

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА CuGeO_3

А. И. Смирнов, В. Н. Глазков

*Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
117334, Москва, Россия*

Л. И. Леонюк, А. Г. Веткин

*Московский государственный университет
119899, Москва, Россия*

Р. М. Еремина

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 17 апреля 1998 г.

В чистом монокристаллическом CuGeO_3 исследован магнитный резонанс на частотах 9–75 ГГц в диапазоне температур 1.2–25 К. В области температур ниже 5 К, где магнитная восприимчивость и интенсивность сигнала ЭПР подавлена спин-пайерлсовской димеризацией, наблюдается расщепление линии магнитного резонанса на несколько спектральных компонент. Анализ спектров магнитного резонанса в широкой области частот при различных направлениях магнитного поля и различных температурах позволяет выделить среди этих компонент ЭПР-сигналы дефектов спин-пайерлсовской фазы с эффективным спином $S = 1/2$ и дефектов с $S = 1$; g -фактор, соответствующий этим сигналам ЭПР, одинаков и близок к значениям, характерным для иона Cu^{2+} . Еще одна линия магнитного резонанса характеризуется сильноанизотропным g -фактором и пороговым по мощности возбуждения увеличением восприимчивости как в резонансе, так и на крыльях линии. Эти сигналы предположительно связываются с двумя возможными типами плоских дефектов, возникающих на границах доменов спин-пайерлсовского состояния с различными значениями фазы димеризации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Неорганическое соединение CuGeO_3 , обладающее магнитными и кристаллографическими свойствами, характерными для спин-пайерлсовских соединений, интенсивно изучается в последнее время различными методами. В основе магнитной структуры этого кристалла лежат одномерные цепочки ионов Cu^{2+} , вытянутые вдоль оси c орторомбического кристалла.

Ниже температуры спин-пайерлсовского перехода обнаружено резкое уменьшение магнитной восприимчивости [1] при одновременном смещении атомов, сопровождающемся удвоением периода решетки в направлениях a и c [2, 3]. Изменение магнитных свойств при этом связывается с образованием димеров из магнитных атомов, расстояние между которыми стало меньше, а обменный интеграл больше, чем в исходном состоянии при температуре выше перехода. Основное состояние спин-пайерлсовского кристалла синглетно, а возбужденные триплетные состояния отделены энергетической

щелью. Магнитная восприимчивость при абсолютном нуле температуры должна обращаться в нуль. Величина щели и температура спин-пайерлсовского перехода определяются вариацией обменного интеграла при переходе от сдвинутых атомов к раздвинутым [4, 5]. Для сравнения отметим, что недимеризованная цепочка спинов $S = 1/2$ с антиферромагнитным обменом обладает бесщелевым спектром возбуждений, основное состояние не имеет нееевского порядка [6].

Описанный переход является результатом нестабильности, развивающейся при взаимодействии одномерных спиновых цепочек с трехмерной упругой подсистемой кристалла. В то время как цепочки спинов образуют квазиодномерный магнетик, перестройка кристалла имеет трехмерный характер и димеры составляют упорядоченную подрешетку. Смещения ионов меди происходят вдоль направления c , а повороты кислородных октаэдров, окружающих ионы меди, — в плоскости ab [2]. Исследования структуры показывают, что смещения ионов меди в соседних цепочках коррелированы противофазно, т.е. димеры совмещаются при переносе на вектор $a + c$ или на вектор $b/2 + c$. Здесь a, b, c — примитивные трансляции недимеризованной фазы. Период расположения ионов меди вдоль направления b в высокотемпературной фазе в два раза меньше периода решетки, так как внутри одной примитивной ячейки расположены два иона меди, связанные трансляцией $b/2$. Смещения атомов кислорода коррелированы аналогично, октаэдры совмещаются указанными выше переносами. Таким образом, перестройка решетки сопровождается димеризацией ионов меди вдоль оси c и ионов кислорода вдоль осей a и b . Смещения ионов меди δz_{klm} относительно их положений в недимеризованной решетке могут быть описаны соотношением

$$\delta z_{klm} = \xi \cos[(k + l + m)\pi + \psi]. \quad (1)$$

Здесь ξ — амплитуда смещения, k, l, m — координаты ионов меди относительно некоторого опорного иона меди, выраженные в единицах $a, b/2, c$ в системе отсчета с осями, направленными вдоль осей кристалла a, b, c . Величина ψ называется фазой димеризации, она может принимать одно из двух значений: 0 или π [7]. Состояние кристалла является двукратно вырожденным по этому параметру.

Приведем основные характеристики спин-пайерлсовской фазы в CuGeO_3 , следуя [3]: температура перехода $T_{SP} = 14.2$ К, внутрицепочечный обменный интеграл J_c равен 10.6 мэВ, энергетическая щель при нуле температуры $\Delta = 2$ мэВ, относительная вариация обменного интеграла в димеризованной цепочке $\delta = 0.042$. Отношения межцепочечных обменов к внутрицепочечному равны $J_b/J_c = 0.11$, $J_a/J_c = -0.011$. Максимальное смещение ионов меди, возникающее при димеризации, равно 0.007 \AA .

Данные измерений магнитной восприимчивости, нейтронографических исследований магнитной и кристаллографической структур, изучения спектров возбуждений показывают, что представление о спин-пайерлсовском переходе приводит к правильному качественному описанию магнитных и решеточных свойств CuGeO_3 (см., например, [3]).

В реальных образцах вымерзание магнитной восприимчивости происходит неполностью. Уменьшение восприимчивости в типичных образцах происходит примерно в 10 раз. Восприимчивость минимальна при температуре 5 К и при дальнейшем понижении температуры несколько возрастает, приблизительно в 1.5 раза. Эту остаточную восприимчивость обычно объясняют наличием примесей или оборванных концов цепочек. Существуют и другие предположения, описанные ниже.

При введении в решетку или в магнитную подсистему дефектов, температура спин-пайерлсовского перехода понижается, а при достаточно низкой температуре наблюдается трехмерный антиферромагнитный порядок [8, 9]. Например, при введении 0.07% Si или 2% Zn кристалл CuGeO_3 становится антиферромагнетиком с температурой Нееля около 4 К. Особенностью дальнего антиферромагнитного порядка, индуцированного введением примесей, является сосуществование неелевского состояния и спин-пайерлсовской димеризации. Значение среднего спина на узле составляет несколько десятых от номинального. Причина наблюдаемого при введении примесей превращения немагнитного основного состояния в антиферромагнитное заключается в подавлении димеризации вблизи дефекта решетки или отсутствующего спина [7, 10]. Отсутствие димеризации приводит к установлению антиферромагнитных корреляций спинов вблизи дефекта как вдоль цепочки, так и в поперечных направлениях за счет обменных взаимодействий. Среднее значение модуля проекции спина на узле при этом убывает при удалении от дефекта. Коррелированные области соседних дефектов перекрываются, образуя дальний магнитный порядок. При конечной температуре порядок разрушается, когда энергия тепловых флуктуаций оказывается достаточной для нарушения корреляции соседних дефектов.

В относительно чистых образцах, в которых спад магнитной восприимчивости ниже температуры перехода происходит более чем в 10 раз, дальний магнитный порядок не был обнаружен вплоть до температуры 1.2 К. Тем не менее кристаллы чистого CuGeO_3 при низких температурах демонстрируют необычные свойства. Исследования электронного спинового резонанса в кристаллах CuGeO_3 [11, 12] показывают, что при низких температурах в области остаточной магнитной восприимчивости спектр сигнала усложняется, расщепляясь на несколько компонент, происхождение которых до сих пор неясно. В работе [13] в этой области температур обнаружен эффект влияния электрического поля на магнитную восприимчивость, также указывающий на необычное магнитное состояние кристалла. При этом было высказано предположение, что остаточная восприимчивость может быть обусловлена магнитно-решеточными дефектами спин-пайерлсовской фазы, образующимися при температуре T_{SP} на границах кристаллитов с различным значением фазы димеризации. В этом случае остаточная магнитная восприимчивость может соответствовать концентрации магнитных дефектов, которая превышает концентрацию дефектов в парамагнитной фазе.

В настоящем исследовании подробно изучаются спектры магнитного резонанса в области остаточной магнитной восприимчивости в чистых монокристаллах CuGeO_3 с целью дальнейшей идентификации магнитных дефектов спин-пайерлсовской фазы, обсуждается влияние границ спин-пайерлсовских кристаллитов на магнитные свойства при низких температурах.

2. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Образцы CuGeO_3 выращивались из реактивов высокой чистоты методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при медленном охлаждении. Скорость движения фронта кристаллизации v_{cr} составляла 10^{-3} см/ч. Контроль содержания примесей проводился с помощью активационного анализа и плазменной атомной спектроскопии. По данным этих контрольных опытов содержание примесей Fe, Ni, Mn, Co в образцах основной серии, изучавшейся в данной работе, не превышало 10^{-4} на один

ион меди для каждого из указанных видов примесей. Образцы имели вид прозрачных голубых пластинок, удлинённых вдоль оси c , с хорошо выраженными плоскостями bc . Размеры кристаллов составляли в длину до 4 мм, в ширину до 2 мм и в толщину до 0.5 мм.

Магнитные примеси и дефекты в спин-пайерлсовском кристалле приводят к наличию остаточной магнитной восприимчивости. Поэтому качество спин-пайерлсовского кристалла можно характеризовать отношением Q магнитной восприимчивости при 15 К к минимальной магнитной восприимчивости, измеренной при $T = 5$ К. Чем меньше дефектов в кристалле, тем выше значение фактора качества Q . Для образцов основной серии $Q = 20$.

Для сравнения образцов, содержащих различное количество дефектов различной природы, изучались и другие кристаллы. Были получены спектры магнитного резонанса образца № 2 из работы [12], приготовленного методом плавающей зоны. Этот кристалл содержит примесь Fe в количестве 10^{-3} атомов на ячейку, для него $Q = 7$.

Для контроля вклада в остаточную восприимчивость структурных дефектов ещё одна серия образцов была изготовлена из тех же реактивов, что и образцы основной партии с $Q = 20$, но при более быстром охлаждении (скорость движения фронта кристаллизации 1 см/ч). Для этих образцов $Q = 6$. Образцы, выращенные при скорости кристаллизации 6 см/ч, имели величину $Q = 3$. Для контроля влияния примесей никеля были изготовлены кристаллы с составом $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GeO}_3$, выращенные при скорости кристаллизации 1 см/ч.

В диапазоне частот 18–75 ГГц линии магнитного резонанса записывались как зависимости мощности СВЧ-сигнала, прошедшего через резонатор с образцом, от магнитного поля. На частоте 9 ГГц использовался ЭПР-спектрометр с модуляцией поля и записью производной линии поглощения по магнитному полю. Измерения выполнены при температурах 1.2–25 К в магнитных полях до 60 кЭ.

3. СПЕКТР МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА CuGeO_3

Спектр ЭПР в CuGeO_3 состоит из одной линии при температурах выше и в окрестности T_{SP} . При понижении температуры, как описано в [11, 12], линия уширяется, а вблизи 5 К спектр расщепляется и при более низких температурах содержит четыре основных линии и несколько слабых линий, имеющих различную интенсивность по отношению к основным линиям на различных частотах и в различных ориентациях магнитного поля.

Наблюдаемые при низких температурах сигналы ЭПР относительно слабы. Пользуясь известным значением молярной восприимчивости CuGeO_3 при $T = 15$ К [1] и значением фактора качества, можно получить величину эффективной концентрации парамагнитных дефектов, ответственных за наблюдаемый сигнал магнитного резонанса. Таким образом, для образцов основной серии интегральная интенсивность сигнала ЭПР в минимуме при 5 К составляет 10^{-3} от интенсивности резонансного поглощения парамагнетика с одним спином $S = 1/2$ на один ион меди.

Характеристики магнитного резонанса показаны на рис. 1–6. Изменение формы линии с температурой и превращение одной линии в четыре изображено на рис. 1. Здесь видно, как при понижении температуры часть интегральной интенсивности широкой

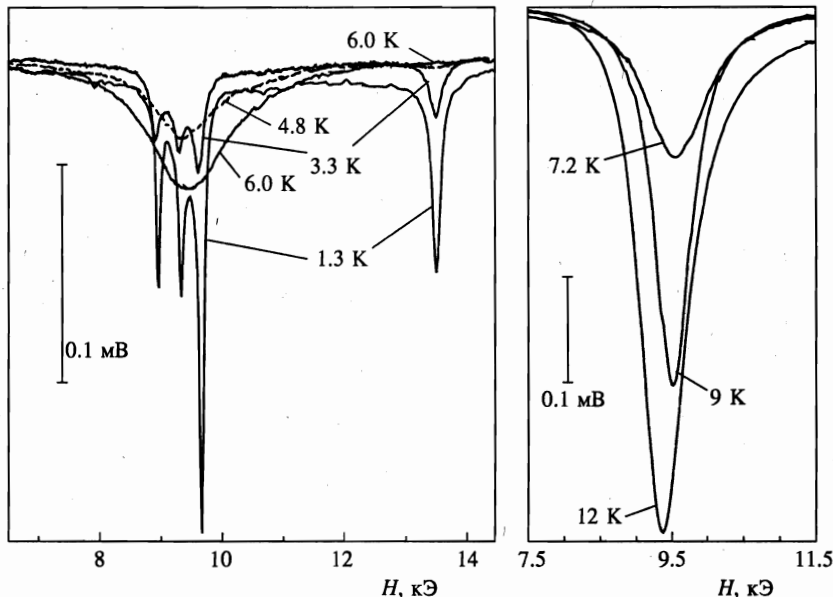


Рис. 1. Линии магнитного резонанса на частоте 26.7 ГГц при различных температурах. Приведены зависимости изменения мощности прошедшего через резонатор микроволнового сигнала

линии отделяется и при $T = 3.5$ К образует новую линию справа от основной, а основная линия расщепляется на три компоненты.

Линии магнитного резонанса, записанные на различных частотах при самой низкой температуре $T = 1.3$ К при $H \parallel c$ приведены на рис. 2. Отчетливо видны основные четыре линии, обозначенные цифрами 1, 2, 3, 4 и несколько более слабых линий, обозначенных буквами $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \nu$. Зависимость частот резонансного поглощения от магнитного поля $f_i(H)$ для $H \parallel c$ иллюстрируется на рис. 3. Индекс i соответствует одной из линий, отмеченных на рис. 2 цифрами и буквами. Триплет близких линий 1, 2, 3 обладает частотно-полевыми зависимостями в виде параллельных прямых. Средняя прямая, соответствующая линии 2, проходит через начало координат. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля для линии 4 имеет вид прямой с другим наклоном и проходит через начало координат. Резонансные частоты $f_{1,2,3,4}$ не зависят от температуры в интервале 1.3–4 К. Данные рис. 3 и результаты измерений при $H \parallel a$, $H \parallel b$ показывают, что зависимости $f_{1,2,3,4}(H)$ в интервале частот 9–75 ГГц для рациональных направлений имеют вид

$$f_i(H_\kappa) = \frac{\mu_B}{2\pi\hbar} g_{i\kappa} H_\kappa + d_{i\kappa}. \tag{2}$$

Индекс κ обозначает одно из направлений магнитного поля вдоль осей a, b или c . Значения g -фактора $g_{i\kappa}$ и констант $d_{i\kappa}$ приведены в табл. 1. Ненулевые значения $d_{1\kappa}$, $d_{3\kappa}$ соответствуют расщеплению магнитных уровней энергии в нулевом поле. Расщепление в нулевом поле максимально для $H \parallel b$ и исчезает при $H \parallel a$.

Представление спектра в области расположения основных линий 1, 2, 3, 4 в виде суперпозиции четырех линий лоренцевского типа приводит к необходимости ввести еще

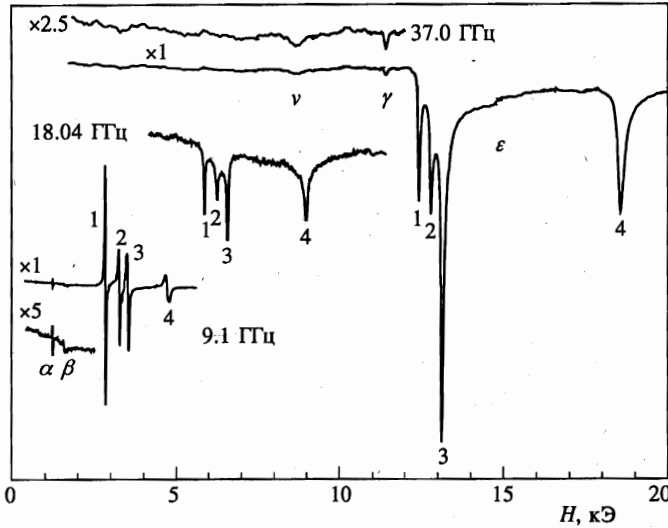


Рис. 2. Линии магнитного резонанса CuGeO_3 при $H \parallel c$, записанные на частотах 37,0, 18,0, и 9,1 ГГц при температуре 1,2 К. Для частоты 9,1 ГГц приведена производная линии поглощения

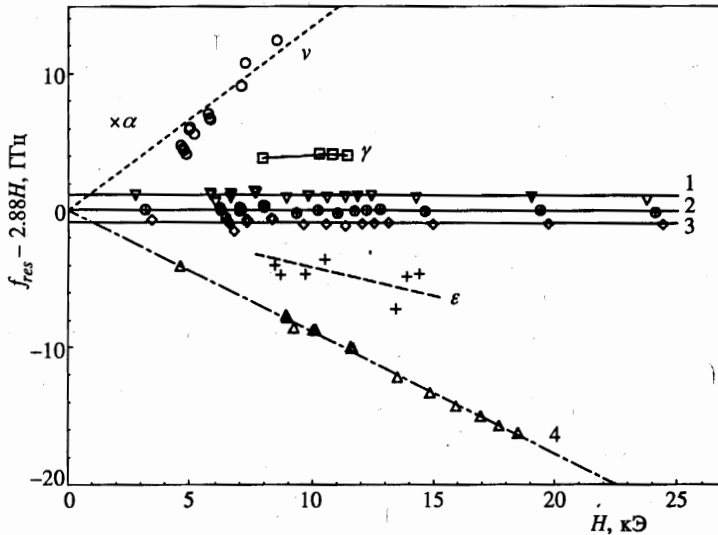


Рис. 3. Спектр ЭПР при $H \parallel c$, $T = 1,3$ К. Приведены значения отклонения резонансной частоты от величины $f = 2,88H$, соответствующей резонансной частоте линии 2

одну, пятую, линию с g -фактором примерно равным 2,0 и с шириной линии более 600 Э. Будем обозначать эту линию цифрой 0. Необходимость введения такой линии понятна, например, из рис. 2, где на записи производной поглощения видно, что точки этой кривой, соответствующие резонансным полям спектральных компонент 1, 2, 3, не лежат на горизонтальной оси, а сдвинуты относительно нее вверх или вниз. Этот сдвиг соответствует наличию еще одной более широкой линии. Интенсивность линии 0 при

Таблица 1

i	g_{ia}	g_{ib}	g_{ic}	d_{ia} , ГГц	d_{ib} , ГГц	d_i , ГГц
1	2.17	2.26	2.10	0.0	-1.7	1.15
2	2.17	2.26	2.10	0.0	0.0	0.0
3	2.17	2.26	2.10	0.0	2.05	-0.95
4	1.82	1.86	1.43	0.0	0.0	0.0

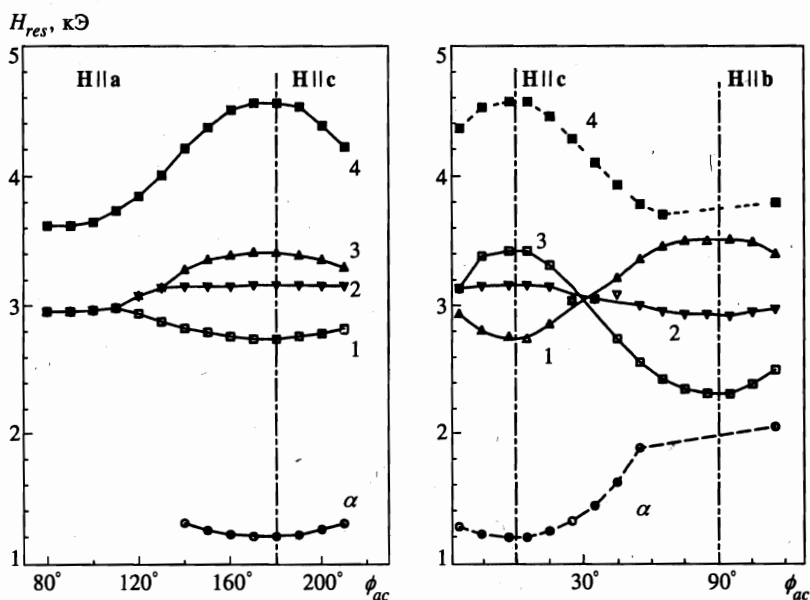


Рис. 4. Угловые зависимости магнитного поля ЭПР на частоте 9.4 ГГц при $T = 1.5$ К для вращения поля в плоскостях ac и bc

температуре 1.3 К составляет 0.07 интегральной интенсивности линий 1, 2, 3, 4 образца с $Q = 20$. Для образцов с $Q = 6$ линия 0 становится преобладающей.

Зависимости значений резонансного поля от его ориентации приведены на рис. 4. Линии 1 и 3 при повороте поля от оси c к оси b меняются местами так, что разности частот $f_{1,3} - f_2$ меняют знак. При повороте поля от оси c к оси a линии 1, 2, 3 сливаются в одну. Линия 4 соответствует сильноанизотропный g -фактор, изменяющийся в пределах от 1.43 до 1.86 в зависимости от угла между магнитным полем и осями кристалла.

Линию α оказалось возможным зафиксировать лишь на частотах 9.1 и 9.4 ГГц. Разность резонансных полей для этих частот показывает, что эта линия имеет нулевую частоту в нулевом поле и соответствует значению g -фактора 5.4 при направлении поля вдоль оси c . Линия β демонстрирует не зависящее от направления резонансное значение поля с g -фактором 4.21, характерным для иона Fe^+ [14].

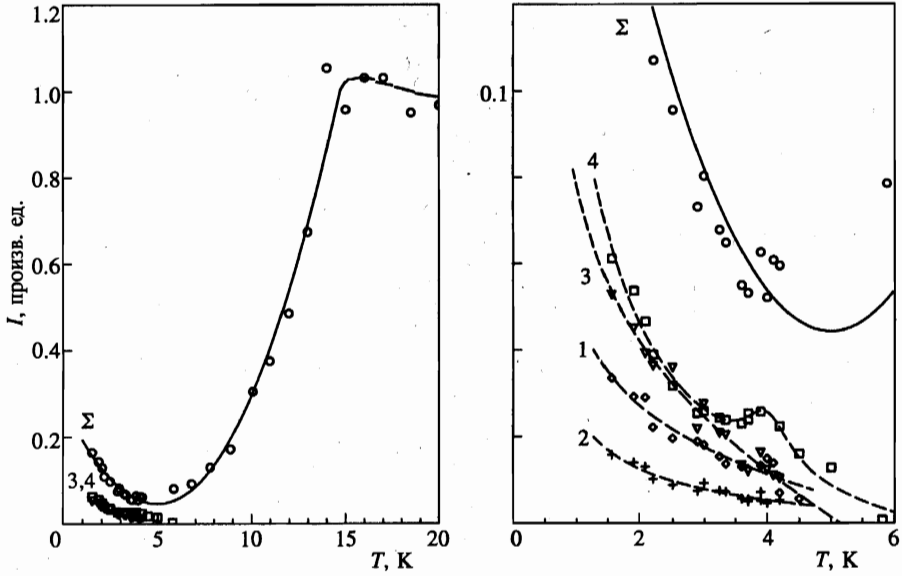


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭПР и интенсивности линий 2, 3, 4 от температуры для частоты 9.4 ГГц. Цифры обозначают линии резонанса в соответствии с обозначениями рис. 2, суммарная интенсивность обозначена буквой Σ

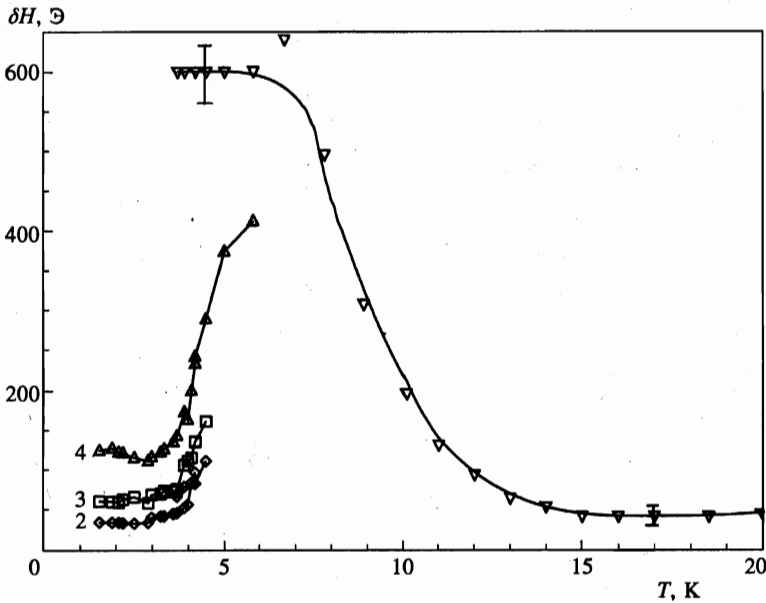


Рис. 6. Зависимость ширины линий магнитного резонанса от температуры на частоте 9.4 ГГц. Цифрами обозначены линии в соответствии с обозначением линий на рис. 2

Таблица 2

№	v_{cr} , см/ч	$C_{Ni,Co,Mn}$	C_{Fe}	Q	Σ_{1-4}/I_0	T_{SP}	Работа
1	10^{-3}	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	20	15	14.5	
2	1	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	6	0.1	14.0	
3	6	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	3	0.01	13.0	
4	0.1	$<10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	7	1	14.5	[12]
5	неизв.	неизв.	неизв.	100	20	14.5	[11]
6	1	$5 \cdot 10^{-3}$ (Ni)	$<10^{-4}$	2		12.5	

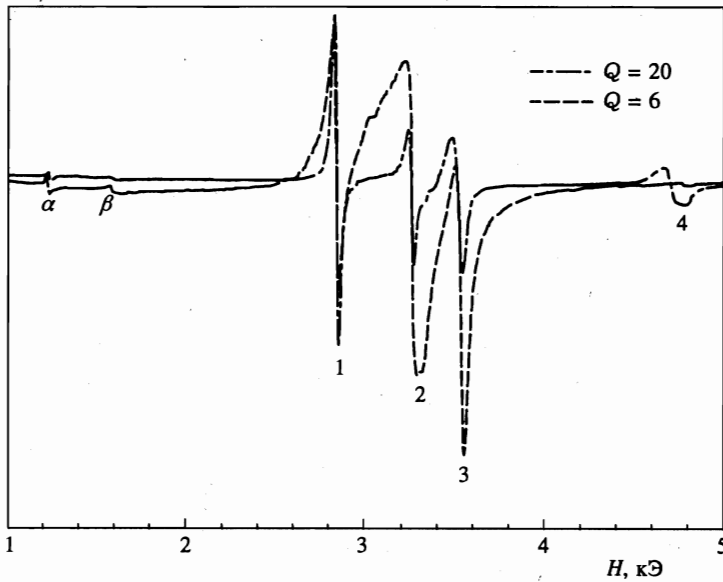


Рис. 7. Линии производных поглощения на частоте 9.1 ГГц при $T = 1.5$ К для двух образцов $CuGeO_3$ с $Q = 20$ и $Q = 6$. Образцы отличаются содержанием примеси Fe и методом выращивания. Амплитуды сигналов нормированы на одинаковую интенсивность при $T = 15$ К

На рис. 5 изображена температурная зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР и линий 3 и 4 на частоте 9.4 ГГц. Зависимости ширины линий от температуры приведены на рис. 6. При температуре вблизи 5 К, где происходит разделение общей линии на отдельные четыре линии, наблюдается пик ширины всех линий.

Для сравнения на рис. 7, 8 и в табл. 2 приведены характеристики магнитного резонанса образцов различного качества. Интенсивная линия 0 характерна для образцов с низким значением фактора качества Q , в табл. 2 это иллюстрируется приведенными значениями отношения Σ_{1-4}/I_0 суммарной интенсивности линий 1, 2, 3, 4 к интенсивности линии 0 при $T = 1.3$ К. Кроме данных, полученных в настоящем исследовании, в табл. 2 приведены величины Q и Σ_{1-4}/I_0 , полученные из результатов работы [11]. Для образцов с малыми значениями Q интенсивность линии 0 увеличивается, а линии 1, 2, 3 размываются и становятся неразличимыми в кристалле, выращенном при

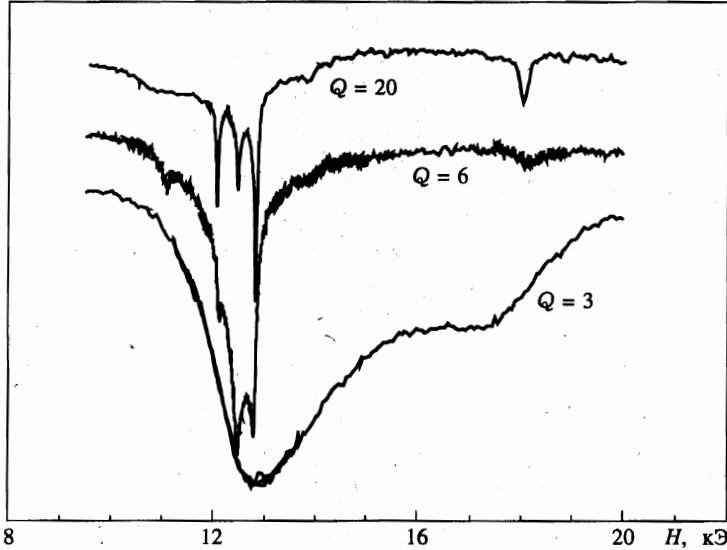


Рис. 8. Линии ЭПР образцов, приготовленных из одинаковой шихты при разных скоростях кристаллизации. Линии записаны при $T = 1.8$ К, амплитуды сигналов нормированы на одинаковую интенсивность при $T = 15$ К

большей скорости охлаждения. Линия 4 в образцах с дефектами уширяется и становится интенсивнее. Кроме того, при сравнении образцов основной серии с образцом № 2 из [12] видно, что образец с низким значением Q обладает более интенсивной линией 2. Линии 1 и 3 при этом имеют такую же интенсивность и ширину линии, как в чистом образце. Линия α близка по интенсивности к предельно чистому образцу, а линия β имеет большую интенсивность в соответствии с данными анализа на концентрацию железа. Как видно на рис. 8, чем меньше скорость кристаллизации, тем меньше интенсивность линии 4 для образцов, выращенных из одинаковых исходных материалов. Это обстоятельство свидетельствует об обусловленности линии 4 структурными дефектами магнитной подсистемы ионов меди, а не примесными ионами других металлов.

4. НЕЛИНЕЙНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В CuGeO_3

Резонансная высокочастотная восприимчивость оказывается зависящей от мощности для линии 4. На рис. 9 показаны линии магнитного резонансного поглощения на частоте 20.2 ГГц при различных значениях используемой микроволновой мощности. Видно, что при увеличении мощности выше некоторого порогового значения происходит увеличение добавочной высокочастотной восприимчивости. При этом интенсивность линии 4 становится значительно превышающей суммарную интенсивность линий 1, 2, 3. Форма линии 4 становится сильно асимметричной, увеличение добавочной восприимчивости на низкополевом крыле линии — более протяженным.

На рис. 10 показана зависимость от мощности мнимой части восприимчивости для резонансного значения магнитного поля линии 4 и на крыле этой линии. Данная зависимость демонстрирует пороговый характер добавочной восприимчивости. Значе-

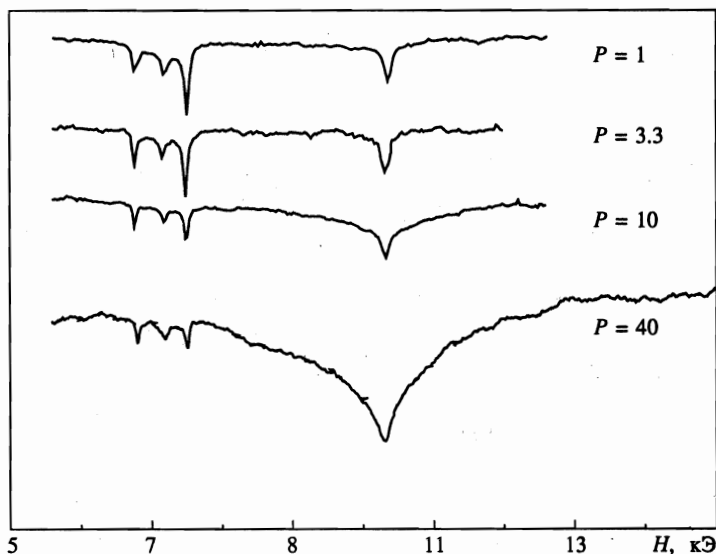


Рис. 9. Зависимость мощности микроволнового сигнала, проходящего через резонатор, от магнитного поля при различных уровнях мощности при температуре 1.2 К–1.6 К, $H \parallel c$, $f = 20.2$ ГГц. Значения мощности приведены в произвольных единицах. Изменение температуры в указанных пределах вызвано разогревом резонатора микроволновой мощностью

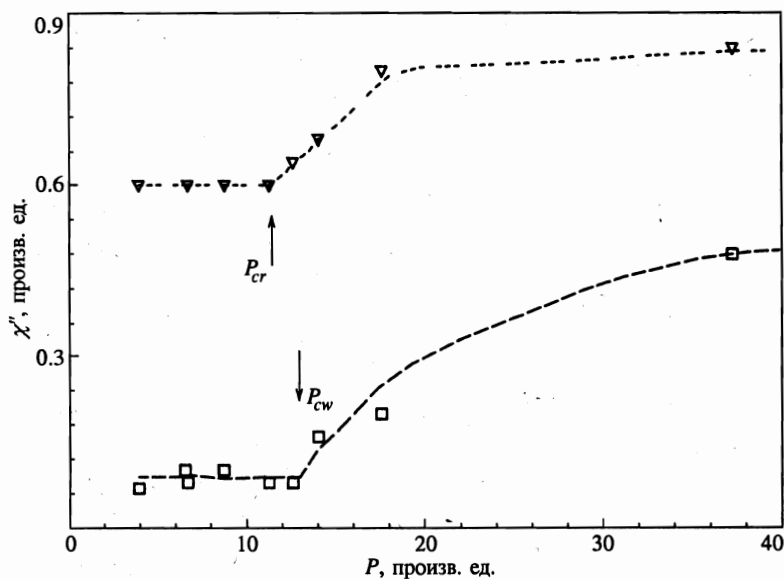


Рис. 10. Зависимость мнимой части восприимчивости от мощности микроволновой накачки для линии 4 при резонансном значении поля (треугольники) и на левом крыле линии (квадраты); P_{cr} и P_{cw} — пороговые значения мощности соответственно в резонансе и на крыле линии; $T = 1.5$ К, $H \parallel c$, $f = 20.2$ ГГц

ния пороговой мощности, обозначенные на рисунке стрелками, соответствуют поступающей в резонатор микроволновой мощности порядка 1 мВт и поглощению в образце не более 10 мкВт. Напряженность микроволнового магнитного поля на образце оценивается примерно в 0.1 Э.

Эффект нелинейного увеличения мнимой части высокочастотной восприимчивости имеет наибольшую величину на частоте около 20 ГГц. На частотах 18 ГГц и 23 ГГц этот эффект наблюдается, но нелинейный рост восприимчивости при сопоставимых мощностях имеет примерно в три раза меньшую величину. На остальных использованных нами частотах (ближайшая из них равна 26 ГГц) нелинейное увеличение восприимчивости не превышало уровня шума.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Температурная эволюция формы линии

Температурная эволюция линии магнитного резонанса при понижении температуры, т. е. ее превращение из одной узкой линии сначала в одну широкую, а затем в четыре отдельные линии, выделяющихся из одной широкой, можно объяснить, учитывая обменное взаимодействие парамагнитных центров — дефектов спин-пайерлсовской фазы и термоактивированных триплетных возбуждений [11]. Характерная частота обменного взаимодействия определяется как произведение соответствующего обменного интеграла, выраженного в единицах измерения частоты, на относительную концентрацию термоактивированных возбуждений [15]. Когда характерная частота обменного взаимодействия превышает разность частот переходов, соответствующих различным спектральным линиям, наблюдается одна линия резонанса (эффект обменного сужения). По мере понижения температуры концентрация термоактивированных триплетов уменьшается, эффект обменного сужения пропадает, и при переходе частоты обменного взаимодействия через величину порядка разности частот переходов, появляются отдельные линии, сужающиеся по мере дальнейшего вымерзания возбуждений [16].

Этот сценарий эволюции формы линий наблюдался в органических кристаллах TCNQ [16], имеющих основное немагнитное состояние и возбужденные триплетные. В чистых кристаллах этих веществ при понижении температуры наблюдалось уширение линии и расщепление ее на две, соответствующие триплетным возбуждениям с эффективным спином $S = 1$ в кристаллическом поле. Линия, соответствующая остаточным дефектам с эффективным спином $S = 1/2$, также видна в экспериментах с облученными кристаллами TCNQ [17]. Дублет линий возбуждений с $S = 1$ уменьшается по интенсивности с температурой. В кристаллах с дефектами линии, соответствующие $S = 1/2$ и $S = 1$, с понижением температуры не исчезают, демонстрируя температурную зависимость интенсивности, характерную для парамагнитных примесей.

Как показано в работе [11], ширина линии ЭПР в CuGeO_3 в области как «быстрого» (выше 5 К), так и «медленного» (ниже 5 К) обмена следует теоретическим зависимостям, соответствующим описанному механизму изменения формы линии с температурой.

5.2. Эффективный спин и происхождение дефектов

В области температур ниже 4 К магнитная восприимчивость подавлена переходом в спин-пайерлсовскую фазу, основное состояние которой синглетно и немагнитно, а

возбужденные состояния отделены щелью. В чистом бездефектном кристалле магнитная восприимчивость и интенсивность сигнала ЭПР должны были бы экспоненциально стремиться к нулю при низких температурах. Ненулевая восприимчивость и сигнал ЭПР обусловлены магнитными дефектами спин-пайерлсовской фазы. Очевидно, наблюдаемые сигналы ЭПР принадлежат различным видам таких дефектов, и далее мы попытаемся их идентифицировать.

Линии 1, 2, 3 обладают одинаковым g -фактором, близким к g -фактору двухвалентной меди в парамагнитной фазе CuGeO_3 , что свидетельствует о связи этих линий с ионами меди. Для линии 4 g -фактор сильно отличается от характерных для ионов Cu^{2+} значений, примерно равных 2.2. Можно предположить, что эта линия имеет примесный характер. Однако данные анализа элементного состава дают для концентрации магнитных примесей предельные величины, которые соответствуют интенсивности линии магнитного резонанса не более половины от наблюдаемой в нашем эксперименте. Мы изучили спектр магнитного резонанса в монокристалле состава $\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{GeO}_3$. В нем примесная линия ЭПР соответствует значениям $g_a = 1.92$, $g_b = 2.00$, $g_c = 1.70$, т. е. существенно отличается по частоте ЭПР от линии 4. Следовательно, наличие в образце примеси никеля не могло бы объяснить возникновение данного сигнала. Магнитный резонанс при допировании немагнитными примесями не обнаруживает изменения g -фактора, превышающего 3% [18]. Кроме того, как было указано выше, различие в интенсивности линии 4 у образцов, выращенных при разных скоростях кристаллизации, указывает на ее происхождение от ионов меди. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что линии магнитного резонанса 1, 2, 3, 4 связаны с ионами меди.

Относительные интенсивности линии 2 по отношению к линиям 1, 3 в образцах различного качества различны (рис. 7), а отношения интенсивностей линий 1 и 3 одинаковы, из чего можно заключить, что линии 1, 3 связаны с одним типом дефектов, а линия 2 — с другим. Отсутствие расщепления в кристаллическом поле для линии 2 свидетельствует об эффективном спине $S = 1/2$ этого типа дефектов [19, глава I, § 5].

Расщепление в нулевом поле и характерные угловые зависимости линий 1 и 3 с изменением их взаимного положения относительно линии 2 свидетельствуют о том, что эти линии относятся к дефектам с эффективным спином $S = 1$. Для $S = 1$ в кристаллическом поле характерно расщепление магнитного резонанса на две линии с угловой зависимостью, аналогичной наблюдаемой нами (рис. 5) и расстоянием между линиями, не зависящим от частоты в пределе $g\mu_B H \gg D$, где D — константа одноионной анизотропии спинового гамильтониана [19, глава I, § 5]. Естественно предположить, что наблюдаемые нами линии 1 и 3 могут быть связаны с обменными парами ионов меди с эффективным спином $S = 1$. Линия ЭПР этих пар может быть расщеплена диполь-дипольным взаимодействием или анизотропным обменом [19, глава 9, § 5]. Такое расщепление, например, было обнаружено в спектре ЭПР моногидрата ацетата меди [19, глава 9, § 5]. Введение в рассмотрение диполь-дипольного взаимодействия или анизотропного обмена здесь необходимо, так как для ионов Cu^{2+} с $S = 1/2$ расщепление спектра обменной пары одноионной анизотропией отсутствует.

5.3. Собственные дефекты спин-пайерлсовской фазы

В наших экспериментах линия 2 дефектов со спином $1/2$ и линии 1, 3 обменно-связанных дефектов обладают сравнимыми интенсивностями. Для случайного распределения малого количества дефектов линия резонанса обменно-связанных пар должна быть

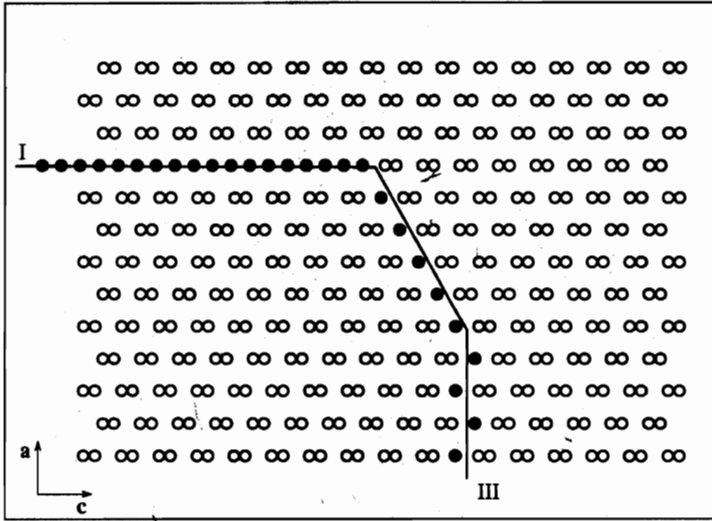


Рис. 11. Схематическое изображение доменов димеризации и доменных границ типов I и III. Черные кружки изображают недимеризованные ионы меди

значительно менее интенсивной, чем линия одиночных дефектов. Для разрешения этого противоречия следует рассмотреть структуру магнитных дефектов спин-пайерлсовского кристалла, возникающих при переходе в спин-пайерлсовскую фазу.

Как было описано во Введении, низкотемпературная фаза характеризуется одним из двух значений фазы димеризации. В процессе перехода возможно образование кристаллитов (доменов) с различными значениями этого параметра, на границе между которыми, при переходе от $\psi = 0$ к $\psi = \pi$, по крайней мере один атомный слой оказывается недимеризованным. Границы кристаллитов обычно пиннингуются на дефектах, имеющих выше температуры перестройки решетки, и, таким образом, один точечный дефект кристалла может приводить к наличию целой плоскости магнитных дефектов. Примером образования таких плоскостных дефектов могут служить границы антиферромагнитных доменов [20]. На рис. 11 схематически изображено расположение ионов меди в образце, содержащем два домена. Ориентация плоских участков границы между доменами выбрана близкой к трем рациональным направлениям. Граница первого типа (I), лежащая в плоскости ac , содержит недимеризованные цепочки, расположенные вдоль оси c , связанные слабым ферромагнитным обменом J_a в направлении a . При переходе через эту границу нарушается порядок смещения атомов кислорода. Во втором аналогичном типе границ (II), лежащих в плоскости bc (на рисунке не показаны), недимеризованные цепочки спинов связаны слабым антиферромагнитным обменом J_b . В обоих этих случаях внутри цепочек, расположенных внутри доменной границы, имеется сильное обменное взаимодействие, характеризуемое обменным интегралом J_c . В третьем типе (III) доменных границ, располагающихся в плоскостях ab или в плоскостях семейства $\{101\}$, происходит нарушение порядка объединения в димеры ионов меди. Этот тип границ содержит недимеризованные спины из различных цепочек. В плоскости этой границы существуют слабые обменные взаимодействия J_a и J_b .

Граница типа I содержит неупорядоченные цепочки с сильным внутрицепочечным

антиферромагнитным обменом J_c . В перпендикулярном цепочкам направлении действует слабый ферромагнитный обмен. Магнитная восприимчивость этих цепочек подавлена сильным обменом J_c и составляет $1/200$ часть восприимчивости такого же количества парамагнитных спинов при температуре 1.5 К. Структурные дефекты в этой границе (вакансии, обрывающие цепочки, или ступеньки) должны с вероятностью порядка единицы приводить к образованию обменных пар ионов меди с эффективным спином $S = 1$ за счет ферромагнитного обмена J_a со спинами соседних цепочек. Обрывы цепочек в границах I, по-видимому, являются источниками обменно-связанных пар, дающих линии резонанса 1 и 3.

Угловые и частотные зависимости полей магнитного резонанса, соответствующих линиям 1 и 3, могут быть описаны на основе спинового гамильтониана для $S = 1$ [20, глава I, § 5]:

$$\mathcal{H} = g_c \mu_B H_c + g_b \mu_B H_b + g_a \mu_B H_a + D_c \hat{S}_c^2 + D_b \hat{S}_b^2 + D_{cb} (\hat{S}_c \hat{S}_b + \hat{S}_b \hat{S}_c) \quad (3)$$

с параметрами $g_c = 2.10$, $g_b = 2.26$, $g_a = 2.17$, $D_c = 0.04$ К, $D_b = -0.05$ К, $D_{cb} = -0.03$ К.

Подобные дефекты в основной спин-пайерлсовской матрице и границах типов II и III с подавляющей вероятностью либо остаются неспаренными, либо образуют пары со спином $S = 0$ за счет более сильных антиферромагнитных обменов вдоль осей c и b .

Сигнал, дающий линию 2, естественно связать с одиночными обрывами цепочек вдали от доменных границ или в границах типа II. В результате этих обрывов возникают свободные спины $S = 1/2$.

В органических спин-пайерлсовских кристаллах также наблюдалось расщепление исходной линии ЭПР на три компонента при понижении температуры [21]. В этом случае для компонент сигнала не был проведен анализ угловых и частотных зависимостей, позволяющий выделить триплетные и дублетные состояния. Авторы интерпретировали наблюдаемые компоненты как сигналы, соответствующие разным видам магнитных ионов с различными значениями g -фактора.

Характерное поведение линии ЭПР в спин-пайерлсовском магнетике с расщеплением одной линии на несколько, и в том числе на триплет, подтверждается наблюдением описанного сценария эволюции формы линии на частоте 36 ГГц в недавно открытом втором неорганическом кристалле спин-пайерлсовского типа — NaV_2O_5 [22].

5.4. Магнитные кластеры в спин-пайерлсовской матрице

Рассмотрим теперь доменные границы типа III, где в плоскости границы лежат недимеризованные спины из разных цепочек. Согласно представлениям, развитым в [7, 10], каждый такой спин является центром области размером в несколько периодов решетки с антиферромагнитно коррелированными спинами в этом фрагменте цепочки. Размер такой области (солитона) оценивается на основе теоретического расчета как содержащий примерно семь магнитных ионов вдоль оси c . Полный спин солитона $1/2$, а среднее значение спина на узле убывает по мере удаления от недимеризованного спина вследствие димеризации (рис. 12).

Эти объекты представляют собой специфические магнитные кластеры в немагнитной спин-пайерлсовской матрице. Магнитный резонанс этих объектов, обладающих внутренней магнитной структурой и соответствующими ей внутренними степенями свободы, представляет собой актуальную задачу. Из известных родственных задач магнитного резонанса можно выделить задачу о трехспиновом кластере из одинаковых магнитных ионов со спином $1/2$ [24]. Для кластера в виде равнобедренного треугольника,

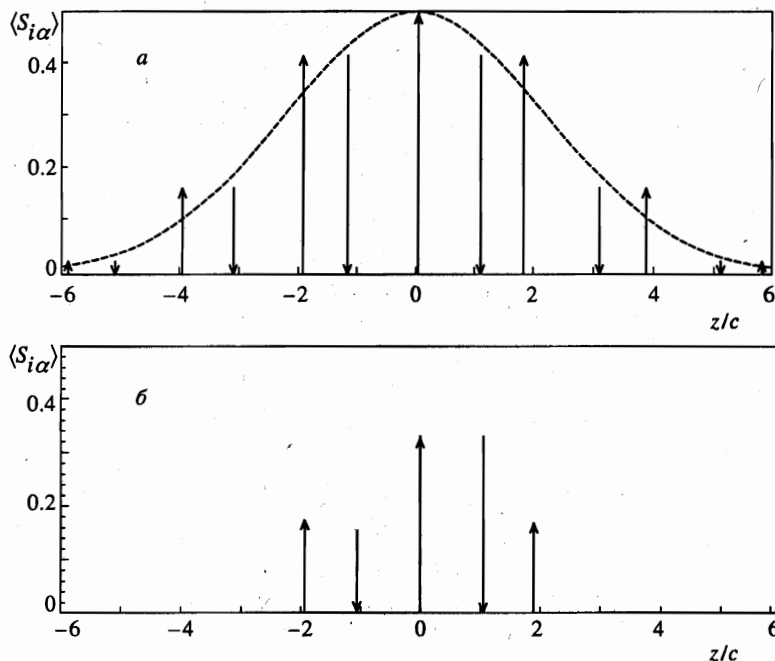


Рис. 12. Предположительное распределение средних значений проекции спина в окрестности дефекта димеризации (а) и результат расчета средних значений проекции для пятиспинового кластера с симметричным и антисимметричным обменом (б)

слабо отличающегося от равностороннего, было показано, что уровни энергии имеют вид

$$E_{1,2,3,4} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{G^2 + \delta^2 + g^2 \mu_B^2 H^2 \pm 2g\mu_B H \sqrt{\delta^2 + G^2 \cos^2 \theta}}. \quad (4)$$

Здесь θ — угол между осью z симметрии кластера и магнитным полем, $J_{0,1}$ — обменные интегралы, $\delta = |J_1 - J_0|$, G — коэффициент антисимметричного обмена Дзялошинского—Мория. Коэффициент G обращается в нуль, если между магнитными ионами, составляющими пару, имеется центр симметрии. Для энергий переходов между уровнями (2), малых по сравнению с δ , G , справедливо соотношение

$$\hbar\omega = \frac{g}{\sqrt{1 + G^2 \cos^2 \theta / \delta^2}} \mu_B H. \quad (5)$$

Таким образом, спектр магнитного резонанса треугольного кластера выглядит на низких частотах, как спектр парамагнитного резонанса с эффективным g -фактором, обладающим сильной анизотропией, и с величиной $g_z < 2$. В экспериментах с кристаллами органических комплексов, содержащих триады ионов меди, было обнаружено соответствие наблюдаемых магнитных резонансных [24] и статических [25] свойств описанному сценарию с ненулевой величиной коэффициента G .

В случае солитонов, локализованных на доменной границе, центр симметрии между центральным и соседним спином отсутствует, так как центральный ион имеет окружение более близкое к существующему в недимеризованной фазе, а соседние ионы — к

окружению ионов в димеризованной фазе. Таким образом, симметрия допускает наличие ненулевого коэффициента G .

Для описания линейного магнитного кластера, образующегося в спин-пайерлсовской немагнитной матрице в окрестности недимеризованного спина рассмотрим приближения трех и пяти спинов. Для трехспинового линейного кластера запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 + J_{23}\hat{S}_2\hat{S}_3 + J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3 + \mathbf{G}_{12}[\hat{S}_1\hat{S}_2] + \mathbf{G}_{23}[\hat{S}_2\hat{S}_3], \quad (6)$$

где \mathbf{G}_{12} и \mathbf{G}_{23} — векторные параметры взаимодействия Дзялошинского—Мория. Энергии двух низших состояний кластера при произвольной ориентации внешнего магнитного поля определяются выражением

$$E_{1,2} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + \mathbf{G}^2 + \mathbf{h}^2 \pm 2\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2\mathbf{h}^2 + (\mathbf{h}\mathbf{G})^2}}. \quad (7)$$

Здесь $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — энергии двух возможных состояний кластера с полным спином $S = 1/2$ в отсутствие антисимметричного обменного взаимодействия и магнитного поля:

$$\varepsilon_{1,2} = -\frac{1}{4}(J_{12} + J_{13} + J_{23}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[J_{23} - \frac{1}{2}(J_{12} + J_{13})\right]^2 + \frac{3}{4}(J_{12} - J_{13})^2}, \quad (8)$$

через \mathbf{G} и \mathbf{h} обозначены векторы $\mathbf{G} = (\mathbf{G}_{12} + \mathbf{G}_{23})/\sqrt{3}$, $\mathbf{h} = g\mu_B\mathbf{H}$, где g — соответствующие компоненты g -тензора одиночного иона меди.

В случае $\mathbf{h} \perp \mathbf{G}$ эффективное значение g -фактора определяется выражением

$$g_{eff} \approx g \left[1 - \frac{G_x^2 + G_y^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2} \right]. \quad (9)$$

Полагая $J_{23} = J_{12} = 10$ мэВ [3], $J_{13} = 3.6$ мэВ [27], находим, что для объяснения наблюдаемого значения $g = 1.43$ требуется допустить существование вектора \mathbf{G} , перпендикулярного плоскости фрагмента $\text{CuO}_2\text{-CuO}_2\text{-Cu}$ с $|G_{12} + G_{23}| \approx 8$ мэВ. Заметим, что в симметричном относительно среднего спина кластере $\mathbf{G} = 0$. Однако, как видно на рис. 11, центр симметрии на недимеризованных спинах доменной границы, лежащей в плоскостях $\{101\}$, отсутствует вследствие искажений димеризации на соседних парах ионов меди.

Приведенная выше оценка дает величину коэффициента антисимметричного обмена порядка обменного взаимодействия. Переходя к модели из пяти спинов ($\text{Cu5-Cu4-Cu1-Cu2-Cu3}$), легко увидеть, что число возбужденных состояний кластера с полным спином $S = 1/2$, примешивающихся антисимметричным обменом к основному дублету, увеличивается. В связи с этим выражение (9) модифицируется к виду

$$g_{eff} = g \left[1 - \frac{(\mathbf{G}_{12} + \mathbf{G}_{23} + \mathbf{G}_{41} + \mathbf{G}_{54})^2}{3E_{31}^2} - \frac{(\mathbf{G}_{12} + \mathbf{G}_{23} - \mathbf{G}_{41} - \mathbf{G}_{54})^2}{12E_{21}^2} \right], \quad (10)$$

где E_{31}^2 и E_{21}^2 определяются выражениями

$$E_{21}^2 = \left[J_{23} - \frac{1}{2}(J_{12} + J_{13}) + \frac{1}{4}J_{24} \right]^2 + \frac{3}{2}(J_{12} - J_{13})^2, \quad (11)$$

$$E_{31}^2 = \left\{ J_{23} - \frac{1}{2}(J_{12} + J_{13}) - \frac{3}{4}J_{24} + \left[\left(J_{23} - \frac{1}{2}(J_{12} + J_{13}) + \frac{1}{4}J_{24} \right)^2 + \frac{3}{2}(J_{12} - J_{13})^2 \right]^{1/2} \right\}^2 + \frac{3}{2}(J_{12} - J_{13})^2. \quad (12)$$

Отметим, что в (9) фигурирует лишь антисимметричная комбинация параметров $G_{12} + G_{23}$, в то время как в (10) появился вклад и от симметричной комбинации $G_{12} + G_{23} - G_{41} - G_{54}$. Это принципиальное отличие связано с тем, что у трехспинового кластера возбужденное состояние с полным спином $S = 1/2$ единственно и антисимметрично. Среди возбужденных состояний пятиспинового кластера с полным спином $S = 1/2$ имеются как антисимметричные, так и симметричные относительно центра кластера. Поэтому вклады в изменение g -фактора дают обе комбинации: антисимметричная $G_{12} + G_{23} + G_{41} + G_{54}$ и симметричная $G_{12} + G_{23} - G_{41} - G_{54}$. У пятиспинового кластера имеются всего четыре возбужденных состояния с $S = 1/2$. В уравнении (10) учтены лишь два низших из них, так как иначе формула становится очень громоздкой. Расчет в предположении $G_{12} = G_{23} = G_{54} = G_{41}$ привел к значению модуля $G_{12} = 2.9$ мЭВ, при котором $g_c = 1.5$. Здесь использованы следующие численные значения: $J_{12} = J_{14} = 10$ мЭВ, $J_{23} = J_{45} = 10.4$ мЭВ (димеризованные пары спинов), $J_{13} = J_{15} = 3.6$ мЭВ.

Численные расчеты, проведенные путем точной диагонализации матриц энергии в магнитном поле с учетом всех возбужденных состояний кластера из пяти спинов, дают значение $G_{12} = 3.0$ мЭВ. Средние значения проекции спинов кластера на выделенное направление, полученные в рамках данного расчета при использовании указанных численных значений, приведены на рис. 12. Предположение о наличии антисимметричного обмена в CuGeO_3 с вектором Дзялошинского, перпендикулярным оси c , впервые было выдвинуто в [27] исходя из анализа причин уширения линий ЭПР. Как уже подчеркивалось в [27], это предположение противоречит данным о кристаллической структуре цепочек CuO_2 , приведенным в [2]. В этой связи следует сказать, что в окрестности недимеризованных спинов, входящих в состав доменной границы третьего типа, симметрия нарушается и наличие ненулевого коэффициента взаимодействия Дзялошинского—Мория становится разрешенным, во всяком случае, ниже температуры T_{SP} .

Очевидно, линию 4 следует связать с дефектами последнего типа, не выходя за пределы магнитной подсистемы, образуемой ионами меди. Приведенные соображения позволяют объяснить сильное отличие g -фактора от величины 2.0 и значительную анизотропию g -фактора для линии 4 на основе рассмотрения кластера из пяти спинов с учетом антисимметричного обменного взаимодействия с параметром, составляющим величину порядка 30% от обменного интеграла.

Разумеется, приведенные соображения о магнитном резонансе кластера с внутренней структурой, определяемой взаимодействием Дзялошинского—Мория, дают лишь качественное объяснение сильного отличия g -фактора, демонстрируемого ионами меди, от своего типичного значения. Имеются следующие несоответствия приведенной модели экспериментальным результатам. Во-первых, значение g -фактора в других ориентациях не приближается к 2.0, как это следует из предложенной модели, и, во-вторых,

сильное уменьшение g -фактора должно наблюдаться для всех направлений поля, лежащих в плоскости перпендикулярной G , а не только в направлении c . Возможно, эти несоответствия связаны с наличием антисимметричного обмена для взаимодействия следующих за ближайшими соседями и непараллельностью векторов Дзялошинского различных пар ионов.

В работе [11] изучался ЭПР на частоте 9.31 ГГц в кристалле CuGeO_3 еще более высокого качества: по приведенным авторами данным можно оценить величину Q как приближающуюся к 100. При этом линии α , 1, 2, 3, 4 также наблюдались, и значения их резонансных полей хорошо соответствуют данным настоящей работы, представленным на рис. 2. Это обстоятельство подтверждает, что обнаруженный спектр, состоящий из триплетной линии и линии кластеров, является характерным для чистых спин-пайерлсовских кристаллов.

5.5. Двумерный магнетик на границе между доменами спин-пайерлсовской фазы

Застывший солитон можно рассматривать как магнитный квазиатом, поскольку его структура с антиферромагнитной корреляцией соседних спинов зафиксирована сильным обменом J_c . Тогда граница последнего типа представляет собой двумерный магнетик из описанных квазиатомов, связанных ферромагнитным обменом NJ_a вдоль направления a и антиферромагнитным обменом NJ_b вдоль оси b . Здесь N — эффективное количество спинов в квазиатоме. Используя для оценки $N \approx 5$, получим величины обменов квазиатомов 50 К вдоль оси b и -5 К вдоль оси a . Вследствие наличия анизотропии с характерной энергией $E_a = 0.5$ К на квазиатоме можно ожидать, что такой двумерный магнетик упорядочивается при температуре $T_c \approx N\sqrt{J_b J_a} / \ln(NJ_b/E_a) \approx 3$ К.

Таким образом, при температуре нашего эксперимента, когда $T \ll NJ_b$, этот плоский объект может быть неупорядоченным, но сильно коррелированным магнетиком. Его спектр возбуждений в длинноволновой области аналогичен спектру антиферромагнетика без анизотропии [28]. Одна из ветвей этого спектра, ω_{1k} , не имеет щели в магнитном поле. Вторая ветвь имеет щель $\omega_{20} = g\alpha\mu_B H_\alpha$. В этом случае в однородном высокочастотном магнитном поле возможно возбуждение однородной моды колебаний с частотой ω_{20} . Из-за эллиптичности прецессии магнитного момента, обусловленной анизотропией, становится возможным параметрическое возбуждение пар волн бесщелевой моды, удовлетворяющих условию параметрического резонанса:

$$\omega_{mw} = \omega_{1,k} + \omega_{1,-k}. \quad (13)$$

Здесь ω_{mw} — частота высокочастотного поля накачки. Поглощение энергии при параметрическом возбуждении имеет пороговый характер по мощности накачки и резонансную по частоте накачки интенсивность потока энергии от накачки к волновым модам (см., например, [29, 30]). Резонансный характер обусловлен передачей энергии через колебания намагниченности одной из мод магнитного резонанса.

Параметрическое возбуждение спиновых волн ветви, имеющей в магнитном поле щель, должно приводить в соответствии с условием параметрического резонанса к поглощению энергии высокочастотной накачки в полях меньших поля магнитного резонанса на половинной частоте. В наших экспериментах наблюдались такие полосы поглощения, как, например, на рис. 2 и 3 (линия ν).

Наблюдаемый нелинейный эффект порогового увеличения восприимчивости для линии 4 позволяет сделать заключение о наличии двумерных плоских магнитных дефектов внутри спин-пайерлсовской матрицы. Точечные дефекты не могли бы привести

к нелинейному эффекту с пороговым включением восприимчивости, для них известен эффект насыщения магнитного резонанса, при котором мнимая часть восприимчивости при увеличении мощности убывает. Наличие трехмерно коррелированных областей маловероятно, поскольку в этом случае температура упорядочения должна быть более высокой, порядка $\sqrt{J_c J_b} \geq 10$ К, что приведет к наличию заметных щелей для обеих ветвей спектра. Это обстоятельство несовместимо с линейной и бесщелевой зависимостью $f_4(H)$.

6. ВЫВОДЫ

На основе анализа спектров магнитного резонанса чистых кристаллов спин-пайерлсовского магнетика при температурах значительно ниже температуры перехода выделены дефекты спин-пайерлсовской фазы со спинами $1/2$ и 1 , образованные обрывами цепочек ионов меди в доменных границах спин-пайерлсовской фазы и обменно-связанными парами этих дефектов.

Обнаружен добавочный сигнал магнитного резонанса, свидетельствующий о наличии двумерных магнитных дефектов с дальней корреляцией спинов. Предположительно, такими областями являются границы доменов спин-пайерлсовской фазы с различным значением фазы димеризации.

Авторы благодарны Л. А. Прозоровой, В. А. Ацаркину, В. В. Демидову, И. А. Зализняку, В. И. Марченко, С. С. Сосину, Л. Е. Свистову, Н. Веннер за многочисленные обсуждения, Н.-А. Krugg von Nidda за содействие в проведении измерений на частоте 9 ГГц, Ю. М. Ципенюку, В. И. Фирсову, М. Fedoroff за проведение анализов элементного состава образцов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 98-02-16572) и CRDF (грант № RP 1-207). Измерения на частоте 9 ГГц выполнены в Technische Hochschule Darmstadt (Германия) при поддержке Sonderforschungsbereich № 185.

Литература

1. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
2. K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 736 (1994).
3. L.-P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhallenne, and A. Revcholevski, *Phys. Rev. B* **53**, 5579 (1996).
4. J. W. Bray, H. Hart, L. Interrante, I. Jacobs, J. Kasper, G. Watkins, S. Wee, and J. Bonner, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 744 (1975).
5. Л. Н. Булаевский, *ФТТ* **11**, 1132 (1969).
6. H. Bethe, *Z. Phys* **71**, 205 (1931).
7. D. Khomskii, W. Geertsma, and M. Mostovoy, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl. S 6, 3239 (1996).
8. J. G. Lussier, S. M. Coad, D. F. McMorrow, and D. Paul, *J. Phys. Cond. Matter* **7**, L325 (1995).
9. L.-P. Regnault, J.-P. Renard, G. Dhallenne, and A. Revcholevski, *Europhys. Lett.* **32**, 579 (1995).
10. H. Fukuyama, T. Tanimoto, and M. Saito, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1182 (1996).

11. M. Honda, T. Shibata, K. Kindo, Sh. Sugai, T. Takeuchi, and H. Hori, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 691 (1996).
12. А. И. Смирнов, В. Н. Глазков, А. Н. Васильев, С. Коад, Д. Пол, Г. Дален, А. Ревколевсчи, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 277 (1996).
13. А. И. Смирнов, А. Н. Васильев, Л. И. Леонюк, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 646 (1996).
14. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972), с. 429.
15. M. T. Jones and D. V. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **38**, 1311 (1963).
16. D. V. Chesnut and W. D. Philips, *J. Chem. Phys.* **35**, 1002 (1961).
17. H. M. McConnell, H. O. Griffith, and D. Pooley, *J. Chem. Phys.* **36**, 2518 (1962).
18. P. Fronzes, M. Poirier, A. Revcolevschi, and G. Dhalenne, *Phys. Rev. B* **56**, 7827 (1997).
19. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1*, Мир, Москва (1972).
20. Д. Н. Астров, *ЖЭТФ* **38**, 984 (1960).
21. I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, Jr., L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, and J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976).
22. A. N. Vasil'ev, A. I. Smirnov, M. Isobe, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **56**, 5065 (1997).
23. М. И. Белинский, Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов, *ФТТ* **16**, 989 (1974).
24. Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина, *Электронный парамагнитный резонанс обменных кластеров*, Наука, Москва (1988). Ю. В. Яблоков, Б. Я. Куявская, А. В. Аблов, Л. В. Мосина, М. Д. Мазус, *ДАН СССР* **256**, 1182 (1981).
25. Б. С. Цукерблат, В. М. Новотворцев, Б. Я. Куявская, М. И. Белинский, А. В. Аблов, А. Н. Бажан, В. Т. Калинин, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 525 (1974).
26. J. Riera and A. Dobry, *Phys. Rev. B* **51**, 16098 (1995).
27. I. Yamada, M. Nishi, and J. Akimitsu, *J. Phys. Cond. Matter* **8**, 2625 (1996).
28. G. Mueller, H. Thomas, H. Beck, and J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **24**, 1429 (1981).
29. В. И. Ожогин, *ЖЭТФ* **58**, 2079 (1970).
30. В. В. Кведер, Б. Я. Котюжанский, Л. А. Прозорова, *ЖЭТФ* **63**, 2205 (1972).