

## МАГНИТНЫЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiCu}_2\text{O}_2$

*А. М. Воротинов, А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский\*, К. А. Саблина*

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

*В. Пашкович, Г. Шимчак*

*Институт физики Польской академии наук  
Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 31 октября 1997 г.

Исследованы структурные, магнитные и резонансные свойства монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , выращенных методом спонтанной кристаллизации. Полученные данные интерпретируются исходя из орторомбической кристаллической структуры полученных монокристаллов. Ниже  $T = 22.5$  К в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  устанавливается дальний антиферромагнитный порядок, а выше этой температуры зависимость магнитной восприимчивости имеет вид, характерный для взаимодействующих антиферромагнитных гейзенберговских цепочек. Сделано предположение, что установление дальнего магнитного порядка ниже 22.5 К связано с разрушением идеальной лестничной структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  из-за частичного перераспределения ионов меди и лития в узлах кристаллической решетки и других дефектов кристаллической структуры.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

С открытием высокотемпературной сверхпроводимости началось интенсивное исследование оксокупратов, не обладающих сверхпроводимостью, но имеющих в кристаллической структуре различные фрагменты  $\text{Cu-O}$ , характерные для высокотемпературных сверхпроводников. Исследованные нами ранее [1–3] оксокупраты  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{CuGeO}_3$  в стехиометрическом состоянии содержат только двухвалентные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  соответственно в квадратном и октаэдрическом кислородном окружении.

В настоящей работе впервые исследованы магнитные и резонансные свойства монокристаллического  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . В отличие от  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{CuGeO}_3$ , содержащих только двухвалентные ионы меди, в кристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  имеются как одно-, так и двухвалентные ионы меди. Магнитные ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  в этом кристалле находятся в пирамидальном кислородном окружении. Эти особенности определили наш интерес к исследованию физических свойств монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

---

\*E-mail: gap@post.krascience.rssi.ru

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  выращены медленным охлаждением расплава со скоростью 3-5 градусов в час. Состав шихты для расплава содержал  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CuO}$  в соотношении 1.2 : 1. Шихта помещалась в алундовый тигель, который в свою очередь помещался в тигель из  $\text{ZrO}_2$ . Температурный режим выбирался с учетом обезвоживания реактивов, а также разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в процессе нагревания. Максимальная температура расплава была  $1150^\circ\text{C}$ . Продолжительность выдержки расплава при максимальной температуре зависела от количества загружаемой в тигель шихты, размера тигля, тонкости помола и перемешиваемости порошков исходных реактивов и составляла обычно два-три часа. Кристаллы имели вид плоских блестящих пластин черного цвета, расположенных параллельно поверхности плавня.

Кристаллы извлекались механическим путем. Максимальные размеры кристаллов, которые удавалось извлечь таким способом, составляли  $3 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ . Длительное хранение на открытом воздухе приводит к образованию матового поверхностного слоя.

Проведенные нами рентгеновские исследования образцов [4] показали, что кристаллическая структура является орторомбической с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.725 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.857 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.409 \text{ \AA}$ . Эти параметры совпадают с данными работы [5].

Магнитная восприимчивость измерялась с помощью вибрационного и СКВИД-магнетометров в интервале температур от комнатной до 4.2 К.

Резонансные измерения выполнены на спектрометре магнитного резонанса с импульсным магнитным полем в диапазонах длин волн 8 и 6 мм в интервале температур от комнатной до 4.2 К. В парамагнитной области магнитный резонанс исследован на спектрометре ЭПР SE/X-2544 с  $\lambda = 3 \text{ см}$ .

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , измеренные в поле 80 Э в направлении оси  $c$  и в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости  $ab$ . Оценки диамагнитного вклада и восприимчивости Ван-Флека показывают, что оба этих вклада на порядок меньше измеренных значений.

Восприимчивость в направлении  $c$  во всем измеренном интервале температур выше, чем в двух других направлениях. Из высокотемпературной части обратной восприимчивости определены значения парамагнитной температуры Нееля для трех направлений:

$$\Theta_c = -47 \text{ К}, \quad \Theta_{\perp 1} = -50 \text{ К}, \quad \Theta_{\perp 2} = -38 \text{ К}.$$

Эти данные меньше приведенного в [6] значения  $\Theta = -75 \text{ К}$  для поликристаллического  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Соответствующие значения эффективного магнитного момента равны

$$\mu_c = 2.01 \mu_B, \quad \mu_{\perp 1} = 1.83 \mu_B, \quad \mu_{\perp 2} = 1.76 \mu_B.$$

Такие значения близки к теоретической величине  $1.73 \mu_B$  для иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

На рис. 2 показаны полевые зависимости намагниченности, измеренные при 4.2 К в направлении оси  $c$  и двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости  $ab$ . Все три зависимости линейны в полях до 15 кЭ. Остаточный магнитный момент и гистерезисные явления не наблюдаются.

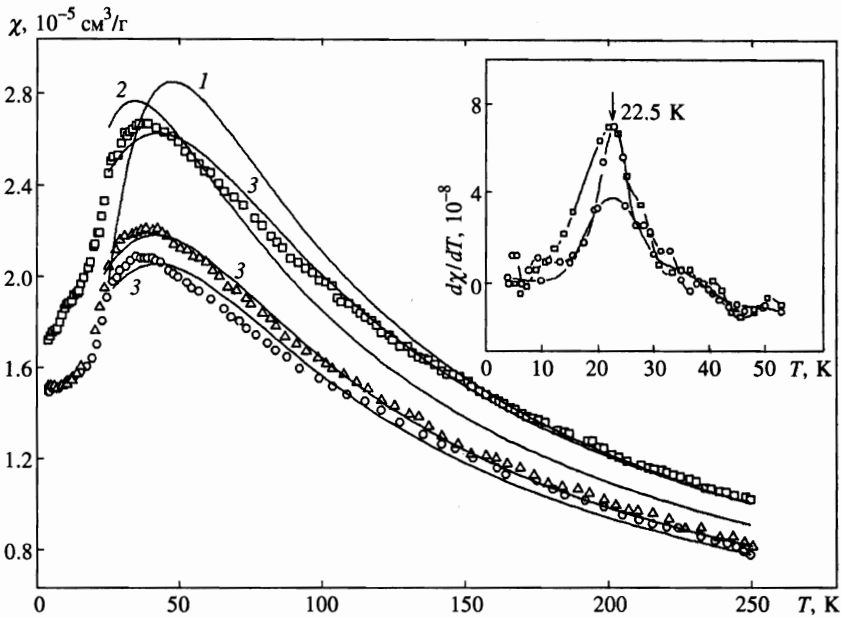


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ :  $\square$  —  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$  —  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . Теоретические кривые: 1 — альтернированная магнитная цепочка, 2 — двумерная модель Гейзенберга, 3 — одномерная модель с межцепочечным взаимодействием. На вставке: температурная зависимость производных магнитной восприимчивости

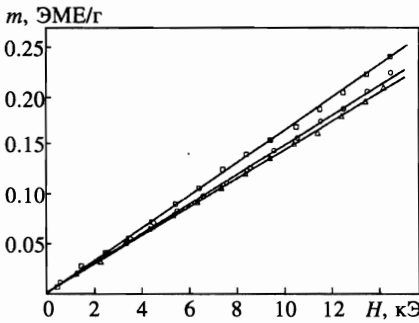


Рис. 2

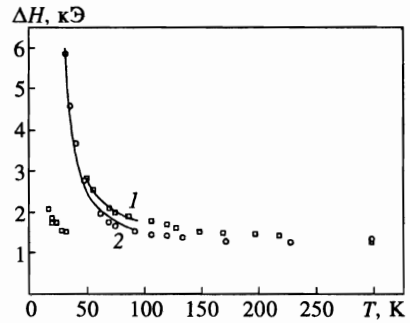


Рис. 3

Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ :  $\square$  —  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$  —  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$

Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЭПР в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\nu = 9.4 \text{ ГГц}$ : 1 — поле  $\mathbf{H}$  параллельно плоскости  $ab$ , 2 —  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Сплошные кривые — расчет по степенному закону

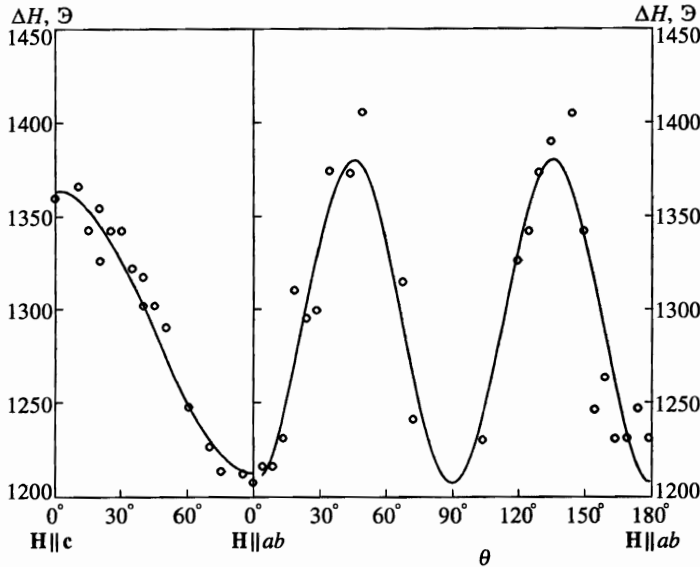


Рис. 4. Угловые зависимости ширины линии ЭПР  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре,  $\nu = 9.4$  Гц

Результаты исследования температурной зависимости ширины линии ЭПР для ориентаций внешнего магнитного поля в плоскости  $ab$  и вдоль оси  $c$  представлены на рис. 3. При понижении температуры ширина линии ЭПР резко возрастает с приближением к  $T \simeq 30$  К. Ниже этой температуры при ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$  сигнал ЭПР не наблюдался. Если поле параллельно плоскости  $ab$ , то ниже  $T \simeq 30$  К наблюдается резонансное поглощение, интенсивность которого уменьшается при дальнейшем понижении температуры. Ниже 15 К этот резонансный сигнал не обнаружен.

Угловые зависимости ширины линии ЭПР, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 4. При вращении магнитного поля в плоскости  $ab$  наблюдается синусоидальная угловая зависимость с периодом  $\pi/2$ . При вращении поля в плоскости перпендикулярной  $ab$  угловая зависимость  $\Delta H$  хорошо описывается функцией  $A + B(1 + \cos^2 \theta)$ , где подгоночные параметры  $A$  и  $B$  зависят от ориентации этой плоскости относительно кристаллографических осей в плоскости  $ab$ .

Температурные зависимости резонансных полей ЭПР для обеих ориентаций поля показаны на рис. 5. На рис. 6 приведены угловые зависимости  $g$ -факторов, измеренные при комнатной температуре. При  $\mathbf{H} \parallel c$   $g_c = 2.225$ , а в плоскости  $ab$  наблюдается слабая синусоидальная зависимость  $g$ -фактора с периодом  $\pi/2$  и экстремальными значениями 2.00 и 1.95.

На рис. 7 показана частотно-полевая зависимость магнитного резонанса, измеренная при  $T = 4.2$  К для  $\mathbf{H} \parallel c$ . Здесь же штриховой линией показана линейная зависимость  $\nu = \gamma H$  с величиной  $\gamma$ , соответствующей значению  $g_c$ , измеренному при комнатной температуре. Частотно-полевая зависимость имеет щелевой характер, описываемый полиномом

$$\nu = \nu_c + aH + bH^2 \quad (1)$$

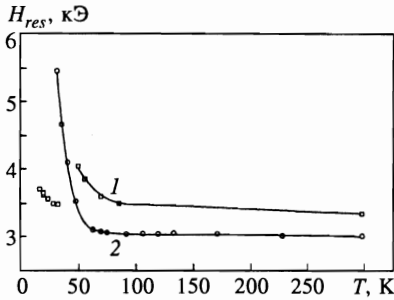


Рис. 5. Температурные зависимости резонансного поля ЭПР в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\nu = 9.4$  ГГц: 1 —  $\text{H} \parallel ab$ , 2 —  $\text{H} \parallel c$

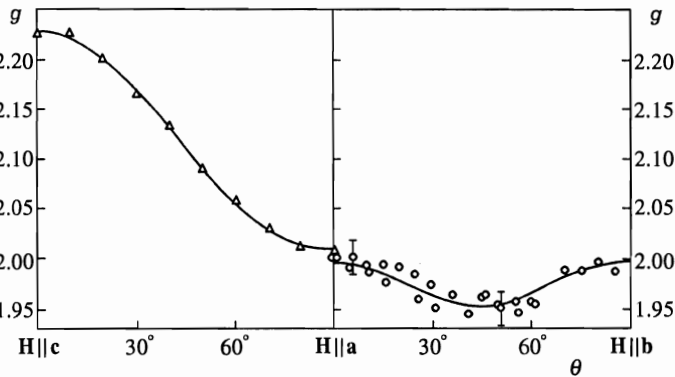


Рис. 6. Угловые зависимости  $g$ -фактора  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре,  $\nu = 9.4$  ГГц

с  $\nu_c = 29.83$  ГГц,  $a = 0.5754$  ГГц/кЭ,  $b = 0.0265$  ГГц/кЭ<sup>2</sup>. Необходимо отметить, что частотно-полевая зависимость не приближается асимптотически к линейной зависимости  $\nu = \gamma H$  с увеличением поля, а пересекает ее при  $H \approx 13$  кЭ.

На двух частотах, 44.61 и 46.27 ГГц, были измерены температурные зависимости резонансных полей при  $\text{H} \parallel c$ . В предположении, что коэффициенты  $a$  и  $b$  в (1) не зависят от температуры, вычислена температурная зависимость  $\nu_c$  (рис. 8). Температурная зависимость  $\nu_c(T)$  аппроксимируется к нулю при  $T \approx 23$  К.

На рис. 9 приведены результаты измерения угловых зависимостей резонансного поля при вращении магнитного поля в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, содержащих ось  $c$ . В пределах ошибки измерения обе зависимости совпадают. Для магнитного поля, ориентированного в плоскости  $ab$ , резонансное поле резко увеличивается, что не позволило измерить частотно-полевую зависимость в этой ориентации.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  определена в [6] рентгеновским методом как тетрагональная с пространственной группой  $P4_2/nmc$  с  $a = 5.714$  Å и  $c = 12.401$  Å. Однако позднее [5] структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  была интерпретирована как орторомбическая с

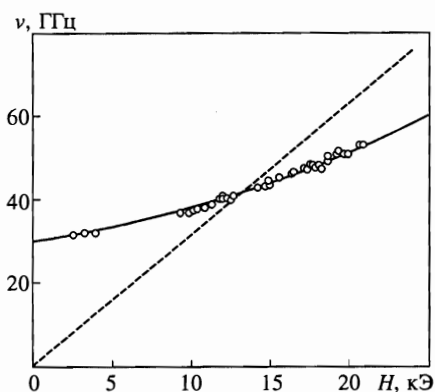


Рис. 7

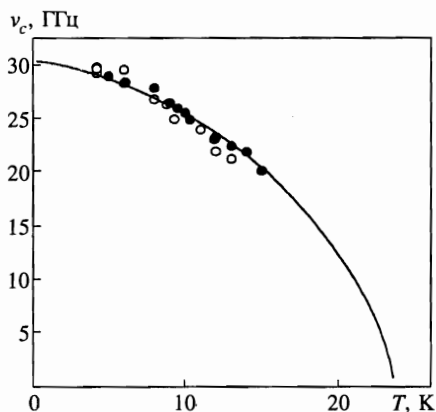


Рис. 8

Рис. 7. Частотно-полевая зависимость сигнала АФМР в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при  $T = 4.2$  К,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Сплошная линия — теоретическая кривая (1)

Рис. 8. Температурная зависимость щели АФМР в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ :  $\circ$  —  $\nu = 44.61$  ГГц,  $\bullet$  —  $\nu = 46.27$  ГГц

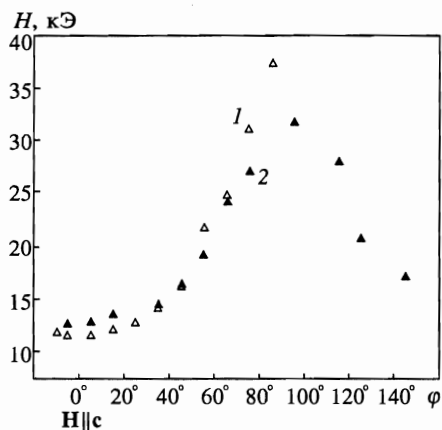
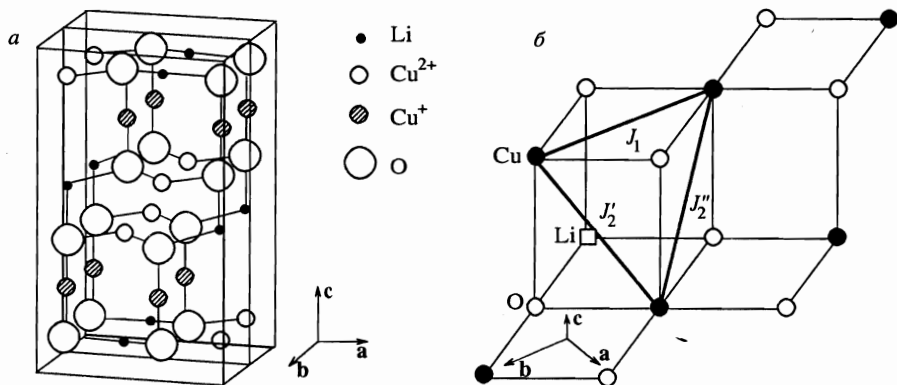


Рис. 9. Угловые зависимости резонансного поля сигнала АФМР в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при  $T = 4.2$  К,  $\nu = 41.62$  ГГц. Данные 1 и 2 получены при вращении образца в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, содержащих ось  $\mathbf{c}$  кристалла

пространственной группой  $Pnma$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 5.72$  Å,  $b = 2.86$  Å и  $c = 12.4$  Å. В этой же работе тетрагональный характер симметрии  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , обнаруженный авторами [6], объясняется тем, что из-за соотношения параметров ячейки  $a = 2b$  происходит двойникование кристалла, которое обуславливает квазитетрагональную симметрию рентгеновских спектров. В [6] также предполагается, что в зависимости от скорости охлаждения расплава и от других условий синтеза кристаллы могут иметь тетрагональную или орторомбическую симметрию. Таким образом, наблюдаемое различие в определении пространственной группы кристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  может быть связано с различным происхождением образцов.



**Рис. 10.** *a* — Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  орторомбической симметрии (по данным [5]).  
*б* — Фрагмент кристаллической структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , иллюстрирующий обменные взаимодействия

Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  с орторомбической симметрией показана на рис. 10*a*. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в основании пирамиды из ионов кислорода и связаны в цепочки вдоль оси *b* кристалла. Магнитная структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  в этом случае формируется двумя обменно-связанными между собой цепочками из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , ориентированными вдоль оси *b* кристалла и принадлежащими двум соседним атомным плоскостям, перпендикулярным оси *c* кристалла. Эти плоскости образуют слой, в котором соседние обменно-связанные пары цепочек из ионов меди находятся на значительном расстоянии друг от друга и разделены цепочками из ионов лития, также ориентированными вдоль оси *b*. Каждый слой отделен от соседнего такого же слоя плоскостью, содержащей одновалентные немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$ . Таким образом, описанную магнитную структуру можно рассматривать как состоящую из изолированных пар обменно-связанных цепочек из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , фрагмент которой показан на рис. 10*б*.

Такие магнитные структуры известны в литературе как лестничные системы (ladder system) [7], и к их исследованию в последнее время проявляется повышенный интерес. Лестничная система, состоящая из двух цепочек (two-leg), описывается двумя обменными взаимодействиями: внутри- и межцепочечным. В нашем случае, как видно из рис. 10*б*, для описания магнитной структуры необходимо ввести в рассмотрение три обменных взаимодействия. Подобная магнитная структура наблюдается в кристалле  $\text{KCuCl}_3$  [8]. В этой работе показано, что такая магнитная структура является разновидностью лестничной структуры.

Если происходит двойникование орторомбического кристалла, оно приводит к разбиению его на области (домены) так, что в соседних областях кристаллографические оси *b* повернуты на  $90^\circ$  друг относительно друга. Однако и в этом случае магнитная структура в пределах одного домена является лестничной. Поскольку при двойниковании кристалла обычно домены являются макроскопическими, то магнитную структуру кристалла в целом также можно рассматривать как лестничную.

В случае тетрагональной симметрии кристаллическая структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , предложенная авторами [6], отличается от орторомбической тем, что в двух соседних атомных плоскостях направления цепочек из ионов меди взаимно перпендикулярны. В этом случае магнитная структура не является лестничной, а, скорее всего, образует двумерную

систему, представляющую собой объемную «решетку» обменно-связанных цепочек из соседних атомных плоскостей.

Таким образом, в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  в зависимости от типа структуры (орторомбическая или тетрагональная) и величины обменной связи между цепочками могут реализоваться следующие магнитные структуры: не взаимодействующие магнитные цепочки; обменно-связанные пары магнитных цепочек; двумерная магнитная структура, состоящая из двух соседних атомных плоскостей с взаимно перпендикулярно расположенными в них цепочками.

Учитывая, что рентгеновские исследования, проведенные на наших образцах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , подтвердили орторомбическую симметрию кристалла, остановимся более подробно на магнитных структурах, которые могут реализоваться в этом случае.

Как показано в работах [7–10], основное состояние лестничной системы с  $S = 1/2$  является немагнитным и характеризуется энергетической щелью между основным и возбужденным магнитным состояниями. Наличие такой щели приводит к экспоненциальному уменьшению магнитной восприимчивости до нуля при понижении температуры ниже некоторого критического значения.

Приведенные на рис. 1 температурные зависимости восприимчивости не показывают характерного для лестничных систем низкотемпературного экспоненциального уменьшения. Более того, максимумы производных восприимчивости для всех трех направлений магнитного поля при  $T = 22.5$  К (вставка на рис. 1) свидетельствуют, скорее всего, об установлении дальнего магнитного порядка ниже этой температуры, которую можно считать температурой Нееля  $T_N$ . По-видимому, существование дальнего магнитного порядка подтверждается и наличием щели в спектре магнитного резонанса при температурах ниже 22.5 К (рис. 7 и 8). Наличие магнитного порядка в кристалле дает основание не останавливаться подробно на случае не взаимодействующих магнитных цепочек.

Строго говоря, отсутствие экспоненциального спада восприимчивости не позволяет с абсолютной уверенностью отвергнуть лестничный характер магнитной структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . В работе [11] по исследованию лестничной системы  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  показано, что примеси ионов цинка и, по-видимому, другие дефекты структуры могут приводить к появлению магнитной фазы, а при достаточной концентрации таких дефектов — и к образованию неелевского состояния. По мнению авторов работы [10], к такому же состоянию может приводить и достаточно сильная анизотропия обменного взаимодействия в цепочке.

Наличие широкого максимума на температурной зависимости восприимчивости и величина отношения  $T_N/T_{\chi_{max}} = 0.59 < 1$  свидетельствуют о низкомерном характере магнитной структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Причем антиферромагнитное взаимодействие в цепочке осуществляется через 90-градусную связь. Такая ситуация встречается в оксокупратах и, в частности, для  $\text{CuGeO}_3$  теоретически обоснована в [12].

На рис. 1 показаны теоретические температурные зависимости восприимчивости, рассчитанные в рамках двумерной и одномерной моделей Боннера–Фишера для плоскостей и взаимодействующих антиферромагнитных гейзенберговских цепочек [13, 14]. На рис. 1 приведена также теоретическая температурная зависимость магнитной восприимчивости альтернированной магнитной цепочки, поведение которой аналогично лестничной системе [15]. Наилучшее согласие с экспериментом достигается для системы взаимодействующих антиферромагнитных цепочек с  $J_1 = -31.5$  и  $|J_2| = 0.06$  К для направления внешнего магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ( $J_1$  и  $J_2$  — внутри- и междцепочеч-



ные обменные интегралы). Величина внутрицепочечного обменного взаимодействия  $J_1$ , оцененная из соотношения  $T_{\chi \max} = 1.32[|J_1|S(S+1)]$  [16], равна  $|J_1| = 39.6$  К.

Сравнение теоретических и экспериментальных кривых позволяет сделать вывод о квазиодномерном характере магнитной структуры в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Отсутствие характерного для лестничных систем экспоненциального спада восприимчивости до нуля в этом случае, по-видимому, связано с наличием в образце дефектов, приводящих к разрушению чисто лестничного состояния.

Из кристаллической структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  видно, что ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  имеют одинаковое пирамидальное кислородное окружение. Это обстоятельство, по-видимому, способствует тому, что некоторые части ионов лития и двухвалентной меди меняются местами. Возможность такого перераспределения подтверждается, например, тем, что при легировании ионами  $\text{Li}$  в  $\text{CuMg}_2\text{O}_3$  примесные ионы равномерно распределяются между позициями  $\text{Cu}$  и  $\text{Mg}$  [17], а в  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  ионы  $\text{Li}$  и  $\text{Cu}$  статистически распределены по эквивалентным позициям [6].

При таком перераспределении ионов, с одной стороны, нарушается однородность лестничной структуры, а с другой — появляется обменная связь между изолированными лестничными парами цепочек через ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , занявшие позиции ионов лития. При достаточном количестве таких ионов меди в кристалле при конечной температуре может установиться дальний магнитный порядок неелевского типа [11], а температурная зависимость магнитной восприимчивости будет описываться теоретической кривой для взаимодействующих цепочек. При этом под обменным взаимодействием между цепочками подразумевается некоторое среднее значение обменных взаимодействий между цепочками внутри лестничной пары и взаимодействий между лестничными парами, осуществляемых через внедренные в литиевые цепочки ионы меди.

В пользу версии о возможном частичном перераспределении ионов меди и лития в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  говорит и то, что после закалки образцов от высоких температур резонансные и магнитные свойства, как показали предварительные измерения, претерпели существенные изменения. При этом мы не исключаем возможности того, что перераспределение катионов может приводить к формированию тетрагональной фазы. Вопрос о влиянии термообработки на структурные и магнитные свойства  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  требует специального изучения.

Нельзя исключить, что в формировании дальнего магнитного порядка в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  принимают участие и электроны проводимости. По-видимому, наличие ионов меди с различной валентностью приводит к тому, что удельное электросопротивление  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре составляет  $\sim 10^2$ – $10^3$  Ом·см, что на несколько порядков ниже, чем в  $\text{CuGeO}_3$  и в  $\text{V}_2\text{CuO}_4$ .

Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса при низких температурах и, в частности, наличие щели в спектре магнитных возбуждений (рис. 7) и ее температурная зависимость (рис. 8) также свидетельствуют об установлении антиферромагнитного порядка ниже 22.5 К. Однако величина щели в спектре АФМР необычно мала для орторомбических антиферромагнетиков. Известно [18], что величина щели в спектре АФМР для орторомбического антиферромагнетика определяется выражением

$$\nu_c = \gamma(2H_E H'_a)^{1/2},$$

где  $H_E$  — обменное поле, а  $H'_a$  в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля относительно осей кристалла представляет собой либо одно из двух эффективных полей  $H_{a1}$  и  $H_{a2}$ , описывающих анизотропию двухосного антиферромагнетика, либо

их разность. В принципе, возможна ситуация, когда значения  $H_{a1}$  и  $H_{a2}$  близки по величине и их разность определяет достаточно малую величину энергетической щели. Но и в этом случае остается непонятным отсутствие заметных аномалий на полевых зависимостях намагниченности в поле  $H_c = (2H_E H'_a)^{1/2} \approx 11.8$  кЭ, обусловленных спин-флоп-переходом.

С другой стороны, частотно-полевая зависимость не приближается асимптотически к зависимости  $\nu = \gamma H$  при увеличении магнитного поля, как должно быть в орторомбических антиферромагнетиках, а пересекает ее. Подобные частотно-полевые зависимости наблюдаются, например, в антиферромагнетиках с треугольной магнитной структурой [19].

При ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно оси  $c$  кристалла не удалось измерить частотно-полевую зависимость на частотах выше 37 ГГц из-за резкого увеличения резонансного поля. Однако исходя из угловой зависимости резонансного поля АФМР (рис. 9) можно предположить, что при отклонении внешнего магнитного поля от оси  $c$  кристалла уменьшаются щель в спектре АФМР и наклон кривой частотно-полевой зависимости.

Вполне возможно, что все необычные особенности АФМР связаны с образованием неколлинеарной магнитной структуры при  $T < T_N$ . Появление такой структуры может быть вызвано фрустрацией обменных взаимодействий в треугольной конфигурации связей (см. рис. 10б).

Увеличение ширины линии ЭПР при понижении температуры ниже  $\approx 80$  К, показанное на рис. 3, описывается теоретической зависимостью  $\Delta H \propto [(T - T_N)/T_N]^{-n}$ . Наилучшее согласие с экспериментальными результатами достигается при значениях  $n = 1.28$  и  $n = 1.35$  для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  соответственно. Эти значения критических индексов близки к определенным экспериментально для квазиодномерных магнетиков  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$  и  $\text{CsNiCl}_3$ ,  $\text{RbNiCl}_3$  значениям  $n = 1.1-1.2$  [20, 21].

Анализ ширины линии и величин  $g$ -факторов, измеренных при комнатной температуре (рис. 4 и 6), позволяет отметить следующее. Большая величина  $\Delta H$  не может быть объяснена диполь-дипольным и эффективным обменным,  $J_{\text{eff}} \propto 3\Theta_N/2zS(S+1)$ , взаимодействиями, а определяется анизотропными обменными взаимодействиями. При изменении ориентации магнитного поля от оси  $c$  к плоскости  $ab$  наблюдаются типичные угловые зависимости  $\Delta H$  и  $g$ -фактора, подчиняющиеся закону  $\propto A(1 + \cos^2 \theta)$ . Однако в плоскости  $ab$  обе зависимости имеют 90-градусную периодичность, в то время как в орторомбических кристаллах эти зависимости имеют 180-градусный период, а в тетрагональных кристаллах угловая зависимость отсутствует, если не учитывать вкладов от обменных взаимодействий более высокого порядка. На наш взгляд, такое несоответствие вызвано двойникованием кристалла, при котором в соседних доменах кристаллографические оси развернуты вокруг оси  $c$  на  $90^\circ$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структурных, магнитных статических и резонансных свойств монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  позволяет сделать следующие выводы.

Соединение  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  является квазинизкомерным магнетиком. При температуре  $T = 22.5$  К в монокристалле  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  устанавливается дальний антиферромагнитный

порядок. Сделано предположение о неколлинеарности магнитной структуры в магнитоупорядоченной фазе.

Полученные экспериментальные результаты интерпретированы исходя из орторомбической кристаллической структуры исследуемых образцов (пространственная группа  $P_{nma}$ ). В идеальной кристаллической структуре  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  расположение атомов предопределяет магнитную структуру двухцепочечного лестничного типа. Однако дефекты кристаллической структуры, среди которых наиболее вероятны частичное перераспределение ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  и лития  $\text{Li}^+$  в цепочках и кислородная нестехиометрия, по-видимому, приводят к разрушению синглетного состояния, характерного для идеальных лестничных систем со спином  $S = 1/2$ , и установлению дальнего магнитного порядка.

Авторы выражают глубокую благодарность К. С. Александрову и О. А. Баякову за полезные обсуждения при написании статьи, Д. А. Великанову за измерения магнитной восприимчивости, Н. И. Киселеву за измерения электросопротивления.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 6F0004).

## Литература

1. G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, A. M. Vorotinov, V. N. Vasiliev, A. I. Kruglik, A. D. Balaev, D. A. Velikanov, and N. I. Kiselev, *Sol. St. Comm.* **79**, 317 (1991).
2. A. I. Pankrats, G. A. Petrakovskii, and K. A. Sablina, *Sol. St. Comm.* **91**, 121 (1994).
3. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, А. М. Воротынов и др., *ЖЭТФ* **98**, 1382 (1990).
4. W. Paszkowicz, A. Vorotinov, K. Sablina, and G. Petrakovskii, in *Abs. of Int. Conf. on X-Ray Powder Diffraction analysis of Real Structure of Matter (Slovakia)* (1995), p. 68.
5. R. Berger, P. Onnerud, and R. Tellgren, *J. Alloys Compounds* **184**, 315 (1992).
6. S. J. Hibble, J. Kohler, and A. Simon, *J. Solid State Chem.* **88**, 534 (1990).
7. E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
8. H. Tanaka, K. Takatsu, W. Shiramura, and T. Ono, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1945 (1996).
9. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
10. H. Watanabe, K. Nomura, and S. Takada, *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 2845 (1993).
11. H. Fukuyama, N. Nagaosa, M. Saito, and T. Tamimoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 2377 (1996).
12. W. Geerstma and D. Khomskii, *Phys. Rev. B* **54**, 3011 (1996).
13. J. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **135**, 640 (1964).
14. G. S. Rushbrook and P. J. Wood, *Mol. Phys.* **1**, 257 (1958).
15. W. E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* **52**, 1985 (1981).
16. T. de Neef, *Phys. Rev. B* **13**, 4141 (1976).
17. W. Winkelmann, H. A. Grat, and N. H. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 310 (1994).
18. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд-во АН СССР, Москва (1963), с. 165.
19. Л. А. Прозорова, В. И. Марченко, Ю. В. Красняк, *Письма в ЖЭТФ* **41**, 522 (1985).
20. Y. Ajiro, H. Matsukawa, and Y. Shuni-Ichi, *Phys. Lett. A* **72**, 367 (1979).
21. V. V. Velichko and E. A. Petrakovskaia, in *Proc. of the 1st Intern. Conf. on Physics of Magnetic Materials, Poland, 1980*.