

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2

А. Ф. Садыков^{a}, Ю. В. Пискунов^a, А. П. Геращенко^{a,c},
В. В. Оглобличев^a, А. Г. Смольников^a, С. В. Верховский^a,
И. Ю. Арапова^a, З. Н. Волкова^a, К. Н. Михалев^a, А. А. Буш^b*

^a *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

^b *Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
119454, Москва, Россия*

^c *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 2016 г.

Выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитных свойств монокристаллов LiCu_2O_2 (LCO) и NaCu_2O_2 (NCO) в области парамагнитного состояния этих соединений при различных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле. Определены значения компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП), а также дипольные и наведенные сверхтонкие магнитные поля для ядер $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na . Результаты сравниваются с данными, полученными в предыдущих ЯМР-исследованиях магнитоупорядоченного состояния купратов LCO/NCO.

DOI: 10.7868/S0044451017020122

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 относятся к семейству низкоразмерных купратов, содержащих цепочки сопряженных по общему ребру (edge-shared) квадратов Cu^{2+}O_4 со спином $S = 1/2$. Ионы Cu^{2+} , несущие этот спин, связаны между собой как внутрицепочечными, так и межцепочечными косвенными суперобменными взаимодействиями. В зависимости от знака и иерархии величин этих взаимодействий в вышеназванном семействе могут реализовываться самые разнообразные основные состояния, в частности, сегнетомагнетизм. Возникновение последнего в спиральных спин-цепочечных системах очень интенсивно исследуется в последнее время в связи с возможностью практического применения этих объектов.

Купраты LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 являются фрустрированными квазиодномерными антиферромагнетиками с температурами Нееля соответственно

$T_N = 23$ К и $T_N = 12$ К [1, 2]. В предыдущих ЯМР-исследованиях данных объектов было убедительно показано, что как LCO, так и NCO имеют геликоидальную магнитную структуру, несоизмеримую с решеткой [3–11]. Однако, несмотря на сравнительно большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию магнитных свойств LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 [3–18], детальная картина их магнитных структур в основном состоянии все еще остается невыясненной. В частности, нет единого мнения о точной пространственной ориентации спиновых спиралей и направлении их закручивания в магнитно-неэквивалентных спиновых цепочках LCO/NCO. Кроме того, соединение NaCu_2O_2 , в отличие от LiCu_2O_2 , не является мультиферриком, хотя они изоструктурны. Причина этого до сих пор неизвестна.

Подавляющее большинство ЯМР-исследований LCO и NCO посвящено изучению магнитной структуры данных объектов, а потому измерения проводились в основном при $T < T_N$. Однако не менее важным представляется исследование LCO и NCO в парамагнитном состоянии. Дело в том, что в этих соединениях сигнал ЯМР от ядер «магнитных»

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

ионов Cu^{2+} не наблюдается из-за слишком коротких времен спин-спиновой релаксации T_2 . Как следствие, о магнитной структуре LCO и NCO можно судить только лишь по тому, какое влияние магнитные моменты ионов Cu^{2+} оказывают на ядра соседних ионов Cu^+ , Li^+ , Na^+ . Влияние же это определяется электрон-ядерными взаимодействиями: прямым дипольным и наведенным сверхтонким. Первое достаточно просто рассчитать, второе же не поддается точному расчету, но с высокой степенью точности может быть определено в экспериментах по измерениям сдвигов линии ЯМР и магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии. В данной работе мы выполнили комплексное ЯМР-исследование температурных зависимостей магнитных сдвигов на различных ядрах монокристаллов LCO, NCO и магнитной восприимчивости в области парамагнитного состояния этих соединений. Измерения были проведены при различных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ЯМР-исследование парамагнитного состояния монокристаллов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 было выполнено на тех же самых образцах, что использовались в работах [10, 11]. Образец LiCu_2O_2 был выращен методом зонной плавки и представлял собой кристалл без двойникования с размерами $3 \times 4 \times 2 \text{ мм}^3$, позволяющими использовать его для ЯМР-исследований.

Кристалл NaCu_2O_2 с размерами $4 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ был приготовлен в условиях медленного охлаждения расплава. Процедура синтеза, структурная аттестация и термогравиметрический анализ данного купрата подробно описаны в работе [19]. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые образцы имеют орторомбическую элементарную ячейку с размерами $a = 5.7206(3) \text{ \AA}$, $b = 2.8629(3) \text{ \AA}$, $c = 12.4012(4) \text{ \AA}$ (LCO) и $a = 6.2060(3) \text{ \AA}$, $b = 2.9329(3) \text{ \AA}$, $c = 13.0532(4) \text{ \AA}$ (NCO), принадлежащую пространственной группе $Pnma$ [19]. Для исключения гидратации образцов они покрывались оксидной пленкой толщиной примерно 0.1 мм.

ЯМР-измерения были выполнены в диапазоне температур $T_N \leq T \leq 290 \text{ К}$ во внешнем магнитном поле $H = 92.8 \text{ кЭ}$ при ориентациях кристаллов $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. 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 $H_1 \sim 50\text{--}200 \text{ Э}$. Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) определялись по резонансным частотам сателлитных линий, соответствующих переходам $(m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2)$ и $(m_I = +1/2 \leftrightarrow +3/2)$, записанным при трех различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Магнитные сдвиги резонансных линий и компоненты тензоров (ГЭП) определялись с помощью компьютерной программы моделирования спектров ЯМР, численно рассчитывающей энергетические уровни и вероятности переходов между уровнями на основе диагонализации матричных элементов полного гамильтониана (квадрупольного H_Q и зеемановского H_M) ядерной системы.

Измерения объемной магнитной восприимчивости LiCu_2O_2 были выполнены на вибрационном магнитометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics, США) в статических магнитных полях от 100 Э до 17000 Э и температурном интервале от 10 К до 300 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллическую структуру LCO/NCO можно представить как последовательное чередование вдоль оси c следующих слоев: $-\text{Cu}^+-$, $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Li}(\text{Na})-$ и $-\text{Li}(\text{Na})-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$ [20]. Элементарная ячейка кристаллов $\text{L}(\text{N})\text{CO}$ содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции Cu^{2+} -ионов, расположенные в плоскостях (I, II, III, IV) [10, 11]. Ионы Cu^+ находятся между двумя соседними плоскостями I и II (III и IV) и имеют по четыре ближайших Cu^{2+} -соседа. Кристаллы $\text{L}(\text{N})\text{CO}$ в равной пропорции содержат ионы меди в магнитном (Cu^{2+}) и немагнитном (Cu^+) состояниях, расположенные в кристаллографически неэквивалентных позициях. Каждый из ионов Li^+ (Na^+) находится между двумя цепочками Cu^{2+}O_2 в плоскости ab и окружен несколькими ионами Cu^{2+} , лежащими как в той же самой плоскости ab (ионы Cu^{2+} под номерами 1–6, рис. 1), так и в соседней плоскости, составляющей с первой так называемый бислой (ионы с номерами 9 и 10).

Все ядра, используемые в данной работе в качестве ЯМР-зондов, имеют спин $I = 3/2$ и некубическое зарядовое окружение. В этом случае ЯМР-спектры этих ядер в парамагнитной фазе оксидов LCO/NCO представляют собой набор из трех узких линий ($\Delta f_{1/2} < 100 \text{ кГц}$), одна из

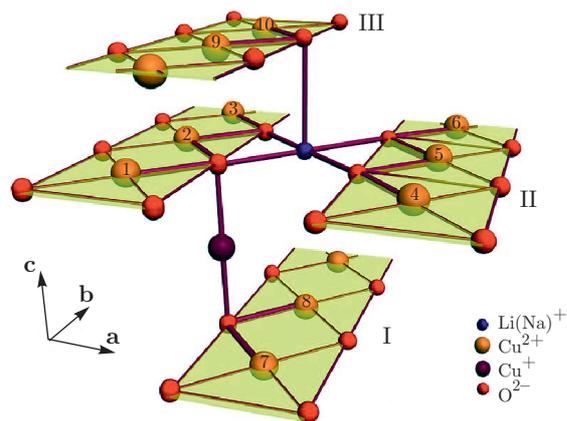


Рис. 1. Схематическое представление кристаллической структуры LCO/NCO, демонстрирующее ближайшее окружение ионов Cu^+ и Li^+ (Na^+)

которых соответствует центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие – сателлитным переходам (см. работы [10, 11]).

Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер eQ с градиентом электрического поля (ГЭП) V_{ii} ($i = x, y, z$ – оси системы координат ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na позволил определить значения компонент тензора ГЭП V_{ii} , выраженные через частоты квадрупольного расщепления $\nu_Q^i = V_{ii}eQ/2h$, а также направления главных осей системы координат ГЭП относительно осей кристалла [21]. ГЭП на ядрах меди как в LCO, так и в NCO обладает аксиальной симметрией: $^{63}\nu_Q^z = 27.16(1)$ МГц, $^{63}\nu_Q^y \approx \approx ^{63}\nu_Q^x = 13.58(1)$ МГц (LCO); $^{63}\nu_Q^z = 28.59(1)$ МГц, $^{63}\nu_Q^y \approx ^{63}\nu_Q^x = 14.30(1)$ МГц (NCO), $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$. Соответствующие значения для ядер лития и натрия таковы: $^7\nu_Q^z = 50(1)$ кГц, $^7\nu_Q^y = 28(1)$ кГц, $^7\nu_Q^x = 22(1)$ кГц, при этом ось \mathbf{z} ГЭП лежит в плоскости ac , составляя с осью \mathbf{c} угол 10° , а ось \mathbf{x} направлена вдоль оси \mathbf{b} ; $^{23}\nu_Q^z = 1.377(5)$ МГц, $^{23}\nu_Q^y = 1.123(5)$ МГц, $^{23}\nu_Q^x = 0.254(5)$ МГц, $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{b}$. Интересно отметить, что ГЭП на ядрах лития близок к аксиальной симметрии, и направление V_{zz} почти параллельно оси \mathbf{c} . В то же время, ГЭП на ядрах натрия менее симметричен, и компонента V_{zz} направлена вдоль оси \mathbf{a} . С понижением температуры все $^k\nu_Q^i$ ($k = 7, 23, 63, 65$) монотонно возрастают, насыщаясь вблизи $T = 50$ К. Рост квадрупольных частот в интервале температур $T = T_N - 300$ К не превышает 1%.

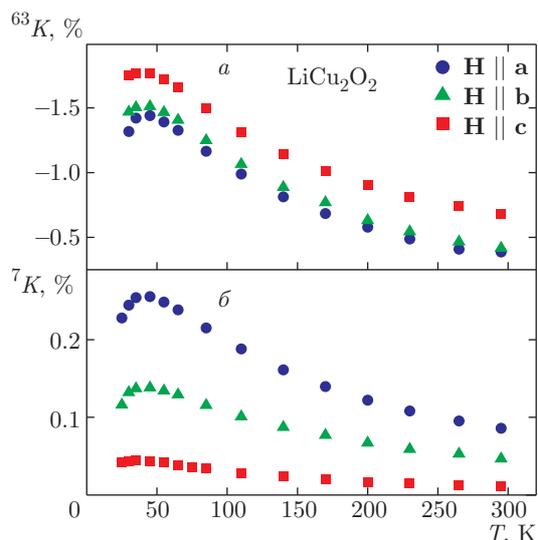


Рис. 2. Зависимость от температуры сдвига ЯМР ^{63}Cu (а) и ^7Li (б) при трех различных ориентациях монокристалла LiCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H = 92.8$ кЭ

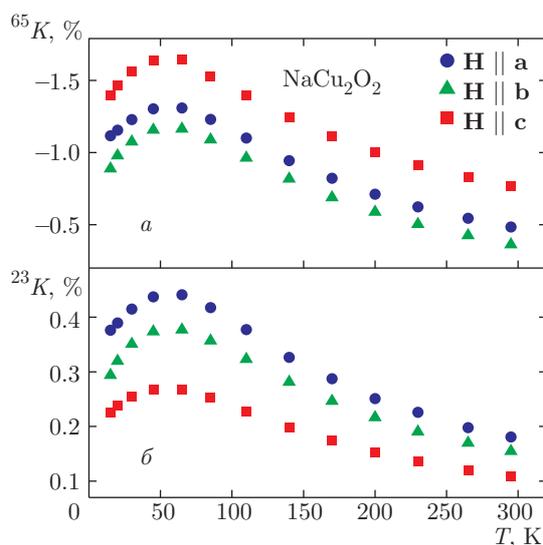


Рис. 3. Зависимость от температуры сдвига ЯМР ^{65}Cu (а) и ^{23}Na (б) при трех различных ориентациях монокристалла NaCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H = 92.8$ кЭ

В случае некубического зарядового окружения ядра и при $I \geq 3/2$ суммарный сдвиг $K_{tot,\alpha} = (\nu_\alpha - \nu_0)/\nu_0$ резонансной частоты ν_α линии ЯМР относительно резонансной частоты ν_0 в диамагнитной субстанции состоит из двух вкладов: магнитного K_α и квадрупольного K_Q , зависящего от I и ν_Q^i [22].

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости магнитных сдвигов $^kK_\alpha$ в области парамагнитного состояния оксидов LCO и NCO, полу-

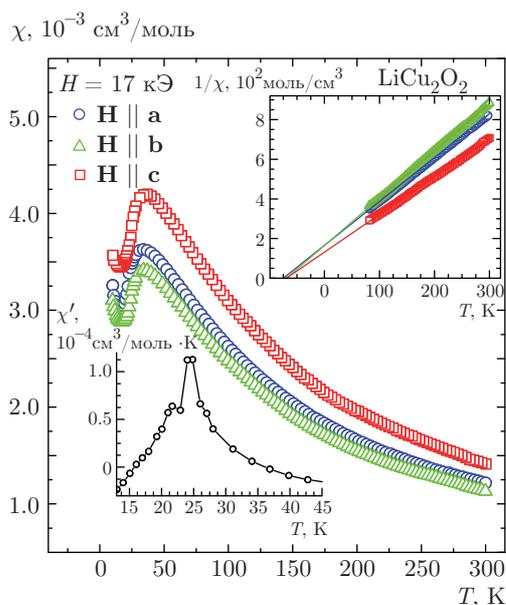


Рис. 4. Зависимости магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = a, b, c$) от температуры, измеренные для LiCu_2O_2 во внешнем магнитном поле $H = 17$ кЭ, направленном вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c**. Во вставках приведены температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ при $\mathbf{H}||\mathbf{a}$, **b**, **c** и первой производной восприимчивости $\chi'(T)$ при $\mathbf{H}||\mathbf{c}$

ченные для трех различных ориентаций кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}||\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Погрешность определения экспериментальных значений, представленных на этих и последующих рисунках, определяется размерами символов. В случае NCO измерения сдвигов были выполнены на изотопе меди ^{65}Cu , поскольку сигнал ЯМР от изотопа ^{63}Cu , который более чем на порядок слабее сигнала от ^{23}Na , в некоторых температурных диапазонах перекрывается с последним по частоте. Величина сдвига не зависит от изотопа.

Обращает на себя внимание то, что сдвиги линии ЯМР ядер меди отрицательны, слабо анизотропны и близки по значениям в обоих соединениях. Сдвиги ^7K и ^{23}K положительны и заметно различаются по величине. Для области $T > 100$ К поведение сдвигов удовлетворительно описывается зависимостью в форме закона Кюри – Вейсса. Главной особенностью кривых $K(T)$ является наличие широкого максимума вблизи $T_{max} = 35$ К (LCO) и $T_{max} = 50$ К (NCO). Такое поведение сдвига является характерным для низкоразмерных спиновых систем и указывает на переход вблизи T_{max} к состоянию с ближним антиферромагнитным порядком. На рис. 4 представлены зависимости магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$

($\alpha = a, b, c$) от температуры во внешнем магнитном поле $H = 17$ кЭ, направленном вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c**. Данные получены на том же самом монокристалле LCO, на котором были выполнены ЯМР-измерения. Величина $\chi_\alpha(T)$ изменяется с температурой по закону Кюри – Вейсса $\chi_\alpha(T) = C_\alpha/(T - \Theta_\alpha)$ и имеет слабую анизотропию. Во вставке рис. 4 приведена зависимость первой производной восприимчивости от температуры $\chi'(T)$ при $\mathbf{H}||\mathbf{c}$. Наличие двух пиков в данной зависимости свидетельствует о двухступенчатом фазовом переходе в магнитоупорядоченное состояние при температурах $T_{N1} = 24$ К и $T_{N2} = 22$ К [12–14]. Из высокотемпературной части ($T > 100$ К) обратной восприимчивости (вставка на рис. 4) были определены значения парамагнитной температуры Нееля Θ_α для трех направлений: $\Theta_a = -69$ К, $\Theta_b = -69$ К, $\Theta_c = -75$ К. Эти данные очень близки к значению $\Theta = -75$ К, полученному в работе [23] для поликристаллического LiCu_2O_2 . Соответствующие экспериментальные значения эффективного магнитного момента равны $\mu_a = 1.90\mu_B$, $\mu_b = 1.83\mu_B$, $\mu_c = 2.05\mu_B$. Учитывая известные значения g -факторов в LCO ($g_a = g_b = 2$, $g_c = 2.22$) [1], видим, что полученные значения близки к теоретическим величинам $\mu_{eff,\alpha} = g_\alpha\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ для иона Cu^{2+} .

Отметим, что T -зависимости сдвигов в точности повторяют изменение с температурой магнитной восприимчивости в LCO и NCO [5, 15, 16]. Данное утверждение проиллюстрировано на рис. 5, который показывает так называемые K - χ -диаграммы Джаккарино – Клогстона [24], построенные для всех исследуемых в данной работе ядер при трех различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}||\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Как видно на рис. 5, все параметрические зависимости $K(\chi)$ представляют собой прямые во всей области температур парамагнитной фазы, что является свидетельством пропорциональности сдвига и магнитной восприимчивости.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае магнитный сдвиг линии ЯМР можно записать в виде двух вкладов: орбитального, K_{orb} , и спинового, K_s , связанных соответственно с орбитальными и спиновыми степенями свободы:

$${}^k K_\alpha(T) = {}^k K_{s,\alpha}(T) + {}^k K_{orb,\alpha} = {}^k H_{s,\alpha} \chi_s(T) + {}^k H_{orb,\alpha} {}^k \chi_{orb,\alpha}, \quad (1)$$

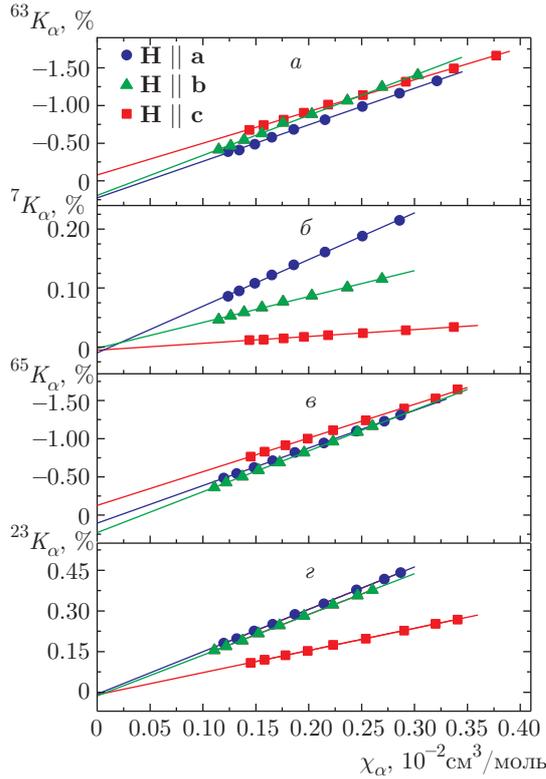


Рис. 5. Параметрические зависимости ${}^k K_\alpha(T)$ от $\chi_\alpha(T)$ для ${}^{63}\text{Cu}$ (а), ${}^7\text{Li}$ (б) в LiCu_2O_2 и ${}^{65}\text{Cu}$ (е), ${}^{23}\text{Na}$ (з) в NaCu_2O_2 при трех различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, аппроксимированные прямыми линиями

где ${}^k H_{s,\alpha}$ и ${}^k H_{orb,\alpha}$ — константы спинового и орбитального сверхтонких взаимодействий (СТВ). В свою очередь, однородная магнитная восприимчивость χ_α также состоит из двух слагаемых: зависящей от температуры спиновой восприимчивости χ_s и орбитальной восприимчивости $\chi_{orb,\alpha}$, которая в экспериментах, ведущихся при достаточно низких температурах $T \leq 300$ К, полагается T -независимой:

$$\chi_\alpha(T) = \chi_s(T) + \chi_{orb,\alpha}. \quad (2)$$

Орбитальный вклад в сдвиг имеет парамагнитную и диамагнитную составляющие. Первая обусловлена ван-Флековским парамагнетизмом валентных электронов иона, имеющих ненулевой орбитальный момент (т. е. p -, d -, f -электронов). Этот положительный сдвиг, $K_{orb,\alpha}^{par}$, возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле и определяется следующим выражением: $K_{orb,\alpha}^{par} = H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}^{par} \propto 1/\Delta$, где Δ — энергия, отделяющая основное состояние орбитального момента от возбужденного. Поскольку $\Delta \sim 10^4$ К,

$K_{orb,\alpha}^{par}$ обычно не зависит от T при $T \leq 300$ К. Диамагнитный вклад $K_{orb,\alpha}^{dia} = H_{orb} \chi_{orb,\alpha}^{dia} \propto r^2$ (r — радиус электронной орбиты) в орбитальный сдвиг $K_{orb,\alpha}$ также не зависит от температуры и определяется ланжевенским диамагнетизмом ионных остовов, обусловленным медленной прецессией заполненных электронных оболочек иона во внешнем магнитном поле. При этом индуцировать данный сдвиг (хотя и очень слабый) могут даже s -электроны, поскольку во внешнем магнитном поле их орбитальный момент не равен нулю [25].

Спиновый сдвиг $K_{s,\alpha}(T)$, пропорциональный спиновой восприимчивости χ_s , включает в себя несколько вкладов:

$$\begin{aligned} K_{s,\alpha}(T) &= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha} + \\ &\quad + H_{dip,\alpha}^{out} + H_{dem,\alpha}) \chi_s(T) = \\ &= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_{hf,\alpha} + H_{dem,\alpha}) \chi_s(T) = \\ &= \frac{1}{N_A \mu_B} H_{tot,\alpha} \chi_s(T). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь N_A — число Авагадро, H_c и H_{cp} — изотропные константы соответственно контактного фермиевского взаимодействия и поляризации остова, $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ — анизотропные константы спин-дипольного и спин-орбитального сверхтонких взаимодействий ядер с собственными электронами иона, $H_{dip,\alpha}^{out}$ — константа дипольного взаимодействия ядер с магнитными моментами соседних ионов Cu^{2+} , $H_{dem,\alpha}$ — размагничивающее поле, создаваемое электронными магнитными моментами. Последняя величина обусловлена тем, что в магнитных материалах конечных размеров на краях образуются магнитные полюсы. Создаваемое при этом дополнительное собственное магнитное поле немного изменяет значение внешнего поля в месте расположения исследуемого образца, приводя к дополнительному сдвигу линий ЯМР. Величина $H_{dem,\alpha} = 4/3\pi\mu_B/v(1 - 3N_\alpha)$ определяется объемом v , приходящимся на одну формульную единицу $\text{Li}(\text{Na})\text{Cu}_2\text{O}_2$, и размагничивающим фактором N_α , зависящим только от геометрической формы образца. Мы оценили величины N_α для $\text{L}(\text{N})\text{CO}$ в приближении эллипсоида [26], получив следующие значения для N_α и $H_{dem,\alpha}$: LCO ($N_a = 0.31$, $N_b = 0.21$, $N_c = 0.48$, $H_{dem,a} = 0.07$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,b} = 0.37$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,c} = -0.44$ кЭ/ μ_B), NCO ($N_a = 0.14$, $N_b = 0.20$, $N_c = 0.66$, $H_{dem,a} = 0.32$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,b} = 0.22$ кЭ/ μ_B , $H_{dem,c} = -0.54$ кЭ/ μ_B).

Таблица. Спиновый и орбитальный вклады в сдвиги ЯМР и магнитную восприимчивость, дипольные и наведенные сверхтонкие поля для ядер $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na . Погрешность определения данных величин не превышала 5 %

	LiCu_2O_2						NaCu_2O_2					
	^{63}Cu			^7Li			^{65}Cu			^{23}Na		
	$\mathbf{H} \mathbf{a}$	$\mathbf{H} \mathbf{b}$	$\mathbf{H} \mathbf{c}$	$\mathbf{H} \mathbf{a}$	$\mathbf{H} \mathbf{b}$	$\mathbf{H} \mathbf{c}$	$\mathbf{H} \mathbf{a}$	$\mathbf{H} \mathbf{b}$	$\mathbf{H} \mathbf{c}$	$\mathbf{H} \mathbf{a}$	$\mathbf{H} \mathbf{b}$	$\mathbf{H} \mathbf{c}$
H_{hf} , кЭ/ μ_B	-27.1	-29.7	-23.5	4.35	2.08	1.09	-27.5	-29.9	-24.6	8.41	8.17	5.11
K_{orb} , ppm	1653 (1684)	1670 (1781)	-2775 (-2742)	0	0	0	1653 (1684)	1670 (1781)	-2775 (-2742)	-263 (-273)	44 (13)	185 (179)
H_{dip}^{out} , кЭ/ μ_B	-0.42	-0.43	0.85	1.30	-0.75	-0.55	-0.24	-0.32	0.56	0.91	-0.64	-0.27
H_{tr} , кЭ/ μ_B	-25.98	-27.07	-23.35	3.05	2.83	1.64	-27.16	-29.58	-25.16	7.50	8.81	5.38
$\chi_{orb,\alpha} \cdot 10^{-4}$, см ³ /моль	$\chi_{orb,a} = 1.26; \chi_{orb,b} = 0.5; \chi_{orb,c} = 4.72$						$\chi_{orb,a} = -1.22; \chi_{orb,b} = 1.19; \chi_{orb,c} = 3.43$					

Контактный вклад в сдвиг $H_c\chi_s$ обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s -электронами. Он является положительным и существен, как правило, в металлах. Слагаемое $H_{cp}\chi_s$ описывает сдвиг линии ЯМР, обусловленный поляризацией неспаренными валентными p - или d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот сдвиг изотропен, положителен в случае p - и отрицателен в случае d -электронов [27, 28]. Величины $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от направления α [28]. В легких атомах, имеющих слабую спин-орбитальную связь, вклад $H_{so,\alpha}$ очень мал и им можно пренебречь [29].

На рис. 5 представлены параметрические зависимости $^kK_\alpha$ от χ_α для всех исследуемых в данной работе ядер при трех различных ориентациях кристаллов во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}||\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Аппроксимируя эти зависимости прямыми линиями, мы можем определить константы СТВ $^kH_{hf,\alpha}$, орбитальные вклады в сдвиг линии ЯМР $^kK_{orb,\alpha}$ и вклады χ_s и χ_{orb} в полную магнитную восприимчивость χ_α .

Ионы Li^+ . Поскольку ионы Li^+ не имеют собственных электронов с неравными нулю орбитальными моментами, парамагнитная составляющая $K_{orb,\alpha}^{par}$ орбитального сдвига равна нулю (либо пренебрежимо мала в случае низкой концентрации электронов (дырок) в p -оболочке лития). Диамагнитный вклад $|K_{orb,\alpha}^{dia}|$ не превышает 10 ppm (или $10^{-3}\%$) [24], а потому им можно пренебречь. В этом

случае выражение (1) преобразуется для ядер ^7Li в следующее: $^7K_\alpha(T) = ^7H_{tot,\alpha}\chi_s(T)$, а зависимость $^7K_\alpha$ от χ_α будет определяться прямой линией:

$$^7K_\alpha(T) = ^7H_{tot,\alpha}\chi_\alpha(T) - ^7H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}. \quad (4)$$

Тогда по тангенсу угла наклона прямых (4) с учетом известных $H_{dem,\alpha}$ находим значения спиновых сверхтонких полей на ядрах лития $^7H_{hf,\alpha}$ при $\mathbf{H}||\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Пересечение прямых $^7K_\alpha(\chi_\alpha)$ с осью $^7K_\alpha$ определяет значения $^7H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}$, из которых, зная $^7H_{tot,\alpha}$, получаем величины $\chi_{orb,\alpha}$ и, используя (2), зависимость $\chi_s(T)$.

Ионы Cu^+ . Ионы Cu^+ имеют полностью заполненную внешнюю электронную оболочку, а потому парамагнитная часть орбитального сдвига $^{63}K_{orb,\alpha}^{par} = 0$. Если же, в случае эффектов ковалентности, $3d$ -зона Cu^+ становится заполненной не полностью, то на ядрах Cu может возникнуть ван-Флековское парамагнитное поле. Кроме того, наличие в ионном остове Cu^+ электронов с ненулевым орбитальным моментом не позволяет считать вклад $K_{orb,\alpha}^{dia}$ пренебрежимо малым. Таким образом, при анализе данных по сдвигам линии ЯМР ^{63}Cu мы должны использовать полное выражение (1). Комбинируя его с выражением (2), получаем для прямой $^{63}K_\alpha - \chi_\alpha$:

$$^{63}K_\alpha(T) = ^{63}H_{tot,\alpha}\chi_\alpha(T) + ^{63}K_{orb,\alpha} - ^{63}H_{tot,\alpha}\chi_{orb,\alpha}. \quad (5)$$

Аппроксимируя данные параметрической зависимости $^{63}K_\alpha(\chi_\alpha)$ прямой (5) и используя ранее

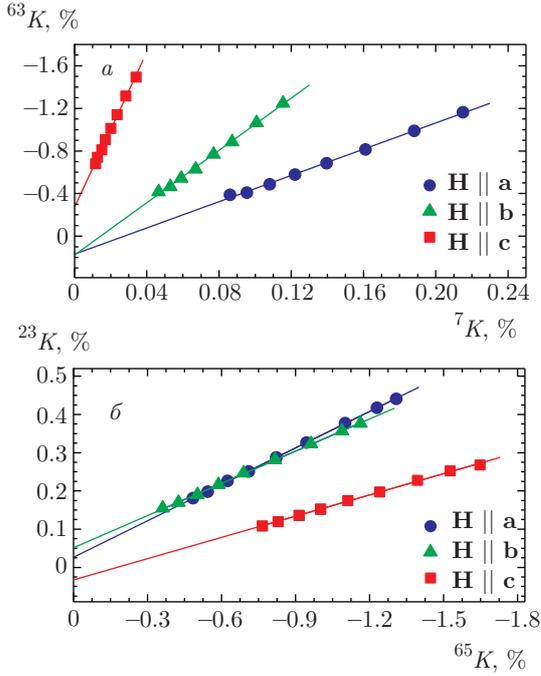


Рис. 6. Зависимости (а) ${}^{63}K_\alpha$ (${}^7K_\alpha$) для LiCu_2O_2 и (б) ${}^{23}K_\alpha$ (${}^{65}K_\alpha$) для NaCu_2O_2 с температурой в качестве параметра, аппроксимированные прямыми линиями

полученные значения $\chi_{orb,\alpha}$, находим величины ${}^{63}H_{hf,\alpha}$ и ${}^{63}K_{orb,\alpha}$. Определенные таким образом значения констант СТВ, орбитальных сдвигов и $\chi_{orb,\alpha}$ представлены в таблице.

Ионы Na^+ и Cu^+ в NCO. Для этих ионов справедливы те же самые рассуждения, что и для ионов Cu^+ в оксиде LCO. Аппроксимируя параметрические зависимости ${}^{23}K_\alpha(\chi_\alpha)$, ${}^{65}K_\alpha(\chi_\alpha)$ выражениями типа (5), мы определили константы сверхтонкого взаимодействия ${}^{23}H_{hf,\alpha}$ и ${}^{65}H_{hf,\alpha}$. Далее, предполагая, что в изоструктурных соединениях LCO и NCO орбитальные сдвиги $K_{orb,\alpha}$ линий ЯМР меди равны, находим значения $\chi_{orb,\alpha}$ и ${}^{23}K_{orb,\alpha}$ в NCO. Орбитальные вклады в сдвиг линии ЯМР могут быть определены и другим способом.

На рис. 6 представлены параметрические зависимости ${}^{63}K_\alpha$ (${}^7K_\alpha$), ${}^{23}K_\alpha$ (${}^{65}K_\alpha$), которые хорошо описываются прямыми линиями, демонстрируя пропорциональность сдвигов ${}^{63}K_\alpha$ и ${}^7K_\alpha$ (${}^{65}K_\alpha$ и ${}^{23}K_\alpha$) одной и той же спиновой восприимчивости $\chi_s(T)$. Данный факт свидетельствует в пользу того, что в LCO и NCO реализуется единая зона, образованная гибридами электронными состояниями всех ионов, входящих в состав этих оксидов. Подобная ситуация имеет место во многих содержащих медь оксидах, в частности, в ВТСП-купратах. Мы

можем использовать линейные параметрические зависимости ${}^{k1}K_\alpha$ (${}^{k2}K_\alpha$) для определения орбитального вклада в сдвиг для ядра $k1$, зная $K_{orb,\alpha}$ на ядре $k2$. Действительно, записывая выражение (1) для ядер $k1$ и $k2$ и выражая $\chi_s(T)$ через сдвиги на ядрах $k2$, получаем для сдвигов ${}^{k1}K_\alpha$:

$${}^{k1}K_\alpha = \frac{{}^{k1}H_{tot,\alpha}}{{}^{k2}H_{tot,\alpha}} {}^{k2}K_\alpha - \frac{{}^{k1}H_{tot,\alpha}}{{}^{k2}H_{tot,\alpha}} {}^{k2}K_{orb,\alpha} + {}^{k1}K_{orb,\alpha}. \quad (6)$$

Нетрудно видеть, что значение функции ${}^{k1}K_\alpha$ (${}^{k2}K_\alpha$) в точке ${}^{k2}K_\alpha = {}^{k2}K_{orb,\alpha}$ равно ${}^{k1}K_\alpha = {}^{k1}K_{orb,\alpha}$. Учитывая, что ${}^7K_{orb,\alpha} = 0$, из параметрических зависимостей ${}^{63}K_\alpha$ (${}^7K_\alpha$) находим значения ${}^{63}K_{orb,\alpha}$, а из зависимостей ${}^{23}K_\alpha$ (${}^{65}K_\alpha$) — ${}^{23}K_{orb,\alpha}$. Полученные таким способом значения $K_{orb,\alpha}$ показаны в таблице в скобках.

Мы также рассчитали константы диполь-дипольного взаимодействия ядерных магнитных моментов ионов Cu^+ , Li^+ и Na^+ с электронными магнитными моментами Cu^{2+} ионов (см. $H_{dip,\alpha}^{out}$ в таблице). При этом выяснилось, что полные величины ${}^{7,23}H_{hf,\alpha}$ содержат кроме $H_{dip,\alpha}^{out}$ наведенные анизотропные сверхтонкие поля (СТП) $H_{tr,\alpha} = H_{hf,\alpha} - H_{dip,\alpha}^{out}$ (см. таблицу); $H_{tr,\alpha}$ значительно превышают по величине дипольные поля $H_{dip,\alpha}^{out}$ (особенно на ионах натрия), но никак не проявляют себя в магнитоупорядоченном состоянии оксидов [10, 11].

Ионы Cu^{2+} в оксидах LCO/NCO имеют пятикратную пирамидальную координацию соседних ионов кислорода CuO_5 . Кристаллохимическое строение подобных кластеров было хорошо изучено при исследовании ВТСП-купратов [28, 30]. Было выяснено, что в медно-кислородных оксидах с симметрией кристаллического поля ниже кубической в ионах Cu^{2+} наполовину заполненной (или, в дырочном приближении, имеющей одну неспаренную дырку со спином $S = 1/2$) является орбиталь $3d_{x^2-y^2}$. При этом имеет место достаточно сильное ковалентное смешивание этой орбитали с $2p_\sigma$ -орбиталями плоскостных ионов кислорода. Действительно, в экспериментах по рентгеновской спектроскопии [31] было показано, что в LCO незанятое $3d$ -состояние в ионах Cu^{2+} имеет ab -плоскостную орбитальную поляризацию, а именно $3d_{x^2-y^2}$. Мы предполагаем следующий механизм переноса спиновой плотности от наполовину заполненной $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов Cu^{2+} к ионам Li^+ (Na^+) и Cu^+ в присутствии статического магнитного поля \mathbf{H} . На ядра ионов Li^+ (Na^+) сверхтонкое поле наводится от восьми

ионов Cu^{2+} , обозначенных на рис. 1 цифрами 1–8. $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов 1, 3, 4 и 6 перекрываются с заполненными кислородными $2p_\sigma$ -орбиталями. В этом случае $2p$ -электрон со спином, направленным противоположно спину электрона в $3d_{x^2-y^2}$ -оболочке, проводит некоторое время в незанятом состоянии $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали, тем самым создавая «положительную» спиновую плотность на ионе O^{2-} . Эта положительная спиновая плотность передается на ионы Li^+ (Na^+) вследствие перекрытия $2p_\sigma$ -орбитали с незанятыми $2sp(3sp)$ -состояниями иона Li^+ (Na^+), что, в свою очередь, приводит к возникновению положительного сверхтонкого поля на ядрах этих ионов. От ионов Cu^{2+} 2, 5, 7 и 8 наведенное СТП будет также положительным, но меньшим по величине, так как перенос спиновой плотности от $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали Cu^{2+} к ионам Li^+ (Na^+) в этом случае осуществляется через две ортогональные друг к другу кислородные $2p$ -орбитали.

Анизотропия $H_{tr,\alpha}$ позволяет оценить заселенности $2sp(3sp)$ -орбиталей ионов Li^+ (Na^+). Действительно, как было показано выше, наведенное СТП $H_{tr,\alpha}$ может быть представлено в виде суммы изотропного вклада $A_s = H_c + H_{cp}$ и анизотропного слагаемого $H_{dip,\alpha}$, обусловленного дипольными взаимодействиями с p_j -электронами незаполненных внешних оболочек ионов Li^+ (Na^+) [29, 32]:

$$H_{tr,\alpha} = H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} = A_s + \sum_j A_{2p(3p)} n_j (3 \cos^2 \theta_{\alpha j} - 1), \quad (7)$$

где $A_{2p(3p)} = 2/5\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{2p(3p)}$, $\langle r^{-3} \rangle_{2p(3p)}$ — среднее квантовомеханическое значение $1/r^{-3}$ для $2p(3p)$ -оболочки, n_j — заселенность p_j -орбитали, $\theta_{\alpha j}$ — угол между осью α и локальными осями $j = (x', y', z')$ трех p -орбиталей. Поскольку шпур дипольного тензора равен нулю, $A_s = (1/3) \sum_\alpha H_{tr,\alpha}$. Тогда, зная $H_{tr,\alpha}$, получаем для ${}^7\text{Li}$ $A_s = 2.51$ кЭ/ μ_B , $H_{dip,\alpha} = (0.54, 0.32, -0.86)$ кЭ/ μ_B и для ${}^{23}\text{Na}$ $A_s = 7.23$ кЭ/ μ_B , $H_{dip,\alpha} = (0.27, 1.58, -1.85)$ кЭ/ μ_B . К сожалению, система уравнений (7) имеет бесконечное множество решений относительно значений n_j . Мы, однако, можем оценить минимальное значение суммарной заселенности p -орбитали $n_{p,min}$. Поскольку электроны в $p_{x'(y')}$ -орбиталях и в $p_{z'}$ -орбитали создают на ядре дипольные поля разного знака, а $H_{dip,c}$ отрицательно, такому минимальному значению соответствует условие $n_{z'} = 0$, т.е. $n_{p,min} = n_{x'} + n_{y'}$. Учитывая, что $\theta_{cx'(y')} = 90^\circ$, получаем

$H_{dip,c} = -A_{2p(3p)}(n_{x'} + n_{y'}) = -A_{2p(3p)}n_{p,min}$. Для оценки величин $A_{2p(3p)}$ мы использовали известные значения $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 0.778$ а. у. и $\langle r^{-3} \rangle_{3p} = 1.313$ а. у. [33], полученные соответственно для атомов бора и алюминия — элементов с одним валентным p -электроном. Тогда $n_{p,min}(\text{Li}^+) = 0.044$ и $n_{p,min}(\text{Na}^+) = 0.057$. Известно, что один электрон в $2p(3p)$ -оболочке создает на ядре изотропное СТП поляризации остова $H_{cp} = 30(15)$ кЭ/ μ_B [27], следовательно, ${}^7H_{cp} = 30n_{p,min}(\text{Li}^+) = 1.32$ кЭ/ μ_B , ${}^{23}H_{cp} = 15n_{p,min}(\text{Na}^+) = 0.85$ кЭ/ μ_B , ${}^7H_c = {}^7A_s - {}^7H_{cp} = 1.19$ кЭ/ μ_B , ${}^{23}H_c = {}^{23}A_s - {}^{23}H_{cp} = 6.38$ кЭ/ μ_B . Наконец, учитывая, что неспаренный $2s(3s)$ -электрон порождает на ядре изотропное СТП $H_c = 122(331)$ кЭ/ μ_B [27], находим $n_s(\text{Li}^+) = 0.010$, $n_s(\text{Na}^+) = 0.019$. Таким образом, получаем, что степени окисления ионов лития и натрия составляют соответственно $+0.95$ и $+0.93$.

В данном исследовании были получены теоретические значения ГЭП на ядрах Li и Na . Расчеты ГЭП выполнялись полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменнокорреляционного потенциала. Для расчета использовался программный пакет ABINIT (<http://www.abinit.org/>).

Для соединения LiCuO_2 получены значения ${}^7\nu_Q^z = 40$ кГц, ${}^7\nu_Q^y = 27(1)$ кГц, ${}^7\nu_Q^x = 13$ кГц, ось z ГЭП лежит в плоскости ac , составляя с осью c угол 18° , а ось x направлена вдоль оси \mathbf{b} кристалла. Для NaCuO_2 ${}^{23}\nu_Q^z = 1.62$ МГц, ${}^{23}\nu_Q^y = 1.33$ МГц, ${}^{23}\nu_Q^x = 0.29$ МГц, $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{b}$. Их отличие от экспериментальных значений не превышает 20%, что считается очень хорошим согласием в такого рода расчетах. С другой стороны, значения ГЭП на ядрах Li и Na , рассчитанные в рамках модели точечных зарядов с учетом искажений замкнутых электронных оболочек возмущающими электростатическими полями (фактор Штернахаймера), в несколько раз отличаются от экспериментально полученных величин и расчетов *ab initio*. Данный результат свидетельствует о значительном валентном вкладе в ГЭП на ядрах Li и Na , возникающем за счет несферичности внешних (валентных) электронных оболочек, и, следовательно, о ненулевой заселенности $2p(3p)$ -состояний ионов лития и натрия.

Как было отмечено выше, в магнитоупорядоченном состоянии LCO/NCO для описания расщепления линий ЯМР ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ достаточно дипольных полей $H_{dip,\alpha}^{out}$. Это свидетельствует о взаимной компенсации при $T < T_N$ сверхтонких полей,

наведенных от соседних ионов Cu^{2+} , подтверждая тем самым вывод нейтронных исследований [14] об АФ-корреляции магнитных моментов вдоль направления **a**. Нескомпенсированный же вклад в $H_{tr,\alpha}$ от ионов Cu^{2+} , расположенных в Cu^{2+}O_2 -цепочках вне рассматриваемого слоя $-\text{Cu}^{2+} - \text{O} - \text{Li}(\text{Na})$ (ионы 9 и 10, рис. 1), по-видимому, пренебрежимо мал.

Наведенные сверхтонкие поля на ядрах меди в LCO и NCO $H_{tr,\alpha}$ являются отрицательными, почти изотропными. Учитывая, что основной вклад в $H_{tr,\alpha}$ дают четыре ближайших к Cu^+ соседних иона Cu^{2+} , находим СТП $H_{tr,\alpha}^1$, наводимое от одного иона Cu^{2+} . Абсолютная величина реального локального магнитного поля (в эрстедах), наводимого в магнитоупорядоченном состоянии на ядро иона Cu^+ от одного иона Cu^{2+} , определяется следующим образом: $|h_{loc,1}| = H_{tr,\alpha}^1 \mu_{eff}$. Используя значения $\mu_{eff} \approx 1\mu_B$ (LCO) и $\mu_{eff} \approx 0.6\mu_B$ (NCO), ранее определенные в работах [9–11], получаем средние значения $|h_{loc,1}| = 6.6 \pm 1$ кЭ (LCO) и $|h_{loc,1}| = 4.8 \pm 1$ кЭ (NCO), которые в пределах погрешности согласуются со значениями $|h_{loc,1}| = 5.4(2)$ кЭ и $|h_{loc,1}| = 5.3(2)$ кЭ, определенными при анализе спектров ЯМР-меди в магнитоупорядоченном состоянии соответственно оксидов LCO и NCO.

Результирующее наведенное СТП на ядрах Cu^+ $H_{tr,\alpha} = H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha}$, как уже отмечалось выше, является изотропным и отрицательным. Единственным СТП, отвечающим этому условию, является вклад H_{cp} от поляризации остова электронами не полностью заполненной $3d$ -оболочки иона Cu^+ [27, 28, 34]. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о том, что в $3d$ -орбиталих иона Cu^+ присутствуют дырки. В работах [31, 35–37] было показано, что $2p$ -орбитали кислорода в Cu^{2+}O -цепочках LCO и NCO перекрываются как с Cu^{2+} $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталими, так и с Cu^+ $3d_{3z^2-r^2}$ -орбиталими. Поэтому наиболее вероятно, что дырки в $3d$ -оболочке иона Cu^+ заполняют $3d_{3z^2-r^2}$ -состояния. Поскольку же $(H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha}) \sim 0$ (поле $H_{tr,\alpha}$ почти изотропно), можно предположить, что кроме $3d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей дырками заполняются и другие $3d$ -орбитали, лежащие в плоскости xy . В этом случае дырки в орбиталих $3d_{3z^2-r^2}$ и, например, в $3d_{x^2-y^2}$ дают вклады в $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ разного знака, что приводит к частичной или полной компенсации этих полей [38]. Исходя из сказанного выше, мы полагаем, что в оксидах LCO и NCO медь в бескислородных цепочках является слабомагнитной и имеет степень окисления $+(1 + \delta)$. Данный вывод согласуется с результатами исследо-

ваний купратов LCO методами рентгеновской спектроскопии [31], которые указывают на присутствие $3d$ -дырок в Cu^+ -ионах. Целая дырка в $3d$ -орбитали создает на ядре поле поляризации остова, равное $H_{cp} = -125$ кЭ/ μ_B [27, 28]. В случае оксидов LCO и NCO это поле примерно в пять раз меньше, следовательно, получаем $\delta \approx 0.2$. Обнаруженное отличие заряда ионов «немагнитной» меди от $1+$ не является, по нашему мнению, следствием возможного нарушения стехиометрии исследованных монокристаллов. В работах [39, 40] было показано, что отклонение от стехиометрии в кристаллах LCO проявляется, главным образом, либо избыточностью, либо дефицитом Li в образце. В обоих случаях это приводит к превращению части ионов Cu^+ в Cu^{2+} . Наличие данных «примесных» ионов в цепочках «немагнитной» меди может дать вклад в сдвиг линии ЯМР-ядер меди Cu^+ только при металлической проводимости дырок, допированных в цепочку Cu^+ посредством превращения $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, чего, однако, не наблюдается, поскольку в монокристаллах LiCu_2O_2 , синтезированных методом зонной плавки, температура перехода металл–полупроводник составляет $T_{ms} = 400$ К [40], что гораздо выше диапазона температур, в котором проводились ЯМР-исследования.

Наличие слабого магнетизма в цепочках $\text{Cu}^{1.2+}$ заставляет по-новому взглянуть на модель возникновения электрической поляризации **P** в LCO, предложенной в работах Москвина и др. [41]. Возможно, для возникновения **P** вовсе не обязательно наличие примесных Cu^{2+} -ионов в цепочке немагнитной меди. Роль таких примесных центров могут играть $3d$ -дырки на позициях Cu^+ -ионов, которые усиливают межслойное магнитное взаимодействие между спинами вдоль оси **c** и, тем самым, способствуют индуцированию спонтанной электрической поляризации в кристалле.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное ЯМР-исследование магнитных свойств монокристаллов LCO, NCO в области парамагнитного состояния этих соединений. Получены температурные зависимости магнитных сдвигов линий ЯМР на различных ядрах LCO, NCO, а также магнитной восприимчивости при различных ориентациях монокристаллов во внешнем магнитном поле. Анализ ориентационной зависимости спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li и ^{23}Na позволил определить значения компонент тензора

ГЭП в месте расположения этих ядер. Определены спиновый и орбитальный вклады в сдвиги ЯМР и магнитную восприимчивость. Сделаны оценки дипольных и наведенных сверхтонких полей для всех исследуемых в работе ядер. Анализ природы этих полей позволил выявить достаточно высокую степень ковалентности между ионами LCO/NCO. Кроме того, установлено, что «немагнитные» ионы $\text{Cu}^{(1+\delta)+}$ имеют ненулевую дырочную заселенность ($\delta \approx 0.2$) и, следовательно, могут иметь собственные магнитные моменты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-12-10514).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Воротынов, А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский и др., ЖЭТФ **113**, 1866 (1998).
2. A. Maljuka, A. B. Kulakov, M. Sofin et al., J. Cryst. Growth **263**, 338 (2004).
3. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., Phys. Rev. B **70**, 020406 (2004).
4. M. Horvatirc, C. Berthier, F. Tedoldi et al., Progr. Theor. Phys. Suppl. **159**, 106 (2005).
5. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et al., Europhys. Lett. **73**, 83 (2006).
6. A. A. Gippius, A. S. Moskvina, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **77**, 180403(R) (2008).
7. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., ЖЭТФ **135**, 1151 (2009).
8. Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084721 (2009).
9. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 580 (2010).
10. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., ЖЭТФ **142**, 753 (2012).
11. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., ЖЭТФ **146**, 990 (2014).
12. S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin et al., Phys. Rev. B **66**, 064424 (2002).
13. B. Roessli, U. Staub, A. Amato et al., Physica B **296**, 306 (2001).
14. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
15. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., Phys. Rev. B **71**, 140402(R) (2005).
16. Ph. Leininger, M. Rahlenbeck, M. Raichle et al., Phys. Rev. B **81**, 085111 (2010).
17. L. Capogna, M. Reehuis, A. Maljuk et al., Phys. Rev. B **82**, 014407 (2010).
18. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara et al., Phys. Rev. B **85**, 054421 (2012).
19. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, В. М. Черепанов, Неорг. матер. **44**, 720 (2008).
20. R. Berger, P. Ötnerud, and R. Tellgren, J. Alloys Comp. **184**, 315 (1992).
21. R. B. Creel and D. A. Drabold, J. Mol. Struct. **111**, 85 (1983).
22. R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger et al., J. Chem. Phys. **60**, 2310 (1974).
23. S. J. Hibble, J. Kobler, and A. Simon, J. Sol. St. Chem. **88**, 534 (1990).
24. A. M. Clogston, V. Jaccarino, and Y. Yafet, Phys. Rev. **134**, A650 (1964).
25. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
26. J. A. Osborn, Phys. Rev. **67**, 351 (1945).
27. G. C. Carter, L. N. Bennett, and D. J. Kahan, Metallic shifts in NMR, Progress in Materials Science 20, Part I (1977).
28. F. Mila and T. M. Rice, Physica C **157**, 561 (1989).
29. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры*, Мир, Москва (1970).
30. Н. М. Плакида, *Высокотемпературные сверхпроводники*, Международная программа образования, Москва (1996).
31. C. L. Chen, K. W. Yeh, D. J. Huang et al., Phys. Rev. B **78**, 214105 (2008).
32. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
33. J. S. M. Harvey, L. Evans, and H. Lew, Canad. J. Phys. **50**, 1719 (1972).

34. R. E. Walstedt, Springer Tracts in Modern Physics **228** (2008).
35. D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin et al., Phys. Rev. B **57**, 4377 (1998).
36. V. V. Mazurenko, S. L. Skornyakov, A. V. Kozhevnikov et al., Phys. Rev. B **75**, 224408 (2007).
37. Y. Matiks, A. N. Yaresko, K. Myung-Whun et al., Phys. Rev. B **84**, 245116 (2011).
38. H. Alloul, A. Mahajan, H. Casalta, and O. Klein, Phys. Rev. Lett. **70**, 1171 (1993).
39. H. C. Hsu, H. L. Liu, and F. C. Chou, Phys. Rev. B **78**, 212401 (2008).
40. K. W. Yeh, T. W. Huang, C. T. Ke et al., J. Appl. Phys. **108**, 083919 (2010).
41. A. S. Moskvin, Y. D. Panov, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. B **79**, 104112 (2009).