

# Анизотропные обменные взаимодействия в $\text{CuTe}_2\text{O}_5$

© Р.М. Еремина, Т.П. Гаврилова\*, Н.-А. Krug von Nidda\*\*, А. Pimenov\*\*, J. Deisenhofer\*\*\*, А. Loidl\*\*

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

\* Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

\*\* EP V, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Augsburg University,  
D-86135 Augsburg, Germany

\*\*\* Departement de Physique de la Matiere Condensee, Universite de Geneve,  
CH-1211 Geneve 4, Switzerland

E-mail: REremina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2007 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса изучены монокристаллы  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  на частотах 9.4 и 160 GHz. Выведены аналитические выражения для второго и четвертого моментов линии ЭПР с учетом отличия обменных связей спина меди с его различными соседями. Путем сопоставления рассчитанной и измеренной ширины линии ЭПР идентифицированы позиции ионов меди с наиболее сильными обменными взаимодействиями. Определены параметры анизотропного обменного взаимодействия между ионами меди в паре, и по частотной зависимости ширины линии ЭПР определен параметр обменного взаимодействия магнитно-неэквивалентных центров меди. Установлены направления главных осей  $g$ -тензоров. Полученные данные свидетельствуют в пользу квазиодномерной модели магнетизма в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 06-02-17401) и Swiss NSF through the NCCR MaNEP.

PACS: 75.30.Et, 76.30.-v

## 1. Введение

Наблюдение спин-пайерлсовского перехода в  $\text{CuGeO}_3$  [1] стимулировало поиски подобных низкоразмерных веществ. В [2] найдено, что в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  при понижении температуры, так же как и в  $\text{CuGeO}_3$ , магнитная восприимчивость уменьшается вдоль трех кристаллографических направлений. Анализ структурных данных позволяет предположить, что в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  происходит димеризация спинов меди, т.е. как и в  $\text{CuGeO}_3$ , образуются димеры с синглетным основным состоянием. Кристаллическая структура  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  принадлежит к пространственной группе  $P2_1/c$ . Элементарная ячейка включает четыре формульные единицы, ее размеры  $a = 6.871 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.322 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.602 \text{ \AA}$ , угол  $\beta$  между осями  $a$  и  $c$  равен  $109.08^\circ$  [3]. В элементарной ячейке четыре позиции ионов меди. Расстояние между соседними ионами меди  $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)$  и  $\text{Cu}(3)\text{--Cu}(4)$  составляет  $3.18 \text{ \AA}$ , данные пары образуют структурные димеры. При трансляции позиции  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(3)$  вдоль оси  $c$  длина связи  $\text{Cu}'(1)\text{--Cu}(2)$  и  $\text{Cu}'(3)\text{--Cu}(4)$  равна  $5.585 \text{ \AA}$ . Расстояние  $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(3)$  есть  $5.28 \text{ \AA}$ . Каждый ион меди окружен шестью атомами кислорода, которые формируют сильно искаженный октаэдр. Ион меди расположен на расстоянии  $1.95 \text{ \AA}$  от иона кислорода  $\text{O}5$ ,  $1.961 \text{ \AA}$  от  $\text{O}4$ ,  $1.953 \text{ \AA}$  от  $\text{O}1$ ,  $1.969 \text{ \AA}$  от  $\text{O}3$ ; кислород  $\text{O}5'$  расположен на расстоянии  $2.303 \text{ \AA}$  от иона меди и является кислородом  $\text{O}5$  для соседнего октаэдра (рис. 1). Два октаэдра, в центре которых  $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)$  или  $\text{Cu}(3)\text{--Cu}(4)$ , соединенные общим ребром, определяют магнитные свойства вещества.

Октаэдры соседних пар  $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)$  или  $\text{Cu}(3)\text{--Cu}(4)$  развернуты друг относительно друга и являются магнитно-неэквивалентными. Катионы  $\text{Te}^{4+}$  „скрепляют“ медно-кислородные октаэдры. Магнитная восприимчивость  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  имеет максимум при температуре  $56.6 \text{ K}$ . Аппроксимация хода температурной зависимости восприимчивости при высоких температурах позволяет определить температуру Кюри  $\theta = -41 \text{ K}$ .

В работе [4] для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  используются несколько подходов. Наилучшим образом экспериментальные результаты описываются в двух приближениях. Первое — модель квазиодномерной антиферромагнитной цепочки спинов с альтернированным обменным взаимодействием  $J_1$  и  $J_2$ . Из аппроксимации экспериментальных данных получено, что  $J_1 = 93.3 \text{ K}$ ,  $J_2 = 40.7 \text{ K}$ . Во втором случае расчет магнитной восприимчивости —

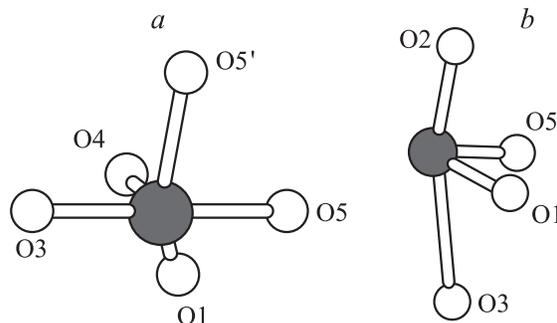
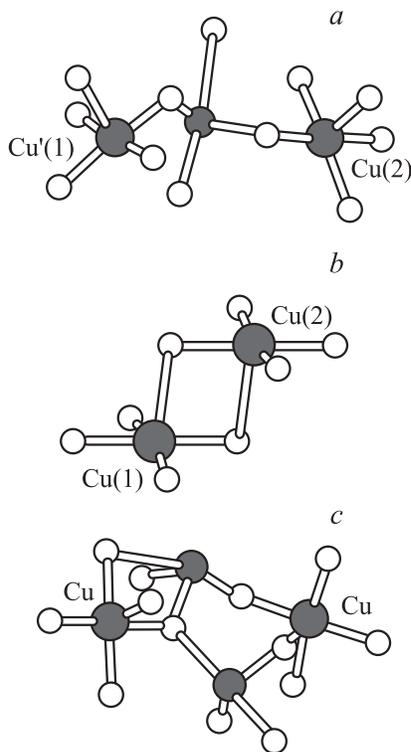


Рис. 1. Локальная структура фрагментов  $\text{CuO}_5$  (a) и  $\text{TeO}_4$  (b) в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ .

это модификация уравнения Блини–Бауэrsa в приближении среднего поля. Подгонка температурной зависимости магнитной восприимчивости привела к другим значениям величин изотропного обменного взаимодействия между спинами меди; предположительно внутри димера  $J = 88.9$  К, а между спинами ионов меди из соседних димеров  $J' = 91.4$  К. Какой из вариантов [4] предпочтительнее, осталось невыясненным. Более того, неясно, какой конкретно паре ионов меди следует приписать параметр обменного взаимодействия, равный примерно 90 К. Авторами [4] для выяснения этого вопроса были проделаны микроскопические расчеты. Методом ЭНТВ они рассчитали параметры изотропного обменного взаимодействия для различных пар. При этом оказалось, что для пар меди в структурном димере  $3.18 \text{ \AA}$  (рис. 2, *b*) рассчитанная величина изотропного обменного взаимодействия ( $J_a \sim 54$  К) примерно вдвое меньше значения ( $\sim 90$  К); этот результат вселяет сомнения, что именно такая пара димеризуется. Расположение ионов меди и кислорода в структурном димере приведено на рис. 2, *b*. По расчетам [4] наибольшая величина косвенного обменного взаимодействия получается для спинов ионов меди, связанных через ионы кислорода и теллура (рис. 2, *a*), а не у пар ближайших ионов. В работе [5] другим методом (NМТО) рассчитаны интегралы перескока для различных пар ионов меди в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ . В табл. 1 приведены данные из работ [4,5]. Пары пронумерованы в порядке возрастания расстояния между ионами меди. В третьем столбце приведены рассчитан-



**Рис. 2.** Структура пар ионов меди и кислорода с мостиковыми фрагментами  $\text{TeO}_4$ : пары 4 (*a*), 1 (*b*) и 5 (*c*) из работы [4].

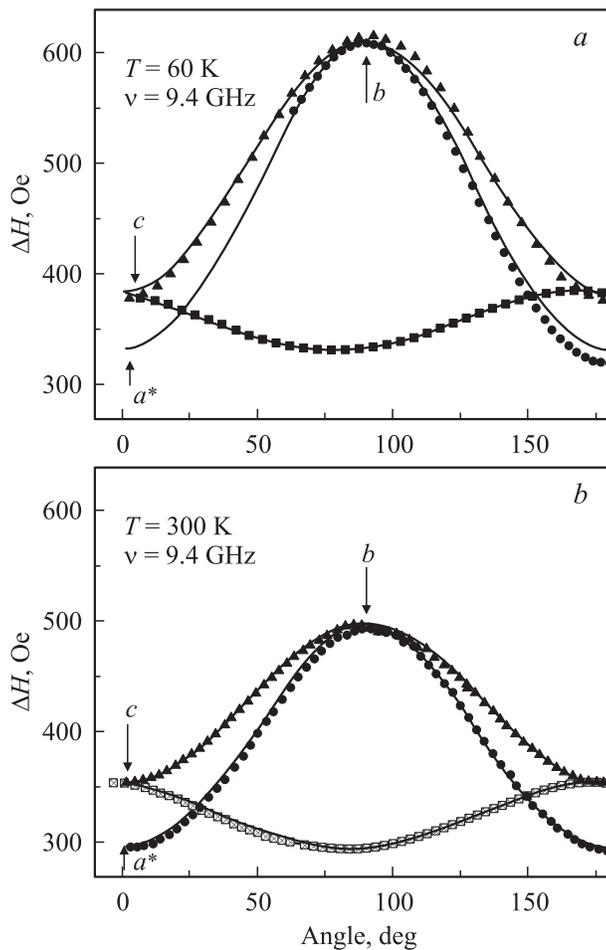
**Таблица 1.** Рассчитанные значения обменного взаимодействия  $J_i$  [4] и интегралов перескока  $t_i^2$  [5] для пар  $\text{Cu}-\text{Cu}$  в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  (в относительных единицах)

№	$R\text{Cu}-\text{Cu}, \text{ \AA}$	$J_i/J_6$ [4]	$(t_i/t_4)^2$ [5]
1	3.187	0.59	0.12
2	5.282	0.05	–
3	5.322	0.14	0.01
4	5.585	0.11	1
5	5.831	0.01	0.015
6	6.202	1	0.28
7	6.437	0.05	0.002
8	6.489	0.09	–
9	6.871	0.26	–

ные значения обменных интегралов (в относительных единицах) из работы [4]. В четвертом столбце — квадраты интегралов перескока, рассчитанные в работе [5], в относительных единицах для различных пар ионов меди монокристалла  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ . Обычно считается [6], что величины изотропного обменного взаимодействия прямо пропорциональны квадрату интеграла переноса. Из таблицы видно, что, согласно [5], наибольшее взаимодействие следует ожидать для пар четвертых соседей, а не шестых, как в [4]. Приняв вариант [4], приходим к квазиодномерной модели магнетизма в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ ; в варианте работы [5] в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  реализуется двумерная димеризация. Выводы об электронном строении получаются качественно различными, и представляется необходимым получение дополнительной экспериментальной информации. Это обстоятельство стимулировало наше исследование монокристалла  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  методом ЭПР. Данный метод предоставляет возможность непосредственно определить величину параметра изотропного обмена между магнитно-неэквивалентными спинами из частотной зависимости спектра, что и было сделано в настоящей работе. Кроме того, нами получена дополнительная информация об анизотропных обменных взаимодействиях на основе анализа угловой зависимости ширины линии ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях.

## 2. Эксперимент

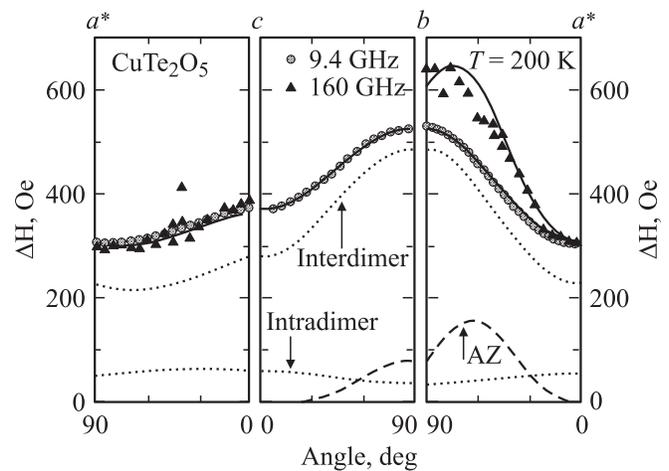
Исследуемый образец  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  представлял собой монокристалл  $0.2 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ , прозрачный, цвета морской волны. Данный образец был предоставлен П. Лемменсом (Университет г. Брауншвейга, Германия). Экспериментальное исследование спектров ЭПР проводилось на спектрометре Bruker Elexsys E500 CW в нескольких частотных диапазонах в температурной области от 5 до 300 К. Измерения спектров ЭПР на высокой частоте проводились квазиоптическими методами. При температурах от 25 до 300 К спектр ЭПР ионов меди в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  состоит из одной линии лоренцевской формы с



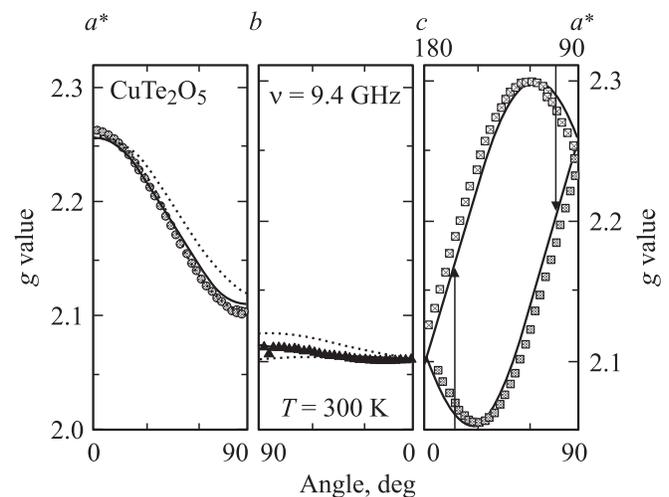
**Рис. 3.** Угловые зависимости ширины линии ЭПР в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  на частоте 9.4 GHz в трех взаимно перпендикулярных плоскостях: кружки —  $a^*b$ , треугольники —  $bc$ , квадраты —  $a^*c$  при температурах 60 (a) и 300 К (b). Сплошные линии — теоретический расчет.

$g \sim 2$ . Температурный ход интегральной интенсивности линии ЭПР соответствует температурному поведению магнитной восприимчивости, т.е. с понижением температуры интенсивность лоренцевской линии уменьшается. В районе 25 К линия расщепляется на несколько компонент. Мы связываем появление этих сигналов в спектре ЭПР с наличием дефектов в кристалле  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ , в результате чего часть пар ионов меди не димеризуется. Особенности строения одиночных парамагнитных центров, проявляющихся в спектре ЭПР при низких температурах, в настоящей работе не обсуждаются. Основное внимание мы сосредоточим на обменно-суженной линии ЭПР ионов меди в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  при высоких температурах. Измерения угловой зависимости ширины данной линии проводилось при температурах 60, 300 К в  $X$ -диапазоне и при температуре 200 К на частотах 9.4 и 160 GHz. На рис. 3,4 приведены экспериментальные данные по ширине линии ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях  $a^*b$ ,  $ac$ ,  $bc$ , где ось  $a^*$  перпендикулярна кри-

сталлографическим осям  $b$  и  $c$ . При понижении температуры ширина линии ЭПР при ориентации магнитного поля вдоль оси  $b$  растет значительно, а вдоль осей  $a^*$  и  $c$  практически не меняется. В спектре ЭПР, зарегистрированном на высокой частоте, наблюдается резкое увеличение ширины линии ЭПР только в магнитном поле, приложенном вдоль оси  $b$  кристалла. Экспериментально



**Рис. 4.** Угловые зависимости ширины линии ЭПР в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  в двух диапазонах частот: 9.4 (кружки) и 160 GHz (треугольники) в трех взаимно перпендикулярных плоскостях при  $T = 200$  К. Пунктиром показан вклад в ширину линии ЭПР спин-спиновых взаимодействий между ионами меди внутри димера и между ионами меди из соседних димеров. Штриховая линия соответствует вкладу анизотропного эффекта Зеемана на частоте 160 GHz. Сплошные линии — сумма всех вкладов (для каждой из частот).



**Рис. 5.** Угловые зависимости положения линии ЭПР в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  в  $X$ -диапазоне в трех взаимно перпендикулярных плоскостях: кружки —  $a^*b$ , треугольники —  $bc$ , квадраты —  $a^*c$  при  $T = 300$  К. Пунктиром показаны угловые зависимости положения линии ЭПР для каждого из двух магнитно-неэквивалентных ионов по отдельности. Сплошная линия — теоретический расчет.

измеренная угловая зависимость  $g$ -фактора линии ЭПР в трех кристаллографических плоскостях для  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  приведена на рис. 5. Анизотропия положения линии практически не зависит от частоты и температуры, при которых проводился эксперимент.

### 3. Расчет второго и четвертого моментов линии ЭПР

Теория ширины линии ЭПР для обменно-связанных систем хорошо развита [7]. В случае соединений с достаточно сильным обменным взаимодействием форма линии ЭПР близка к лоренцевской, а ее ширина  $\Delta H$  может быть выражена через второй ( $M_2$ ) и четвертый ( $M_4$ ) моменты линии следующим образом:

$$\Delta H = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{M_2^3}{M_4} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

В высокотемпературном приближении ( $kT \gg J$ ) расчет второго и четвертого моментов достаточно прост, и таким образом  $\Delta H$  может быть выражена через микроскопические параметры гамильтониана системы спинов. При этом обычно предполагается, что обменное взаимодействие спина с его ближайшими соседями слева и справа одинаково. В нашем случае такое предположение является слишком грубым. Далее будем использовать спин-гамильтониан вида

$$H = J_{1a}(S_1 S_a) + \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} J_{1a}^{\alpha\beta} S_1^\alpha S_a^\beta + J_{1b}(S_1 S_b) + \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} J_{1b}^{\alpha\beta} S_1^\alpha S_b^\beta + J_{1c}(S_1 S_c) + \sum_{\substack{\alpha, \beta=x, y, z \\ \gamma=1, 3}} g_\gamma^{\alpha\beta} \mu_B H_\gamma^\alpha S_\gamma^\beta. \quad (2)$$

В модельный спиновой гамильтониан включаем изотропные и анизотропные обменные взаимодействия между тремя типами ионов:  $J_{1a}$  — параметр самого сильного по величине изотропного обменного взаимодействия для пары ионов меди 1;  $J_{1b}$  — параметр второго по величине изотропного обменного взаимодействия для той же пары;  $J_{1c}$  — величина изотропного обменного взаимодействия между магнитно-неэквивалентными системами, образованными ионами меди; последнее слабое описывает взаимодействие с магнитным полем. Подчеркнем, что в (2) для краткости опущена сумма по всем позициям  $\text{Cu}(1)$ .

Не конкретизируя пока модели цепочек, можно предположить, что  $J_{1c} \ll J_{1a}$  и  $J_{1c} \ll J_{1b}$ . Расчет моментов линии ЭПР проводился по стандартной методике, изложенной, например, в [7]. В системе координат с осью  $z$ , сонаправленной с внешним магнитным полем, второй и четвертый моменты линии ЭПР определяются выражениями

$$M_2(J) = \frac{2S(S+1)}{3} (B(J_{1a}) + B(J_{1b})), \quad (3)$$

$$M_4 = \frac{a(6a-7)}{30} (J_{1a}^2 B(J_{1a}) + J_{1b}^2 B(J_{1b})) + \frac{a^2}{9} (J_{1b}^2 B(J_{1a}) + J_{1a}^2 B(J_{1b})) + \frac{a^2 J_{1a} J_{1b}}{9} \left( \begin{aligned} & (2J_{1a}^{zz} - J_{1a}^{xx} - J_{1a}^{yy}) (2J_{1b}^{zz} - J_{1b}^{xx} - J_{1b}^{yy}) + \\ & + (J_{1a}^{xx} - J_{1a}^{yy}) (J_{1b}^{xx} - J_{1b}^{yy}) + \\ & + 10J_{1a}^{xz} J_{1b}^{xz} + 10J_{1a}^{yz} J_{1b}^{yz} + 4J_{1a}^{xy} J_{1b}^{xy} \end{aligned} \right), \quad (4)$$

где  $a = S(S+1)$  и  $B(J_{1a}) = (2J_{1a}^{zz} - J_{1a}^{xx} - J_{1a}^{yy})^2 + (J_{1a}^{xx} - J_{1a}^{yy})^2 + 10(J_{1a}^{xz})^2 + 10(J_{1a}^{yz})^2 + 4(J_{1a}^{xy})^2$ . Вид выражения  $B(J_{1b})$  аналогичен  $B(J_{1a})$ , но включает в себя анизотропные симметричные обменные взаимодействия между спинами меди из соседних димеров. Вид функций  $J_{1\gamma}^{\alpha\beta}$ , где  $\alpha, \beta = x, y, z$ ,  $\gamma = a, b$ , выраженной через параметры анизотропного симметричного обмена относительно кристаллографических осей, приведен в работе [8]. В частном случае  $J_{1a} = J_{1b} = J$  и  $J_{1a}^{\alpha\beta} = J_{1b}^{\alpha\beta}$  для частиц со спином  $S = 1/2$  выражение для четвертого момента упрощается

$$M_4 = \frac{a^2 J^2}{9} \left( (2J_{zz} - J_{xx} - J_{yy})^2 + (J_{xx} - J_{yy})^2 + 10J_{xz}^2 + 10J_{yz}^2 + 4J_{xy}^2 \right). \quad (5)$$

Сопоставляя рассчитанные угловые зависимости ширины линии ЭПР по формуле (1) с экспериментально измеренными, можно получить информацию о параметрах  $J_{1a}^{\alpha\beta}$ ,  $J_{1b}^{\alpha\beta}$  и  $J_{1c}$ .

### 4. Определение параметров спин-гамильтониана

Угловые зависимости ширины линии ЭПР  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ , теоретически рассчитанные и экспериментально зарегистрированные на частотах 9.4 и 160 GHz при  $T = 200$  K, представлены на рис. 4. Как уже отмечалось, ширина линии ЭПР вдоль оси  $b$  увеличивается при частоте 160 GHz по сравнению с ее значением в  $X$ -диапазоне. Логично считать, что это связано с различием  $g$ -факторов взаимодействующих спинов (анизотропный эффект Зеемана). В самом деле, из анализа структурных данных следует, что в элементарной ячейке существуют два магнитно-неэквивалентных октаэдра ионов кислорода, окружающих парамагнитные ионы меди, от которых наблюдается сигнал ЭПР. Так как в спектре ЭПР наблюдается одна линия, ее эффективный  $g$ -фактор есть среднее значение  $g$ -факторов двух центров меди, расположенных в неэквивалентных позициях. Частотно-зависимый вклад в ширину линии ЭПР из-за разницы в  $g$ -факторах [9]

оценивается по формуле

$$\Delta H_{AZ} = \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \frac{g \mu_B H_{\text{res}}^2}{J_{1c}}, \quad (6)$$

где  $\Delta g$  — разность соответствующих  $g$ -факторов неэквивалентных парамагнитных центров. Переходя к анализу  $g$ -факторов, предварительно отметим, что частота наблюдения связана с резонансами магнитным полем соотношением  $g\beta H_{\text{res}} = h\nu_{\text{res}}$ . Определив из экспериментальных данных  $\Delta g$  и  $\Delta H_{AZ}$  по формуле (6), можем найти  $J_{1c}$ .

Из угловой зависимости ширины линии ЭПР, зарегистрированной на частоте 160 GHz, видно, что разность между  $g$ -факторами двух неэквивалентных октаэдров максимальна вдоль оси  $b$  кристалла и минимальна вдоль других направлений. Поскольку геометрические размеры двух магнитно-неэквивалентных октаэдров равны, в локальной системе координат октаэдров главные значения  $g$ -тензоров также должны быть одинаковыми. С учетом этого нами совместно проанализированы экспериментальные угловые зависимости  $g$ -факторов и ширины линии ЭПР на частоте 160 GHz при температуре 200 K. При подгонке экспериментальных значений ширины линии ЭПР, полученных на частоте 160 GHz, учитывалось, что вклад анизотропных симметричных взаимодействий тот же самый, что и в  $X$ -диапазоне. В результате анализа оказалось, что экспериментальные угловые зависимости положения и ширины линии ЭПР на частоте 160 GHz достаточно хорошо описываются следующими  $g$ -тензорами для двух магнитно-неэквивалентных центров:  $g(1) = \{2.055; 2.10; 2.30\}$  и  $g(2) = \{2.056; 2.12; 2.30\}$ . Направления главных осей с точностью до одного градуса таковы:

$$\begin{pmatrix} -0.4289 & 0.0093 & -0.9033 \\ 0.0554 & 0.9983 & -0.0161 \\ 0.9017 & -0.0569 & -0.4287 \end{pmatrix}$$

и

$$\begin{pmatrix} -0.4278 & -0.0252 & 0.9035 \\ -0.0523 & -0.9972 & -0.0526 \\ 0.9024 & -0.0698 & 0.4253 \end{pmatrix}.$$

Соответственно ось, вдоль которой главное значение  $g$  максимально, совпадает с направлением  $\text{Cu}-\text{O}5'$ , две другие главные оси  $g$ -тензора лежат в базальной плоскости октаэдра  $\text{CuO}_6$ : одна из них совпадает с направлением, перпендикулярным связи  $\text{O}1-\text{O}3$ , вторая — с направлением, перпендикулярным связи  $\text{O}1-\text{O}5$ . Величина изотропного обменного взаимодействия между спинами ионов меди из соседних магнитно-неэквивалентных октаэдров, оцененная по формуле (6), оказалась равной  $J_{1c} = 0.5$  K. Теоретически рассчитанная величина изотропного обменного взаимодействия для пары 5 (табл. 1) составляет около 0.7 K, что практически совпадает со значением, полученным из экспериментальных данных.

В [10] приведены выражения (7.110) для главных значений  $g$ -тензора ионов конфигурации  $d^9$  в октаэдрическом окружении в случае тригональных искажений из-за эффекта Яна–Теллера

$$\begin{aligned} g_1 &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( \cos \frac{1}{2} \varphi - \sqrt{3} \sin \frac{1}{2} \varphi \right)^2, \\ g_2 &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta} \left( \cos \frac{1}{2} \varphi + \sqrt{3} \sin \frac{1}{2} \varphi \right)^2, \\ g_3 &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta} \cos^2 \frac{1}{2} \varphi, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\lambda/\Delta$  — отношение величины спин-орбитального взаимодействия к расстоянию между основным и возбужденным состояниями. Собственная волновая функция основного состояния имеет вид

$$\cos \frac{1}{2} \varphi |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{1}{2} \varphi |3z^2 - r^2\rangle. \quad (8)$$

Из анализа полученных главных значений  $g$ -тензора в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  следует, что  $-\lambda/\Delta = 0.038$ ,  $\cos \frac{1}{2} \varphi \approx 0.99$ . В этом случае собственная функция основного состояния иона меди имеет вид  $|x^2 - y^2\rangle$  и расположена в базальной плоскости октаэдра  $\text{O}1-\text{O}3-\text{O}5-\text{O}4$ . Экспериментальные угловые зависимости  $g$ -фактора прекрасно описываются теоретическими кривыми (рис. 5).

Рассмотрим возможность описания угловой зависимости ширины линии ЭПР в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  на частоте 9.4 GHz с точки зрения двух моделей: ЕНТВ [4] и NMTO [5].

Согласно [4], величина обменного взаимодействия максимальна в паре с номером 6. В этой паре связаны ионы меди  $\text{Cu}(1)-\text{Cu}(4)$ , которые расположены в плоскости  $bc$ . Направления  $\text{Cu}(1)-\text{Cu}(4)$  и  $\text{Cu}(2)-\text{Cu}(3)$  образуют угол около  $37^\circ$  с осью  $b$ . Следующая по величине сила связи ожидается в паре 1, которая лежит в плоскости  $ac$ . Две эти пары могут образовывать элементарную ячейку обменно-связанной системы. Анализ угловой зависимости ширины линии ЭПР в рамках данной модели приводит к выводу, что максимум ширины линии ЭПР должен быть при направлении магнитного поля, отклоненном на  $37^\circ$  от оси  $b$  в плоскости  $bc$ , что соответствует направлению связи пары под номером 6. В экспериментальных данных  $X$ -диапазона подобного поведения не наблюдается. Несовпадение экспериментальных направлений ширины линии ЭПР (или  $g$ -фактора) с направлениями кристаллографических осей, вообще говоря, возможно. Но обычно это бывает в кристаллах моноклинной симметрии [9]. В кристалле  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  эффект несовпадения в направлении экстремальных значений  $g$ -фактора наблюдается в плоскости  $ac$  (рис. 5).

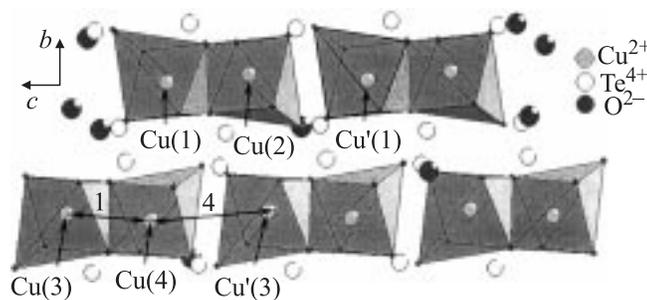
Второй возможный вариант описания угловой зависимости ширины линии ЭПР основывается на работе [5]. Максимальная величина обменного взаимодействия ожидается в паре под номером 4. Однако при этом направления главных осей тензора анизотропных

обменных взаимодействий в паре 4 таковы, что не удастся описать все особенности поведения угловой зависимости ширины линии ЭПР. Если, например, рассмотреть в качестве элемента трансляции пары 4 и 6, то не удастся объяснить поведение ширины линии ЭПР в плоскости  $bc$ .

Вероятнее всего, базисом обменно-связанной системы являются пары с номерами 1 ( $\text{Cu}(1)\text{—Cu}(2)$ ) и 4 ( $\text{Cu}'(1)\text{—Cu}(2)$ ). Структурные позиции ионов меди таковы:  $\text{Cu}(1)[x, y, z] - \text{Cu}(2)[\bar{x} + 1; \bar{y} + 1, \bar{z} + 1] - \text{Cu}'(1)[x; y; z + 1]$ , где  $x = 0.34117$ ;  $y = 0.48715$ ;  $z = 0.29408$  [3]. Необходимо отметить, что значение  $\bar{y} + 1 = 0.51285$  практически совпадает с  $y$ , а это означает, что  $\text{Cu}(1)\text{—Cu}(2)\text{—Cu}'(1)$  почти совпадает с плоскостью  $ac$ . Цепочка образуется при трансляции вдоль оси  $c$ . Ионы меди  $\text{Cu}(3)[\bar{x} + 1; y + 0.5; \bar{z} + 0.5 + 1] - \text{Cu}(4)[x; \bar{y} + 0.5 + 1; z + 0.5] - \text{Cu}'(3)[\bar{x} + 1; y + 0.5; \bar{z} + 0.5]$  образуют вторую цепочку, которая магнитно-неэквивалентна цепочке  $\text{Cu}(1)\text{—Cu}(2)\text{—Cu}'(1)$  и сдвинута относительно нее на  $b/2$  (рис. 6).

Данная модель позволяет удовлетворительно объяснить все особенности поведения линии ЭПР в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ .

Известно, что величина анизотропного симметричного обменного взаимодействия пропорциональна отклонению компоненты тензора  $g_{\alpha\alpha}$  от двойки ( $J_{\alpha\alpha} = [(g_{\alpha\alpha} - 2)/g_{\alpha\alpha}]^2 J$ ). Вместе с тем видно, что главные значения тензора анизотропного симметричного обменного взаимодействия  $J_{\alpha}$  являются наибольшими для пар ионов с наибольшим  $J$ . В связи с этим, опираясь на данные работы [5], мы предполагаем, что основной вклад в ширину линии ЭПР дают анизотропные обменные взаимодействия внутри пары ионов меди — под номерами 4 (рис. 2,  $a$ ) и 1 (рис. 2,  $b$ ). Отметим, что антисимметричное обменное взаимодействие внутри структурного димера отсутствует, так как данный димер симметричен относительно перестановки ионов [11]. Анализ угловой зависимости ширины линии ЭПР ионов меди в  $X$ -диапазоне при температурах 60, 200 и 300 К проведен с использованием выражения (2). Так как для двух моделей, описывающих температурную зависимость магнитной восприимчивости, максимальная величина изотропного обмена практически совпадает [4], для оценки главных значений тензора анизотропного обмена мы



**Рис. 6.** Квазиодномерная цепочка, образованная ионами меди  $\text{Cu}(1)\text{—Cu}(2)\text{—Cu}'(1)$  и  $\text{Cu}(3)\text{—Cu}(4)\text{—Cu}'(3)$  в плоскости  $bc$ .

**Таблица 2.** Параметры анизотропного симметричного обменного взаимодействия для спинов ионов меди пар 1 и 4 при различных температурах

$T, \text{K}$	$J_{1a}^{x''x''}, \text{K}$	$J_{1a}^{z''z''}, \text{K}$	$J_{1b}^{x'x'}, \text{K}$	$J_{1b}^{z'z'}, \text{K}$
60	-1	2.19	0.55	-0.33
200	-0.82	1.98	0.65	-0.42
300	-0.82	1.92	0.64	-0.42

использовали величину  $J_{1a} = 90 \text{ K}$ . Полагаем, что эта величина изотропного обмена относится к паре ионов меди, представленной на рис. 2,  $a$ . При этом величина изотропного обменного взаимодействия внутри пары структурного димера составляет  $J_{1b} = 0.12J \approx 11 \text{ K}$  [5]. Из аппроксимации экспериментальной угловой зависимости ширины линии ЭПР при температурах 60, 200 и 300 К в  $X$ -диапазоне установлены параметры симметричного анизотропного обмена внутри пар 1 и 4 при условии, что  $J_{1\gamma}^{x'x'} + J_{1\gamma}^{y'y'} + J_{1\gamma}^{z'z'} = 0$ , где  $\gamma = a, b$ . Параметры анизотропного симметричного обменного взаимодействия приведены в табл. 2 в локальных системах координат  $x'y'z'$  для пары 1,  $x''y''z''$  для пары 4. Теоретически рассчитанные значения величины ширины линии ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях  $a^*b, a^*c, bc$  при температурах 60, 200 и 300 К приведены на рис. 3 и 4. Для температур 60, 200 и 300 К теоретические и экспериментальные значения ширины линии ЭПР практически совпадают. При повышении температуры от 60 до 200 К величины анизотропного обмена внутри пары 1 увеличиваются, а внутри пары 4 уменьшаются. Направление осей анизотропного обменного взаимодействия в локальной системе координат пар меди определяется следующим образом: ось  $z'(z'')$  совпадает с направлением  $\text{Cu—Cu}$  в паре, две другие оси  $x'(x'')$  и  $y'(y'')$  лежат в плоскости, перпендикулярной данному направлению. Направления локальных осей анизотропного обменного взаимодействия в системе координат  $a^*bc$  для двух магнитно-неэквивалентных пар ионов меди задаются матрицей направляющих косинусов. Для пары 1

$$\begin{pmatrix} -0.71 & 0.2773 & 0.6473 \\ -0.3025 & -0.9502 & 0.0752 \\ 0.6359 & -0.1424 & 0.7585 \end{pmatrix}$$

и

$$\begin{pmatrix} -0.71 & -0.2773 & 0.6473 \\ 0.3025 & -0.9502 & -0.0752 \\ 0.6359 & 0.1424 & 0.7585 \end{pmatrix},$$

для пары 4

$$\begin{pmatrix} 0.929 & -0.0158 & -0.3696 \\ 0 & 0.999 & -0.0429 \\ 0.3699 & 0.0399 & 0.9283 \end{pmatrix}$$

и

$$\begin{pmatrix} 0.929 & 0.0158 & -0.3696 \\ 0 & 0.999 & 0.0429 \\ 0.3699 & -0.0399 & 0.9283 \end{pmatrix}.$$

Все эти данные хорошо укладываются в представление о том, что в монокристалле  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  имеется два типа магнитно-неэквивалентных цепочек. На рис. 6 они обозначены  $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)\text{--Cu}'(1)$  и  $\text{Cu}(3)\text{--Cu}(4)\text{--Cu}'(3)$ . В предложенной нами модели комбинируются результаты расчетов [4] и [5]. Величины обменных параметров в структурном димере примерно равны  $J[\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)] = J[\text{Cu}'(3)\text{--Cu}(4)] = 11$  К и в паре  $J[\text{Cu}'(1)\text{--Cu}(2)] = J[\text{Cu}'(3)\text{--Cu}(4)] = 90$  К. Параметр обмена между цепочками составляет 0.5 К.

## 5. Заключение

Проведено детальное изучение угловых зависимостей  $g$ -факторов и ширины линий ЭПР в монокристалле  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  на частотах 9.4 и 160 GHz. Определены направления локальных осей  $g$ -тензора двух магнитно-неэквивалентных октаэдров. Установлены параметры симметричного анизотропного обменного взаимодействия между спинами ионов меди внутри структурного димера и между спинами меди из соседних димеров. Совокупность всех полученных данных свидетельствует, что в  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  имеется два типа магнитно-неэквивалентных цепочек. Величины обменных связей внутри цепочек равны 90 и 11 К, в то время как параметр обмена между цепочками составляет 0.5 К.

Авторы благодарят проф. М.В. Еремина за полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [2] P. Lemmens, G. Guntherodt, C. Gros. Phys. Rep. **375**, 1 (2003).
- [3] K. Hanke, V. Kupcik, O. Lindqvist. Acta Cryst. B **29**, 963 (1973).
- [4] J. Deisenhofer, R.M. Eremina, A. Pimenov, T. Gavrilova, H. Berger, M. Johnsson, P. Lemmens, H.-A. Krug von Nodda, A. Loidl, K.-S. Lee, M.-H. Whangbo. Phys. Rev. B **74**, 174421 (2006).
- [5] H. Das, T. Saha-Dasgupta. cond-mat 0703675 (2007).
- [6] P.W. Anderson. Solid State Phys. **14**, 99 (1963).
- [7] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. ЭПР. Наука, М. (1972). 672 с.
- [8] R.M. Eremina, M.V. Eremin, V.N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl. Phys. Rev. B **68**, 014417 (2003).
- [9] M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Krimmel, A. Loidl, R.M. Eremina, A.D. Ineev, B.I. Kochelaev, A.V. Prokofiev, W. Assmus. Phys. Rev. B **67**, 224418 (2003).
- [10] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 672 с.
- [11] А.С. Москвин, И.Г. Бострем. ФТТ **19**, 1532 (1977).