией обменного взаимодействия в цепочках,  $J^{an} \approx 10$  К [5]. Несмотря на то что  $J^{an} \ll J$ , это взаимодействие, вообще говоря, нельзя рассматривать по теории возмущений в одномерных магнетиках. Однако в  $\text{CuO}$  достаточно сильная связь между цепочками,  $V > J^{an}$ , ограничивает область чисто одномерного поведения. После адекватного учета данного взаимодействия можно использовать теорию возмущений по  $J_{an}$  для определения низкочастотной динамики. Подчеркнем, что нам необходимо установить влияние  $V$  на динамику флуктуаций, существенное и при  $T \gg J$ , а не на статическое поведение. Последнее можно сделать в первом приближении в рамках теории среднего поля [28].

Перед тем как анализировать этот вопрос, остановимся на характере динамики одномерного изотропного антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$ . В этом магнетике при  $T < J$  имеются две области с разным динамическим поведением: гидродинамическая, где импульс вдоль цепочки  $q_{\parallel} a_{\parallel} \ll 1$  ( $a_{\parallel}$  — расстояние между спинами в цепочке), и область антиферромагнитных флуктуаций в окрестности импульса  $Q = \pi/a_{\parallel}$  [29, 30]. С теоретической точки зрения, вопрос о типе гидродинамических возбуждений при  $T \neq 0$  остается открытым. Метод, использующий фермионное представление для спиновых операторов с линеаризованным спектром и последующей бозонизацией, при  $T \ll J$  приводит к распространяющейся гидродинамической моде с не зависящим от  $T$  линейным спектром [30, 31]. Данный вывод, очевидно, не соответствует традиционному предположению о существовании спиновой диффузии. С другой стороны, результат анализа, основанного на анзаце Бете, совместим с такой гипотезой [32]. Последние работы, использующие численные методы, также дают противоречивые результаты. Расчеты [33, 34] свидетельствуют в пользу существования диффузионной моды, тогда как в работе [35] сделан вывод о более сложном поведении. В то же время данные ЯМР и ЭПР надежно подтверждают существование спиновой диффузии в одномерных антиферромагнетиках с полуполым спином, например, в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  ( $S = 1/2$ ) [36] и  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  ( $S = 5/2$ ) [37]. Интересно, что диффузионная мода присутствует и в одномерном антиферромагнетике  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  с  $S = 1$  [38], где в отличие от одномерных антиферромагнетиков с полуполым спином основное состояние имеет щель. Антиферромагнитные флуктуации описываются спиновыми возбуждениями, для которых известен явный вид парного коррелятора при  $T \ll J$  [39], подтвержденный данными по рассеянию нейтронов в одномерном антиферромагнетике  $\text{KCuF}_3$  с  $S = 1/2$  [40] и ЯМР в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [36].

Таким образом, анализируя  $\Gamma$ , следует принимать во внимание существование спиновой диффузии, спионных возбуждений и учитывать взаимодействие цепочек. Для определения  $\Gamma$  мы воспользуемся теорией взаимодействующих мод, включающей расщепление четырехспинового коррелятора на произведение парных [37]. Этот подход учитывает простейшие процессы, дающие вклад в  $\Gamma$ . Хотя возможности этого метода применительно к квазиодномерному магнетика не выяснены до конца, он позволяет получить согласующиеся с экспериментом выражения для  $\Gamma$  при  $T > J$  в одномерном антиферромагнетике с анизотропией, обусловленной дипольными силами и диффузионной гидродинамикой в

условиях, когда обменная связь между цепочками пренебрежимо мала [37]. Поскольку с увеличением размерности точность данного подхода улучшается, мы ожидаем, что в его рамках можно надежно определить, по крайней мере, порядок величины  $\Gamma$  в случае, когда существенно взаимодействие цепочек. Результат теории возмущений по  $J_{an}$  для  $\Gamma_i (i = a, b, c)$  имеет вид [41]

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} G_0^{-1} \sum_{\mathbf{q}} [J_i^{an}(\mathbf{q}_{\parallel})]^2 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\text{Im} G(\mathbf{q}, x)}{\text{sh}(x/2T)} \right)^2 dx. \quad (6)$$

Здесь  $(J_i^{an}(\mathbf{q}_{\parallel}))^2 = [J_b(\mathbf{q}_{\parallel}) - J_c(\mathbf{q}_{\parallel})]^2$  для  $i = a$  и т. д.,  $J_j(\mathbf{q}_{\parallel})$  — обменное взаимодействие вдоль оси  $j$  в цепочке,  $G(\mathbf{q}, x)$  — парная спиновая функция Грина,  $G_0$  — статическая функция Грина при  $q = 0$ . Величины  $\Gamma_i$  содержат вклады от гидродинамической области ( $\Gamma_i^D$ ) и спиновых возбуждений ( $\Gamma_i^{sp}$ ):

$$\Gamma_i = \Gamma_i^D + \Gamma_i^{sp}. \quad (7)$$

Рассмотрим сначала  $\Gamma_i^D$ , предполагая существование спиновой диффузии. В одномерном случае вклад в  $\Gamma_i$  от диффузионной моды оказывается сингулярным в области малых импульсов [37]. С этой особенностью связан масштаб обрезания, определяемый взаимодействием, ограничивающим одномерное диффузионное поведение в пределе  $q_{\parallel} \rightarrow 0$ . В нашем случае это межцепочечная связь. Для учета трехмерных эффектов воспользуемся релаксационным выражением для динамического формфактора  $G$ :

$$G(\mathbf{q}, \omega) = i\Gamma(\mathbf{q}) [\omega + i\Gamma(\mathbf{q})]^{-1} G_0, \quad (8)$$

$$\Gamma(\mathbf{q}) = Dq_{\parallel}^2 + \Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp}). \quad (9)$$

Здесь  $\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp})$  описывает затухание, обусловленное взаимодействием цепочек,  $\mathbf{q}_{\perp}$  — импульс в плоскости ортогональной цепочкам. Используя данное выражение, из (6) при условии  $x/T \ll 1$  находим

$$\Gamma_i^D = \left( J_i^{an}(0) \right)^2 G_0 T \sum_{\mathbf{q}_{\perp}} \left( 2 \left( \frac{D}{a_{\parallel}} \right)^2 \Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp}) \right)^{-1/2}, \quad (10)$$

где в соответствии с гидродинамическим приближением  $J_i^{an}(\mathbf{q}_{\parallel})$  взято при  $q_{\parallel} = 0$ . При  $q_{\perp} a_{\perp} \ll 1$  ( $a_{\perp}$  — межцепочечное расстояние) мы ожидаем, что  $\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp}) = D_{\perp} q_{\perp}^2$ , где  $D_{\perp}$  — коэффициент спиновой диффузии в ортогональной цепочкам плоскости. В результате выражение для  $\Gamma_i^D$  оказывается конечным. Для его оценки необходимо найти  $\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp})$ . Используя процедуру, аналогичную выводу выражения (6), где  $\partial S_q^{\alpha} / \partial t$  определяется взаимодействием  $V$ , и формулы (8), (9) для  $G$ , находим

$$\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp}) = T G_0 \sum_{\mathbf{p}_{\perp}} [V(\mathbf{q}_{\perp} - \mathbf{p}_{\perp}) - V(\mathbf{p}_{\perp})]^2 \times \left( \frac{D}{a_{\parallel}^2} [\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp} - \mathbf{p}_{\perp}) + \Gamma_{\perp}(\mathbf{p}_{\perp})] \right)^{-1/2}. \quad (11)$$

Здесь, как в формулах (8) и (10), в качестве статической функции Грина  $G_0(\mathbf{q})$  используется  $G_0(0)$ , так как при  $q_{\parallel} a \ll 1$  эта функция не является критической в области  $T \geq T_N$ . Из этого уравнения, учитывающего только диффузионный вклад от продольной моды, можно определить величину  $\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp})$ , которую обозначим  $\Gamma_{\perp}^D(\mathbf{q}_{\perp})$ . Как мы покажем ниже, влияние спинов на  $\Gamma_{\perp}(\mathbf{q}_{\perp})$  не изменит оценку для  $\Gamma_i^D$ , использующую  $\Gamma_{\perp}^D(\mathbf{q}_{\perp})$ .

Представив  $\Gamma_{\perp}^D(\mathbf{q}_{\perp})$  в виде  $\Gamma_{\perp}^D(\mathbf{q}_{\perp}) = \Gamma_{\perp}^D f^D(\mathbf{q}_{\perp})$ , где  $f^D(\mathbf{q}_{\perp})$  — безразмерная функция, из уравнения (11) определяем масштаб  $\Gamma_{\perp}^D$ :

$$\Gamma_{\perp}^D = V \left( \frac{V}{D/a_{\parallel}^2} \right)^{1/3} (T G_0)^{2/3}. \quad (12)$$

Этот результат позволяет из (10) получить оценку

$$\Gamma_i^D \sim [J_i^{an}(0)]^2 (T G_0)^{2/3} \left( V^{2/3} (D/a_{\parallel}^2)^{1/3} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Заметим, что  $\Gamma_i^D / \Gamma_{\perp}^D \sim [J_i^{an}(0)/V]^2 \approx 6 \cdot 10^{-2}$ . Величина  $\Gamma_{\perp}^D$  определяет границу между одномерным и трехмерным динамическим поведением. В однородном пределе функция Грина при  $\omega \ll \Gamma_{\perp}^D$  имеет характерный для трехмерной динамики лоренцевский вид с затуханием  $\Gamma_i$ . Рассматривая зависимость  $\Gamma_{\perp}^D(\mathbf{q})$  от  $\omega$ , можно показать, что эта функция убывает с частотой при  $\omega \gg \Gamma_{\perp}^D$ . В этом режиме динамический формфактор будет определяться одномерной динамикой. В результате в этой области частот и магнитных полей в спектре ЭПР может наблюдаться характерное для одномерного магнетика отклонение от лоренцевской формы линии [37].

Величины  $\Gamma_{\perp}^D$  и  $\Gamma_i^D$  зависят от коэффициента диффузии  $D$ , значение которого, вообще говоря, не определено. Для оценок мы используем классический результат для цепочки:

$$\frac{D}{a_{\parallel}^2} = J \sqrt{\frac{2}{3} \pi S(S+1)},$$

который, видимо, дает нижнюю границу  $D$  [36]. Учитывая, что  $G_0 \approx (J\pi^2)^{-1}$  [42], при  $T = 300$  К имеем  $\Gamma_i^D \sim 0.1$  К и  $\Gamma_{\perp}^D \sim 1.7$  К. Сравнительная малость этих величин в значительной мере обусловлена малым множителем  $(T G_0)^{2/3} \approx 0.1$ . Отметим, что соотношение  $\Gamma_{\perp}^D \ll T < J$  обеспечивает существование области  $Dq_{\parallel}^2 \gg \Gamma_{\perp}^D$  и выполнение неравенства  $\omega/T \ll 1$  (для  $\omega \sim \Gamma_{\perp}^D$ ). Оба эти условия использовались при определении  $\Gamma_{\perp}^D$ .



Рассмотрим вклад в  $\Gamma$  от спионных возбуждений, появляющихся при  $T < J$ . Судя по данным рассеяния нейтронов [40], спионная функция Грина, полученная в области  $T \ll J$ , сравнительно хорошо описывает эти моды в нашем случае  $T/J \approx 3/8$ . Для определения  $\Gamma^{sp}$  с точностью до численного множителя достаточно использовать скейлинговое представление для этой функции [34]:

$$G(\tilde{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{A}{T} \Phi\left(\frac{C\tilde{q}_{\parallel}}{T}, \frac{\omega}{T}\right), \quad (14)$$

где  $\tilde{q}_{\parallel} = q_{\parallel} - \pi/a_{\parallel}$ ,  $C = J\pi/2a_{\parallel}$  — скорость спионов,  $A = 0.33$  с точностью до логарифмического фактора и  $\Phi(0, 0) = 1$ . Подставив данное выражение в формулу (6) и взяв  $J_i^{an}(q)$  при  $q = \pi/a_{\parallel}$ , с помощью размерной оценки находим  $\Gamma_i^{sp} \propto T^{-1}$ . Этот результат верен, если интеграл в (6) не является сингулярным в области малых  $q_{\parallel}$  и  $x$  и не расходится при  $Cq_{\parallel} \gg T$ ,  $x \gg T$ . Используя явный вид функции  $G$  [39], можно убедиться в выполнении этих условий и найти численный множитель. Учитывая, что  $|J_i^{an}(\pi/a_{\parallel})| = |J_i^{an}(0)|$ , получаем

$$\Gamma_i^{sp} \approx [J_i^{an}(0)]^2 / T. \quad (15)$$

Здесь численный множитель с хорошей точностью равен единице, поскольку  $(A\pi)^2 \approx 1$ , где  $\pi^2$  — множитель от  $G_0^{-1} \approx J\pi^2$ , и остающийся интеграл близок к единице.

Теория возмущений определенно применима в данном случае, поскольку  $\Gamma_i^{sp}$  определяется тепловыми спинонами с  $\omega \sim T$ ,  $C\tilde{q}_{\parallel} \sim T$  и  $\Gamma_i^{sp}/T \ll 1$ .

Рассмотрим влияние спионов на поперечные моды, которые, как мы видели, важны при определении  $\Gamma_i^D$ . Используя теорию возмущений по  $V$ , аналогично вычислению  $\Gamma_i^{sp}$  и  $\Gamma_{\perp}^D$  находим

$$\Gamma_{\perp}^{sp}(\mathbf{q}_{\perp}) \approx \sum_{\mathbf{p}_{\perp}} [V(\mathbf{q}_{\perp} - \mathbf{p}_{\perp}) - V(\mathbf{p}_{\perp})]^2 T^{-1}. \quad (16)$$

Неравенство  $\Gamma_{\perp}^{sp}(\mathbf{q}_{\perp})/T \leq (V/T)^2 \ll 1$  оправдывает подход теории возмущений при  $T = 300$  К. Оценивая величину  $\Gamma_{\perp}^{sp}(\mathbf{q}_{\perp})$  при  $q_{\perp} a_{\perp} \sim 1$ , определяющую  $\Gamma_i^D$  в выражении (10), находим  $\Gamma_{\perp}^{sp} \sim V^2/T \approx 5$  К при  $T = 300$  К. Поскольку  $\Gamma_{\perp}^{sp} \sim \Gamma_{\perp}^D$ , спионный вклад не меняет порядок величины полученной выше оценки для  $\Gamma_i^D$ .

Отметим, что процедура расщепления четырехспионного коррелятора на две спионные моды, использовавшаяся при определении  $\Gamma_i^{sp}$  и  $\Gamma_{\perp}^{sp}$ , исчерпывает спионный вклад в эти величины, так как спионы являются свободными. Учитывая, что  $\Gamma_i^{sp} \sim 0.33$  К, окончательно имеем

$$\Gamma_i = \Gamma_i^D + \Gamma_i^{sp} \sim 3.5 \text{ кЭ}. \quad (17)$$

Здесь оценка по порядку величины возникает главным образом из-за диффузионного вклада, в определении которого был учтен простейший диффузионный процесс. При условии  $(V/T)^2 \ll 1$  только этот член явно зависит от взаимодействия цепочек, которое не конкретизировалось выше. В соединении  $\text{CuO}$ , относящемся к моноклинной системе, эти связи носят более сложный характер [5] по сравнению со взаимодействием в простой тетрагональной магнитной решетке. Поскольку мы не претендуем на точную количественную оценку  $\Gamma^D$ , важно только, чтобы взаимодействия между цепочками не отличались сильно по величине. Это условие в  $\text{CuO}$  выполнено, так как согласно нейтронным данным, относящимся к спектру магнонов, взаимодействия цепочек в двух взаимноперпендикулярных направлениях в плоскости ортогональной цепочкам составляют 5 и 3 мэВ [6]. Наконец, мы не учитывали влияния межцепочечных связей на статическую подрешеточную функцию Грина, которое приводит к трехмерному критическому поведению  $\text{CuO}$ . Как отмечалось выше, соответствующие трехмерные эффекты начинают сказываться ниже  $T = 250$  К.

Полученная оценка  $\Gamma \sim 3.5$  кЭ близка к экспериментальному значению  $\Gamma = 5-7$  кЭ. Имеющееся различие, кроме отмеченной выше причины, может быть связано с некоторой неопределенностью обменной анизотропии, точное значение которой вдоль разных осей неизвестно. Остановимся на этом вопросе подробнее. Зная  $\Gamma_i$  и используя пропорциональность  $\Gamma_i \propto (J_i^{an}(0))^2$ , можно определить соотношения между  $J_i(0)$ , которые, однако, не согласуются с неравенством  $J_b(0) > J_{a,c}(0)$ , имеющем место в силу того, что ось  $\mathbf{b}$  в  $\text{CuO}$  является легкой осью в коллинеарной фазе [4]. Данное несоответствие можно связать с тем обстоятельством, что кристаллографические оси  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$  не совпадают с главными осями тензора  $\hat{J}$  и, следовательно,  $\hat{\chi}(\omega)$ . В этом случае выражение для измеряемого отклика в поле  $\mathbf{H}$ , направленном вдоль осей  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ , включает в себя все три  $\Gamma_i$  и оказывается более сложным, чем результат (4), который нельзя использовать для определения  $\Gamma_i$  в этой геометрии. В то же время ось  $\mathbf{b}$  как ось второго порядка моноклинной системы обязана совпадать с одной из главных осей тензора  $\hat{\chi}(\omega)$  [23]. Соответственно, при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  формула (4) для отклика оказывается справедливой.

В пользу сформулированного предположения свидетельствует ориентация плоскости геликоида в несоизмеримой фазе, которая проходит через ось  $\mathbf{b}$  и составляет угол  $28^\circ$  с осью  $\mathbf{a}$  [5]. Поскольку за эту ориентацию отвечает анизотропия обмена, можно заключить, что две оси тензора  $\hat{J}$  хотя и лежат в плоскости  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ , но не совпадают с осями  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ .

Таким образом, точные значения скоростей спиновой релаксации и  $g$ -факторов в  $\text{CuO}$ , следующие из спектров ЭПР для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , составляют

$$(\Gamma_a + \Gamma_c)/2 \approx 5 \pm 1.5 \text{ кЭ}, \quad g_b = 1.85 \pm 0.16.$$

Перейдем к результатам для образцов с замещением  $\text{Cu}$  на  $\text{Zn}$  и  $\text{Li}$ . Введение цинка сравнительно слабо влияет на спектры. Так, величина  $(\Gamma_a + \Gamma_c)/2 \approx 5 \text{ кЭ}$  просто совпадает с результатом для  $\text{CuO}$ . Это естественным образом интерпретируется в рамках обычного магнитного разбавления. Наиболее существенное влияние магнитного разбавления на ширину линии связан с ограничением одномерной диффузионной длины величиной порядка среднего расстояния между примесями в цепочке. Однако, как нетрудно убедиться, в нашем случае концентрация цинка (1.5%) слишком мала, чтобы это ограничение могло сказаться на  $\Gamma^D$  при выбранном значении  $D$ .

Значительное уширение спектров в допированном литием кристалле обусловлено появлением избыточных дырок, сильно возмущающих магнитную подсистему. На сильную связь дырок со спиновой системой указывает примерно двукратное изменение активационной энергии в зависимости проводимости от температуры при переходе в магнитоупорядоченное состояние в чистом  $\text{CuO}$  и в  $\text{CuO}$ , допированном литием [3]. Отметим, что увеличение проводимости примерно на два порядка в образцах с  $\text{Li}$  при  $T = 300 \text{ К}$  по сравнению с  $\text{CuO}$  не приводит к изменению ее характера. Проводимость  $\text{CuO}$  удовлетворительно описывается теорией полярона малого радиуса с некогерентными перескоками при  $T = 300 \text{ К}$  [2]. При этом время жизни дырки в локализованном состоянии  $\tau_h \approx 10^{-10} \text{ с}$  при  $T \approx 300 \text{ К}$  примерно совпадает с обратной резонансной частотой  $f^{-1}$ . Если предположить, что дырки, локализуясь в кластере  $\text{CuO}_4$ , образуют синглет Занга–Райса и тем самым выводят спин матрицы из резонанса, то перескоки дырки с частотой  $\tau_h^{-1} \approx f$  могли бы приводить к уширению линии на величину порядка ее самой. Однако такой простой механизм уширения при сильной локализации дырок может реализоваться при концентрации дырок, соизмеримой с числом атомов меди матрицы. Данное соображение, по-видимому, позволяет исключить такое влияние подвижности дырок на ширину линии.

Следует подчеркнуть, что подвижность дырок носит трехмерный характер, о чем свидетельствует слабая анизотропия проводимости  $\text{CuO}$  [2]. Поэтому в  $\text{CuO}$ , допированном литием, нет оснований ожидать сильной модификации квазиодномерных спиновых возбуждений подвижными дырками, которая могла бы иметь место в случае, когда дырочный перенос происходил бы в основном вдоль цепочек.

Учитывая также сравнительно большое время, проводимое дырками в связанном состоянии, более реалистичным представляется сценарий, когда движение дырок не является определяющим фактором уширения. Можно ожидать, что дырки образуют обменно-связанный комплекс с несколькими спинами меди, например с четырьмя ионами меди в элементарной ячейке. Богатый спиновый спектр комплекса и сильная связь с фононами могут обеспечить достаточно высокую скорость его спин-решеточной релаксации, заметно превосходящую скорость спиновой релаксации матрицы. Полагая, что комплекс слабо связан со спинами матрицы и имеет восприимчивость  $\chi_{hc}$ , существенно большую, чем восприимчивость матрицы  $\chi \propto (J\pi^2)^{-1}$ , можно получить уширение линии в допированном  $\text{CuO}$ , соизмеримое с  $\Delta H_{1/2}$  в  $\text{CuO}$ . Пусть, например, расстояние между двумя нижними уровнями комплекса  $\Delta E \simeq 300 \text{ К} \approx J/3$ , тогда  $\chi_{hc} \sim 3(g\mu)^2/J$  и  $x\chi_{hc}/\chi \sim 3\pi^2 x \approx 1/3$ , где  $x \approx 10^{-2}$  — относительная концентрация лития (избыточных дырок). Если скорость спиновой релаксации комплексов  $\Gamma_{hc} \sim (3-5)\Gamma$ , то их вклад в ширину будет близок к  $\Delta H_{1/2}$  матрицы. Ясно, что в этом случае допирование должно приводить к увеличению статической восприимчивости системы ниже температуры локализации дырок  $T \approx 70 \text{ К}$  [14]. К сожалению, данные для  $\chi$  допированного литием оксида меди [15] не позволяют определить, происходит ли это увеличение на уровне 30%, из-за достаточно большого диамагнитного вклада в восприимчивость ионных остовов. Подвижность дырок в такой модели просто ограничивает время жизни комплексов величиной  $\tau_h$  и не является принципиальной, если  $\tau_h^c \geq \Gamma_{hc}^{-1}$ .

Влияние допирования на магнитную систему не сводится только к описанному выше эффекту. Как известно, в слабодопированных двумерных купратах введение дырок ограничивает двумерную корреляционную длину спиновых флуктуаций выше  $T_N$ . Наиболее полно этот эффект изучен в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  для различных допирующих элементов, включая  $\text{Li}$  [16]. Определенная универсальность его зависимости от концентрации допанта, наблюдаемая в окрестности  $T_N$ , связывается с образованием коллективной дырочной структуры. Ясно, что в  $\text{CuO}$  допирование литием также ограничит рост одномерных спиновых флуктуаций, что должно сказаться на критическом увеличении скорости спиновой релаксации вблизи  $T_N$ . В связи с этим предполагается провести эксперименты по сравнительному анализу ширин линий ЭПР в чистом  $\text{CuO}$  и  $\text{CuO}$ , допированном литием, в окрестности  $T_N$ .

Что касается результатов, связанных с эффектом Холла на исследуемых кристаллах, их анализ

не являлся задачей работы. Отметим только, что «дырочный» знак холловского сигнала соответствует знаку носителей (для электронной проводимости в материале резонатора он положителен).

Авторы признательны В. А. Соловьеву за помощь в проведении экспериментов. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-17097).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brening, Phys. Rep. **251**, 153 (1995).
2. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский и др., ЖЭТФ **103**, 951 (1993).
3. Б. А. Гижевский, А. А. Самохвалов, Н. М. Чеботаев и др., СФТХ **4**, 827 (1991).
4. J. B. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wanklyn, J. Phys. C **21**, 2917 (1988).
5. M. Ain, A. Menelle, B. M. Wanklyn, and E. F. Bertaut, J. Phys.: Cond. Matter **4**, 5327 (1992).
6. M. Ain, W. Reichardt, B. Hennion, G. Pery, and B. M. Wanklyn, Physica C **162-164**, 1279 (1989).
7. M. O'Keeffe and F. S. Stone, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 261 (1962).
8. Т. И. Арбузова, А. А. Самохвалов, И. В. Смоляк et al., J. Magn. Magn. Mat. **95**, 168 (1991).
9. T. Chattopadhyay, G. J. McIntyre, P. J. Brown et al., Physica C **170**, 371 (1990).
10. K. Kindo, M. Honda, T. Kohashi, and M. Date, J. Phys. Soc. Jap. **59**, 2332 (1990).
11. F. Mehran, Phys. Rev. B **46**, 5640 (1992).
12. A. V. Lazuta, Physica C **181**, 127 (1991).
13. P. Simon, J. M. Bassat, S. B. Oseroff et al., Phys. Rev. B **48**, 4216 (1993).
14. P. Carretta, M. Corti, and A. Rigamonti, Phys. Rev. B **48**, 3433 (1993).
15. Т. И. Арбузова, И. В. Смоляк, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, ФТТ **40**, 1876 (1998).
16. P. J. Suh, P. C. Hammel, Y. Yoshinari et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 2791 (1998).
17. M. Corti, A. Rigamonti, F. Tabak et al., Phys. Rev. B **52**, 7334 (1995).
18. В. А. Рыжов, Е. И. Завацкий, В. А. Соловьев и др., ЖТФ **65**, 133 (1995).
19. В. В. Исаев-Иванов, В. Н. Фомичев, ПТЭ № 3, 172 (1976).
20. G. Feher, Bell System Techn. J. **36**, 449 (1957).
21. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970).
22. A. G. Redfield, J. Appl. Phys. **25**, 1021 (1954).
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва, (1992), с. 305 и § 99.
24. C. B. Azzolini, A. Paleari, and G. B. Parravicini, J. Phys.: Cond. Matter **4**, 1359 (1992).
25. D. L. Huber and M. S. Seehra, Phys. Stat. Sol. (b) **74**, 145 (1976).
26. U. Kobler and T. Chattopadhyay, Z. Phys. B **82**, 383 (1991).
27. Т. И. Арбузова, И. В. Смоляк, А. А. Самохвалов и др., ЖЭТФ **113**, 7026 (1998).
28. H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).
29. I. Affleck, in *Fields, Strings and Critical Phenomena*, ed. by E. Brezin and J. Zinn-Justin, North Holland, Amsterdam (1990), p. 563.
30. S. Sachdev, Phys. Rev. B **50**, 13006 (1994).
31. B. N. Narozhny, Phys. Rev. B **54**, 3311 (1996).
32. X. Zotos, Phys. Rev. Lett. **82**, 1764 (1999).
33. M. Bohm, V. S. Viswanath, J. Stolze, and G. Muller, Phys. Rev. B **49**, 15669 (1994).
34. O. A. Starykh, A. N. Sandvik, and R. R. P. Singh, Phys. Rev. B **55**, 14953 (1997).
35. K. Fabricius and B. M. McCoy, Phys. Rev. B **57**, 8340 (1998).
36. M. Takigawa, N. Motoyama, H. Fisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 4612 (1996).
37. Т.-P. Boucher, M. A. Bakheit, M. Nechtschein et al., Phys. Rev. B **13**, 4098 (1976).
38. M. Takigawa, T. Asano, Y. Ajiro et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 2173 (1996).
39. H. J. Schulz, Phys. Rev. B **34**, 6372 (1986).
40. D. A. Tennat, T. G. Perring, P. A. Cowley, and S. E. Nagler, Phys. Rev. Lett. **70**, 4003 (1993).
41. С. В. Малеев, ЖЭТФ **66**, 1809 (1974).
42. S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **73**, 332 (1994).