

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Вавилова Евгения Леонидовна**

**Взаимодействие низкоразмерности, магнитной фрустрации и  
дефектов в квантовых спиновых магнетиках, исследованное  
методом ядерного магнитного резонанса**

1.3.12. – физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена в лаборатории физики ферроиков и функциональных материалов Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

**Официальные оппоненты** – *Михалев Константин Николаевич* – д.ф.-м.н., с.н.с., ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г.н.с., зав.лаб. кинетических явлений

*Гипциус Андрей Андреевич* – д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова», Физический факультет, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости.

*Демидов Сергей Васильевич* – д.ф.-м.н., профессор, ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук. Г.н.с. лаборатории новых магнитных и сверхпроводящих материалов

Защита диссертации состоится «16» мая 2024 г. в 15 часов 20 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2877>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

## **Общая характеристика работы.**

**Актуальность работы.** В настоящее время исследования магнетизма и магнитных материалов переживает новый подъем из-за развития перспективных технологий, использующих спиновые степени свободы для современной электроники, средств вычислений, элементов линий связи, сенсоров и так далее. Кроме прикладной стороны, необходимы фундаментальные знания о новых экзотических магнитных фазах, чьи свойства еще не до конца изучены. Непроводящие комплексные оксиды переходных металлов являются богатой платформой для изучения большого разнообразия совершенно различных магнитных состояний. Помимо широко известных «классических» типов упорядоченных состояний, таких как ферромагнетизм или коллинеарный антиферромагнетизм, в новых магнитных материалах можно наблюдать необычные фазы, например, спиновые жидкости, спиновый лёд, спиновые спирали, спиновые стекла и мультиполярный порядок. Особенный интерес в этом плане представляют низкоразмерные и фрустрированные квантовые магнетики. Низкоразмерное магнитное поведение возникает, если магнитные взаимодействия внутри кристаллического твердого тела становятся незначительными по крайней мере в одном пространственном измерении. В результате, если магнитный порядок в такой системе и наступает, то температура упорядочения определяется не энергетической шкалой наиболее сильного взаимодействия (как это обычно происходит в классических трехмерных магнетиках), а напротив, наиболее слабым взаимодействием в системе. Низкоразмерный магнетизм обычно связан со структурными особенностями, такими как геометрия решетки магнитных ионов или топология кристаллической структуры. Аналогичным образом магнитные фрустрации, возникающие из-за конкуренции спиновых взаимодействий либо специфической геометрии спиновой решетки, также приводят к тому, что реализация основных состояний, обусловленных каждым из этих взаимодействий,

становится невозможной. Итоговое основное состояние, в которое система переходит при гораздо меньших температурах, чем энергетический масштаб конкурирующих взаимодействий, представляет собой некий компромисс, такой как образование несоизмеримых или неколлинеарных магнитных структур или спиновых стекол. Достаточно часто в силу сильного вырождения основного состояния и наличия низколежащих спиновых возбуждений основное состояние фрустрированной системы не является статическим, а представляет собой спиновую жидкость. Ситуация становится еще более комплексной, когда, фрустрации взаимодействий сочетаются с пониженной размерностью спиновой решетки.

Уменьшение размерности спиновой системы в квантовых магнетиках обуславливает увеличение роли спиновых флуктуаций, из-за чего основное состояние системы становится неустойчивым и чувствительным к воздействию других меньших по масштабу факторов, например, слабых обменных взаимодействий или зарядовых и решеточных степеней свободы. Спиновые фрустрации и обусловленные ими вырожденность основного состояния и наличие низколежащих энергетических уровней спиновых возбуждений также способствуют увеличению роли спиновых флуктуаций и факторов малого масштаба, т.к. последние могут сместить равновесие конкурирующих взаимодействий. Таким образом оба вышеобозначенных случая создают возможность радикально воздействовать на состояние спиновой системы, характеризующейся достаточно сильными взаимодействиями, при помощи существенно меньших по величине факторов. По этой причине в последнее время внимание исследователей переключается с идеальных систем на системы с различными дефектами и неоднородностями. Проблема существования дефектов в реальных материалах не нова, экспериментаторам так или иначе всегда приходится учитывать неидеальность их кристаллической и магнитной структуры. Однако в

классических магнетиках основное состояние устойчиво к влиянию дефектов, чаще всего их наличие проявляется просто в некотором снижении критической температуры магнитного упорядочения. Квантовые коррелированные системы (системы с малой величиной спина, фрустрациями, редуцированной размерностью, неравновесными квантовыми состояниями), напротив, очень чувствительны к наличию дефектов. В таких системах локальные искажения магнитной и кристаллической решетки в весьма низкой концентрации приводят к появлению качественно новых основных состояний. Например, в спин-жидкостных системах введение дефектов может привести к магнитному упорядочению (т.н. эффект «порядок из-за беспорядка»), или в системах, где спин-жидкостное поведение связано с пониженной размерностью магнитной структуры, за счет локального воздействия зарядовых и решеточных степеней свободы система может демонстрировать совершенно иное поведение (димеризацию, спиновые синглеты или упорядочение). Причины неустойчивости квантовых магнитных систем к воздействию дефектов составляют активно исследуемый раздел квантового магнетизма. Помимо важности этой проблемы для фундаментальной физики, она начинает вызывать активный интерес в материаловедении: обсуждаются возможности создания материалов и нано-устройств с заранее специальным образом внедренными дефектами заданного вида, дабы обеспечить появление необычных свойств материала – так называемый «дефект инжиниринг» [1]. Понятно, что для создания подобных технологий необходимо получить понимание того, как именно и по какой причине дефекты определенного вида в квантовых системах меняют их магнитные, транспортные и термодинамические свойства.

И, наконец, основное состояние подобных сложных систем в значительной степени зависит от типа спинов, образующих магнитную подсистему: является ли спин классическим или квантовым, изинговским, гейзенберговским или XY, или же при наличии сильного

спин-орбитального взаимодействия имеет смысл рассматривать смешанный/полный момент иона.

Фазовая диаграмма фрустрированных и/или низкоразмерных спиновых систем, особенно при наличии внутреннего беспорядка обычно очень богата и нетривиальна, пересечение фазовых границ приводит к резкому изменению физических характеристик вещества. Поэтому именно магнитное поле и давление могут стать теми факторами, которые можно использовать для управления состоянием устройств, сделанных из этих материалов. Предлагаемая диссертация посвящена изучению свойств низкоразмерных и фрустрированных магнетиков и построению фазовых диаграмм в координатах «поле - температура» и влияние на магнитные свойства химического давления, создаваемого за счет легирования примесями, а также изучению других особенностей, создаваемых в этих соединениях дефектами структуры.

Как уже отмечено, одним из наиболее обширных классов соединений, сочетающих редуцированную размерность, фрустрации, различный тип спина и дающих возможности вводить дефекты или неоднородности структуры в различной степени, являются сложные оксиды переходных металлов. В рамках данной работы в качестве **объекта исследования** выбраны оксиды 3d- металлов и низкоразмерные системы на их основе. Как известно, в этих соединениях сильные электронные корреляции, а также взаимодействие между различными степенями свободы (спиновыми, орбитальными, зарядовыми и решеточными) могут породить такие сложные и нетривиальные явления как орбитальное, спиновое и зарядовое упорядочение, спин-Пайерлсовский переход, мультиферроизм, сверхпроводимость и т.п. Несмотря на большой объем экспериментальных данных появившийся в публикациях последних полутора десятилетий, область систематических экспериментальных исследований совместного влияния таких факторов как редуцированная размерность, фрустрации и

неоднородности структуры на магнитные свойства таких оксидов разработана недостаточно.

**Цель данной работы:** выявление эффектов комплексного влияния пониженной размерности спиновой системы, магнитной фрустрации и дефектов структуры на основное состояние и спиновые возбуждения квантовых магнетиков на основе сложных оксидов 3d-металлов. Поставленная цель обуславливает ключевые **задачи** работы, заключающиеся в характеристике основного состояния, спиновой динамики и низкоэнергетических магнитных возбуждений, а также изучение температурной эволюции спиновой системы в трех категориях систем с разной размерностью спиновой решетки:

1. в одномерных спиновых системах
  - a. с различным типом взаимодействия, без фрустраций, в том числе и в присутствии дефектов
  - b. с фрустрацией взаимодействий, в том числе и в присутствии дефектов и других вносящих элемент беспорядка особенностей структуры
2. в двумерных фрустрированных спиновых системах
  - a. с различным типом взаимодействия и магнитного момента, в отсутствие дефектов или с минимальным их количеством
  - b. в присутствии существенного количества дефектов
3. в трехмерных системах, в том числе и фрустрированных, в присутствии специфических дефектов.

Дополнительной важной задачей являлся также поиск возможности изменения основного состояния вышеперечисленных систем магнитным полем для исследования магнито-индуцированных фаз и неравновесных явлений.

Для построения адекватной модели изучаемой спиновой системы в каждом рассматриваемом случае становится критически важным использование комплексного экспериментального подхода, сочетающего изучение локальных и глобальных характеристик в

статике и динамике. В качестве **ведущего метода** исследований используются разнообразные магниторезонансные техники, как стационарные, так и импульсные – в первую очередь ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в широком диапазоне полей и температур и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР). Важнейшее преимущество этих методов при изучении низкоразмерных фрустрированных соединений с дефектами заключается в том, что они чувствительны к локальной спиновой динамике и порядку в мегагерцовом (т.е. достаточно низком) диапазоне частот. Это позволяет регистрировать не только классические упорядоченные и парамагнитные фазы, но и фазы, характеризующиеся сильными корреляциями, локальным короткодействующим порядком, а также очень медленной динамикой – а именно такие явления и оказываются специфичными для выбранных объектов исследования, имеющих растянутый по температуре диапазон сильных спиновых корреляций. Результаты этих экспериментов дополнены данными электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), мюонной спектроскопии, нейтронографии, а также данными низкочастотных и статических исследований: АС и DC восприимчивости и теплоемкости.

### **Научная новизна:**

Полученные экспериментальные результаты и их теоретическое описание являются новыми. В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование температурной эволюции динамических и статических спин-коррелированных состояний в низкоразмерных непроводящих оксидах 3d-металлов в зависимости от величины фрустрации обменных взаимодействий, внешнего магнитного поля и в присутствии различного количества и типа дефектов или беспорядка. Результаты исследования вносят существенный вклад в понимание особенностей коррелированного состояния в этом классе соединений и могут рассматриваться как перспективное направление исследований в магнетизме.



- Впервые методом ЯМР было установлено сосуществование двух типов спиновых цепочек, отличающихся знаком обменного взаимодействия в одномерном квантовом магнетике  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ .
- Впервые были получены экспериментальные доказательства существования пространственно-неоднородного основного состояния, сочетающего щелевые сегменты и АФМ-кластеры, в Ni-гибридном соединении  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$  с дефектами.
- Соединение  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  с альтернированным обменом в спиновых цепочках впервые было исследовано методом ЯМР, показавшим сосуществование фрагментов спиновой цепочки, формирующихся из-за частичной инверсии позиций ионов, со щелевым и бесщелевым поведением. Благодаря возможности исследовать вклады по-отдельности, получена характерная величина спиновой щели для соответствующих участков цепи.
- На основании исследований фрустрированного спин-цепочечного квантового магнетика  $\text{LiCuSbO}_4$  впервые экспериментально обнаружены признаки спин-нематической фазы в цепочках с конкурирующим взаимодействием между ближайшими и вторыми соседями.
- Впервые обнаружены и изучены эффекты взаимодействия подрешеток псевдоспиновых электрических диполей  $\text{Li}^+$  и квантовых спинов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . Впервые продемонстрирована зависимость формы линии ЯМР от типа замораживания лития в расщепленных позициях, образующих электрический диполь.
- На основе  $^7\text{Li}$  ЯМР спектров впервые установлена структура магнитной решетки в упорядоченном состоянии квази-двумерного магнетика  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  с магнитной решеткой типа пчелиных сот.
- Впервые построена полная фазовая диаграмма «магнитное поле-температура» квази-двумерного сотового магнетика  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , определена величина и полевая зависимость энергетической щели Китаева-Гейзенберга.

- Впервые показано, что в квази-двумерном сотовом магнетике  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , при понижении температуры установлению трехмерного дальнего порядка в системе XY спинов меди предшествует промежуточное состояние с двумерным статическим короткодействующим АФМ порядком. Также впервые в этом соединении обнаружено поведение типа БКТ.
- Исследования кагоме-соединения  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  с частичной инверсией позиций Al/Co и квазидвумерного соединения  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$  с нарушенной сотовой структурой плоскостей и дефицитом лития впервые показали, что основное состояние в них – не классическое, а кластерное спиновое стекло. Также показано, что установлению этого состояния предшествует возникновение коррелированных областей конечного размера с очень медленной спиновой динамикой.
- ЯМР исследования  $\text{LaCoO}_3$  с замещением La на Sr, Y и Ca в количестве долей процента впервые показали, что наблюдающийся непропорционально большой магнитный отклик на допирование происходит не за счет изменения спинового состояния части ионов кобальта по причине локального искажения кристаллического поля, а за счет образования из-за дырочного допирования спинового полярона из 7 ионов кобальта.
- ЯМР исследования ванадий-оксидных нанотрубок в сочетании с комплементарными методами впервые показали, что необычно большой магнитный отклик, возникающий в этой системе со смешанной валентностью ванадия при допировании литием, связан с образованием вблизи допанта локального магнитного кластера.
- Впервые методом ЯМР обнаружено, что низкий уровень инверсии позиций во фрустрированном магнетике  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  не приводит к классическому спин-стеклольному состоянию, а порождает сосуществование фаз, разделенных критической точкой, и стимулирует одновременное проявление соответствующих обоим соседствующим фазам низкоэнергетических спиновых возбуждений.

### **Практическая значимость:**

Показана эффективность комплексного экспериментального подхода, сочетающего применение локальных и глобальных методов исследования на разных временных шкалах для изучения сложного основного состояния, возбуждений и температурной трансформации спиновой системы в низкоразмерных и фрустрированных соединениях с точечными дефектами.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Из обобщения данных комбинированных исследований 2D соединений  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ ,  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ ,  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$  следует, что комбинация низкоразмерности, фрустрации обменных взаимодействий и/или дефектов структуры приводит к многоэтапной температурной эволюции спин-коррелированных состояний, приводящей к комплексному основному состоянию с дальним порядком или статическим ближним порядком с большой длиной корреляции. Наличие дефектов способствует возникновению при понижении температуры промежуточных двумерных квазистатических состояний или состояний с очень медленной динамикой, характеризующихся ближним магнитным порядком.
2. В исследованных 3D соединениях (ванадий-оксидных нанотрубках, допированных литием,  $\text{LaCoO}_3$ , допированного стронцием и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с частичной инверсией позиций Al и Co), характеризующихся фрустрациями обменных взаимодействий, а также наличием или индуцированием гетеровалентности магнитных ионов, присутствие малого количества дефектов приводит к образованию нуль-мерных спиновых кластеров, вносящих существенный вклад в макроскопические магнитные свойства вещества.
3. В фрустрированных спиновых цепочках  $\text{LiCuSbO}_4$  в магнитных полях выше  $H_{c1} \approx 13$  Тл существует широкий полевой диапазон устойчивости спин-нематического жидкостного состояния при температурах ниже  $\approx 30$  К. Это состояние, однозначно

идентифицирующееся ЯМР реалксометрией, выступает как предвестник спин-нематической фазы с дальним порядком, наступающим в  $\text{LiCuSbO}_4$  при более низких температурах.

4. Фазовая диаграмма соединения  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , построенная по результатам комплексных экспериментальных исследований содержит области существования спин-жидкостной фазы, имеющей выраженные признаки реализации модели Гейзенберга- Китаева.

5. Взаимодействие коррелированной решетки электрических псевдоспинов, возникающих из-за расщепленной структурной позиции лития, и магнитной подсистемы ионов меди в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  приводит к ориентации спиральной структуры спинов  $\text{Cu}^{2+}$  по типу буравчика, что препятствует развитию мультиферроичности за счет обратного взаимодействия Дзялошинского-Мории.

6. В квазидвумерном статическом состоянии сотовых плоскостей  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , образованных спинами меди ( $S=1/2$ ) наблюдаются признаки топологического перехода Березинского-Костерлица-Таулесса

7. Наличие немагнитных дефектов в халдейновских спиновых цепочках  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$  и спин-цепочечном соединении  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  с близким к халдейновскому по характеру взаимодействия альтернированным ФМ-АФМ обменом приводит к сосуществованию сегментов с исходным щелевым поведением и областей с температурным поведением парамагнитного типа, которые при определенных условиях индуцируют формирование АФМ-кластеров.

8. Магнитная структура соединения со смешанной валентностью - ванадий-оксидных нанотрубок содержит сегменты обменно-связанных ионов  $\text{V}^{4+}$  разной длины, демонстрирующие как щелевое, так и бесщелевое температурное поведение. Допирование литием не просто привносит дополнительный заряд и магнетизм в систему, переводя часть немагнитных ионов  $\text{V}^{5+}$  ( $S = 0$ ) в магнитные ионы  $\text{V}^{4+}$  ( $S = 1/2$ ), но на определенном уровне допирования порождает суперпарамагнитные кластеры, локализованные вблизи ионов лития.

### **Личный вклад автора:**

Автору принадлежат выбор темы исследования, постановка задачи, выбор методов исследования, привлечение и координация работы разных исследовательских групп. Эксперименты ЯМР, ЯКР и частично ЭПР и магнитометрия, их интерпретация выполнена автором лично или совместно с руководимыми автором студентами и аспирантами. Автор также принимала участие в интерпретации данных других методов, полученных в научных партнерских группах (вклад и имена указаны в тексте диссертации). Автором самостоятельно или в соавторстве были выполнены написание и подготовка к публикации статей по материалам исследований, в большинстве случаев в качестве основного или одного из ведущих авторов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

На каждом этапе исследования было использовано самое современное сертифицированное экспериментальное оборудование, при регистрации спектров ЯМР и ЯКР и релаксометрии применялись хорошо апробированные методы, выбор которых в каждом конкретном случае оптимизировался в зависимости от условий эксперимента и особенностей регистрируемых данных. Эксперименты проводились в условиях полной воспроизводимости экспериментальных данных и сопоставлении с результатами теоретических расчетов и экспериментальных результатов, полученных для родственных соединений. По теме диссертационной работы опубликовано более 40 статей. В диссертационную работу вошли материалы 24 статей. Из них 16 публикаций в журналах из списка Топ – 25% по импакт фактору по версии SJR, а именно Scientific reports, Physical Review Letters, Physical Review B, European Physics Letters, Journal of Physical Chemistry C. Все журналы, в которых опубликованы результаты, присутствуют также в списке Всероссийской Аттестационной Комиссии. Уровень признания полученных в работе результатов может быть оценен также из наукометрических показателей автора, которые на момент

представления работы составляли по базе данных Google Scholar индекс Хирша 16 (по Scopus 15), число цитирований больше 600, число статей более 60.

Основные результаты работы были представлены в виде приглашенных, устных и постерных докладов на российских и международных конференциях: III Euro-Asian Symposium EASTMAG-2007 Казань, Россия; IV Euro-Asian Symposium EASTMAG-2010 Екатеринбург, Россия; VII Euro-Asian Symposium EASTMAG 2019 Екатеринбург, Россия; VIII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2022), Казань, Россия; “Modern Development of Magnetic Resonance” Казань, Россия (2006, 2008, 2010, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021, 2022); 25th international conference on Low Temperature Physics (LT25) 2008 Amsterdam, Netherlands; 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26) 2011 Beijing China; 27th International Conference on Low Temperature Physics (LT27), Buenos Ayres, Argentina; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) 2011, 2014, 2017 Москва, Россия; International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” 2011 Казань, Россия, International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” (SPCT-2015), Санкт-Петербург, Россия; III International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” (SPCT-2018) Новосибирск, Россия; 4th International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” (SPCT-2023) Казань, Россия; International Conference on Magnetism ICM 2009, Karlsruhe, Germany; XV Feofilov Symposium, September 16-20 2013 Казань, Россия; 20th international conference on magnetism, 2015 Barcelona, Spain; International conference Superstripes 2015, 2016 Ischia Italy; International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides, 2015 Казань, Россия; 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism - ICSM2016, 2016 Fethiye, Turkey; International conference of quantum fluids and solids 2016 Prague, Czech Republic; Conference Towards Oxide Based Electronics, Riga 2017, Latvia; International

Conference on Strongly Correlated Electron Systems, SCES 2017, Prague, Czech Republic; SCES 2019 Okayama, Japan; JEMS2018 Mainz, Germany; Spin Waves 2018 Санкт-Петербург, Россия; IWAMO 2019 - International Workshop on Advanced Magnetic Oxides, Aveiro, Portugal; “EPR: Current State and Future Perspectives” (EPR-75) Казань, Россия; Международный семинар “Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах” (PTISO22) 2022 Казань, Россия

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 288 страниц, включая 167 рисунков, 6 таблиц, список публикаций, в которых изложены основные результаты диссертации из 24 наименований, и список цитируемой литературы из 378 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, представлены цели, задачи и выносимые на защиту положения. Аргументирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость достигнутых результатов. Представлены сведения о методах исследования, степени достоверности и апробации результатов, структуре диссертации.

В **главе 1**, носящей обзорный характер, рассматриваются основные понятия и явления, рассматриваемые в представленной диссертации, и приводятся конкретные примеры ЯМР исследований в соответствующих соединениях. В главе также частично приводятся некоторые физические характеристики соединений, которые будут рассмотрены в результативных главах. В **параграфе 1.1.** характеризуются низкоразмерные спиновые системы и приводятся данные по ЯМР исследованиям в магнетиках с различной размерностью решетки и разным типом взаимодействий. В **параграфе 1.2.** аналогичным образом рассматривается понятие спиновой

фрустрации и различные типы фрустрированных магнетиков. И наконец, в **параграфе 1.3.** приведены данные о влиянии дефектов на свойства спиновой системы.

**Глава 2** содержит описание применяемых экспериментальных методик и способов анализа экспериментальных данных. В **параграфе 2.1.** рассматривается метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), релаксационные характеристики, квадрупольные эффекты, особенности ЯМР в магнитоупорядоченных системах, охарактеризованы приборы, оборудование и протоколы, использовавшиеся при проведении экспериментов. Существенным для дальнейшего изложения является то, что в магнетиках сдвиг линии ЯМР и ядерная релаксация в магнетиках определяются главным образом взаимодействием с магнитными ионами, т.к. последние имеют на три порядка больший магнитный момент, чем ядра. Поэтому в известной мере резонирующие ядра можно рассматривать как локальные сенсоры для исследования электронной спиновой системы магнетика. В **параграфе 2.2** описаны принципы, методики и, частично приборы методов, применявшихся дополнительно: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), статическая и динамическая магнитометрия, термодинамические измерения и МюСР.

Следующие 5 глав содержат изложение оригинальных результатов. **Глава 3** посвящена соединениям с нефрустрированными спиновыми цепочками с разными значениями и конфигурацией обмена и различным содержанием дефектов. **Параграф 3.1** в первую очередь демонстрирует эффективность выбранного экспериментального метода и содержит результаты магниторезонансных исследований квантового магнетика  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  со спином  $S = \frac{1}{2}$ . В этом материале в силу особенностей геометрии путей обменных взаимодействий формируются одномерные спиновые цепочки [2]. При этом температурная зависимость статической восприимчивости не содержит признаков магнитного перехода вплоть до 1 К и не характерна ни для чисто антиферромагнитного, ни для



ферромагнитного знака обмена. Теоретические модели предполагают, что в силу несколько отличающихся углов связей  $\text{Cu} - \text{VO}_4 - \text{Cu}$  в соседних цепочках, знак и величина взаимодействия в них может отличаться. Исследования локальными методами, в первую очередь ЯМР, действительно позволяют разделить вклады от двух типов цепочек и по сдвигу линии ЯМР построить температурную зависимость локальной восприимчивости каждого из них. Эти зависимости хорошо соответствуют формулам для антиферромагнитной и ферромагнитной гейзенберговских цепочек [3].

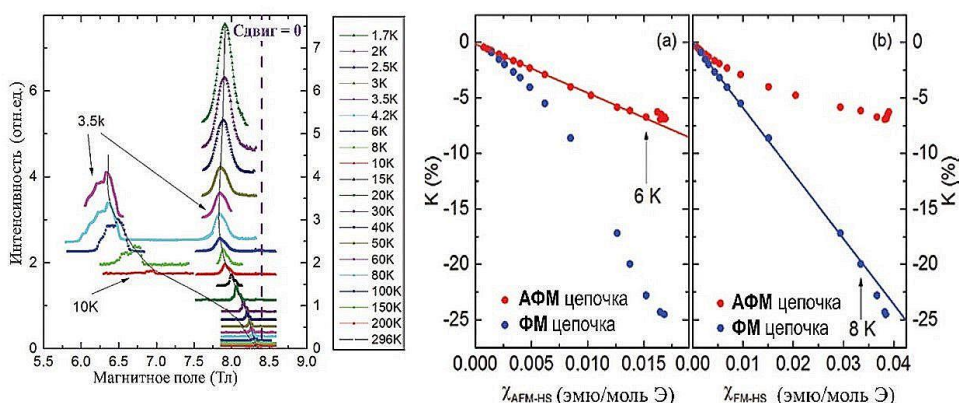


Рис. 1. Слева: Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$   $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  при фиксированной резонансной частоте  $\omega = 94,014$  МГц и температурах 1,7–296 К. Справа: сдвиги обеих спектральных компонент, построенные как функция магнитной восприимчивости (а) гейзенберговской АФМ цепочки  $S = 1/2$  и (б) гейзенберговской ФМ цепочки  $S = 1/2$ .

В параграфе 3.2 исследуются магнитные свойства соединения  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ , содержащего цепочки магнитных ионов Ni со спином  $S = 1$ . Комплексные исследования методами магнитометрии, ЭПР и ЯМР показали, что из-за небольшого количества дефектов в этих цепочках наблюдается конкуренция щелевого поведения халдейновского типа и антиферромагнитных корреляций неелевского типа, развивающихся в окрестностях дефектов. **Параграф 3.3.** Посвящен соединению  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ , которое формально имеет двумерную сотовую структуру магнитной подсистемы, но из-за сильных фрустраций части обменных взаимодействий эффективно является одномерным. Основным элементом оказываются спиновые цепочки ионов меди с альтернированным обменом. Частичная

инверсия позиций лития и меди искажает чисто щелевое поведение (которое наблюдается, например, в изоструктурном соединении, вместо лития содержащем натрий [4]). В результате объемная статическая восприимчивость определяется в основном вкладом от парамагнитных центров, возникающих на обрывах цепочек, и не дает достоверную информацию о том, выживает ли щелевое поведение, и если да, то каковы его характеристики [5]. В представленном исследовании показано, что локальный метод ЯМР на  ${}^7\text{Li}$  позволяет получить эту информацию, т.к. из-за быстрой релаксации сигнал от ядер лития вблизи парамагнитных центров очень слаб, и основная часть сигнала поступает от ядер, расположенных вблизи неповрежденной части цепочек. Наблюдаемая зависимость сдвига линии ЯМР и релаксационных характеристик демонстрируют щелевую температурную зависимость и позволяют выбрать ФМ- АФМ модель для описания цепочек и оценить величины обменов и энергетической щели. Более точное описание можно сделать, используя модель, предусматривающую набор сегментов цепи различной длины со щелевым и бесщелевым поведением.

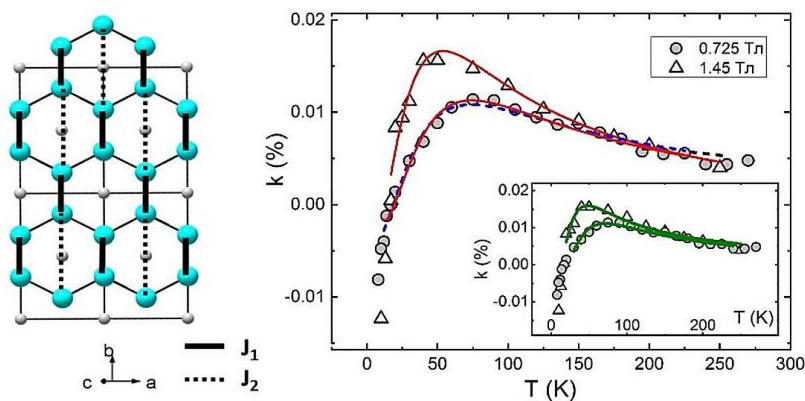


Рис. 2. Слева: схематическое изображение магнитной структуры плоскостей Cu-O-Sb и наиболее сильных обменов (крупные шары – медь, маленькие – сурьма, кислородные октаэдры не отображены, ионы лития находятся между плоскостями). Справа: температурная зависимость сдвига линии  ${}^7\text{Li}$  ЯМР в разных внешних полях. Красная, синяя и зеленая линии – описания моделями ФМ-АФМ, АФМ-АФМ и изолированных димеров соответственно.

В главе 4 рассматриваются соединения со спиновыми цепочками, взаимодействие в которых фрустрировано, т.к. обмен между ближайшими соседями (ФМ) и вторыми соседями (АФМ) конкурируют. **Параграф 4.1.** посвящен соединению  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  [6], магнитная система которого состоит из хорошо изолированных спиновых цепочек, фрустрации обмена в которых должны способствовать образованию спиральных спиновых структур, что может порождать мультиферроичное поведение за счет обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория. Тем не менее в этом соединении наблюдается антиферромагнитное упорядочение при достаточно высокой температуре 7 К, при которой не обнаруживается признаков мультиферроичности [7]. Особенностью кристаллической структуры этого соединения является наличие двух позиций лития, одна из которых раздвоена. ЯМР исследования, сделанные на ориентированных порошках, подтвержденные исследованиями диэлектрической проницаемости, показали, что при высоких температурах литий во второй из позиций флуктуирует между двумя равновероятными положениями, а при понижении температуры при  $\sim 70$  К застывает определенным образом, при этом процесс происходит по типу стеклования. Образовавшееся распределение лития создает потенциальный рельеф, который через кислородные лиганды модулирует кристаллическое поле и обменные связи на магнитных ионах меди, что доказывают спектры ЭПР. Используя различные модели распределения лития, по данным низкотемпературных измерений спектров  ${}^7\text{Li}$  ЯМР можно заключить, что в исследуемом образце ионы лития почти равномерно распределены в пределах расщепленной позиции. Рассматривая полевую трансформацию спектров ЯМР, снятых при низких температурах в двух ориентациях поля, и делая определенные предположения о характере наблюдающегося в 3.5 Тл спин-флоп перехода, можно сделать вывод, что тип спиновой спирали, реализующейся в цепочках в упорядоченном состоянии – не циклоида, а буравчик, что объясняет

отсутствие мультиферроичности, так как в этом типе спирали вектор хиральности  $\mathbf{k}$  совпадает с направлением спирали  $\mathbf{r}$  и диэлектрическая компонента, задаваемая векторным произведением  $\mathbf{k} \times \mathbf{r}$ , равна нулю.

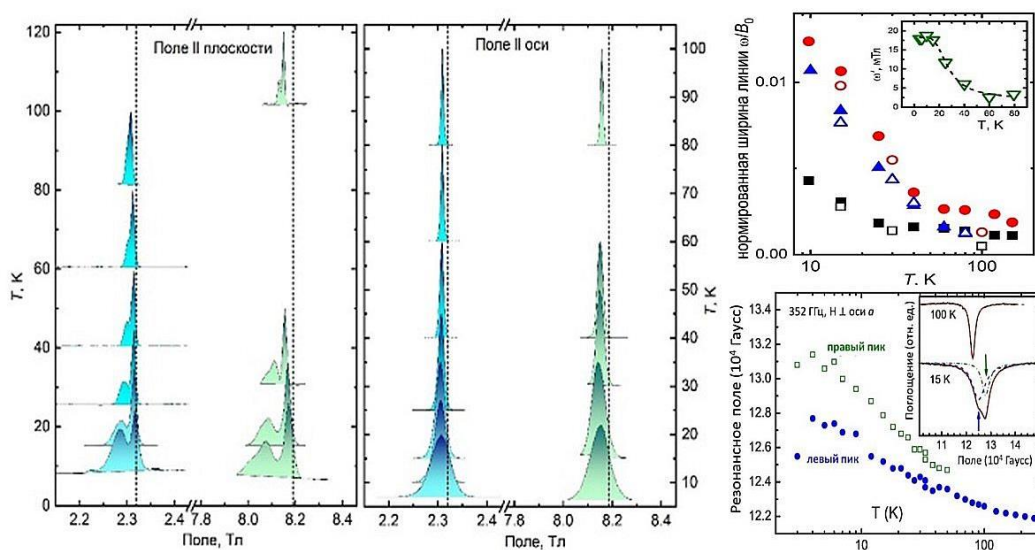


Рис. 3. Слева: температурная трансформация спектров  ${}^7\text{Li}$  ЯМР в двух ориентациях квазикристалла, полученных при двух значениях поля. Справа вверху: температурная зависимость ширины компонент спектра. Синие значки – поле перпендикулярно плоскости цепочек, черные значки – поле в плоскости цепочек (высокополевая компонента - нерасщепленная позиция лития), красные значки – поле в плоскости (низкополевая компонента - расщепленная позиция лития). Вставка: дополнительное сужение линии лития в расщепленной позиции с ростом температуры из-за увеличения частоты перескоков ионов. Справа внизу: расщепление линии ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$ , возникающее из-за модуляции кристаллического поля ниже точки стеклования.

В параграфе 4.2. рассматривается соединение  $\text{LiCuSbO}_4$ , имеющее в своей основе аналогичные медь-кислородные цепочки. При этом расщепление литиевых позиций отсутствует, а медь-кислородные плакетки в соседних цепочках сильно развернуты друг относительно друга, что делает межцепочечное взаимодействие экстремально слабым. Магнитного порядка не наблюдается вплоть до самых низких температур, хотя в полях до 8 Тл при температурах ниже 8 К наблюдается область с очень медленной динамикой, которая в работе [8] даже характеризуется как возможный ближний порядок. Измерения ядерной спин-решеточной релаксации на  ${}^7\text{Li}$  в полях от 3 до 16 Тл позволяет проследить за трансформацией спиновой системы.

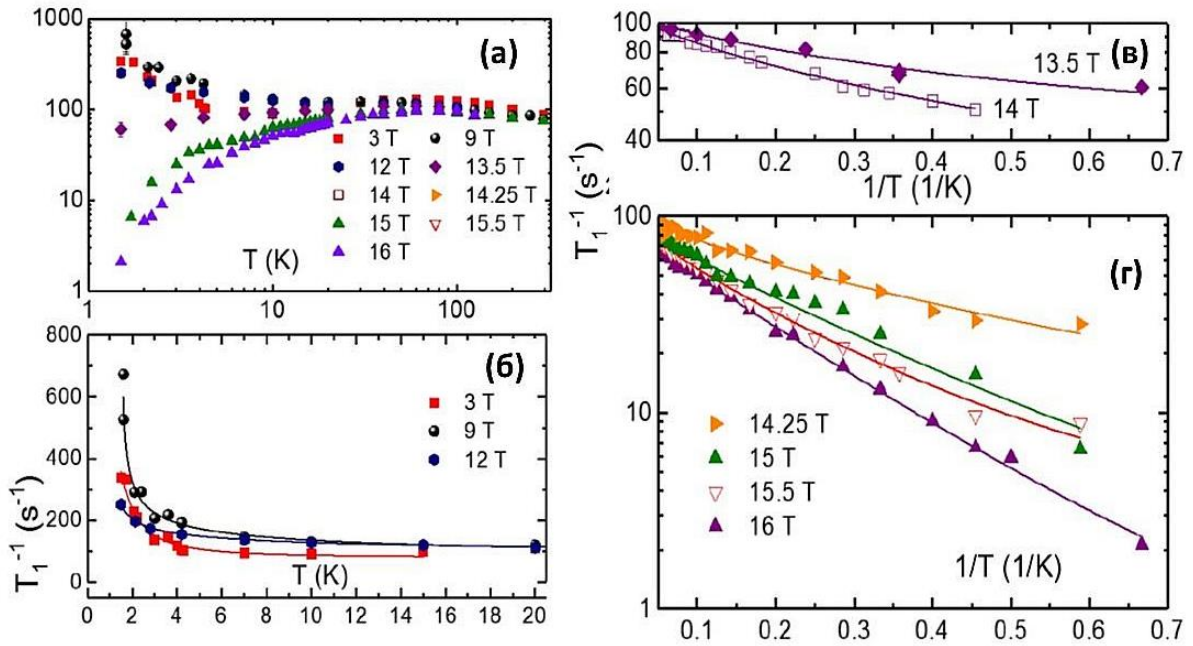


Рис.4. (а) Температурная зависимость скорости ядерной релаксации  ${}^7T_1^{-1}$ , измеренная в диапазоне полей от 3 до 16 Тл; (б) Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  при  $T < 20$  К для 3 Тл, 9 Тл и 12 Тл; (в, г) Зависимость  $T_1^{-1}$  от обратной температуры при  $T < 20$  К для полей  $> 13$  Тл. Линии соответствуют уравнению (1).

Теоретические модели предсказывают в таких системах последовательную смену структуры со спиральной на коническую, а при более высоких полях для фрустрированных цепочек с ФМ обменом между ближайшими соседями - переход к коллективным возбуждениям: образование волн спиновой плотности и затем, в ближайшей окрестности фазы насыщения, так называемой квадрупольной нематической фазы. В качестве квазичастицы, образующей немагнитный объект в нематической фазе в цепочках со спином  $1/2$  выступает не спин, а связь между соседними спинами  $\langle S_j^+ S_{j+1}^+ S_0^- S_1^- \rangle$ , чьи z-компоненты уже практически выстроены вдоль направления поля. Зарегистрировать нематическую фазу обычными методами магнитометрии или ЭПР невозможно, так как образующие ее объекты немагнитны, однако ядерная релаксация чувствительна к флуктуациям не только продольных, но и поперечных компонент спина. Как было показано в работах [9,10, 11], при наличии анизотропии сверхтонкого тензора как для фазы волн спиновой

плотности, так и для спин-нематической фазы специфично щелевое поведение спин-решеточной релаксации, вызванное спиновой щелью в спектре поперечных спиновых возбуждений. При этом продольные корреляции задают степенную зависимость скорости релаксации, показатель которой имеет разный знак в фазе волн спиновой плотности и спин-нематической фазах. Для последовательного анализа всей совокупности экспериментальных кривых  $T_1^{-1}(T)$  мы использовали феноменологическую комбинированную щелевую и степенную функцию, учитывающую как продольные, так и поперечные спиновые флуктуации:

$$T_1^{-1}(H) = C_1(H) \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) + C_2(H)(T - T_c)^\beta. \quad (1.)$$

Здесь  $C_1$  и  $C_2$  — весовые коэффициенты двух вкладов,  $\Delta$  — щель, а  $T_c$  и  $\beta = 2k - 1$  — критическая температура и показатель степени степенного вклада соответственно (см. рис.5). Теория [12] предсказывает, что в фазе насыщения фрустрированной  $J_1(\text{ФМ}) - J_2(\text{АФМ})$  цепочки двухмагнонное возбуждение будет иметь наименьшую энергию, а в нематической фазе щель будет носить скорее одномагнонный характер. Наблюдаемое изменение щели с полем  $\Delta/\mu_0 H = 1.56$  К/Тл. Этот наклон согласуется с зеемановской энергией переворота одиночного спина, т. е. одномагнонного возбуждения. ЭПР позволяет исключить принадлежность щели к взаимодействию Дзялошинского-Мория, и сделать окончательный вывод о реализации выше 13 Тл спин-нематической фазы.

Кроме того, ЯМР исследования образцов с нарушенной стехиометрией демонстрируют, что при температурах выше комнатной в исследуемой системе начинается прыжковое движение лития, энергия активации которого уменьшается при возникновении дефицита лития. Движение становится существенным, если дефицит лития составляет 10%. Энергия активации такого движения между регулярными положениями лития на полтора порядка больше, чем для флуктуаций лития в расщепленной позиции в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ .

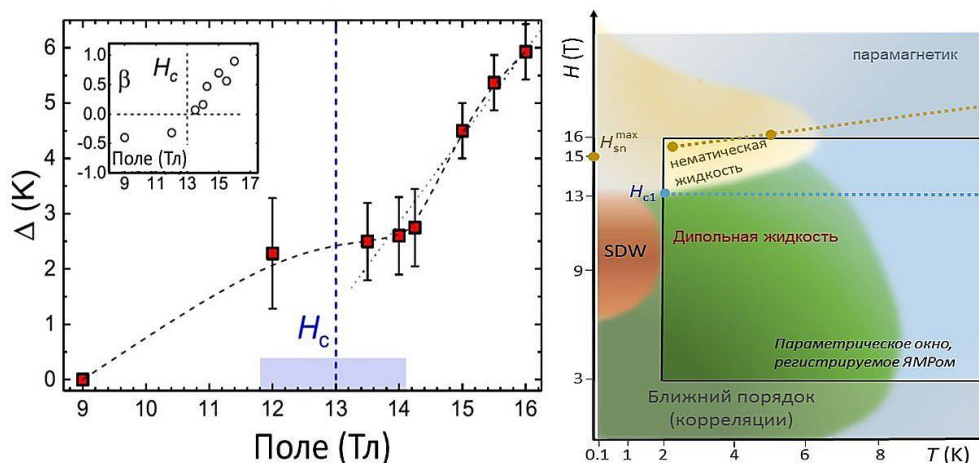


Рис. 5. Слева: Зависимость щели от магнитного поля (квадраты). Штриховая линия, соединяющая точки данных, проведена для удобства восприятия. Пунктирная линия представляет собой линейную аппроксимацию, показывающую наклон  $\Delta/H = 1,56$  К/Тл. Вставка: зависимость степенного показателя от поля (кружки). Заштрихованная полоса указывает на область пересечения между двумя различными режимами релаксации  ${}^7\text{Li } T_1^{-1}$ . Справа: Схематическая фазовая диаграмма спиновой системы  $\text{LiCuSbO}_4$ . Область, измеренная с помощью ЯМР, отмечена черным прямоугольником.

В главе 5 мы переходим к рассмотрению двумерных спиновых систем, дефекты и беспорядок в которых отсутствуют или незначительны. Все они имеют общие черты кристаллической структуры, существенные как для магнетизма соединений, так и с точки зрения особенностей их исследования методом ядерного магнитного резонанса, а именно: плоскости окруженных кислородными лигандами магнитных ионов, формирующих решетку типа пчелиных сот, перемежаются плоскостями, заполненными немагнитными ионами, ядра которых удобны для наблюдения ЯМР и ЯКР. В параграфе 5.1. излагаются результаты ЯМР исследований системы  $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ), родственной рассмотренному ранее соединению  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . Ввиду отличий в электронных конфигурациях магнитных ионов и некоторой разницы в длинах и углах связей, в этом соединении решетка хоть и фрустрирована за счет учета взаимодействий со вторыми соседями, но остается двумерной. Как показано в [13], данные статической восприимчивости и теплоемкости демонстрируют переход к антиферромагнитному порядку при температурах порядка 15 К, при этом конфигурация спиновой системы в упорядоченном состоянии

неочевидна: это может быть коллинеарный неелевский порядок, зигзаг или страйп структура. ЯМР эксперименты при температурах выше перехода и до комнатной температуры подтвердили, что параметры спектра  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{23}\text{Na}$  ЯМР определяются взаимодействием с магнитными ионами. Поэтому наиболее интересным результатом является спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в упорядоченном состоянии. Типичный спектр ЯМР порошкового образца в АФМ-упорядоченном состоянии имеет форму, близкую к трапеции, размах которой соответствует внутреннему полю, возникающему на позиции ядра из-за магнитного порядка. Если существует несколько магнитно-неэквивалентных позиций ядер, то интенсивности трапециевидных компонент будут пропорциональны количеству ядер в каждой из позиций. Спектр был смоделирован с использованием дипольного приближения, исходя из спиновых конфигураций страйп и зигзаг структуры (без скосов и без учета квадрупольных сателлитов) в вариантах, когда спины лежат в плоскости или перпендикулярны ей. Полученные расчетные спектры были сравнены с экспериментальным и в результате было обнаружено, что единственная структура, способная описать наблюдаемый сигнал – зигзаг упорядочение. Спустя год на этих же образцах были проведены эксперименты по нейтронной дифракции [14], подтвердившие вывод, полученный с помощью ЯМР.

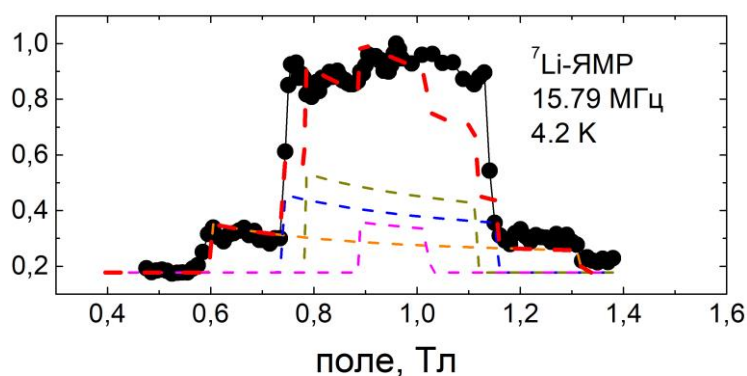


Рис. 6. Спектр  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при 4,2 К в антиферромагнитной фазе в поле 0,95 Тл. Красная линия — результат диполь-дипольных расчетов порошкового спектра для зигзаг структуры; штриховые линии — расчетные вклады различных магнитно-неэквивалентных положений Li.

Рассматриваемое в **параграфе 5.2.** соединение  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , принадлежит к тому же семейству, межплоскостное пространство



занимают ионы натрия, на которых и измерялся ЯМР, а магнитную сотовую решетку формируют ионы кобальта. Это соединение представляет особый интерес, т.к. именно оно рассматривается теоретиками как наиболее перспективное для проверки возможности реализации в оксидах 3d металлов китаевско-гейзенберговской физики. Китаевское взаимодействие – это взаимодействие изинговских полных моментов ионов с сильной спин-орбитальной связью, зависящее от направления этих связей. На сотовой решетке чистое китаевское взаимодействие приводит к спин-жидкостному основному состоянию, имеющему бесщелевой или щелевой характер, в зависимости от симметрии связей. Присутствие вклада гейзенберговского взаимодействия, актуальное даже для 5d элементов, спин-орбитальная связь в которых существенно больше, чем в 3d, приводит к тому, что основное состояние в нулевом поле может быть магнитоупорядоченным, но воздействие поля или давления подавляет порядок и приводит к спин-жидкостному поведению даже при нулевой температуре. Такая картина наблюдается, например, в хорошо изученном китаевском соединении  $\text{RuCl}_3$  [15, 16]. Эффекты, связанные с китаевской физикой, существенно анизотропны, поэтому идеально было бы провести исследования на монокристалле. Однако синтез качественных монокристаллов  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  достаточного размера пока недоступен, кроме того, соединение чувствительно к влаге и кислороду и деградация не позволяет проводить комплексные исследования в широком диапазоне температур и полей. В представленном исследовании во всех экспериментах использовался запаянный в ампулу с аргоновой атмосферой порошок. Была выбрана экспериментальная стратегия, хорошо показавшая себя при исследованиях в том числе и порошковых образцов рутений-трихлорида [16, 17, 18]: пройти полный диапазон полей и температур несколькими экспериментальными методами – глобальными и локальными, статическими и динамическими – и установить, не противоречит ли гейзенберг-китаевский формализм

экспериментальным наблюдениям в и существует ли область, которую можно охарактеризовать как щелевую спиновую жидкость. При помощи измерений статической и динамической восприимчивости, теплоемкости и ЯМР были установлены границы основных областей фазовой диаграммы: температурная граница магнитоупорядоченной фазы, поле подавления АФМ порядка, область насыщения, области АФМ корреляций и смена корреляционного режима с повышением поля. Наиболее информативным в этом отношении является ЯМР релаксометрия, т.к. особенности температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации в разных полях маркируют границы всех этих диапазонов и позволяют определить их характеристики, например оценить магнетонную щель  $\Delta_m$  в фазе насыщения из формулы  $T_1^{-1} \sim T^2 \exp(-\Delta_m/T)$ . При этом при более высоких температурах на зависимости  $T_1^{-1}(T)$  наблюдается характерный для низкоразмерных систем плавный максимум, который удается хорошо описать в рамках китаевской модели  $T_1^{-1} \sim T^n \exp(-\Delta/T)$ , где  $n = 1$ , получив значения щели в спектре псевдоспиновых возбуждений в зависимости от поля. Аналогично, формализм, использующийся при описании теплоемкости трихлорида рутения [16, 18] примененный к температурным зависимостям теплоемкости  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , дает значения щели, близкие к полученным из ЯМР релаксометрии. По результатам экспериментов была построена фазовая диаграмма, в которой присутствует область, характеризующаяся спин-жидкостным основным состоянием и дробной щелью в спектре возбуждений, характерной для китаевских соединений.

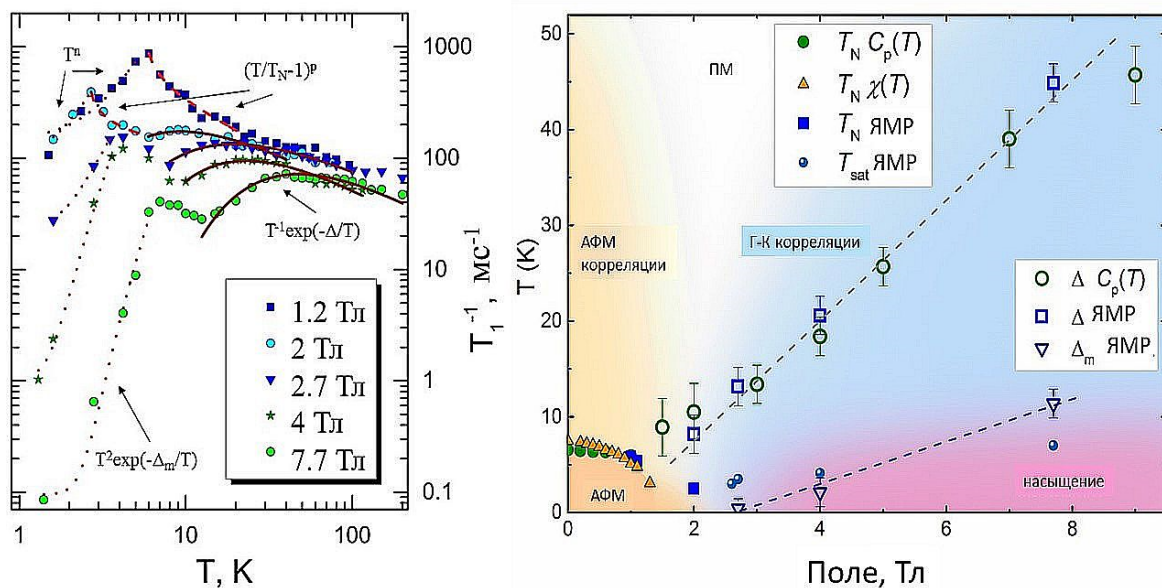


Рис.7. Слева:  $T_1^{-1}(T)$  в логарифмическом масштабе. Сплошные коричневые линии соответствуют щелевому китаевскому поведению (см. текст). Красные пунктирные линии описывают критическое поведение релаксации в окрестностях АФМ перехода. Коричневые пунктирные линии соответствуют уравнению  $T^2 \exp(-\Delta_m/T)$  для  $B > 2,5$  Тл и  $T_1^{-1} \sim T^3$  для  $B < 2,5$  Тл. Жирными серыми стрелками отмечены температуры перехода в упорядоченное АФМ состояние. Справа: Магнитная фазовая диаграмма  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .  $\Delta$  обозначает гейзенберг-китаевскую спиновую щель, определенную по удельной теплоемкости или измерениям ЯМР.  $\Delta_m$  — щель в спектре магнонов в фазе насыщения.

В параграфе 5.3. рассматривается соединение  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  с сотовой решеткой магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , которое содержит пригодные для наблюдения ЯМР ядра не только между магнитными плоскостями (причем в несимметричных позициях -  $^{114}\text{In}$ ), но и в самих плоскостях в центре шестиугольных ячеек ( $^{51}\text{V}$ ). Загадка этого соединения состояла в том, что по данным наших исследований и литературных источников [19, 20] при определении основного состояния разные экспериментальные методы давали противоречивые результаты: суммарно было зафиксировано две температурных особенности, упорядочение при каждой из которых могло не наблюдаться тем или иным методом. Результаты кратко сведены в таблицу 1:

	$T_N \approx 18 \text{ K}$	$T_N \approx 40 \text{ K}$	не упорядочивается
теплоемкость			✓
восприимчивость	✓	✓	
M(H) – спин-флоп	✓		
muSR		✓	
X-band ЭПР		✓	
Высокополевой ЭПР	✓	?	
$^{51}\text{V}$ ЯМР	✓		

Для решения этого паззла был использован метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), исключаящий влияние внешнего поля и мало зависящий от влияния порошкового усреднения. Спектр ЯКР  $^{114}\text{In}$  был теоретически рассчитан, исходя из модели точечных зарядов, сопоставление результатов эксперимента и расчетов позволило определить параметры градиента электрического поля на каждой из двух неэквивалентных позиций индия, после чего было решено сосредоточиться на регистрации перехода  $3/2 - 5/2$ , для которого частоты сигналов от двух позиций практически совпадают. Температурная зависимость этой линии демонстрирует сильное уширение, а затем и расщепление ниже  $T^{**} = 39 \text{ K}$ . при дальнейшем понижении температуры расщепление спектра растет и линии становятся более разрешенными. Возникновение расщепления линии ЯКР магнитного соединения является признаком упорядоченного состояния. Отражая появление внутреннего поля на позиции ядра, оно может служить мерой параметра порядка. Аппроксимация температурной зависимости расщепления в рамках теории среднего поля дает значение критической экспоненты  $\beta = 0.254 \pm 0.005$ , что очень близко к предсказанию для 2D-XY модели. Отсюда следует, что корреляции развиваются преимущественно в плоскостях, тогда как межплоскостная корреляционная длина увеличивается с понижением температуры значительно медленнее.

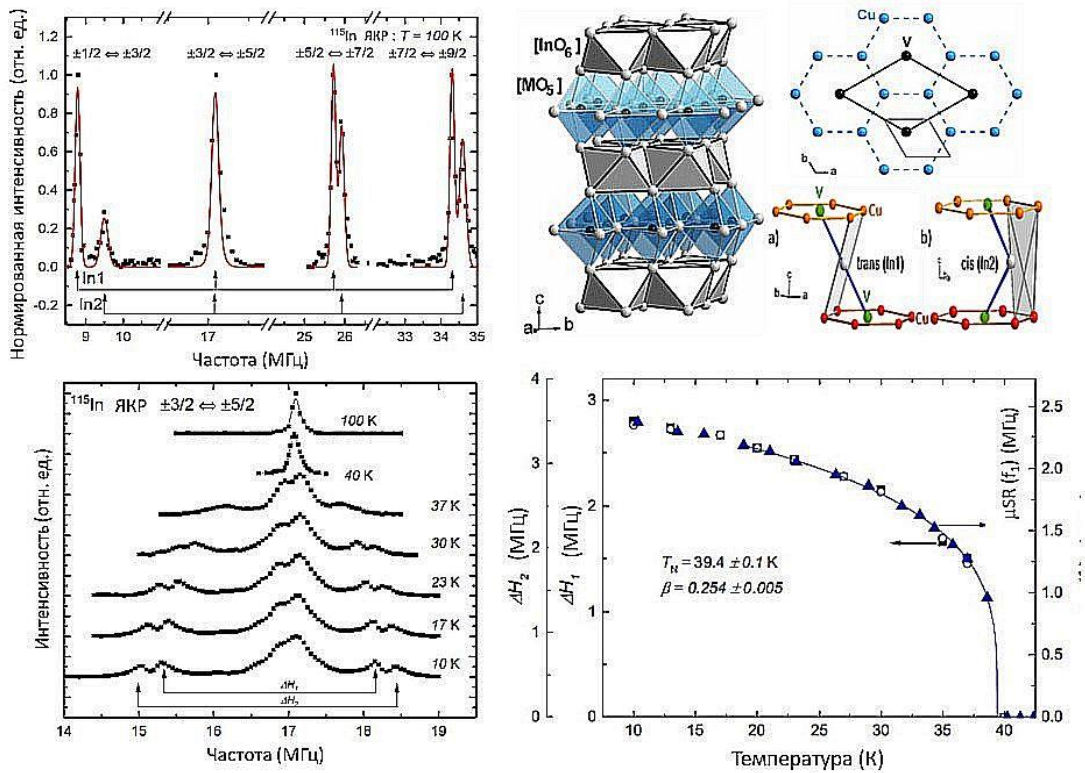


Рис.8. Слева сверху: высокотемпературный спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . Красная линия - моделирование. Слева внизу: температурная трансформация линии ЯКР  $^{115}\text{In}$ , соответствующей переходу  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2)$ . Стрелки с обозначениями  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  указывают на пары линий, расщепленных сильным внутренним магнитным полем. Справа сверху: кристаллическая структура соединения  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  с полиэдрами  $[\text{InO}_6]$  (серым) и  $[\text{Cu}/\text{VO}_5]$  (синим); расположение катионов  $\text{Cu}/\text{V}$  в плоскости и  $\text{In}$  между плоскостями. Справа внизу: расщепление линии ЯКР  $^{115}\text{In}$  (левая шкала) из-за локального внутреннего магнитного поля в зависимости от температуры (светлые кружки соответствуют расщеплению  $\Delta H_1$ , квадраты соответствуют расщеплению  $\Delta H_2$ ) и частоты  $\mu\text{SR}$  (треугольники, правая шкала) в зависимости от температуры. Сплошные линии соответствуют описанию критического поведения намагниченности.

Как было показано в работе [21], в рамках 2D XY модели обнаруживается ненулевая намагниченность при  $T > 0$  в 2D кластерах конечного размера, даже если их размер приближается к макроскопическому масштабу. Вероятно, такая ситуация и реализуется в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , где из-за частичной инверсии позиций  $\text{Cu}/\text{V}$  структурная (и обусловленная ей магнитная) длина корреляции в

плоскости конечна, хоть и достаточно велика, и приблизительно равна 300 Å. Более того, в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  реализуется достаточно редкая ситуация, когда, при наличии сильной фрустрации межслоевого обмена [22] внутрислойный обмен, значительно больший, чем между слоями, не фрустрирован. При дальнейшем понижении температуры развивается и корреляция спинов, находящихся в разных плоскостях, и мы наблюдаем кроссовер в трехмерное упорядоченное состояние. Таким образом, температурная трансформация магнетизма  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  является очень яркой демонстрацией того, как игра размерности магнитной решетки, размерности спина, фрустрации и связанного с дефектами ограничения длины корреляции приводят к весьма небанальной смене состояний с температурой и любопытным физическим эффектам. Помимо ступенчатой трансформации магнитной системы, один из вышеобозначенных эффектов обусловлен необычной пятикратной кислородной координацией магнитного иона меди, в котором его спин становится плоскостным, т.е. XY. Такие системы очень редки и в них могут спинообразоваться вихрь-антивихрь и наблюдаться переход Березинского–Костерлица–Таулюса. Такое состояние даже выше перехода обуславливает экспоненциальную зависимость длины корреляции от температуры  $\xi(T)_{BKT} = \xi_0 \exp(\pi/2\sqrt{(T/T_{BKT} - 1)})$  и связанную с ней специфическую температурную зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1} = A[\xi(T)/\xi_0]^2 + kT$ . Такая зависимость действительно наблюдается в эксперименте, причем при понижении температуры конкурирующее с БКТ состоянием неелевское упорядочение побеждает и наблюдается переход к антиферромагнитному порядку, где БКТ состояния могут существовать уже в качестве возбуждений, т.к. энергии этих состояний достаточно близки.

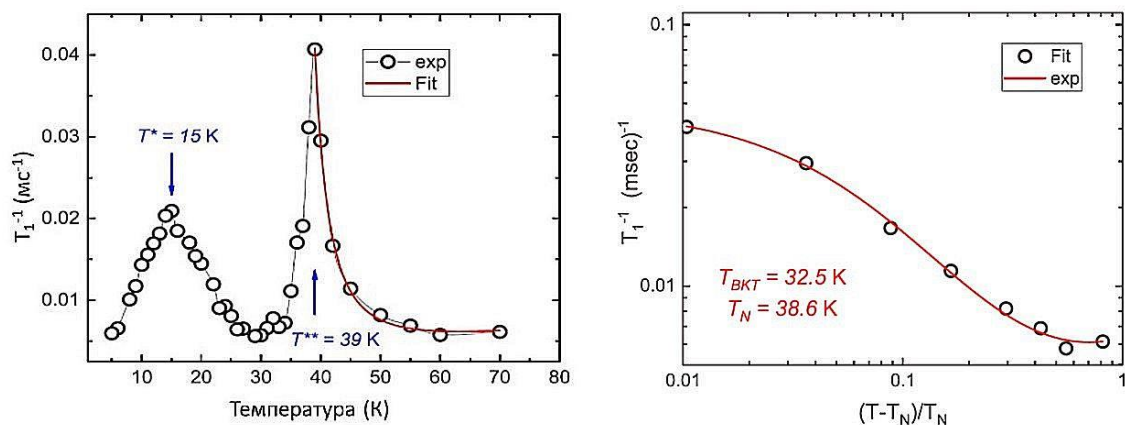


Рис. 9. Слева: температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{115}\text{In}$   $T_1^{-1}$ , измеренная на переходе  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{115}\text{V}$  от приведенной температуры  $(T - T_N)/T_N$  Красная линия соответствует описанию БКТ (см. текст)

В главе 6 изучается влияние дефектов и беспорядка на двумерные спиновые системы с фрустрацией. В отличие от рассмотренного в предыдущей главе примера с незначительным содержанием дефектов, в этой главе рассмотрены системы с такой концентрацией дефектов, которая, с одной стороны, не изменяет существенно размерность системы, а с другой, ограничивает длину корреляции на масштабе от нескольких постоянных решетки до нескольких десятков (будем называть это далее средней или промежуточной концентрацией дефектов). Несмотря на то, что основное состояние системы в таких случаях, как правило, имеет характерные черты спинового стекла, ниже будет показано, что ситуация существенно отличается от обычного спинового стекла, образующегося при большой степени беспорядка в решетке. При этом, как и для  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , интерес представляет и температурная трансформации магнитной системы. В параграфе 6.1 рассмотрено соединение  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  с кагOME структурой магнитных плоскостей, образованных  $\text{Co}^{2+}$ . Ввиду инверсии позиций Co и Al структура кагOME-плоскостей частично нарушена (только 81% позиций занят кобальтом), а магнитный ион  $\text{Co}^{2+}$  частично находится и между плоскостями. Измерения DC и AC восприимчивости говорят в пользу сильно вырожденного спинового

состояния типа стекла с температурой замерзания  $T_f = 16,8$  К [23]. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  монокристалла были измерены в перпендикулярных плоскостях полях 3 Тл и 7.7 Тл и при высоких температурах смоделированы двумя вкладками, чья интенсивность взята пропорциональной количеству ионов Al в регулярной и дефектной (в кагоме-плоскости) позициях, а квадрупольные параметры рассчитаны из модели точечных зарядов. Температурная трансформация ширины и сдвига линий, а также спин-решеточной релаксации демонстрирует аномалии в двух диапазонах температур. Эти температуры, а также положение особенностей температурных зависимостей DC и AC магнитной восприимчивости приведены в таблице 2:

	$T_N \approx 17$ К	$T_N \approx 40$ К	нет
теплоемкость			✓
DC восприимчивость	✓		
AC восприимчивость	✓		
ЯМР: сдвиг линии vs. $\chi$ (в плоскости)		✓	
ЯМР: сдвиг линии vs. $\chi$ (между плоскостями)	✓		
ЯМР: ширина линии (в плоскости)		✓2ДИзинг	
ЯМР: ширина линии (между плоскостями)	✓ 3D Гейз.		
ЯМР: релаксация	✓ 3D Гейз.		

Ширина линии ЯМР пропорциональна локальной статической спиновой восприимчивости:  $\Delta H \sim A_{hf} \chi_{loc}$ . Следовательно,  $T$ -зависимость  $\Delta H$  в критическом режиме отражает критическое температурное поведение  $\chi_{loc}$  и может быть описана степенным законом  $\varepsilon^\gamma$  с критическим показателем  $\gamma$ , где  $\varepsilon = (T - T_f)/T_f$  и  $T_f$  - критическая температура. Критическое поведение, фиксируемое в дефектных (плоскостных) позициях алюминия, описывается параметрами  $T_{f1} = 40$  К и  $\gamma = -1.75$ , что близко к 2D модели Изинга, а в регулярных позициях – параметрами  $T_{f2} = 20$  К и  $\gamma = -1.387$ , что соответствует 3D модели Гейзенберга. Причина изинговского критического поведения в кагоме-плоскостях может быть связана с сильно искаженным низкосимметричным лигандным окружением



ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кагомэ-плоскостях. Поведение ширины сигнала от плоскостей ниже температуры замораживания  $T_{f1} = 40$  К должно определяться развитием параметра порядка, связанного с намагниченностью подрешеток. Полученный критический индекс  $\beta = 0,11$  значительно меньше, чем для трехмерной модели Гейзенберга ( $\beta = 0,30$  [24]), и близок к значению для двумерной системы Изинга  $\beta = 0,125$  [25, 26]. Этот сценарий подтверждается и исследованием динамики системы электронных спинов, которая отражается на ядерной спин-решеточной релаксации, содержащей две компоненты – более медленную и более быструю, которые фиксируют критическое замедление при приближении к  $T_{f2} = 20$  К. В отличие от ширины линии, которая чувствительна к локальному полю, параллельному направлению внешнего поля, продольная релаксация исследует флуктуирующее поле, перпендикулярное внешнему, поэтому в 2D АФМ-коррелированном режиме релаксация ядер алюминия в плоскости чувствительна к корреляциям между плоскостями, т.к. поперечные поля от ближайших соседей в плоскости компенсируют друг друга. Важно, что особенность при 20 К представляет собой острый пик, а не плавный максимум, как требует теория БПП при переходе к состоянию классического спинового стекла. Сценарий температурной трансформации спиновой системы ионов кобальта, таким образом, предполагает развитие двумерных корреляций в кагомэ-плоскостях, демонстрирующих изинговское критическое поведение в расширенном диапазоне температур, что в конечном итоге приводит к образованию в кагомэ-плоскостях кластеров с ближним квазистатическим порядком при  $T_{f1} \approx 40$  К. Эти кластеры при понижении температуры связываются в трехмерную сеть через своеобразные мостики – гейзенберговские спины кобальта, находящегося на позициях алюминия. Нерегулярность расположения и небольшое количество таких «мостиков» не позволяет развиваться трехмерному дальнему порядку, но приводит к образованию кластерного спинового стекла ниже  $T_{f2} \approx 20$  К.

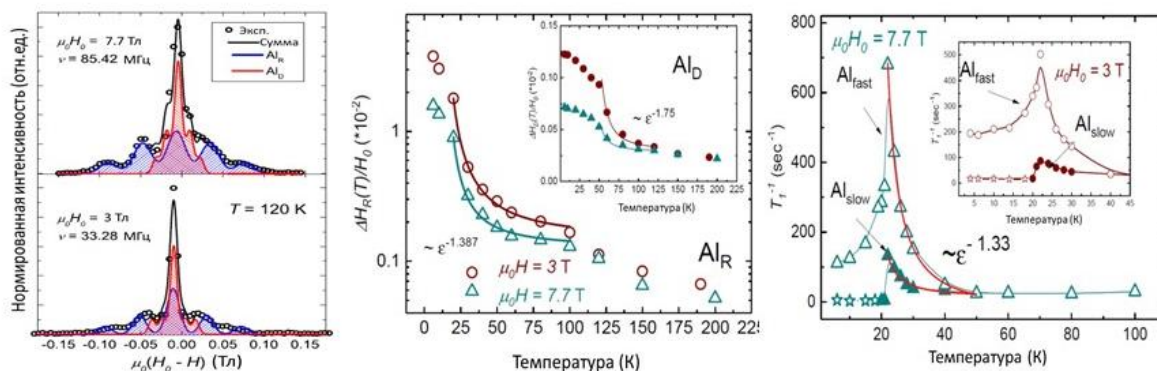


Рис.10. Слева: Экспериментальный спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в полях  $\mu_0 H = 3$  Тл и  $7,7$  Тл в парамагнитном состоянии при  $T = 120$  К (символы). Линии: моделирование суммой двух вкладов: регулярных позиций (синие) и дефектных (красные). В центре: Температурная зависимость ширины линий ЯМР  $^{27}\text{Al}$   $\Delta H(T)$ , нормированная на поле измерений, в полях  $3$  Тл (кружки) и  $7,7$  Тл (треугольники) для регулярных и дефектных (вставка) позиций. Сплошные линии — соответствующие приближения  $\Delta H \sim \varepsilon^\gamma$  (см. текст).

В параграфе 6.2. рассмотрено литий-дефицитное производное описанного в главе 5 антиферромагнетика с зигзагообразной магнитной структурой  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ . Недостаток лития приводит также к трансформации никелевой сотовой решетки, которая теперь содержит инверсии позиций Ni-Sb и Ni-Li, соответственно структурная длина корреляции недеформированной сотовой плоскости ограничена несколькими постоянными решетки, а небольшое количество никеля присутствует и между регулярными слоями. Ожидается, что такое нарушение структуры приведет к формированию спинового стекла, и действительно, температурная кривая АС восприимчивости имеет частотно зависимый максимум при  $T \approx 9$  К. При этом описание этой зависимости в модели Фогеля-Фульхера и модели критического масштабирования дают параметры, характерные скорее для трехмерного кластерного стекла, чем для обычного спинового стекла. Кроме того, эта зависимость имеет необычное широкое плечо при температурах порядка  $4$  К. Температурные зависимости ДС восприимчивости, теплоемкости и характеристик ЯМР имеют особенности при трех различных температурах. Полученные данные сведены в таблицу:

	$T_{\max} \approx 4 \text{ K}$	$T_{\text{sg}} \approx 8 \text{ K}$	$T^* \approx 12 \text{ K}$
Теплоемкость		✓	✓
DC восприимчивость	✓	✓	✓
AC восприимчивость		✓ 3D	
ЯМР: сдвиг линии	✓		✓
ЯМР – ширина линии	✓		✓
ЯМР: форма линии	✓ АФМ.	Wipe-out	✓
ЯМР: релаксация			✓ 2D

Поскольку внешнее поле оказывает существенное влияние на спиновую систему в состоянии стекла, измерения  $^7\text{Li}$  ЯМР проводились в небольшом поле 0.724 Тл. Из сравнения релаксационных данных для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  следует, что беспорядок приводит к подавлению спиновых корреляций. Интересно, что в температурном диапазоне  $\Delta T \approx 5 \text{ K}$  (!) вблизи точки стеклования 8 К (определенной из AC восприимчивости и теплоемкости) наблюдается резкое возрастание скорости спин-решеточной релаксации, пропорциональной зависящей от волнового вектора локальной динамической восприимчивости  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ , сопровождающееся вайп-аут эффектом, т.е. потерей интенсивности сигнала из-за быстрой релаксации. В то же время аппроксимация верхней окрестности перехода критической моделью дает степенной параметр  $p = 1,67$ , характерный для двумерной модели Изинга, и критическую температуру  $\approx 12 \text{ K}$ . При температурах ниже 4 К спектр ЯМР перестает быть чисто гауссовым и частично приобретает элементы трапецевидной структуры, при этом размах некоторых трапецевидных компонент, соответствующий локальному внутреннему полю, близок к аналогичному в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Таким образом, по результатам комплексных исследований предлагается следующий сценарий ступенчатой температурной трансформации магнитной системы слоистого  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ . С понижением температуры рост 2D антиферромагнитной корреляционной длины приводит в областях Ni-Sb плоскостей с ненарушенной сотовой структурой к появлению при температуре  $T^* = 12 \text{ K}$ , близкой к  $T_N$  в

стехиометрическом соединении, АФМ-коррелированных двумерных кластеров, характеризующихся очень медленной динамикой спинов. При этом спины никеля в разупорядоченных областях представляют собой систему с меньшей величиной и большим разбросом корреляционной длины, замерзающую по типу спинового стекла только при  $T_{SG} = 8$  К. Рост межплоскостных корреляций из-за обменного взаимодействия  $J_{interplane} \ll J_{intraplane}$  объединяет двумерные кластеры в соседних плоскостях. При температуре  $T_{max} = 4$  К формируются трехмерные кластеры с локальным статическим порядком и конечной длиной корреляции, спиновая структура которых близка к зигзаг упорядочению в недопированном соединении. Итоговое состояние системы – кластерное спиновое стекло.

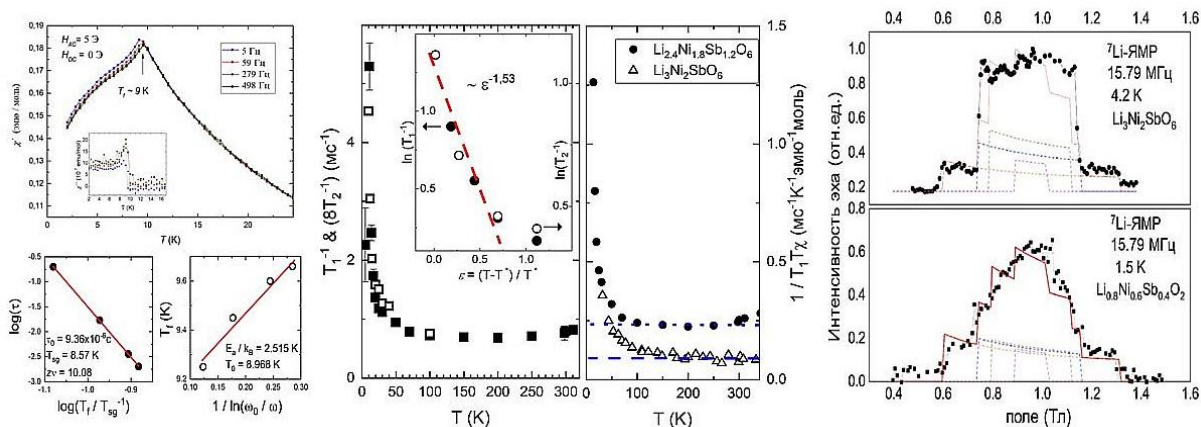


Рис.11. Слева: Температурная зависимость АС восприимчивости, измеренной на различных частотах в нулевом внешнем поле и аппроксимация смещения температуры замерзания критическим масштабированием и (справа) Законом Фогеля-Фульхера. В центре: Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  ${}^7Li$   $T_1^{-1}$  (черные квадраты) и скорости поперечной релаксации  $T_2^{-1}$  (светлые квадраты) для  $Li_{2.4}Ni_{1.8}Sb_{1.2}O_6$ . На вставке показан логарифмический график зависимости скорости релаксации от приведенной температуры  $\varepsilon = |T - T_{crit}|/T_{crit}$  ( $T_{crit} = 11,7$  К). Правая врезка – температурная зависимость локальной динамической восприимчивости  $1/(T_1 T \chi)$  в  $Li_{2.4}Ni_{1.8}Sb_{1.2}O_6$  и  $Li_3Ni_2SbO_6$ .

В параграфе 6.3. по поведению температурной зависимости ширины линии  ${}^7Li$  ЯМР исследовалась ионная подвижность лития в  $Li_{2.4}Ni_{1.8}Sb_{1.2}O_6$ . Для адекватного описания данных в рекуррентную формулу [27] был включен температурно-зависимый член,

описывающий уширение линии за счет взаимодействия с магнитной подсистемой никеля, определенный из температурного диапазона 30-250 К. Было установлено, что активное движение ионов начинается при температурах порядка 350 К и характеризуется энергией активации  $E_a \approx 0,49$  эВ.

В главе 7 представлены результаты исследований соединений с трехмерной магнитной решеткой, характеризующейся небольшим количеством дефектов и неоднородностей. В параграфе 7.1. рассматриваются причины возникновения спинового полярона в кобальтите лантана, допированном очень малым количеством стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.002$ ). В таких образцах с кубической структурой наблюдается магнитная восприимчивость, на порядок большая, чем можно было бы ожидать при изменении состояния  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{Co}^{4+}$  из-за дырок, вносимых за счет допирования, приводящего к замене  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  (при низких температурах ионы  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом лигандном поле имеют нулевой спин и соединение практически немагнитно, низкоспиновое состояние иона  $\text{Co}^{4+}$  имеет эффективный спин 1/2). Такая замена воздействует на систему двояко: не только порождая зарядовую дырку, но и создавая локальное искажение кристаллического поля из-за разности ионных радиусов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$ . В зависимости от симметрии кристаллического окружения ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  могут находиться в различных спиновых состояниях при разных температурах. Изменение спинового состояния с повышением температуры фиксируется как на температурной зависимости магнитной восприимчивости, так и на температурной зависимости скоростей спин-решеточной релаксации  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  как в стехиометрическом, так и в допированном стронцием образцах, показывая активационное поведение с величиной щели порядка 125 К. При этом значение скорости релаксации при низких температурах для допированного образца существенно выше, чем для стехиометрического, отражая вышеуказанный непропорциональный допированию рост магнетизма, причем сказывающийся на всём

образце. Из данных ЭПР и магнетизма следует, что суммарный спин образующихся при допировании магнитных объектов должен иметь значение  $13/2$ . Для объяснения такого аномально большого значения была предложена модель спинового полярона, состоящего из иона кобальта, перешедшего при допировании в состояние  $\text{Co}^{4+}$  (низкоспиновое,  $S = 1/2$ ) и шести соседних ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Меньший ионный радиус и более высокий положительный заряд  $\text{Co}^{4+}$  приводят к притяжению отрицательно заряженных ионов  $\text{O}$  к иону  $\text{Co}^{4+}$ . Смещение кислорода снижает симметрию кристаллического поля 6 соседних ионов  $\text{Co}^{3+}$ , тем самым стабилизируя состояние с промежуточным значением спина с  $S = 1$ . Ионы кобальта, разделяющие  $e_g$ -электрон посредством процесса двойного обмена через  $p$ -орбитали ионов кислорода, оказываются связаны ферромагнитно, образуя кластер со спином  $13/2$ . Верификация этой модели требует исключить влияние искажения симметрии кристаллического поля за счет разницы радиусов ионов лантана и стронция. Для этого были проведены исследования магнетизма и ЯМР образцов, где ион  $\text{La}^{3+}$  (ионный радиус  $1.36 \text{ \AA}$ ) был заменен на  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.44 \text{ \AA}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.34 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Y}^{3+}$  ( $1.08 \text{ \AA}$ ). Таким образом, допирование кальцием не меняет кристаллическое поле, а допирование иттрием, напротив, влияет только на решетку, не внося дополнительных зарядов. Как показали эксперименты, ядерная релаксация в образце, допированном иттрием, ведет себя так же, как в исходном соединении, тогда как допирование кальцием и стронцием меняют релаксацию сходным образом. При этом, как следует из отсутствия существенного смещения положения линии ЯМР, в измерении релаксации участвуют ядра лантана и кобальта всего образца, а ядра, находящиеся в непосредственной близости к допанту/полярону вносят очень малый вклад, ввиду их незначительного количества. Следовательно, именно внесение дополнительного заряда в систему важно для экстремального роста магнитной восприимчивости.

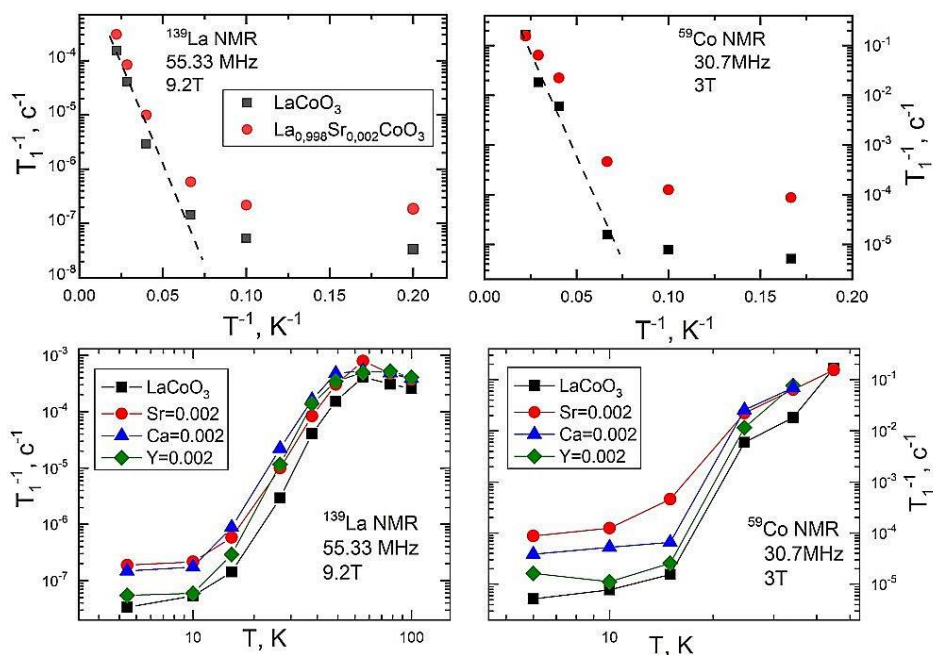


Рис.12. Вверху: Зависимость скорости релаксации  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  в стехиометрическом и допированном стронцием образцах от обратной температуры. Пунктирная линия соответствует области щелевого поведения. Внизу: Температурная зависимость ядерной спин-решеточной релаксации  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  в стехиометрическом  $\text{LaCoO}_3$  и образцах с замещением.

В параграфе 7.2. исследуется необычный магнитный отклик в допированных литием ванадий-оксидных нанотрубках ( $\text{VO}_x\text{-NT}$ ). Общая формула соединения обычно записывается как  $\text{VO}_x$ , поскольку кривизна стенок многослойной нанотрубки, не позволяет точно установить значение индекса  $x$ . Наиболее близкая формулы  $\text{V}_2\text{O}_5$ , но индекс  $x$  может колебаться от 1 до 2.8. Структура стенок  $\text{VO}_x\text{-NT}$  содержит ионы ванадия в искаженном октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружениях. Ванадии в октаэдрическом окружении соединены в зигзагообразные цепочки с общими ребрами, цепочки формируют пару плоскостей, между которыми находятся ионы в искаженном тетраэдрическом окружении. Такие двойные стенки трубок разделены молекулами додециламина, межстеночное расстояние составляет  $26.1 \text{ \AA}$  [28]. Чтобы получить более глубокое представление о магнетизме  $\text{VO}_x\text{-NT}$ , были проведены исследования методами ядерного магнитного резонанса и магнитометрии, анализ

которых совместно с данными неупругого электронного рассеяния показал, что примерно 40% ионов ванадия составляют немагнитные ионы  $V^{5+}$ , а оставшиеся 60% - магнитные ионы  $V^{4+}$ , причем только 14% составляют квази-свободные спины, а примерно 28% связаны в димеры, немагнитные при низких температурах, а 18% - в тримеры, чей спин при низких температурах в три раза меньше, чем при высоких. В 2004 году было установлено [29], что небольшое легирование ванадий-оксидных нанотрубок ионами лития генерирует сильный ферромагнитоподобный отклик, сохраняющийся даже при комнатной температуре. Этот эксперимент был повторен нами при принципиально другой методике внедрения лития, его результаты показали, что существует оптимальная концентрация допанта ( $y = 0.1$ ), при которой эффект ярко выражен, включая наличие петли гистерезиса намагниченности. Совместный анализ данных намагниченности, ЭПР, мюСР и ЯМР показал, что в данном соединении имеет место не ферромагнитное упорядочение всех магнитных ионов образца, а образование суперпарамагнитных кластеров. В частности, в спектрах  $^{51}\text{V}$  ЯМР присутствуют линии, которые можно соотнести с немагнитными и магнитными ионами, причем относительная интенсивность последней растет с ростом допирования (что и ожидается, учитывая, что при допировании образование иона  $\text{Li}^+$  вносит электрон в систему). При этом возникновение дополнительного магнетизма при  $y = 0.1$  на спектре никак не отражается. Ситуация принципиально отличается для спектров  $^7\text{Li}$  ЯМР: Сдвиг линии последовательно растет с допированием, при этом в образце с  $y = 0.1$  вся линия сильно смещается, что свидетельствует о внутреннем поле, ощущаемом всеми ионами лития. Спекулятивно можно предположить формирование в системе с переменной валентностью ванадия полярона аналогично рассмотренному в параграфе 7.1, за счет двойного обмена ионов ванадия, связанных интеркалированным литием электроном в зоне кулоновского притяжения положительного иона лития. Такие конгломераты локализованных вблизи лития



ферромагнитно связанных ионов  $V^{4+}$  обеспечивают резкое повышение магнетизма, при этом ЯМР сигнал от ядер этих ионов ванадия не фиксируется ввиду очень быстрой релаксации. Для устойчивости такого конгломерата, по-видимому, важна концентрация ионов  $V^{4+}$ , которая должна быть достаточно большой, чтобы кластер образовался, но не настолько большой, чтобы обусловленные ванадий-кислородными связями антиферромагнитные корреляции его разрушали.

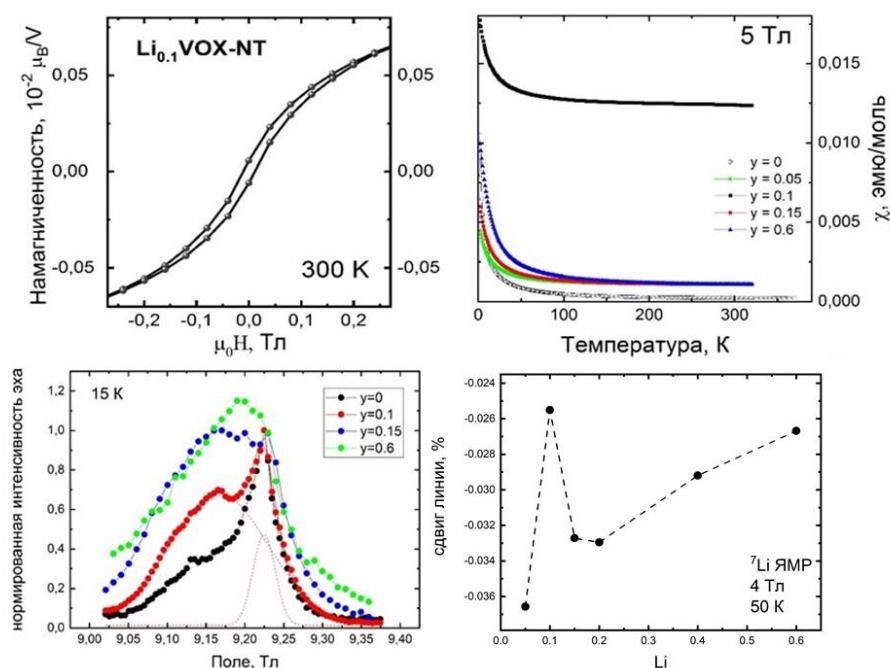


Рис.13. Верхняя панель: гистерезис зависимости намагниченности от поля при 300 К для  $y = 0.1$  (слева). магнитная восприимчивость  $Li_yVO_x$ -НТ в поле 5 Тл для разных уровней легирования литием (справа). Нижняя панель: Спектры  $^{51}V$  ЯМР при 15 К для разного уровня легирования литием. В качестве примера моделирования спектра двумя компонентами штриховыми линиями показаны компоненты спектра для  $y = 0.1$  (слева). Сдвиг линии  $^7Li$  ЯМР и момент насыщения на формульную единицу в зависимости от уровня легирования.

В параграфе 7.3. исследуется влияние дефектов на спиновые возбуждения во фрустрированном магнетике  $CoAl_2O_4$ , в котором присутствует небольшая доля инверсии позиций алюминия и кобальта  $x \approx 8\%$ . Кристаллическая структура кубической шпинели  $CoAl_2O_4$  состоит из двух взаимопроникающих ГЦК подрешеток, в которой взаимодействие между ближайшими соседями  $J_1$  - между двумя ГЦК

подрешетками и взаимодействие вторых соседей  $J_2$  - внутри одной и той же ГЦК подрешетки. Теория предсказывает, что в решетках типа алмаза при соотношении обменов  $J_2 / J_1 > 1/8$  основное состояние спиновой системы сильно вырождено и представляет собой спиновую жидкость, образованную набором очень близких по энергии копланарных спиновых спиральных состояний [30]. Соединение  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  находится очень близко к фазовой границе ( $J_2 / J_1 = 0.11 \approx 1/8$ ), но ожидаемое основное состояние скорее коллинеарный АФМ порядок. Ожидается, что примеси локально деформируют спиновую структуру и благоприятствуют определенному спиральному волновому вектору для упорядоченной фазы. Однако вблизи критической точки спиновая жесткость радикально подавляется и флуктуации волнового вектора делают магнитный порядок неустойчивым, и вместо спирального или коллинеарного порядка может реализоваться неупорядоченное основное состояние. Макроскопические магнитные измерения показали, с одной стороны, наличие при температуре около  $T^* = 8$  К максимума на температурной зависимости статической восприимчивости, характерного для перехода в статическое состояние, но не такого острого, как при антиферромагнитном переходе. С другой стороны, ниже температуры этого максимума наблюдается небольшое различие между кривыми при замораживании в поле и без поля. И наконец, данные АС восприимчивости не характерны для состояния спинового стекла (наблюдавшегося при более высоком значении параметра  $x$  в порошковых образцах [31,32]), т.к. положение максимума не зависит от частоты измерения. В работе [33] такое магнитное поведение было отнесено к предположительному режиму спиновой жидкости при повышенных температурах и появлению нетрадиционного статического ближнего коллинеарного АФМ-порядка ниже характерной температуры  $T^* = 8$  К. Результаты исследований нейтронного рассеяния [33, 34], демонстрируют сложную картину, сочетающую магнитные брэгговские пики, характеризующие

соразмерные спиновые структуры, и соединяющие их существенно менее интенсивные полосы. Эти полосы, как и необычное уширение пиков авторы относят к заселению в результате термических возбуждений низколежащих спиновых состояний, соответствующих спиральным структурам с разным периодом и вектором распространения. Нами были проведены исследования того же самого монокристалла, что и в нейтронографических исследованиях, методами ЭПР, мюСР и ЯМР. Данные мюСР показывают появление квазистатической магнитной фракции при  $T < T^* = 8$  К, что очень хорошо согласуется с интенсивностью магнитного брэгговского пика, появляющегося на нейтронограмме. В то же время скорость мюонной релаксации ниже 8 К остается достаточно высокой. В данных ЭПР отсутствует какая-либо значимая аномалия при  $T^* = 8$  К, а большая ширина линии свидетельствует скорее о ближнем порядке с медленной динамикой. В ядерной спин-решеточной релаксации присутствует выраженный максимум, но определенное из температурной зависимости  $T_1^{-1}$  время корреляции растет в окрестностях 8 К достаточно плавно. Квадрупольно расщепленные спектры  $^{27}\text{Al}$  ЯМР были смоделированы вкладами от регулярной и дефектной позиции алюминия с соответствующими весами и сосчитанными в рамках модели точечных зарядов квадрупольными параметрами. Важно отметить, что в форме линии ниже 8 К не наблюдается специфической структуры, она остается гауссовой. Наибольший интерес представляет температурная зависимость ширины линии ЯМР. Для  $H \parallel (101)$  она имеет выраженную точку перегиба в районе  $T \sim 13$  К, т.е. ближайшей окрестности  $T^*$ , где рост ширины линии становится существенно более крутым. Этот рост удовлетворительно соответствует температурной зависимости интенсивности магнитного брэгговского пика в соразмерном положении в эксперименте нейтронного рассеяния. При этом в ориентации (001) зависимость ширины линии близко следует за ростом интенсивности диффузных полос на нейтронограмме, соединяющих магнитные брэгговские пики основного вклада при

разных ориентациях внешнего поля, связанных с тепловым заселением несоизмеримых низкоэнергетических копланарных спиральных состояний. Итак, упорядочение фрустрированной спиновой системы в рассматриваемом образце  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  является близким, со спиновыми флуктуациями, сохраняющимися даже при  $T \ll T^*$ . При этом область медленной электронной спиновой динамики, обусловленной множественными квази-вырожденными низкоэнергетическими состояниями, гораздо шире, чем ближайшие окрестности  $T^*$ . Проведенные эксперименты показали, что развивающиеся спиновые корреляции неоднородны и анизотропны. Судя по всему, умеренный беспорядок может способствовать сосуществованию на локальном уровне фаз, разделенных критической точкой, и стимулировать соответствующие обеим соседним фазам низкоэнергетические спиновые возбуждения, например, за счет локальной модуляции конкурирующих обменных взаимодействий, размывающей фазовую границу. Поскольку по этой причине, а также из-за локальных деформаций, вызванных инверсией позиций, спиновые возбуждения, как и ближний порядок, имеют конечную, но не нулевую длину корреляции, то эксперимент может демонстрировать парадоксальное наличие в спиновой системе возбуждений, на локальном уровне не соответствующих основному состоянию.

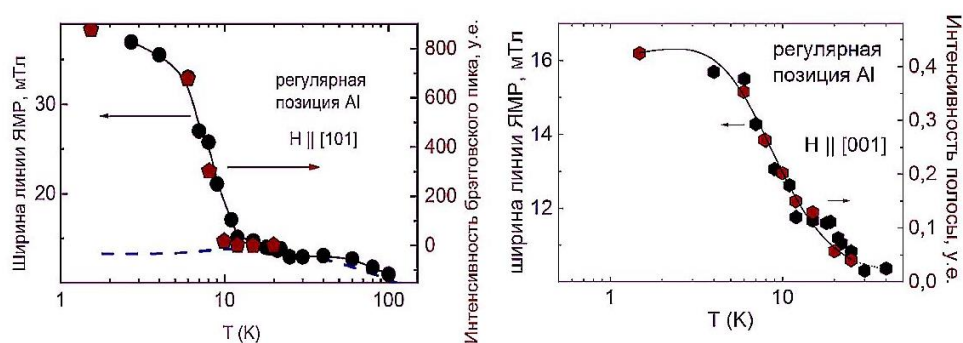


Рис.14. Температурная зависимость ширины линии при  $H \parallel (101)$  (левая панель) и  $H \parallel (001)$  (правая панель) вместе с температурной зависимостью полученных из данных нейтронной дифракции интенсивности брэгговского пика и диффузной полосы соответственно. Синяя штриховая линия – макроскопическая восприимчивость в условных единицах.

Обобщая результаты **главы 7**, заметим, что точечные дефекты в 3D системах в присутствии фрустрации взаимодействий, а также под влиянием размерных эффектов порождают специфические нульмерные спиновые объекты, в большой мере определяющие необычные свойства магнитной системы в целом.

**В заключении** сформулированы основные выводы представленного в диссертации экспериментального исследования основного состояния, спиновых возбуждений и температурной эволюции систем на основе сложных оксидов 3d металлов со спиновой решеткой различной размерности и разным типом спина в присутствии дефектов и фрустрации обменных взаимодействий. Обобщая полученные результаты, необходимо отметить ряд черт, характеризующих не конкретные вещества, а целые группы близких по строению систем.

В первую очередь отметим, что для квази-двумерных систем с фрустрациями наличие дефектов приводит к сложной многоступенчатой температурной эволюции магнитных свойств, сопровождающейся возникновением промежуточных квазистатических состояний с ближним низкоразмерным магнитным порядком или значительной длиной корреляции. В присутствии достаточно большого количества дефектов, когда дальний порядок невозможен, финальное основное состояние такой системы будет не обычным, а кластерным спиновым стеклом. Эти выводы сделаны на основе исследования таких веществ как  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ ,  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ ,  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$ .

Для трехмерных систем с фрустрацией и/или смешанным валентным или спиновым состоянием магнитных ионов, как показывает изучение таких разных веществ как допированные литием ванадий-оксидные нанотрубки,  $\text{LaCoO}_3$ , минимально допированный стронцием и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с частичной инверсией позиций Al и Co, тоже можно проследить общее следствие внедрения небольшого количества дефектов. Последние индуцируют локальное фазовое расслоение,

выражающееся в образовании тем или иным образом нульмерного объекта – области с существенно иными характеристиками, нежели основная 3D матрица. Появление таких нульмерных кластеров при этом вносит существенный вклад в магнитные характеристики вещества.

Наличие фрустрации в одномерных спиновых цепочках порождает нетривиальные состояния, например спиновую нематику в  $\text{LiCuSbO}_4$  и сильную взаимосвязь спиновой и зарядовой подсистем, как в  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . Наличие дефектов ведет к микроскопическому фазовому расслоению и конкуренции разных основных состояний ( $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$   $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ .)

Также хочется отметить, что информативность экспериментальному исследованию обеспечило применение эффективного ведущего метода ЯМР, в силу своей рабочей частоты в мегагерцовом диапазоне чувствительного не только к различиям между статикой и динамикой спиновой системы, но в первую очередь к режиму медленных флуктуаций, причем на локальном уровне. Важную роль для понимания общей картины сыграло также то, что основной метод исследования был дополнен другими техниками изучения спиновой системы, глобальными и локальными, статическими и динамическими. Такой комплексный подход обеспечивает достоверные данные и разносторонний взгляд при построении моделей эволюции, основного состояния и возбуждений спиновой системы рассматриваемых сложных соединений.

### **СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ:**

[A1] Magnetic Resonance Study of the Spin-1/2 Quantum Magnet  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ . / Y. Krupskaya, M. Schapers, A.U.B. Wolter, H.-J. Grafe, E. Vavilova, A. Moller, B. Büchner and V. Kataev. // *Z. Phys. Chem.* - 2017. - Vol. 231(4). - pp. 759-775. - <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0829>. - Imp.F. = 2.5, Q2 (SJR)

[A2] Magnetic properties of the spin-1 chain compound  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ . / F. Lipps, A.H. Arkenbout, A. Polyakov, M. Günther, T. Salikhov, E. Vavilova, H.-H. Klauss, B. Büchner, T.M. Palstra, and V. Kataev. // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* - 2017. - Vol. 43. - No. 11. - pp. 1298-1304. - <https://doi.org/10.1063/1.5010316>. - Imp.F. = 0.8, Q3 (SJR)

- [A3]** Spin dynamics in the alternating chain system  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  with defects probed by nuclear magnetic resonance. / E. Vavilova, S. Nishimoto, T. Salikhov, T. Vasilchikova, V. Nalbandyan, A. Vasiliev, and E. Zvereva. // *Phys. Rev. B.* - 2021. - Vol. 103. - P. 094415. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094415>. - Imp.F. = 3.9, Q1 (SJR)
- [A4]** Quantum electric dipole glass and frustrated magnetism near a critical point in  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . / E. Vavilova, A. S. Moskvina, Y. C. Arango, A. Sotnikov, S.-L. Drechsler, R. Klingeler, O. Volkova, A. Vasiliev, V. Kataev and B. Büchner. // *EPL.* - 2009. - Vol. 88. - P. 27001. - <https://doi.org/10.1209/0295-5075/88/27001>. - Imp.F. = 2.9, Q1 (SJR)
- [A5]**  $^7\text{Li}$  NMR study of the ordering phenomena in the intrinsic two-component magnetoelectric material  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . / A. S. Moskvina, E. Vavilova, S.-L. Drechsler, V. Kataev, and B. Büchner. // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 87. - P. 054405. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054405>. - Imp.F. = 3.7, Q1 (SJR)
- [A6]** Ordered state of the intrinsic two-component magnetoelectric material  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  according to  $^7\text{Li}$  NMR data. / E. Vavilova. - *Magn. Reson. Solids.* - 2023. - Vol. 25. - P. 23202. - [https://mrsej.kpfu.ru/contents/2023/MRSej\\_23202.pdf](https://mrsej.kpfu.ru/contents/2023/MRSej_23202.pdf). - Imp.F. = 1.6, Q4 (SJR)
- [A7]** Signatures of a magnetic field-induced unconventional nematic liquid in the frustrated and anisotropic spin-chain cuprate  $\text{LiCuSbO}_4$ . / H.-J. Grafe, S. Nishimoto, M. Iakovleva, E. Vavilova, L. Spillecke, A. Alfonsov, M.-I. Sturza, S. Wurmehl, H. Nojiri, H. Rosner, J. Richter, U. K. Rößler, S.-L. Drechsler, V. Kataev, and B. Büchner. // *Scientific Reports.* - 2017. - Vol. 7. - P. 6720. - <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06525-0>. - Imp.F. = 4.9, Q1 (SJR)
- [A8]** Thermally activated mobility of lithium ions in  $\text{Li}_{1-x}\text{CuSbO}_4$  as studied by  $^7\text{Li}$  NMR. / D. Gafurov, M.-I. Sturza, E. Vavilova. // *Magn. Reson. Solids.* - 2019. - Vol. 21. - P. 19602. - [https://mrsej.kpfu.ru/contents/2019/MRSej\\_19602.pdf](https://mrsej.kpfu.ru/contents/2019/MRSej_19602.pdf). - Imp.F. = 0.9, Q4 (SJR)
- [A9]** Zigzag antiferromagnetic quantum ground state in monoclinic honeycomb lattice antimonates  $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ). / E. A. Zvereva, M. I. Stratan, Y. A. Ovchenkov, V. B. Nalbandyan, J.-Y. Lin, E. L. Vavilova, M. F. Iakovleva, M. Abdel-Hafiez, A. V. Silhanek, X.-J. Chen, A. Stroppa, S. Picozzi, H. O. Jeschke, R. Valentı, and A. N. Vasiliev. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 92. - P. 144401. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144401>. - Imp.F. = 3.66, Q1 (SJR)
- [A10]** Commensurate helicoidal order in the triangular layered magnet  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ . / A. I. Kurbakov, A. E. Susloparova, V. Y. Pomjakushin, Y. Skourski, E. L. Vavilova, T. M. Vasilchikova, G. V. Raganyan, and A. N. Vasiliev. // *Phys. Rev. B.* - 2022. - Vol. 105. - P. 064416. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.064416>. - Imp.F. = 3.9, Q1 (SJR)
- [A11]** Magnetic phase diagram and possible Kitaev-like behavior of honeycomb-lattice antimonate  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / E. Vavilova, T. Vasilchikova, A. Vasiliev, D. Mikhailova, V. Nalbandyan, E. Zvereva, and S.V. Streltsov. // *Phys. Rev. B.* - 2023. - Vol. 107. - P. 054411. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.054411>. - Imp.F. = 3.7, Q1 (SJR)
- [A12]** Finite-size effects and magnetic order in the spin-1/2 honeycomb-lattice compound  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . / M. Yehia, E. Vavilova, A. Möller, T. Taetz, U. Löw, R. Klingeler, V. Kataev, and B. Büchner. // *Phys. Rev. B.* - 2010. - Vol. 81. - P. 060414(R). - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.060414>. - Imp.F. = 3.5, Q1 (SJR)

- [A13] Ground state and low-temperature magnetism of the quasi-two-dimensional honeycomb compound  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . / M. Iakovleva O. Janson, H.-J. Grafe, A. P. Dioguardi, H. Maeter, N. Yeche, H.-H. Klauss, G. Pascua, H. Luetkens, A. Möller, B. Büchner, V. Kataev, and E. Vavilova. // *Phys. Rev. B.* - 2019. - Vol. 100. - P. 144442. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144442>. - Imp.F. = 3.7, Q1 (SJR)
- [A14] Magnetic resonance spectroscopy on the spin-frustrated magnets  $\text{YBaCo}_3\text{MO}_7$  (M=Al, Fe). / M. Iakovleva, S. Zimmermann, J. Zeisner, A. Alfonsov, H.-J. Grafe, M. Valldor, E. Vavilova, B. Büchner, and V. Kataev. // *Phys. Rev. B.* - 2017. - Vol. 96. - P. 064417. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.064417>. - Imp.F. = 3.8, Q1 (SJR)
- [A15] Effects of Non-Stoichiometry on the Ground State of the Frustrated System  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ . / E. Vavilova, T. Salikhov, M. Iakovleva, T. Vasilchikova, E. Zvereva, I. Shukaev, V. Nalbandyan and A. Vasiliev. // *Materials.* - 2021. - Vol. 14. - P. 6785. - <https://doi.org/10.3390/ma14226785>. - Imp.F. = 3.74, Q2 (SJR)
- [A16] Lithium diffusion in a new cathode material  $\text{Li}_{0.8}[\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}]\text{O}_2$  studied by  $^7\text{Li}$  NMR. / T. Salikhov, E. Klysheva, E. Zvereva, V. Nalbandyan, I. Shukaev, B. Medvedev, E. Vavilova. // *Magn. Reson. Solids.* - 2016. - Vol. 18. - P. 16207. - [https://mrsej.kpfu.ru/contents/2016/MRSej\\_16207.pdf](https://mrsej.kpfu.ru/contents/2016/MRSej_16207.pdf). - Imp.F. = 0.9, Q4 (SJR)
- [A17] Spin-State Polarons in Lightly-Hole-Doped  $\text{LaCoO}_3$ . / A. Podlesnyak, M. Russina, A. Furrer, A. Alfonsov, E. Vavilova, V. Kataev, B. Büchner, Th. Strässle, E. Pomjakushina, K. Conder, and D. I. Khomskii. // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - Vol. 101. - P. 247603. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.247603>. - Imp.F. = 9.1, Q1 (SJR)
- [A18] Formation of magnetic polarons in lightly Ca doped  $\text{LaCoO}_3$ . / V. Kataev, A. Alfonsov, E. Vavilova, A. Podlesnyak, D. I. Khomskii and B. Büchner. // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2010. - Vol. 200. - P. 012080. - <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/1/012080>. - Imp.F. = 0.9, Q4 (SJR)
- [A19] Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and  $^{51}\text{V}$  NMR. / E. Vavilova, I. Hellmann, V. Kataev, C. Täschner, B. Büchner, and R. Klingeler. // *Phys. Rev. B.* - 2006. - Vol. 73. - P. 144417. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.144417>. - Imp.F. = 3.7, Q1 (SJR)
- [A20] High-temperature ferromagnetism of Li-doped vanadium oxide nanotubes. / A. I. Popa, E. Vavilova, Y. C. Arango, V. Kataev, C. Täschner, H.-H. Klauss, H. Maeter, H. Luetkens, B. Büchner and R. Klingeler. // *EPL.* - 2009. - Vol. 88. - P. 57002. - <https://doi.org/10.1209/0295-5075/88/57002>. - Imp.F. = 2.9, Q1 (SJR)
- [A21] Electrochemical Behavior and Magnetic Properties of Vanadium Oxide Nanotubes. / A. I. Popa, E. Vavilova, C. Täschner, V. Kataev, B. Büchner, and R. Klingeler. // *J. Phys. Chem. C.* - 2011. - Vol. 115. - pp. 5265–5270. - <https://doi.org/10.1021/jp109327x>. - Imp.F. = 3.7, Q1 (SJR)
- [A22] Ground state and low-energy magnetic dynamics in the frustrated magnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as revealed by local spin probes. / M. Iakovleva, E. Vavilova, H.-J. Grafe, S. Zimmermann, A. Alfonsov, H. Luetkens, H.-H. Klauss, A. Maljuk, S. Wurmehl, B. Büchner, and V. Kataev. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 91. - P. 144419. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.144419>. - Imp.F. = 3.66, Q1 (SJR)
- [A23] Spin dynamics and ground state of the frustrated diamond lattice magnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as seen by  $^{27}\text{Al}$  NMR. / M.F. Iakovleva, E.L. Vavilova, H.-J. Grafe, A. Maljuk, S.



Wurmehl, B. Büchner and V. Kataev. // Appl Magn Reson. - 2016. - Vol. 47. - pp. 727–735. - <https://doi.org/10.1007/s00723-016-0773-9>. - Imp.F. = 0.9, Q3 (SJR)

[A24] Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ . / E. A. Zvereva, G. V. Raganyan, T. M. Vasilchikova, V. B. Nalbandyan, D. A. Gafurov, E. L. Vavilova, K. V. Zakharov, H.-J. Koo, V. Yu. Pomjakushin, A. E. Susloparova, A. I. Kurbakov, A. N. Vasiliev, and M.-H. Whangbo. // Phys. Rev. B. - 2020. - Vol. 102. - P. 094433. - <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094433>. - Imp.F. = 3.6, Q1 (SJR)

*Импакт-факторы и квартили указаны на год публикации статьи. Все индексируются в Scopus.*

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vacancies in functional materials for clean energy storage and harvesting: the perfect imperfection. / Li G., Blake G.R., Palstra T.T.M. // Chem. Soc. Rev., ,46, 1693-1706. - 2017. - Vol. 46. - pp. 1693-1706. - DOI: 10.1039/c6cs00571c
2. Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ : A New Member of the  $S = \frac{1}{2}$  Triangular Lattice. / Amunke N.E., Gheorghe D.E., Lorenz B., Möller A. // Inorg. Chem.. - 2011. - Vol. 50. - pp. 2207-2214.
3. Magnetic-field induced gap and staggered susceptibility in the  $S = \frac{1}{2}$  chain  $[\text{PM}\cdot\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (PM = pyrimidine). / Feyerherm R., Abens S., Günther D., Ishida T., Meißner M., Meschke M., Nogami T., Steiner M. // J. Phys. Cond. Mat. - 2000. - Vol. 12. - P. 8495.
4. Spin-gap behavior of  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  with distorted honeycomb structure. / Miura Y., Hirai R., Kobayashi Y., Sato M. // J. Phys. Soc. Jpn.. - 2006. - Vol. 75. - P. 084707.
5. Static and dynamic magnetic response of fragmented Haldane-like spin chains in layered  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . / Koo C., Zvereva E.A., Shukaev I.L., Richter M., Stratan M.I., Vasiliev A.N., Nalbandyan V.B., Klingeler R. // J. Phys. Soc. Jpn.. - 2016. - Vol. 85. - P. 084702.
6. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg Chains  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  as a Missing Link near the Quantum Critical Point. / Drechsler S.L., Volkova O., Vasiliev A.N., Tristan N., Richter J., Schmitt M., Rosner H., Málek J., Klingeler R., Zvyagin A.A., Büchner B. // Phys. Rev. Lett. - 2007. - Vol. 98. - P. 077202.
7. On the Magnetic Structure of Quasi One Dimensional Spin  $\frac{1}{2}$  System of  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . / Tarui Y., Kobayashi Y., Sato M. // J. Phys. Soc. Jpn. - 2008. - Vol. 77. - P. 043703.
8. Quantum spin liquid in frustrated one-dimensional  $\text{LiCuSbO}_4$ . / E.Dutton S., Kumar M., M.Mourigal, Soos Z.G., J.-J.Wen, Broholm C.L., Andersen N.H., Huang Q., Zbiri M., Toft-Petersen R., Cava R.J. // Phys. Rev. Lett.. - 2012. - Vol. 108. - P. 187206.
9. NMR relaxation rate and dynamical structure factors in nematic and multipolar liquids of frustrated spin chains under magnetic fields. / Sato M., Momoi T., Furusaki A. // Phys. Rev. B.. - 2009. - Vol. 79. - P. 060406(R).
10. Field and temperature dependence of NMR relaxation rate in the magnetic quadrupolar liquid phase of spin- $\frac{1}{2}$  frustrated ferromagnetic chains. / Sato M., Hikihara T., Momoi T. // Phys. Rev. B.. - 2011. - Vol. 83. - P. 064405.
11. NMR relaxation rate in the field-induced octupolar liquid phase of spin- $\frac{1}{2}$   $J_1$ - $J_2$  frustrated chains. / Sato M., T.Hikihara, T.Momoi. // Journal of Physics: Conference Series. - 2011. - Vol. 320. - P. 012014.

12. Emergent multipolar spin correlations in a fluctuating spiral: The frustrated ferromagnetic spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg chain in a magnetic field. / Sudan J., Lüscher A., Läuchli A.M. // *Phys. Rev. B.* - 2009. - Vol. 80. - P. 140402(R).
13. Магнитные фазовые диаграммы и спиновая динамика квазидвумерных магнетиков, диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. / Зверева Е.А. - Москва : МГУ, 2016
14. Zigzag spin structure in layered honeycomb  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study. / Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchertsev S.Y., Malyshev A.L., Evstigneeva M.A., Damay F., Park J., Koo C., Klingeler R., Zvereva E.A., Nalbandyan V.B. // *Phys. Rev. B.* - 2017. - Vol. 96. - P. 024417.
15. Identification of magnetic interactions and high-field quantum spin liquid in  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ . / Li H., Zhang H.K., Wang J., Wu H.Q., Gao Y., Qu D.W., Liu Z.X., Gong S.S., Li W. // *Nat Commun.* - 2021. - Vol. 12. - P. 4007.
16. Two-step gap opening across the quantum critical point in the Kitaev honeycomb magnet  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ . / Nagai Y., Jinno T., Yoshitake J., Nasu J., Motome Y., Itoh M., Shimizu Y. // *Phys. Rev. B.* - 2020. - Vol. 101. - P. 020414.
17. Field induced quantum criticality in the Kitaev system  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ . / Wolter A.U.B., Corredor L.T., Janssen O., Nenkov K., Schonecker S., Do S.H., Choi K.Y., Albrecht R., Hunger J., Doert T., Vojta M., Buchner B. // *Phys. Rev. B.* - 2017. - Vol. 96. - P. 041405.
18. Observation of two types of fractional excitation in the Kitaev honeycomb magnet. / Jančsa N., Zorko A., Gomilšek M., Pregelj M., Krāmer K.W., Biner D., Biffin A., Rūegg C., Klanjšek M. // *Nature Physics.* - 2018. - Vol. 14. - pp. 786-790.
19. Structural domain and finite-size effects of the antiferromagnetic  $S=\frac{1}{2}$  honeycomb lattice in  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . / Möller A., Löw U., Taetz T., Kriener M., Andre G., Damay F., Heyer O., Braden M., Mydosh J.A. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 78. - P. 024420.
20. Structural and magnetic properties of the new low-dimensional spin magnet  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . / Kataev V., Möller A., Löw U., Jung W., Schittner N., M.Kriener, Freimuth A. // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2005. - Vol. 290. - P. 310.
21. Magnetization and universal sub-critical behaviour in two-dimensional XY magnets. / Bramwell S.T., Holdsworth P.C.W. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 1993. - Vol. 5. - P. L53.
22. Interlayer magnetic-frustration-driven quantum spin disorder in the honeycomb compound  $\text{In}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ . / Liu D.Y., Guo Y., Zhang X.L., J.-L.Wang, Zeng Z., Lin H.Q., Zou L.J. // *EPL.* - 2013. - Vol. 103. - P. 47010.
23. Structure and properties of the kagome compound  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ . / Valldor M., Hollmann N., Hemberger J., Mydosh J.A. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 78. - P. 024408.
24. Monte Carlo Study of Chiral Criticality –XY and Heisenberg Stacked-Triangular Antiferromagnets. / H.Kawamura. // *J.Phys.Soc.Jpn.* - 1992. - Vol. 61. - pp. 1299-1325.
25. Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds. / Jongh L.D. - Netherlands: Springer, 1990
26. The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group. / Binney J., Dowrick N., Fisher A., Newman M. - Oxford: Oxford University Press, 1992
27. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids. / Hendrickson J.R., Bray P.J. // *J. Magn. Res.* - 1973. - Vol. 9. - P. 341.

28. Structural, optical, and electronic properties of vanadium oxide nanotubes. / Liu X., Täschner C., Leonhardt A., Rümmeli M.H., Pichler T., Gemming T., Büchner B., Knupfer M. // *Phys. Rev. B.* - 2005. - Vol. 72. - P. 115407.
29. Room-temperature ferromagnetic nanotubes controlled by electron or hole doping. / Krusin-Elbaum L., Newns M.N., Zeng H., Dericke V., Sun J.Z., Sandstrom R. // *Nature.* - 2004. - Vol. 231. - pp. 672-676.
30. Order-by-disorder and spiral spin-liquid in frustrated diamond-lattice antiferromagnets. / Bergman D., Alicea J., Gull E., Trebst S., Balents L. // *Nature Physics.* - 2007. - Vol. 3. - pp. 487–491.
31. Geometric frustration in the cubic spinels  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  and  $\text{Mn}$ ). / Tristan N., Hemberger J., Krimmel A., Tsurkan V., Loidl A. // *Phys. Rev. B.* - 2005. - Vol. 72. - P. 174404.
32. Spin frustration and magnetic exchange in cobalt aluminum oxide spinels. / Tristan N., Zestrea V., Behr G., Klingeler R., Büchner B., Loidl A., Tsurkan V. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 77. - P. 094412.
33. Unconventional magnetic order in the frustrated diamond-lattice antiferromagnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  studied by neutron diffraction and classical Monte Carlo simulation. / Zaharko O., Tóth S., Sendetskyi O., Cervellino A., Wolter-Giraud A., Dey T., Maljuk A., Tsurkan V. // *Phys. Rev. B.* - 2014. - Vol. 90. - P. 134416.
34. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . / Zaharko O., Christensen N.B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stuhr U., Niedermayer C., Yokaichiya F., Argyriou D.N., Boehm M., Loidl A. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 84. - P. 094403.

