

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НИЗКОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИКА NaCu₂O₂: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР ИЗОТОПОВ ^{63,65}Cu, ²³Na

А. Ф. Садьков^{a*}, А. П. Геращенко^a, Ю. В. Пискунов^a, В. В. Оглобличев^a,
А. Г. Смольников^a, С. В. Верховский^a, А. Л. Бузлуков^a, И. Ю. Арапова^a,
Ю. Фурукава^{b**}, А. Ю. Якубовский^c, А. А. Буш^d

^a Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Ames Laboratory, Iowa State University, Ames
Iowa 50011, USA

^c Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^d Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)
119454, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.

Выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитной структуры монокристалла квазиодномерного фрустрированного магнетика NaCu₂O₂. Определены пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в медно-кислородных цепочках Cu²⁺-O и ее эволюция в зависимости от направления внешнего магнитного поля.

DOI: 10.7868/S004445101411011X

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение NaCu₂O₂ (NCO) относится к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков, в которых имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO₂. Ниже критической температуры $T_N = 12$ К в оксиде NCO наблюдается переход в упорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой [1–3]. С фундаментальной точки зрения, оксид NaCu₂O₂ интересен тем, что относится к семейству низкоразмерных соединений, содержащих спиновые цепочки $S = 1/2$. Ионы, несущие этот спин, связаны между собой как внутрицепочечными, так и межцепочечными косвенными обменными (или

по-другому суперобменными) взаимодействиями. В зависимости от знака и иерархии величин этих взаимодействий в названном выше семействе могут реализовываться самые разнообразные основные состояния: спиральный магнетизм, коллинеарный антиферромагнетизм, спин-пайерлсовское упорядочение, спин-щелевое состояние, сверхпроводимость, сегнетомагнетизм. Возникновение последнего в спиральных спин-цепочечных системах очень интенсивно исследуется в последнее время в связи с возможностью практического применения этих объектов в современной микроэлектронике и спинтронике.

Низкоразмерный магнетик NaCu₂O₂ является соединением, изоструктурным мультиферроику LiCu₂O₂, но в отличие от него не становится сегнетоэлектриком ниже T_N [4]. Причина этого до сих пор не известна. На сегодняшний день имеется несколько микроскопических теорий, объясняющих возникновение (или отсутствие) сегнетомагнетизма в соединениях со спиральной магнитной структурой [5–7]. Они дают различные предсказания

*E-mail: sadykov@imp.uran.ru

**Y. Furukawa

относительно взаимосвязи между пространственной ориентацией спинового геликса, наличием или отсутствием дефектов замещения в системе и направлением электрической поляризации. Поэтому для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию планарных спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Несмотря на сравнительно большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию магнитных свойств NaCu_2O_2 [1–4, 8–15], детальная картина магнитной структуры в основном состоянии этого оксида все еще остается невыясненной. В частности, не определены точная пространственная ориентация спиновых спиралей и направление их закручивания в магнитно-неэквивалентных спиновых цепочках элементарной ячейки NCO . Так, в пионерской работе по нейтронной дифракции [1] была предложена bc -плоскостная спиральная модель, обоснованность которой затем была подтверждена комплексным исследованием рентгеновских спектров поглощения (XAS), резонансного магнитного рентгеновского рассеяния (RMXS), магнитной восприимчивости и пирозлектрического тока в купрате NCO [4]. В первом ЯМР-исследовании NCO на ядрах ^{65}Cu [2] было показано, что в этом соединении действительно имеет место несоизмеримая магнитная структура, однако ее вид не был конкретизирован. В работе [13] авторы, анализируя асимметрию спектров ЯМР ^{23}Na , записанных ниже T_N при трех различных направлениях магнитного поля, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, показали, что спиновые спирали в цепочках Cu^{2+}O_2 лежат в плоскости bc . С другой стороны, в работе [14] была дана другая интерпретация полученным в работе [13] экспериментальным данным, а именно: в NaCu_2O_2 ниже температуры Нееля возникает не зависящая от направления внешнего магнитного поля (вплоть до полей 70 кЭ) коллинеарная спин-модулированная структура с магнитными моментами, ориентированными вдоль оси кристалла a .

Наиболее детальный анализ магнитной структуры в NaCu_2O_2 был выполнен в работе [15]. В ней авторы на основе данных нейтронной дифракции и их теоретико-группового анализа предложили несколько моделей магнитного основного состояния NCO , в которых учитывается изменение от цепочки к цепочке не только пространственной ориентации планарной спиновой спирали, но и направления волнового вектора спирали \mathbf{k} . Во всех предложенных в

работе [15] моделях геликсы не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac .

В наших предыдущих исследованиях ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li магнитной структуры монокристалла LiCu_2O_2 [16, 17] было установлено, что спектры ЯМР немагнитных ионов меди Cu^+ и лития Li^+ при температурах ниже T_N удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры. При этом выяснено, что спиновые спирали в оксиде LSO не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac . В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na особенностей магнитной структуры квазиодномерного фрустрированного магнетика NaCu_2O_2 . Измерения выполнены на монокристалле выше и ниже температуры магнитного фазового перехода при различных ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ и $H_0 = 0$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристалл NaCu_2O_2 , исследованный в данной работе, был выращен в условиях медленного охлаждения расплава. Описание синтеза монокристаллов NaCu_2O_2 , результаты определения их фазового состава, термогравиметрического анализа порошкового NaCu_2O_2 , электрофизических измерений кристаллов подробно изложены в работе [18]. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемый образец имеет орторомбическую элементарную ячейку с размерами $a = 6.2060(3)$ Å, $b = 2.9329(3)$ Å, $c = 13.0532(4)$ Å, принадлежащую пространственной группе $Pnma$, что согласуется с данными, полученными в других работах [15, 19]. Образец обладал размерами $4 \times 3 \times 1$ мм³, позволяющими использовать его для ЯМР-исследований. Важным отличием кристалла NCO от изоструктурного LSO является невозможность взаимозамещения ионов меди Cu^{2+} и ионов Na^+ вследствие существенного различия их ионных радиусов: соответственно 0.69 Å и 0.97 Å. Данное обстоятельство способствует большей степени кристаллографического порядка внутри NCO , его стехиометричности и отсутствию различных дефектов замещения [1, 18]. Кроме того, монокристаллы NCO не подвержены двойникованию, поскольку в них, в отличие от LSO , не выполняется равенство $a = 2b$ [1, 18, 19].

ЯМР-исследования были проведены на модернизированном SXP 4-100 (фирма «Bruker») со сверх-

проводящим магнитом «Oxford Instruments» $H_0 = 92.8$ кЭ и Avance III 500 (фирма «Bruker») со сверхпроводящим магнитом $H_0 = 117$ кЭ спектрометрах.

Измерения спектров $^{63,65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) и ^{23}Na ($I = 3/2$) были выполнены при температурах $T = 290$ К, 7 К, 4.2 К в нулевом поле и во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при ориентациях кристалла $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{del} - (\tau_p)_y - t_{del} - echo$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \sim 50\text{--}200$ Э. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую РЧ-импульсом, применялась методика суммирования массива фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Компоненты тензоров градиента электрического поля (ГЭП) и магнитного сдвига резонансных линий определялись с помощью специальной компьютерной программы моделирования спектров ЯМР, записанных при различных ориентациях монокристалла во внешнем магнитном поле.

3. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ NaCu_2O_2

Кристаллическую структуру NaCu_2O_2 можно представить как последовательное чередование вдоль оси c слоев: $-\text{Cu}^+-$, $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Na}-$ и $-\text{Na}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$ [20] (совокупность двух последних будем называть бислоем). Элементарная ячейка NCO, представленная на рис. 1, содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции Cu^{2+} -ионов, расположенные в плоскостях (I, II, III, IV). Ионы Cu^+ находятся между двумя соседними плоскостями I и II (III и IV) и имеют по четыре ближайших Cu^{2+} соседа. Кристаллы NCO в равной пропорции содержат ионы меди в магнитном (Cu^{2+}) и немагнитном (Cu^+) состояниях, расположенные в кристаллографически неэквивалентных позициях. Каждый из ионов Na^+ находится между двумя Cu^{2+}O_2 -цепочками в ab -плоскости и окружен несколькими ионами Cu^{2+} , лежащими как в той же самой ab -плоскости, так и в двух соседних, верхней и нижней, ab -плоскостях (см. рис. 1).

Эксперименты по нейтронной дифракции [1, 15] и резонансному магнитному рентгеновскому рассеянию [4] позволили определить значения эффективного магнитного момента на Cu^{2+} -ио-

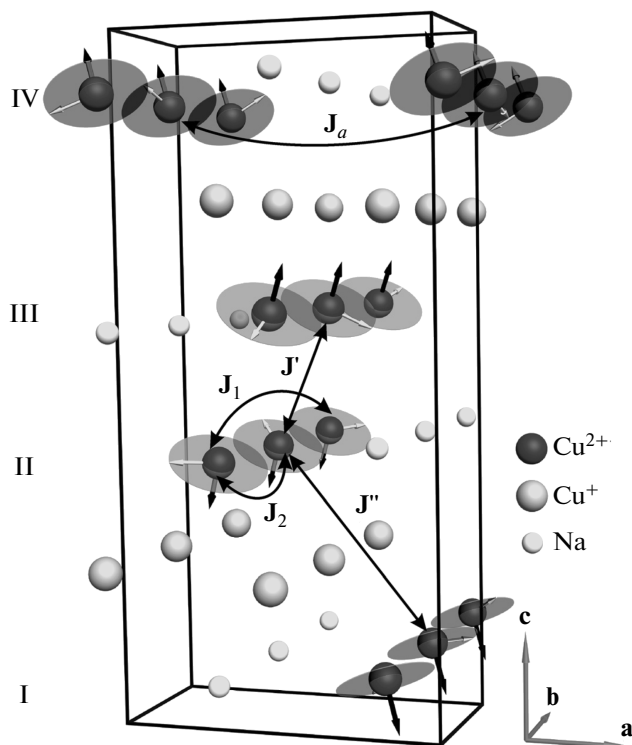


Рис. 1. Ионы Na^+ , Cu^+ и Cu^{2+} в кристаллической решетке NaCu_2O_2 . Показаны внутри- и межцепочечные обменные гейзенберговские взаимодействия J_1, J_2, J_a, J', J'' между магнитными моментами меди и пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu^{2+}O_2 -цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$ в нулевом и во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ, направленном вдоль оси кристалла c

нах $\mu = 0.56(4)\mu_B$ и волнового вектора $\mathbf{k} = (\pi/a, 0.228 \cdot 2\pi/b, 0)$ несоизмеримой магнитной структуры, возникающей в NCO ниже T_N . Данные компоненты \mathbf{k} говорят о том, что угол между соседними магнитными моментами в цепочке Cu^{2+}O_2 составляет 82.08° , соседние магнитные моменты ионов Cu^{2+} вдоль оси a антипараллельны, а спины, связанные трансляцией на постоянную решетки c , сонаправлены. Возникновение геликоидального магнитного порядка в NCO обусловлено сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной соизмеримыми по величине обменными взаимодействиями в Cu^{2+}O_2 -цепочках: ферромагнитным $J_1 < 0$ между ближайшими и антиферромагнитным (АФ) $J_2 > 0$ между следующими за ближайшими ионами Cu^{2+} . Кроме того, цепочки, отстоящие друг от друга на величину a , связаны АФ-взаимодействием J_a . Цепочки Cu^{2+}O_2 , принадлежащие одному бислою

и разным бислоям, взаимодействуют между собой посредством гейзенберговского обмена соответственно J' и J'' (см. рис. 1). Оценки названных выше обменных магнитных взаимодействий были выполнены на основе расчетов обменных интегралов в приближении локальной плотности (LDA) $(J_1, J_2, J_a, J', J'') = (-4.5, 9.3, 5.7, \sim 0, \sim 0)$ мэВ [3] и анализа экспериментальных данных нейтронографических и магнитных измерений $(J_1, J_2) = (-1.4, 7.8)$ мэВ [1].

4. СПЕКТРЫ ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ И ^{23}Na

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в парамагнитной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и $T = 290$ К представляют собой два набора линий (рис. 2), соответствующих изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu (природное содержание данных изотопов составляет соответственно 69% и 31%). Каждый набор состоит из трех узких линий ($\Delta f_{1/2} < 100$ кГц), одна из которых соответствует центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие — переходам ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m_I = +1/2 \leftrightarrow +3/2$). Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($e^{63}Q = 0.220 \cdot 10^{-24}$ см², $e^{65}Q = 0.204 \cdot 10^{-24}$ см²) с градиентом электрического поля (ГЭП) V_{ii} , создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ позволил определить симметрию, направление главных осей и значение компонент тензора ГЭП в кристалле. Тензор обладает аксиальной симметрией с параметром асимметрии $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \approx 0$ и значениями квадрупольных частот $^{63}\nu_Q = V_{zz}e^{63}Q/2h = 28.54(1)$ МГц, $^{65}\nu_Q = V_{zz}e^{65}Q/2h = 26.46(1)$ МГц. Главная ось тензора ГЭП V_{zz} направлена вдоль оси c .

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле, измеренные при $T = 290$ К, представлены на рис. 3. Узкие резонансные пики на частотах 28.56(1) МГц и 26.48(1) МГц относятся соответственно к изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu . Отношения резонансных частот и интенсивностей наблюдаемых линий соответствуют отношениям квадрупольных моментов и природных содержаний этих изотопов.

Как упоминалось выше, в NaCu_2O_2 содержится одинаковое количество ионов Cu^{2+} и Cu^+ , которые находятся в кристаллически-неэквивалентных позициях и вследствие различного ближнего окружения их ядра должны резонировать на разных частотах ЯМР. В наших измерениях резонансный сиг-

нал наблюдался только от одной позиции меди. Мы полагаем, что спектры, представленные на рис. 2 и 3, представляют собой резонансный отклик от немагнитных ионов Cu^+ . Отсутствие резонансного сигнала от Cu^{2+} часто имеет место в содержащих медь оксидах, испытывающих фазовый магнитный переход [21, 22]. Основная причина невозможности детектирования сигнала ЯМР — крайне высокая скорость спин-спиновой релаксации ядерного спина $T_2^{-1} > 10^6$ с⁻¹, обусловленная высокой спектральной плотностью на частотах ЯМР флуктуаций магнитного момента электронов частично заполненной d -оболочки иона Cu^{2+} .

При охлаждении образца ниже температуры $T_N = 12$ К ЯМР-спектры $^{63,65}\text{Cu}$ значительно уширяются и становятся более сложными (рис. 2, 3). В процессе анализа этих спектров, записанных во внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии NCO, было выяснено, что они могут быть удовлетворительно описаны в предположении расщепления каждой из представленных на рисунках узких линий (парамагнитная фаза) на характерную двугорбую спектральную линию. При этом центр симметрии получившегося дублета соответствует резонансной частоте нерасщепленной линии. Такой характер расщепления спектров при переходе в упорядоченное магнитное состояние может являться признаком того, что эффективное локальное поле $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R})$ в месте расположения ионов Cu^+ индуцируется магнитной структурой с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [23]. На рис. 2 для случая $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу ($^{63}C, ^{65}C$) и сателлитам ($^{63}S, ^{65}S$); также показаны величины расщепления ($\Delta^{63}\nu, \Delta^{65}\nu$) центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и сателлитов ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние.

Что касается спектра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом внешнем магнитном поле (рис. 3), то трансформацию его формы при переходе в магнитоупорядоченное состояние достаточно сложно проиллюстрировать так же наглядно, как в случае ЯМР в высоком внешнем поле. В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при $T > T_N$ и $\mathbf{H}_0 = 0$ спектр представляет собой две узкие одиночные линии, соответствующие изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu . Хорошо известно, что при включении слабого произвольно направленного внешнего магнитного поля, $\gamma H_0 \ll \nu_Q$, одиноч-

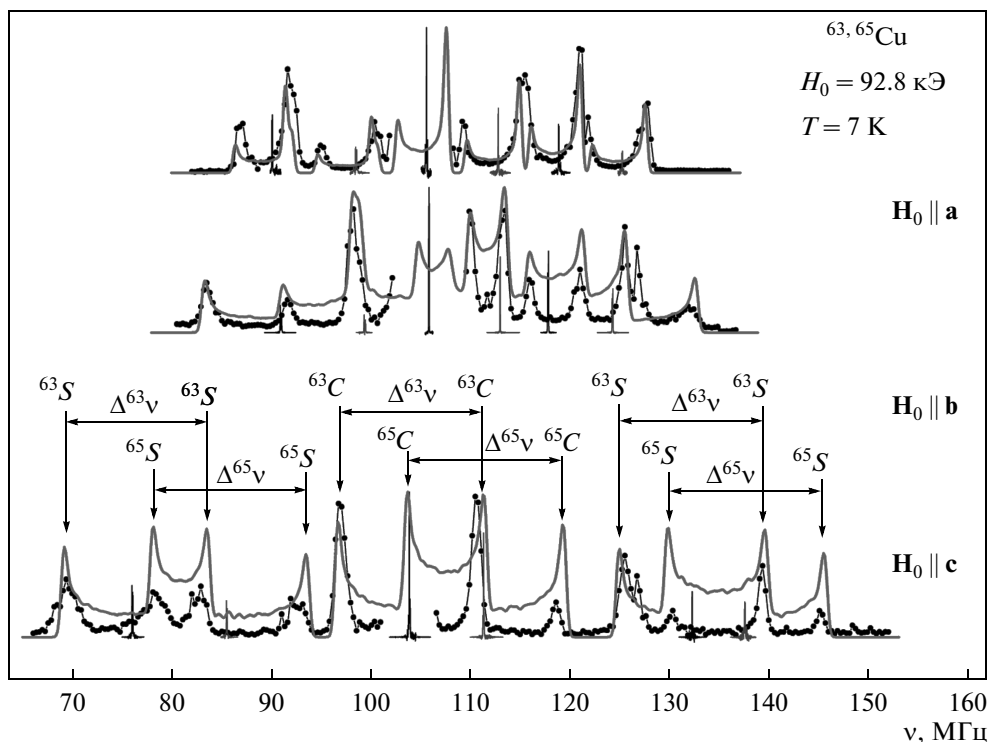


Рис. 2. Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 7\text{ K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (\bullet). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют спектрам ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ при комнатной температуре. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали в Cu^{2+} -O-цепочках. Для случая $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу ($^{63}\text{C}, ^{65}\text{C}$) и спутникам ($^{63}\text{S}, ^{65}\text{S}$); также показаны величины расщепления ($\Delta^{63\nu}, \Delta^{65\nu}$) центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и спутников ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние

ная линия ЯКР трансформируется в пять резонансных пиков (для спина $I = 3/2$) [24]. Такое усложнение спектра происходит вследствие снятия вырождения состояния $|\pm 3/2\rangle$ и смешивания состояний $|-1/2\rangle$ и $|+1/2\rangle$. Положение, количество пиков и их интенсивность зависят от направления внешнего магнитного поля. Вопрос об изменении линии ЯКР при включении внутреннего локального магнитного поля, изменяющегося в пространстве по тому или иному закону, слабо освещен в литературе. Результирующий спектр S в этом случае будет представлять собой сумму субспектров S_i , каждый из которых записан при определенном направлении локального магнитного поля. Таким образом, при суммировании перебираются все возможные направления локального поля, заложенные в модель магнитной структуры.

Отметим, что на рис. 2 для каждой из ориентаций отсутствует часть экспериментального спектра

ра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в диапазоне частот 102–109 МГц. Дело в том, что в этом диапазоне имеет место наложение сигнала ЯМР от ядер $^{63,65}\text{Cu}$ и более интенсивного сигнала от ядер ^{23}Na . Поскольку время спин-спиновой релаксации T_2 ^{23}Na на порядок величины больше, чем T_2 $^{63,65}\text{Cu}$, получить спектр только от ^{23}Na в частотном диапазоне 102–109 МГц (подавив сигнал от меди) удастся записью спектра ЯМР с большой задержкой $t_{del} \gg ^{63,65}T_2$ между двумя радиочастотными импульсами, формирующими спиновое эхо. К сожалению, выделить спектр от $^{63,65}\text{Cu}$ подавлением сигнала от натрия не удалось.

На рис. 4 приведены спектры ЯМР ^{23}Na для трех ориентаций магнитного поля, $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах в поле $H_0 = 92.8\text{ kOe}$. При $T > T_N$ спектры ^{23}Na для всех ориентаций кристалла во внешнем магнитном поле состоят из трех линий, как и ожидается для ядер со спином $I = 3/2$ и ненулевыми значениями квадрупольного

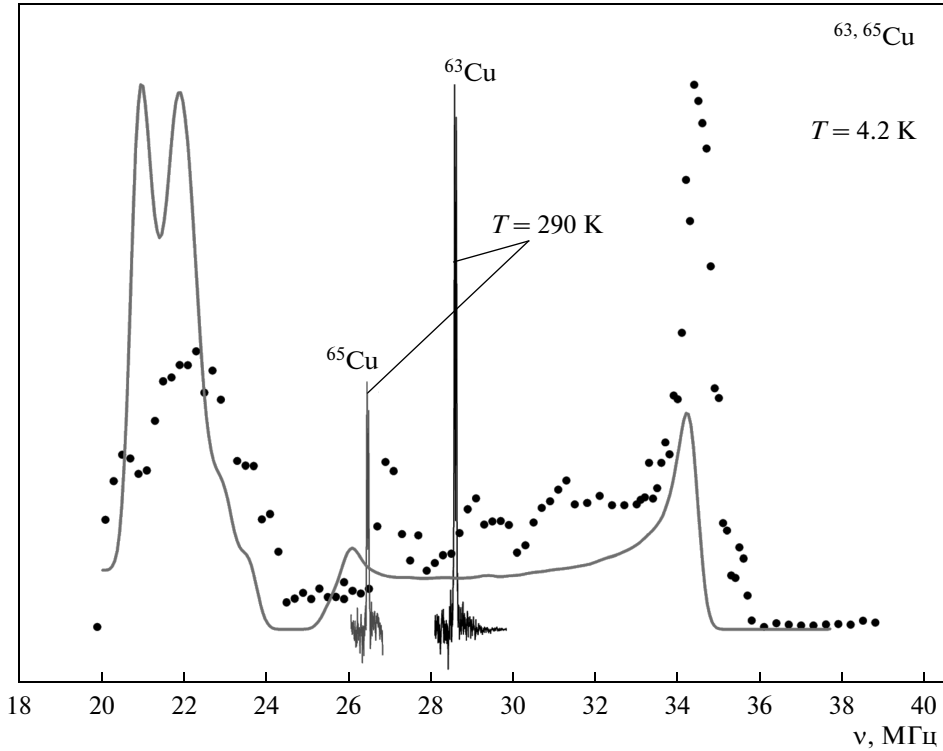


Рис. 3. Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ (●). Также показаны спектры $^{63,65}\text{Cu}$ в нулевом магнитном поле при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра

польной частоты $^{23}\nu_Q = 1.377(1) \text{ МГц}$ и параметра асимметрии $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz} \approx 0.6273$. Главная ось тензора ГЭП V_{zz} направлена вдоль оси a (подробное описание экспериментальных измерений и теоретических расчетов параметров ГЭП является предметом отдельной публикации). Ниже температуры Нееля спектры ^{23}Na , как и спектры меди, приобретают вид, характерный для несоизмеримых с решеткой спиральных магнитных структур. Обращает на себя внимание, что в отличие от LaCO , где в ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ линия ЯМР ^7Li модифицировалась в широкий четырехгорбый спектр при $T < T_N$ [17], в NaCO во всех ориентациях поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ резонансные пики ^{23}Na расщепляются лишь в двухгорбые линии ЯМР. Это прямо свидетельствует о неидентичности магнитных структур двух названных выше купратов.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЙ

В случае планарного геликса пространственная ориентация магнитного момента иона меди Cu^{2+} ,

$\boldsymbol{\mu}_{m,i,j,k} = \mu \mathbf{e}_{m,i,j,k}$, расположенного на позиции с радиус-вектором $\mathbf{r}_{m,i,j,k}$, определяется единичным вектором $\mathbf{e}_{m,i,j,k} = (e_{m,i,j,k}^x, e_{m,i,j,k}^y, e_{m,i,j,k}^z)$, компоненты которого выражаются следующим образом:

$$e_{m,i,j,k}^x = -\cos \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} - \sin \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (1)$$

$$e_{m,i,j,k}^y = -\sin \psi_m \cos \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k} + \cos \psi_m \cos \varphi_{m,i,j,k}, \quad (2)$$

$$e_{m,i,j,k}^z = \sin \theta_m \sin \varphi_{m,i,j,k}. \quad (3)$$

Здесь θ_m ($m = \text{I, II, III, IV}$) — угол между осью кристалла c и нормалью $\mathbf{n}_m = [\boldsymbol{\mu}_{m,i,1,k} \times \boldsymbol{\mu}_{m,i,2,k}]$ к плоскости геликса; ψ_m — угол между осью a и линией, содержащей проекцию \mathbf{n} на плоскость ab ; $\varphi_{m,i,j,k}$ — угол между направлением магнитного момента в спиновой спирали и линией пересечения плоскости геликса с плоскостью ab (угол свободного вращения). Углы $\varphi_{m,i,j,k}$ для четырех плоскостей I–IV могут быть выражены через волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (\pi/a, 0.228 \cdot 2\pi/b, 0)$ [15] и начальные фазы ϕ_m следующим образом:

$$\varphi_{m,i,j,k} = \mathbf{k}(ia, jb, kc) + \phi_m. \quad (4)$$

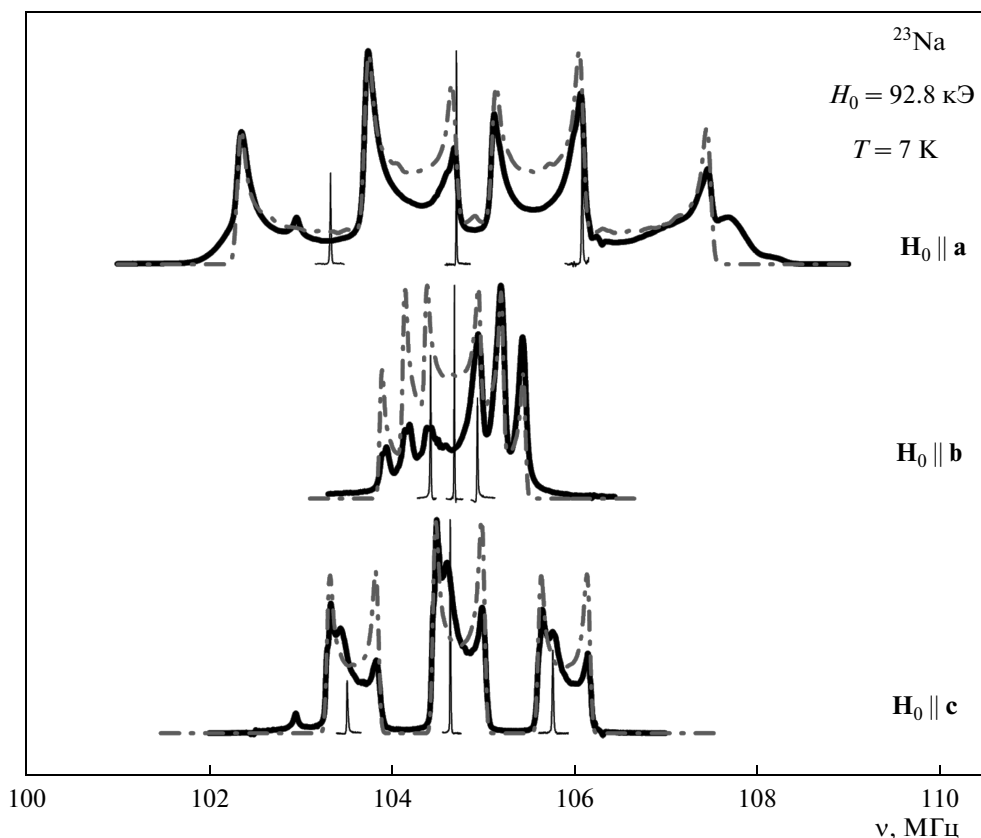


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{23}Na в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu_2O_2 при температуре $T = 7\text{ K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , \mathbf{c} (сплошные линии). Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР-спектрам ^{23}Na при комнатной температуре. Штрихпунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров в модели планарной спиновой спирали

Значение локального магнитного поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R})$, создаваемого в точке \mathbf{R} (\mathbf{R} — позиция меди Cu^+ или натрия Na^+) магнитными моментами ионов Cu^{2+} с координатами \mathbf{r}_i , определяется действующим дипольным полем H_{dip} и наведенным «контактным» сверхтонким полем H_{hf} [25]:

$$\begin{aligned}
 h_{loc}(R) &= H_{dip}(R) + H_{hf}(R) = \\
 &= \sum_i \left[3 \frac{(r_i - R)\mu_i(r_i - R)}{|r_i - R|^5} - \frac{\mu_i}{|r_i - R|^3} \right] + \\
 &\quad + \sum_i A_{hf} \mu_i. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Здесь μ_i — магнитный момент на i -й позиции иона Cu^{2+} , а A_{hf} — константа сверхтонкого взаимодействия. Расчет дипольных магнитных полей на позициях Cu^+ показал, что $H_{dip} \approx 2\text{ кЭ}$ много меньше экспериментально определенного локального поля $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Cu}}) \sim 10\text{--}15\text{ кЭ}$. Однако при дальнейшем анализе спектров меди мы учитывали оба вклада,

используя значение μ , определенное в результате моделирования спектров ^{23}Na . Предполагается, что поле H_{hf} является изотропным и обусловлено в основном отрицательным сверхтонким полем поляризации остова (поляризацией $3d$ -электронами внутренних s -оболочек ионов Cu^+). Данное поле наводится от ионов Cu^{2+} вследствие перекрытия орбиталей $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$ (Cu^{2+})– $2p_{x,y,z}$ (O^{2-})– $3d_{3z^2-r^2}$ (Cu^+). Что касается спектров ЯМР ^{23}Na , то для описания их расщепления ниже $T = T_N$ достаточно учесть только вклад H_{dip} в локальное поле $\mathbf{h}_{loc}(\mathbf{R}_{\text{Na}})$. Отметим, что сверхтонкое поле H_{hf} в выражении (5) рассчитывалось суммированием по четырем ближайшим к Cu^+ магнитным ионам Cu^{2+} . При расчете дипольного поля H_{dip} на ядрах натрия учитывался вклад от соседних ионов Cu^{2+} , расположенных внутри сферы с радиусом 40 \AA .

При несоизмеримой магнитной структуре фазы $\varphi_{m,i,j,k}$ магнитных моментов ионов Cu^{2+} принимая все значения от 0 до 2π при перемещении вдоль

цепочки Cu^{2+}O_2 . В этом случае форма линии ЯМР определяется распределением плотности локального поля $f(\omega) \propto |\gamma_n dh_{loc}(R)/d\varphi|^{-1}$ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$), где γ_n — гиромагнитное отношение. В данной работе для расчета формы линий ЯМР использовалась специальная программа моделирования, численно считающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов полного гамильтониана (квадрупольного H_Q и зеемановского H_M) ядерной системы с учетом пространственной ориентации магнитных моментов меди.

Поскольку элементарная ячейка NCO содержит четыре магнитно-неэквивалентные позиции ионов Cu^{2+} , расположенные в слоях $m = \text{I–IV}$, моделирование ЯМР-спектров меди и натрия требует использования довольно большого количества варьируемых параметров. Это обстоятельство удается частично обойти при анализе реальных спектров, полученных в настоящей работе. При произвольных значениях углов θ_m , ψ_m и начальных фаз ϕ_m можно ожидать расщепления каждой линии ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na в сложный спектр с четырьмя парами максимумов. Однако на самом деле эти спектры представляют собой набор симметрично расщепленных двугорбых линий, которые могут быть описаны только вполне ограниченным набором взаимных пространственных ориентаций геликсов в цепочках I, II, III, IV. Так нами было выяснено, что двухпиковое расщепление ЯМР-линий $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na возможно лишь в случае если для углов ψ_m выполняется условие

$$\psi_i - \psi_j = 0 \quad \text{или} \quad \psi_i - \psi_j = \pm 180^\circ \quad (6)$$

$$(i, j = \text{I, II, III, IV}),$$

а нормали геликсов \mathbf{n}_m попарно коллинеарны. Это согласуется с результатом работы [26], в которой авторы, минимизируя спиновый гамильтониан относительно параметров \mathbf{k} , θ_m , ψ_m , φ_m и учитывая симметричные свойства пространственной группы P_{nma} , получили единое значение ψ_m для всех m . С учетом названных выше ограничений на углы θ_m , ψ_m в NCO становятся возможными только шесть различных моделей пространственной ориентации спиновых спиралей в слоях I, II, III, IV. Это три модели, в которых нормали геликсов \mathbf{n}_m попарно параллельны (1. $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$ и $\mathbf{n}_\text{II} \parallel \mathbf{n}_\text{III}$; 2. $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{II}$ и $\mathbf{n}_\text{III} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$; 3. $\mathbf{n}_\text{I} \parallel \mathbf{n}_\text{III}$ и $\mathbf{n}_\text{II} \parallel \mathbf{n}_\text{IV}$) плюс три модели, в которых нормали \mathbf{n}_m попарно антипараллельны.

Сплошные линии на рис. 2–3 и штрихпунктирные на рис. 4 демонстрируют результат моделирования спектров меди и натрия. При анализе спектров

ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na в качестве варьируемых параметров использовались амплитуда локального сверхтонкого поля $|h_{loc,1}|$ (для спектров $^{63,65}\text{Cu}$), наводимого на позициях Cu^{2+} одним соседним магнитным моментом иона Cu^{2+} , и величина эффективного магнитного момента μ на ионе Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе (для спектров ^{23}Na). Также варьировались углы θ_m и ψ_m , с учетом ограничений, накладываемых на них каждой из шести описанных выше моделей, и разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях $m = \text{I, II, III, IV}$ $\Delta\phi_{21} = \phi_\text{II} - \phi_\text{I}$, $\Delta\phi_{32} = \phi_\text{III} - \phi_\text{II}$ и $\Delta\phi_{43} = \phi_\text{IV} - \phi_\text{III}$ ($\phi_\text{I} = 0$).

Полный набор спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ и ^{23}Na при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ удалось полностью смоделировать в рамках только одной из шести моделей. Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчетными и экспериментальными спектрами, записанными в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $H_0 = 92.8$ кЭ при ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, представлены в таблице. Отметим, что полученное нами значение магнитного момента ионов меди Cu^{2+} $\mu = 0.59(3)\mu_B$ очень хорошо согласуется со значением $\mu = 0.56\mu_B$, найденным в экспериментах по нейтронной дифракции [1].

Необходимо отметить, что линии ЯМР ^{23}Na при $T < T_N$ имеют асимметричную форму. При этом степень асимметрии нарастает при переходе от $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ к $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ и далее к $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ (рис. 4). Аналогичное искажение спектров ЯМР ^{23}Na в NCO наблюдалось также в работах [13, 28]. Данная асимметрия может означать, что распределение числа ионов Cu^{2+} N в цепочке Cu^{2+}O_2 по углу вращения φ их магнитных моментов внутри геликса неравномерно, т. е. $dN/d\varphi \neq 0$. Такая ситуация может возникнуть при воздействии достаточно высокого внешнего магнитного поля на магнитные моменты, составляющие спиновую спираль. Некоторые направления магнитных моментов (например, вдоль поля) становятся энергетически более выгодными, чем другие направления (в частности, против поля). Это приводит к тому, что величины $dN/d\varphi$ для спинов, ориентированных под небольшим углом к внешнему полю и под углом, близким к 180° , различаются, что и приводит к перекосу краевых сингулярностей линий ЯМР. При этом форма асимметрии зависит как от знака сверхтонкого взаимодействия, так и от фазового сдвига соседних моментов. Отметим также, что наиболее сильное искажение спектра будет иметь место, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль плоскости геликса, а наименьшее — когда оно направлено вдоль его нормали [23]. В этом смысле наши результаты, представленные в табли-

Таблица. Значения параметров магнитной структуры NaCu_2O_2

	m	θ_m	ψ_m	$\Delta\phi_{21}$	$\Delta\phi_{32}$	$\Delta\phi_{43}$	$ h_{loc,1} $, кЭ	μ , μ_B
$H_0 = 0$	1	$150^\circ(1^\circ)$	$-45^\circ(1^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	–	$-90^\circ(1^\circ)$	5.3(1)	0.59(3)
	2	$-150^\circ(1^\circ)$						
	3	$30^\circ(1^\circ)$						
	4	$-30^\circ(1^\circ)$						
$H_0 \parallel c$	1	$145^\circ(1^\circ)$	$-45^\circ(1^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	$52^\circ(2^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	5.3(1)	0.59(3)
	2	$-145^\circ(1^\circ)$						
	3	$35^\circ(1^\circ)$						
	4	$-35^\circ(1^\circ)$						
$H_0 \parallel a$	1	$102^\circ(1^\circ)$	$180^\circ(1^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	$30^\circ(2^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	5.3(1)	0.59(3)
	2	$-102^\circ(1^\circ)$						
	3	$78^\circ(1^\circ)$						
	4	$-78^\circ(1^\circ)$						
$H_0 \parallel b$	1	$128^\circ(1^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	$21^\circ(2^\circ)$	$-90^\circ(1^\circ)$	5.3(1)	0.59(3)
	2	$-128^\circ(1^\circ)$						
	3	$52^\circ(1^\circ)$						
	4	$-52^\circ(1^\circ)$						

це, соответствуют изменению степени асимметричности спектров ^{23}Na на рис. 4. Действительно, угол между направлением внешнего поля и плоскостью геликса уменьшается от случая $H_0 \parallel a$ (78°) к $H_0 \parallel c$ (55°) и $H_0 \parallel b$ (52°), при этом степень асимметричности спектров возрастает. В работе [13] асимметрия интенсивностей спектров натрия была проанализирована количественно и было получено хорошее соответствие с экспериментальными спектрами для всех трех направлений внешнего магнитного поля в предположении ориентации магнитной спирали в плоскости bc . Проведя анализ искажения спектров, подобный выполненному в работе [13] и требующий введения в схему моделирования двух дополнительных варьируемых параметров, мы выяснили, что анизотропия наших спектров ЯМР ^{23}Na может быть описана как в bc -модели, так и в модели, предлагаемой нами. Хотя учет дополнительных параметров и описывает асимметрию наблюдаемых спектров, он, как выяснилось, не оказывает влияния на определенную нами пространственную ориентацию спиновых спиралей в медно-кислородных цепочках. Чтобы не увеличивать число варьируемых параметров, мы отказались от количественного описания асимметрии спектров в данной работе.

Мы также отмечаем некоторое несоответствие

интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров $^{63,65}\text{Cu}$. Здесь причина несоответствия не столь однозначна, как в случае натрия. Дело в том, что некоторые ЯМР-параметры, влияющие на интенсивность спектров, такие, например, как времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества η , являются, вообще говоря, зависимыми от резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удается записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это и приводит к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

В соответствии с данными, приведенными в таблице, картина магнитной структуры в NaCu_2O_2 и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляются следующими. В нулевом магнитном поле спиновые спирали во всех слоях m имеют один и тот же угол $\psi_m = -45^\circ$. В слоях I и IV плоскости спи-

новых геликсов параллельны так же, как и в бислое II, III. Нормаль \mathbf{n} к плоскости геликса в слое I отклонена от оси c на угол $\theta_I = 150^\circ$, в слое IV — на угол $\theta_{IV} = -30^\circ$, в слоях II, III — соответственно на $\theta_{II} = -150^\circ$ и $\theta_{III} = 30^\circ$. Таким образом, мы получили, что спиновые спирали внутри бислоя (II–III) имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов, то же самое имеет место и в бислое (I–IV). Описанная выше магнитная структура изображена на рис. 1. Данный результат подтверждает вывод о неидентичности магнитных структур оксидов LCO и NCO, а именно, о противоположности направлений вращения магнитных моментов в соседних цепочках CuO_2 в NCO и их совпадении в LCO, впервые сделанный в работе [27].

При замораживании образца в магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ, направленном вдоль оси кристалла c , магнитная структура NCO практически не изменяется. Магнитное поле $H_0 = 92.8$ кЭ, направленное вдоль оси a , поворачивает плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль или против направления поля. То же самое происходит и при замораживании кристалла ниже $T_N = 12$ К в поле $H_0 = 92.8$ кЭ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$: в этом случае проекции нормали \mathbf{n} на плоскость ab в каждом слое m лежат вдоль оси b . Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в слоях $m = \text{I, II, III, IV}$ для $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b}$ представлена на рис. 5. Ее вид определяется конкуренцией между кристаллической анизотропией, определяющей плоскость легкого намагничивания, и анизотропией магнитной восприимчивости ($\chi_{\parallel \mathbf{n}} \neq \chi_{\perp \mathbf{n}}$). В сильном внешнем магнитном поле плоскость поляризации спиновых магнитных моментов может изменять свою пространственную ориентацию [28, 29], занимая положение, в котором общая энергия системы минимальна. Мы, однако, не можем сказать, является ли переориентационный переход, наблюдаемый нами при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a, b}$, резким, типа «спин-флопа», или же имеет место постепенный поворот плоскостей геликса при возрастании величины внешнего магнитного поля.

Как уже упоминалось во Введении, в работе [13] на основе анализа ЯМР-спектров изотопа ^{23}Na было показано, что спиновые спирали в цепочках CuO_2 лежат в плоскости bc . Поэтому мы приложили максимум усилий в попытках проанализировать полученные нами спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na в модели, предложенной в работе [13]. В результате, мы пришли к выводу, что спиновая спираль в соединении NCO не может лежать точно в плоскости bc . Действительно, для случая $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ наведен-

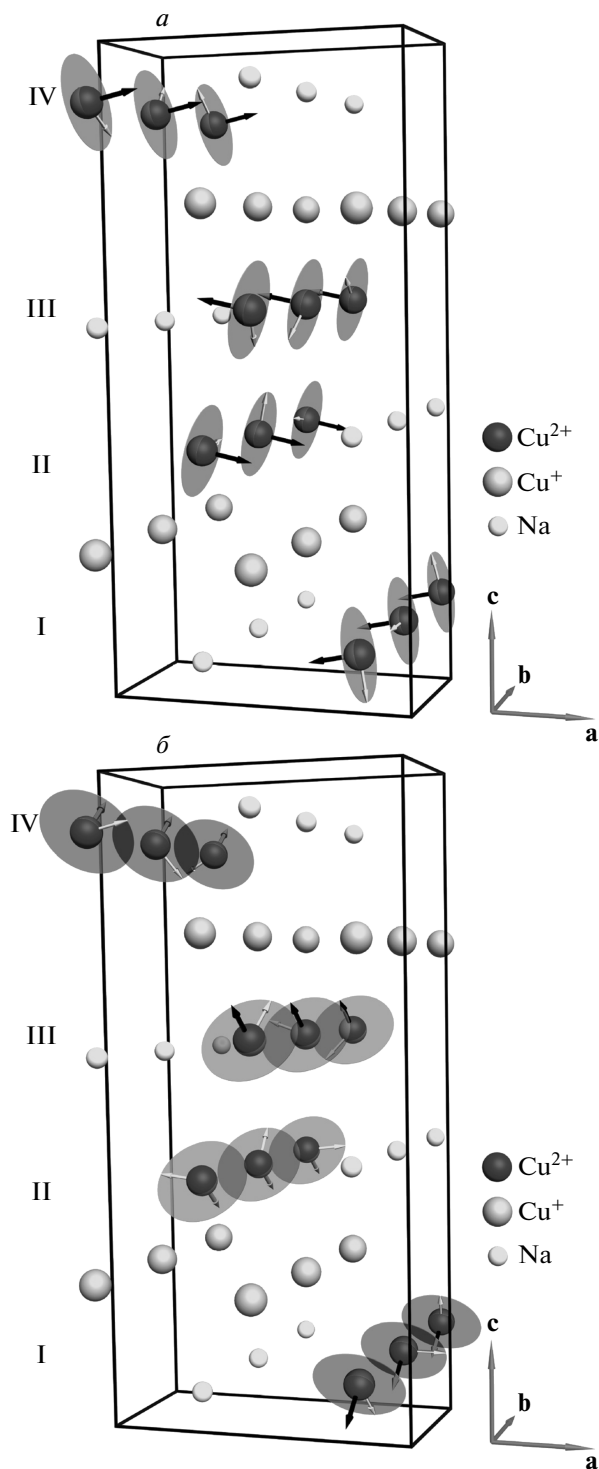


Рис. 5. Пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu^{2+} -O-цепочках слоев $m = \text{I, II, III, IV}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ для случаев $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ (а) и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ (б)

ные «контактные» поля на ядрах немагнитной меди Cu^+ будут направлены перпендикулярно внешнему полю, а поэтому не будут вносить вклада в расщепление ЯМР-линии. Дипольный же вклад, вследствие его анизотропности, не исчезает на позициях немагнитной меди. Следовательно, локальное поле $h_{loc,a}(\mathbf{R}_{\text{Cu}})$ будет определяться только дипольным вкладом, величины которого ($H_{dip}(R) \sim 1-2$ кЭ) явно недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемую величину расщепления ЯМР-спектра меди при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$, равную $\Delta H_{split,a} \approx 10$ кЭ (см. рис. 2). Спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ может быть более или менее удовлетворительно теоретически смоделирован только при использовании нефизически большого для иона Cu^{2+} значения магнитного момента $\mu = 1.5\mu_B$, величина которого в 2.5 раза превышает значение $\mu = 0.56\mu_B$, найденное в экспериментах по нейтронной дифракции [1].

Как уже упоминалось ранее, в общем случае элементарные ячейки соединений LCO и NCO содержат четыре магнитно-неэквивалентные позиции Li и Na. Однако симметрия магнитных спиралей в цепочках Cu^{2+}O_2 может быть такой, что количество пар максимумов сокращается до двух в случае LCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}, \mathbf{c}$ [17] и до одной пары в случае LCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}$ и NCO $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Число максимумов, наблюдаемых в спектрах ^7Li и ^{23}Na , зависит от пространственных ориентаций геликсов в каждой из Cu^{2+}O_2 -цепочек, от направлений закручивания спиралей \mathbf{k} и от разности начальных фаз $\Delta\phi_{m,m\pm 1}$ соседних цепочек.

В этом смысле принципиальной разницы между магнитными структурами оксидов LCO и NCO нет, имеет место лишь более высокая степень симметрии магнитной структуры в последнем соединении.

Итак, наши результаты свидетельствуют о параллельности планарных геликсов в медно-кислородных бислоях NCO и о противоположных направлениях закручивания спиновых спиралей в них. Подобный вывод, к сожалению, не проливает свет на причины отсутствия сегнетоэлектричества [4] в спиральном магнетике NCO. Возможно, действительно, NCO не является сегнетомагнетиком, потому что он, в отличие от LCO, не содержит дефектов замещения [7]. Мы также не можем исключить и возможность того, что в NCO внутри каждого бислоя происходит взаимная компенсация противоположно направленных макроскопических электрических моментов или, другими словами, того, что NCO является антисегнетоэлектриком.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитной структуры NaCu_2O_2 . Проведены измерения спектров ЯМР изотопов меди $^{63,65}\text{Cu}$ и натрия ^{23}Na в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NCO в нулевом и во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при ориентациях кристалла $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Все полученные спектры ЯМР удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры. При этом выяснено, что

- 1) спиновые спирали в NCO не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab, bc или ac ;
- 2) внутри каждого медно-кислородного бислоя плоскости геликсов в соседних цепочках параллельны, а направления закручивания спиновых спиралей в них противоположны;
- 3) внешнее магнитное поле $H_0 = 92.8$ кЭ, направленное вдоль оси c кристалла, практически не изменяет пространственной ориентации геликсов в цепочках Cu^{2+} , а поле, направленное вдоль осей a и b , поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать нормаль \mathbf{n} геликсов вдоль внешнего магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-31814), УрО РАН (гранты №№ 14-2-НП-199, 12-У-2-1025).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., Phys. Rev. B **71**, 140402(R) (2005).
2. M. Horvatirc, C. Berthier, F. Tedoldi et al., Progr. Theor. Phys. Suppl. **159**, 106 (2005).
3. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et al., Europhys. Lett. **73**, 83 (2006).
4. Ph. Leininger, M. Rahlenbeck, M. Raichle et al., Phys. Rev. B **81**, 085111 (2010).
5. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
6. I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
7. A. S. Moskvina, Y. D. Panov, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **79**, 104112 (2009); A. S. Moskvina and S.-L. Drechsler, Eur. Phys. J. B **71**, 331 (2009); Yu. D. Panov, A. S. Moskvina, N. S. Fedorova, and S.-L. Drechsler, Ferroelectrics **442**, 27 (2013).

8. T. Kashiwagi, S. Kimura, A. Bush et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **51**, 71 (2006).
9. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e335 (2006).
10. A. A. Gippius, E. N. Morozova, K. S. Okhotnikov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 298 (2007).
11. А. А. Гиппиус, А. С. Москвин, Е. Н. Морозова, К. С. Охотников, *ЖЭТФ* **132**, 99 (2007).
12. S.-L. Drechsler, J. Richter, R. Kuzian et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 306 (2007).
13. A. A. Gippius, A. S. Moskvina, and S.-L. Drechsler, *Phys. Rev. B* **77**, 180403(R) (2008).
14. L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. A. Bush, and K. E. Kamentsev, *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 022062 (2010).
15. L. Carogna, M. Reehuis, A. Maljuk et al., *Phys. Rev. B* **82**, 014407 (2010).
16. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., *Письма в ЖЭТФ* **92**, 580 (2010).
17. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
18. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, В. М. Черепанов, *Неорг. матер.* **44**, 720 (2008).
19. A. Maljuk, A. B. Kulakov, M. Soffin et al., *J. Cryst. Growth* **263**, 338 (2004).
20. R. Berger, P. Öttnnerud, and R. Tellgren, *J. Alloys Comp.* **184**, 315 (1992).
21. A. Rigamonti, F. Borsa, and P. Carretta, *Rep. Progr. Phys.* **61**, 1367 (1998).
22. R. E. Walstedt, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, (2008), Vol. 228.
23. R. Blinc, *Phys. Rep.* **79**, 331 (1981).
24. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, Clarendon Press (1961).
25. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры*, Мир, Москва (1970).
26. S. Furukawa, M. Sato, and S. Onoda, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257205 (2010).
27. К. С. Охотников, Дисс. . . . канд. физ.-мат. наук, МГУ им. М. В. Ломоносова (2009).
28. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., *ЖЭТФ* **135**, 1151 (2009).
29. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara et al., *Phys. Rev. B* **85**, 054421 (2012).