

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА CuGeO_3

© Г.А.Петраковский, А.И.Панкрац, К.А.Саблина, А.М.Воротынов, Д.А.Великанов, А.Д.Васильев, Г.Шимчак,* С.Колесник*

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

* Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша
(Поступила в Редакцию 9 января 1996 г.)

Изучены магнитные и резонансные свойства кристаллов CuGeO_3 двух типов (голубых и зеленых), а также влияние на эти свойства окислительного и восстановительного отжига. Обнаружено, что зеленые кристаллы отличаются от голубых наличием второй магнитной фазы, не испытывающей спин-пайерлсовского (СП) перехода. Появление этой фазы обусловлено магнитными кластерами, вызванными либо кислородной нестехиометрией, либо дефектами кристаллической структуры, возникающими под действием сильных внешних напряжений. При температурах ниже СП-перехода оба типа дефектов вызывают появление ненулевой восприимчивости. Выше СП-перехода дефекты кристаллической структуры снижают температуру установления ближнего магнитного порядка, а кислородная нестехиометрия изменяет анизотропию обменных взаимодействий. С помощью кристаллизации из аморфного состояния в восстановительной атмосфере получен образец CuGeO_3 с сильной кислородной нестехиометрией, не испытывающий СП-перехода.

Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе оксида меди стимулировало повышенный интерес к изучению свойств материалов, содержащих характерные для ВТСП фрагменты структуры, связанные с Cu-O . Такими материалами являются, например, CuO , CuGeO_3 , Bi_2CuO_4 , LiCu_2O_2 и др. Их также называют иногда прародителями ВТСП, хотя интенсивное изучение их началось после открытия ВТСП.

В нашей публикации по исследованию магнитных свойств кристаллического и аморфного CuGeO_3 [1] впервые был обнаружен аномальный ход температурной зависимости восприимчивости, оценены обменные параметры, сделан вывод о низкомерном характере магнитного состояния.

В процессе работы по выращиванию монокристаллов CuGeO_3 методом спонтанной раствор-раплавной кристаллизации было замечено, что в зависимости от условий синтеза кристаллы имели не только различную форму (игольчатые, пластинчатые, объемные и монокристаллы), но и различную степень мозаичности, поверхностного блеска и т. д.

Кроме того, кристаллы различались по цвету: однородные (зеленые и голубые¹) и неоднородные, содержащие темные участки. Цвет кристаллов зависит также от соотношения $\text{CuO}:\text{GeO}_2$ в расплаве, от введения в расплав других оксидов (PbO , B_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , Li_2O , Ga_2O_3 и др.).

В магнитном отношении голубые и зеленые кристаллы ведут себя по-разному. В работе [1] на температурной зависимости восприимчивости для зеленого CuGeO_3 (рис. 1) наблюдались резкий спад восприимчивости при ~ 14 К, а затем подъем при дальнейшем понижении температуры. Анализируя в этой работе температурное поведение восприимчивости, ее полевые зависимости при разных температурах, температурные зависимости характеристик магнитного резонанса, мы пришли к выводу о существовании дальнего магнитного порядка при температурах ниже 7 К. Нейтронографические измерения на зеленых кристаллах провести не удалось, а измерения на порошке CuGeO_3 , приготовленном по керамической технологии и имеющем голубой цвет, не обнаружили магнитного порядка при 4.2 К.

В голубых образцах восприимчивость ниже 14 К (рис. 2) падает до нуля. На этих образцах исследовано упругое и неупругое рассеяние нейтронов [2], а также не обнаружен магнитный порядок.

В дальнейших работах [3,4] спад восприимчивости к нулю, начинающийся при $T_d = 14$ К, интерпретируется как спин-пайерлсовский переход [5]. Необходимо заметить, что если в многочисленных публикациях по CuGeO_3 резкий спад восприимчивости при 14 К наблюдается всегда, то низкотемпературная часть этой аномалии различается, в некоторых работах [3,4] восприимчивость падает до нуля, как в наших голубых монокристаллах, а в других — восприимчивость не достигает нуля, как в зеленых кристаллах, и имеет подъем [6] или тенденцию к такому подъему [7].

Различие между голубыми и зелеными кристаллами CuGeO_3 может быть связано со следующими факторами. Во-первых, зеленые кристаллы могут содержать какие-либо парамагнитные примеси, которые часто обуславливают типичный парамагнитный вклад при низких температурах. Во-вторых, это может быть связано с различной степенью кислородной нестехиометрии, вызванной потерей кислорода во время плавления [8] и различием в условиях синтеза CuGeO_3 . Наконец, внутренние напряжения или другие дефекты кристаллической структуры также могут приводить к изменению цвета кристаллов и его магнитных свойств. Понятно, что в реальных кристаллах могут сочетаться все перечисленные факторы.

Выяснению причин различного поведения магнитной восприимчивости и резонансных свойств CuGeO_3 посвящена настоящая работа. С этой целью мы исследовали влияние термообработки в восстановительной и окислительной средах на магнитные и резонансные свойства CuGeO_3 .

¹ Строго говоря, это различие невелико, и правильнее было бы их называть «чисто голубые» и «голубые с зеленым оттенком». Однако для краткости будем называть их соответственно «голубые» и «зеленые». По этой терминологии, в работе [1] были синтезированы и исследованы зеленые кристаллы CuGeO_3 .

1. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы CuGeO_3 выращивались методом спонтанной кристаллизации из расплава смеси GeO_2 и CuO в соотношении 1.0:1.2 или раствора-расплава с растворителем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ при максимальных температурах 1100–1250°C и скорости охлаждения 1–5°C/h. Применение растворителя способствует преимущественному образованию игольчатой формы кристаллов. Пластинчатые кристаллы легко скалываются по плоскости, перпендикулярной оси a . Игольчатые и тонкие пластинчатые монокристаллы легко изгибаются. Максимальный размер выращенных объемных монокристаллов составляет $15 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Поликристаллические образцы изготавливались в виде таблеток по керамической технологии.

Рентгеноструктурный анализ зеленых и голубых образцов на ДРОН-2 не выявил различия в их кристаллической структуре при комнатной температуре. Более того, анализ рентгеновских данных допускал их расшифровку как в рамках пространственной группы C_{2v} [9], так и D_{2h} [10]. В то же время наши данные по упругому рассеянию нейтронов [2] на порошках из голубых монокристаллов хорошо описываются пространственной группой D_{2h} .

Закалка образцов проводилась с помощью печи-катапульты [11] от температуры 1170°C со скоростью порядка 10^5 °C/s .

Окислительный и восстановительный отжиги образцов проводились в горизонтальной трубчатой печи. Образцы размещались в кварцевой трубке, через которую пропусклся поток O_2 или CO соответственно для окислительного или восстановительного отжига в течение выдержки и охлаждения печи.

Магнитная восприимчивость измерялась с помощью вибрационного и СКВИД-магнетометров в интервале температур от комнатной до 4.2 K, а для отдельных образцов — до 1.2 K.

Резонансные измерения выполнены на спектрометре магнитного резонанса с импульсным магнитным полем в восьми- и шестимиллиметровом диапазоне длин волн в интервале температур до 4.2 K, для отдельных образцов до 2.5 K.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости зеленого CuGeO_3 , измеренная в поле 5 kOe в трех кристаллографических направлениях. Здесь же (вставка a) приведены результаты СКВИД-измерений до температуры 1.2 K в поле 13 Oe, приложенном в направлении c -оси. Прежде всего обращает на себя внимание заметная анизотропия восприимчивости как при высоких температурах, так и в области низкотемпературного подъема. Анизотропия высокотемпературной части зависимости восприимчивости обсуждена в нашей работе [1]. Сравнение данных [3] с нашими для голубых образцов (рис. 2) показывает, что восприимчивости в направлении b - и c -осей совпадают, а в направлении a -оси восприимчивость для зеленого CuGeO_3 лежит значительно выше, и при этом ее величина меняется от образца к образцу.

Низкотемпературную часть восприимчивости можно представить в виде суперпозиции двух вкладов. Один уменьшается, начиная с T_d ,

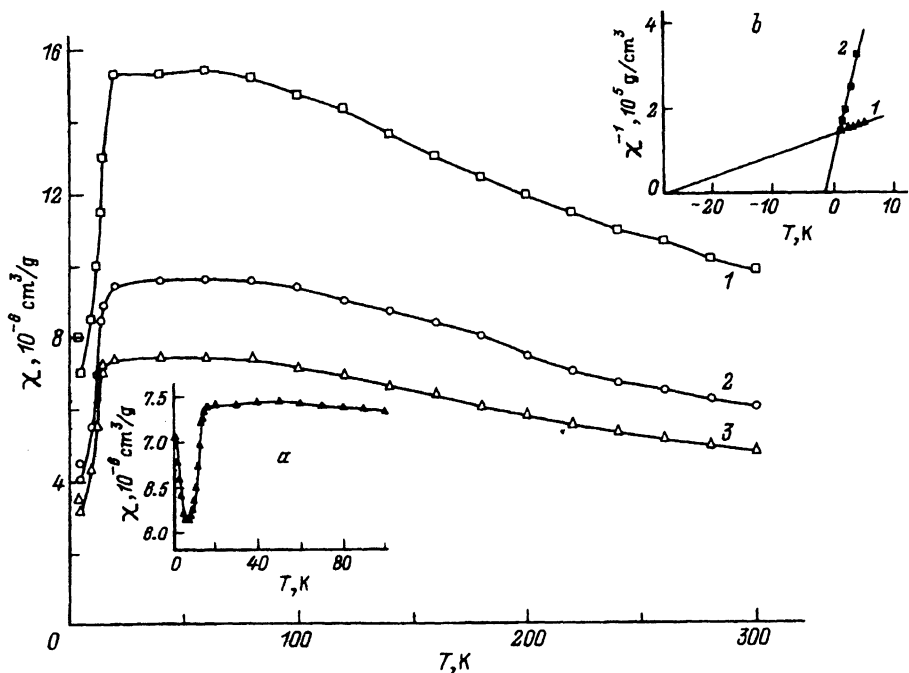


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллического зеленого CuGeO_3 , измеренная в поле 5 кОе.

1 — $\text{H} \parallel \text{a}$, 2 — $\text{H} \parallel \text{b}$, 3 — $\text{H} \parallel \text{c}$. Вставка (а) — температурная зависимость восприимчивости, измеренная в поле 13 Ое в направлении с. Вставка (б) — температурная зависимость низкотемпературной части обратной восприимчивости, измеренной в полях: 1 — 13 Ое, 2 — 5 кОе.

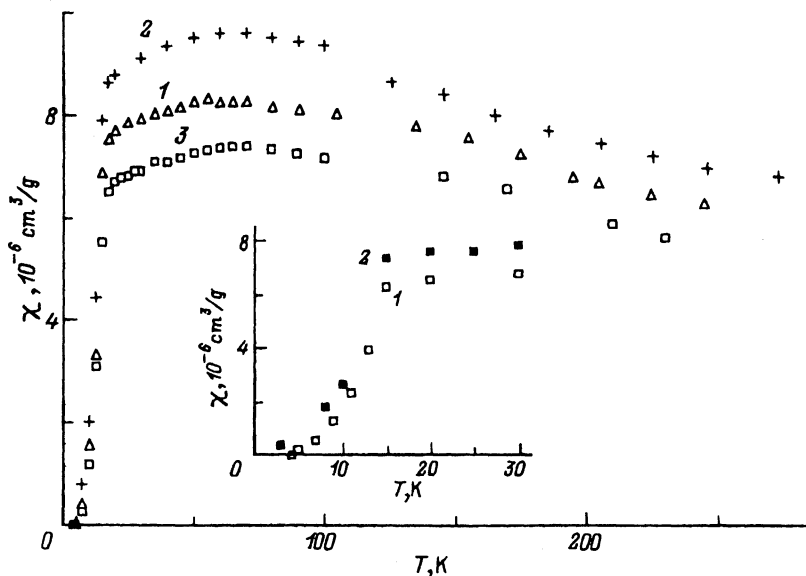


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллического голубого CuGeO_3 , измеренная в поле 270 Ое.

1 — $\text{H} \parallel \text{a}$, 2 — $\text{H} \parallel \text{b}$, 3 — $\text{H} \parallel \text{c}$. Вставка — температурная зависимость восприимчивости исходного образца (1) и после восстановительного отжига (2), измеренная в поле 5 кОе.

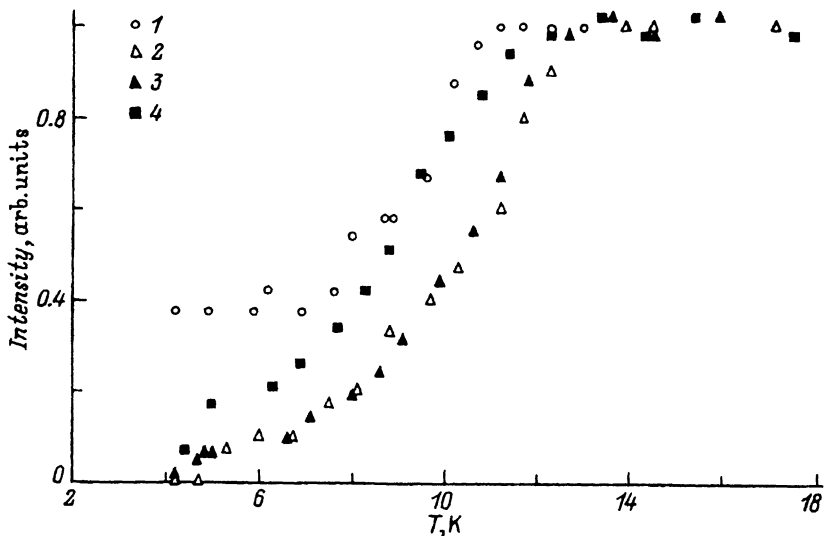


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности магнитного резонанса в CuGeO_3 .

1 — зеленый монокристалл, 2 — исходный голубой монокристалл, 3 — голубой монокристалл после отжига в CO, 4 — поликристаллический CuGeO_3 после отжига в атмосфере CO при 400 и 450°С.

другой подчиняется закону Кюри-Вейсса и связан, по нашему предположению, с присутствием в образце второй магнитной фазы. Исходя из такого представления, мы получили для этой фазы значение парамагнитной температуры Нееля $\Theta = -27$ К.

На рис. 3 показана температурная зависимость интегральной интенсивности линии магнитного резонанса в CuGeO_3 . Для зеленого образца интенсивность при понижении температуры сначала экспоненциально уменьшается, начиная с T_d , затем выходит на плато, высота которого меняется от образца к образцу в пределах $(0.2-0.4)I(T_d)$, где $I(T_d)$ — интенсивность линии при $T = T_d$. Кроме того, значение T_d для зеленых образцов систематически ниже, чем для голубых. Это отличие лежит в пределах 1–1.5 К и также меняется от образца к образцу. Такое различие параметры зеленых образцов позволяет предположить наличие в них областей с дефектностью структуры. В частности, как уже указывалось выше, это может быть нестехиометрия по кислороду, вероятность которой в оксидных соединениях меди велика, как показывает опыт исследования ВТСП. Понятно, что степень нестехиометрии в разных образцах может быть различной.

Для восстановления стехиометрии зеленых кристаллов был проведен отжиг образцов в атмосфере кислорода при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Отжиг не привел к заметным изменениям как низкотемпературного подъема восприимчивости, так и высоты плато в температурной зависимости интенсивности магнитного резонанса. Не произошло заметного изменения значений восприимчивости по всем осям и в высокотемпературной области.

Такая же термообработка была проведена для голубого CuGeO_3 . И в этом случае в результате термообработки восприимчивости и резонансные характеристики не изменились во всем интервале температур.

Цвет образцов после кислородной термообработки также практически не изменился.

Более эффективным с этой точки зрения был восстановительный отжиг в атмосфере СО. Термообработка голубого монокристалла при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 10 h вызвала сильное изменение цвета. Причем было обнаружено, что внутренние слои образцов остались голубыми, а поверхностные сразу после отжига имели черный цвет, который в течение последующих 8–10 суток изменился до темно-зеленого.

На вставке на рис. 2 показаны низкотемпературные участки восприимчивости для голубого монокристалла, измеренные в направлении с-оси до и после отжига. Для отожженного образца при $T = 4.2\text{ K}$ восприимчивость отличается от нуля, хотя это отличие и невелико. Из параметров магнитного резонанса это отличие в поведении отожженного и исходного образцов еще менее заметно (рис. 3).

Мы считаем, что слабость влияния восстановительного и окислительного отжигов на низкотемпературную часть восприимчивости монокристаллов CuGeO_3 связана с тем, что этому отжигу подвержены только поверхностные слои образцов, вклад которых в интегральную интенсивность магнитного резонанса и восприимчивость незначителен. Гораздо большего эффекта можно ожидать для порошкообразных образцов с большой поверхностью взаимодействия.

Порошкообразные образцы были изготовлены растиранием голубых монокристаллов CuGeO_3 . Полученный таким способом порошок имел зеленый цвет. Температурная зависимость восприимчивости исходного порошкообразного CuGeO_3 приведена на рис. 4. Обращает на себя внимание, что восприимчивость не падает до нуля и имеется низкотемпературный подъем, как в зеленом CuGeO_3 . Выше T_d максимум восприимчивости смещен в область 25 K. Термообработка этого порошка проводилась в потоке СО в три этапа (при 400, 460 и 500°C) длительностью по 5 h каждый. Цвет порошка в результате термообработки стал неоднородным: от серого до светло-коричневого.

На рис. 4 приведены восприимчивости для порошка после первых двух термообработок, а также после третьего дополнительного отжига при 500°C . Уже в результате первых двух отжигов магнитная восприимчивость в высокотемпературной области приобретает обычный вид с широким максимумом в области 55 K. При этом после каждого нового отжига возрастает абсолютное значение восприимчивости выше T_d . В низкотемпературной области отжиг в атмосфере СО привел к исчезновению подъема восприимчивости по крайней мере в области температур до 4.2 K и уменьшению минимального значения восприимчивости после термообработки.

Аналогичная динамика влияния отжига в атмосфере СО наблюдается при измерении интенсивности линии магнитного резонанса. Из рис. 3 хорошо видно, что появление ненулевой интенсивности магнитного резонанса при низких температурах сопровождается уменьшением T_d по сравнению с исходным голубым CuGeO_3 .

Для более сильного изменения кислородной нестехиометрии мы использовали тот факт, что при плавлении CuGeO_3 происходит резкая потеря кислорода. Из дериватограммы [8] видно, что эти потери достигают 5%. Можно предположить, что образцы, полученные аморфизацией расплава путем быстрой закалки с последующей их кристаллизацией в атмосфере СО, будут содержать значительный недостаток

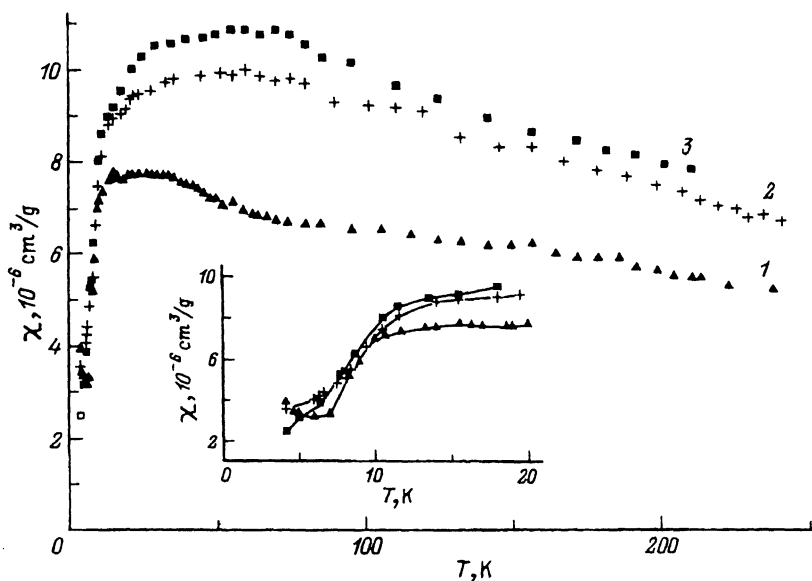


Рис. 4. Температурная зависимость восприимчивости поликристаллического CuGeO_3 , измеренная в поле 5 кОе.

1 — исходный порошок, 2 — после отжига в атмосфере CO при температурах 400 и 450°С, 3 — после дополнительного отжига в CO при температуре 500°С. На вставке — низкотемпературная часть этих зависимостей.

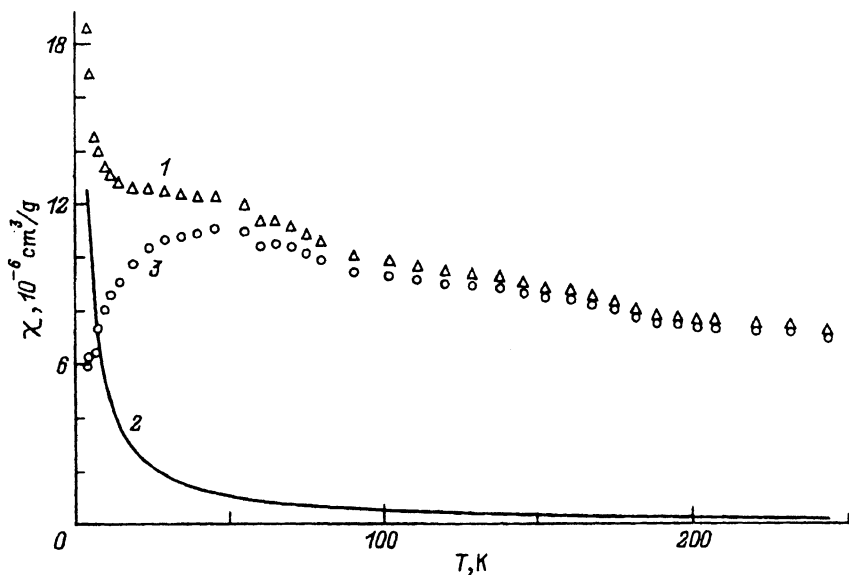


Рис. 5. Температурная зависимость восприимчивости CuGeO_3 , закристаллизованного из аморфной фазы в атмосфере CO.

1 — эксперимент, 2 — абсолютный вклад аморфной фазы, 3 — кристаллическая фаза.

кислорода. Закаленные образцы, как и прежде [1], имели вид тонких черных пластинок. В дальнейшем аморфные образцы подвергались кристаллизационному отжигу при температуре 650°C в атмосфере CO в течение 2 h. Закристаллизованные образцы имели коричневый цвет.

Рентгенограмма, полученная с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ на растертых в порошок пластинках, показала, что закаленные образцы аморфизовались не полностью. На фоне очень размытого гало наблюдаются слабые пики, расположенные в местах наиболее интенсивных рефлексов кристаллического CuGeO_3 . Наличие пиков обусловлено тем, что в нашем эксперименте температура, от которой происходила закалка образца, не превышала температуру расплава. Ранее было установлено [1], что при закалке CuGeO_3 от температур, на $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ превышающих температуру плавления 1250°C , достигалась полная аморфизация образцов. Анализ рентгенограммы образца, полученного кристаллизацией аморфного CuGeO_3 , показывает незначительное содержание аморфной фазы.

На рис. 5 показана температурная зависимость восприимчивости CuGeO_3 , полученного кристаллизацией из аморфного состояния. По магнитным свойствам эти образцы отличаются от зеленых и голубых кристаллов отсутствием спин-пайерлсовского перехода. В то же время наблюдаются широкий максимум в районе 45 K и низкотемпературный подъем восприимчивости в области низких температур. Магнитный резонанс на частоте 45.8 GHz наблюдался во всей области температур выше 4.2 K, причем интенсивность линии увеличивалась при приближении к температуре жидкого гелия. В температурной зависимости ширины линии наблюдался слабо выраженный максимум в районе 45 K. Исчезновение спин-пайерлсовского перехода в номинально чистом CuGeO_3 обнаружено впервые.

3. Обсуждение результатов

Кислородная нестехиометрия зеленых монокристаллов CuGeO_3 возникла, на наш взгляд, в результате некоторых особенностей технологии их выращивания. Если голубые кристаллы росли на поверхности расплава в открытом тигле, то зеленые — на дне тигля, закрытого крышкой. Нестехиометрия изменяет восприимчивость CuGeO_3 . Причем если для магнитного поля, приложенного в направлениях \mathbf{b} и \mathbf{c} , восприимчивость зеленых образцов по абсолютной величине незначительно отличается от голубых, то в направлении \mathbf{a} увеличивается в некоторых образцах почти в 2 раза. Таким образом, кислородная нестехиометрия вызывает специфическое изменение анизотропии обменных взаимодействий. Понятно, что если бы потеря ионов кислорода из любой позиции кислородного октаэдра происходила с одинаковой вероятностью, что усредненные соответствующих локальных деформаций октаэдра по всему кристаллу не приводило бы к изменению анизотропии обменных взаимодействий. Мы предполагаем, что в первую очередь теряются ионы кислорода из вершин октаэдров, расположенные наиболее близко к плоскости спайности \mathbf{bc} , в которой химические связи ослаблены. В результате потери этого иона деформация кислородного октаэдра приводит к локальному изменению геометрии обменных связей между ионами меди в зеленом CuGeO_3 .

Образец	Θ_a, K	Θ_b, K	Θ_c, K	$\mu_a, \mu\text{B}$	$\mu_b, \mu\text{B}$	$\mu_c, \mu\text{B}$	g_a	g_b	g_c
Зеленый исходный	-266	-189	-256	2.87	2.08	1.98	2.190	2.266	2.083
Голубой исходный	-268	-219	-203	2.10	2.09	1.83	2.130	2.260	2.077
Голубой отожженный в O_2	-	-	-200	-	-	1.71	-	-	-
То же в CO	-	-	-206	-	-	1.89	-	-	-

Изменения локальных обменных взаимодействий и спин-фононной связи, возникающие вблизи кислородных вакансий, нарушают однородный антиферромагнитный порядок вдоль оси c и приводят к образованию кластеров с антиферромагнитным взаимодействием, в которых не происходит спин-пайерлсовского перехода. Эти кластеры обуславливают некоторое снижение температуры перехода T_d и низкотемпературный подъем восприимчивости в зеленом CuGeO_3 . К аналогичным эффектам приводит замещение меди в пепочке диамагнитными ионами [12,13].

При $T < T_d$ антиферромагнитное взаимодействие между кластерами ослаблено. По этой причине парамагнитная температура Нееля $\Theta = -27 \text{ K}$, полученная из измеренной в поле 13 Oe низкотемпературной части восприимчивости, значительно меньше, чем в кристалле при температурах выше T_d . По этой же причине достаточно сильное внешнее магнитное поле подавляет взаимодействие между кластерами. По-видимому, этим объясняется резкое уменьшение по абсолютной величине парамагнитной температуры Нееля для низкотемпературной части восприимчивости зеленого CuGeO_3 до $\Theta = -1.5 \text{ K}$ при измерении в магнитном поле 5 kOe (вставка b на рис 1).

В таблице приведены парамагнитные температуры Нееля, эффективные магнитные моменты и g -факторы голубых и зеленых кристаллов CuGeO_3 , полученные из статических магнитных и резонансных измерений. Необходимо отметить, что если восприимчивость зеленого CuGeO_3 наиболее сильно отличается от голубого для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, то парамагнитные температуры Нееля для этого направления поля совпадают. Полученные из данных по восприимчивости значения μ_{eff} голубых кристаллов лежат в разумных для Cu^{2+} пределах. В то же время в зеленых кристаллах значение $\mu_a = 2.87 \mu\text{B}$ аномально велико и не может быть объяснено различием g -факторов.

В таблице приведены также параметры Θ_c и μ_c голубого CuGeO_3 после окислительного и восстановительного отжигов. Слабая эффективность этих отжигов для монокристаллических образцов обусловлена, как уже отмечалось, малой поверхностью взаимодействия с газовой средой. Кроме того, для кислородной термообработки характерно обратимое изменение содержания кислорода при нагревании и охлаждении [8].

При исследовании порошкообразных образцов неожиданный результат появился уже на этапе приготовления исходных порошков.

Оказалось, что после растирания голубых монокристаллов возникают ненулевая восприимчивость и ее низкотемпературный подъем (вставка на рис. 4). Это говорит о том, что возникновение магнитных кластеров связано не только с кислородной нестехиометрией, но и с дефектами кристаллической структуры, возникающими в процессе растирания. Известно [8], что давления, сопутствующие растиранию, могут приводить к аморфизации CuGeO_3 . Такими дефектами могут быть, например, дислокации, появляющиеся в результате пластических деформаций кристалла. Эти дефекты приводят к резкому снижению температуры перехода в синглетное состояние до $T_d = 10$ К и уменьшению температуры установления ближнего порядка до 25 К. По-видимому, локальное разупорядочение, связанное с магнитными кластерами в этом случае, имеет характер, отличающийся от случая кислородной нестехиометрии.

Отжиг в восстановительной атмосфере снимает внутренние напряжения и стимулирует движение дислокаций на поверхность частиц, делая их объем более однородным, но одновременно возникают дефекты, вызванные кислородной нестехиометрией. Таким образом, наблюдаемая при низких температурах ненулевая восприимчивость обусловлена кислородной нестехиометрией, являющейся результатом восстановительного отжига. Такое представление хорошо коррелирует с данными магнитного резонанса.

В высокотемпературной области уже после первого отжига максимум восприимчивости возвращается к $T = 60$ К (рис. 4). При этом увеличение степени кислородной нестехиометрии, как отмечалось выше, изменяет анизотропию обменного взаимодействия и повышает магнитную восприимчивость в направлении оси a . Если оценить среднее значение восприимчивости поликристалла из данных для монокристаллического зеленого CuGeO_3 (рис. 1), в котором χ_a аномально увеличена, то полученное значение $10.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ при $T = 60$ К совпадает с наблюдаемым в порошке после второго отжига при этих же температурах.

В работе [14] восстановительный отжиг поликристаллических образцов CuGeO_3 проводился в потоке H_2/N_2 при температуре 385°C в течение 12 h и привел к тому, что образцы приобрели черный цвет, а электросопротивление их при комнатной температуре упало на несколько порядков. В нашем случае такого резкого изменения цвета не обнаружено, а в электрическом отношении наши образцы остались диэлектриками. По-видимому, используемые нами условия восстановительного отжига все-таки не являются достаточно эффективными.

Наибольшее влияние кислородной нестехиометрии обнаружено в поликристаллических образцах CuGeO_3 , полученных из аморфного состояния кристаллизацией в потоке CO . Из рентгеновских данных следует, что полученные образцы содержат незначительную часть аморфного состояния. Учитывая, что аморфный CuGeO_3 является парамагнетиком [1] и его восприимчивость подчиняется закону Кюри, а восприимчивость кристаллического CuGeO_3 при $T > 100$ К — закону Кюри–Вейсса, экспериментальную температурную зависимость восприимчивости в этой области температур можно представить в виде

$$\chi = \alpha \frac{C_{AM}}{T} + (1 - \alpha) \frac{C_{CR}}{T - \Theta_{CR}},$$

где C_{AM} и α — постоянная Кюри и относительная концентрация аморфной фазы, C_{CR} и Θ_{CR} — постоянная Кюри-Вейсса и парамагнитная температура Нееля для кристаллического CuGeO_3 . Для подгонки взято значение $C_{AM} = 3.09 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{K/g}$ [1], остальные параметры являлись подгоночными. Подгонка методом наименьших квадратов дает концентрацию аморфной фазы $\alpha = 0.12$ и параметры кристаллической фазы $C_{CR} = 4.74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{K/g}$ и $\Theta_{CR} = -313 \text{ K}$. На рис. 5 сплошной линией показан абсолютный вклад аморфной фазы в восприимчивость, кружками — разность между экспериментальными данными и вкладом аморфной фазы, определяющая магнитную восприимчивость кристаллической фазы CuGeO_3 . Сильная кислородная нестехиометрия разрушила спин-пайерлсовский переход, а широкий максимум восприимчивости и слабо выраженный максимум ширины линии магнитного резонанса в районе 45 К позволяет предположить наличие магнитного фазового перехода. Природа магнитного состояния, в которое переходит кристаллический CuGeO_3 , обладающий сильной кислородной нестехиометрией, не ясна и требует дополнительных исследований.

Таким образом, кислородная нестехиометрия в номинально чистом CuGeO_3 приводит к образованию слабо взаимодействующих между собой кластеров, в которых нарушается спин-пайерлсовский переход. Аналогичное влияние оказывают дефекты кристаллической структуры, индуцированные сильными внешними напряжениями. Кристаллизация CuGeO_3 из аморфного состояния в восстановительной среде позволила достичь сильной кислородной нестехиометрии и получить номинально чистый CuGeO_3 , не испытывающий спин-пайерлсовского перехода.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант JDQ100) и Красноярского краевого фонда науки (грант 4F0039).

Список литературы

- [1] Петраковский Г.А., Саблина К.А., Воротынов А.М., Круглик А.И., Клименко А.Г., Валаев А.Д., Аплеснин С.С. *ЖЭТФ* **98**, 4(10), 1382 (1990).
- [2] Roessli B., Fisher P., Schefer J., Buhner W., Furrer A., Vogt T., Petrakovskii G., Sablina K. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 41, 8469 (1994).
- [3] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 23, 3651 (1993).
- [4] Nishi M. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 3, L19 (1994).
- [5] Вуздин А.И., Булаевский Л.Н. *УФН* **131**, 3, 495 (1980).
- [6] Hori H., Furusawa M., Takeuchi T., Sugai S., Kindo K., Yamagishi A. *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 1, 18 (1994).
- [7] Renard J.-P., le Dang K., Veillet P., Dhahlenne G., Revcolevisch A., Legnauet L.-P. *Europhys. Lett.* **30**, 8, 475 (1995).
- [8] Yamaguchi H., Ito T., Oka K., Obara H. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 11, 3801 (1993).
- [9] Ginetti Y. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **63**, 1, 209 (1954).
- [10] Volenkle H., Wittmann A., Nowotny H. *Monatsh. Chem.* **98**, 6, 1352 (1967).
- [11] Саблина К.А., Веретенников В.В. В сб.: *Магнитные и резонансные свойства магнитодиэлектриков*. Красноярск (1982). С. 191.
- [12] Hase M., Terasaki I., Sasago Y. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 24, 4059 (1993).
- [13] Lussier J.-G., Coad S.M., McMorro D.F., Paul D. *Mck. J. Phys.: Cond. Matter.* **7**, 25, L325 (1995).
- [14] Hashemi T., Illingsworth J., Brinkman A.W. *J. Mat. Sci. Lett.* **11**, 5, 255 (1992).