

КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

имени Е.К. ЗАВОЙСКОГО

ФИЦ «КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН»

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Казань – 2024

## Оглавление

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b>	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>ГЛАВА 1. НИЗКОРАЗМЕРНОСТЬ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ, ФРУСТРАЦИЯ И ДЕФЕКТЫ: ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.</b>	14
1.1. Низкоразмерные спиновые системы.	14
1.1.1. Общая информация	14
1.1.2. Некоторые виды одномерных структур: ЯМР исследования.	16
1.2. Спиновая фрустрация.	22
1.2.1. Общая информация.	22
1.2.2. Некоторые типы фрустрированных спиновых структур.	25
1.3. Роль беспорядка в низкоразмерных и фрустрированных системах.	44
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И СПОСОБЫ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ</b>	50
2.1. Ядерный магнитный резонанс.	50
2.1.1. Спектры ядерного магнитного резонанса, их характеристики и получение.	51
2.1.2. Ядерная спин-решеточная релаксация в концентрированных магнетиках, методики ее измерения.	57
2.1.3. Квадрупольное взаимодействие: случаи слабого и сильного внешнего поля. Квадрупольная и магнитная релаксация.	60
2.1.4. ЯМР в упорядоченной фазе.	63
2.1.5. Приборы и оборудование для ЯМР/ЯКР экспериментов.	65
2.2. Дополнительные методы.	68
2.2.1. Электронный парамагнитный резонанс.	68
2.2.2. Магнитометрия.	71
2.2.3. МюСР.	74
2.2.4. Измерения теплоемкости	76
<b>ГЛАВА 3. ОДНОМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ ЦЕПОЧКИ</b>	78
3.1. Магниторезонансные исследования квантового магнетика $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ со спином $S = 1/2$	78
3.2. Магнитные свойства соединения $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ со спиновыми цепочками $S=1$ .	89
3.3. Спиновая динамика в альтернированной спиновой цепочке $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ содержащей немагнитные дефекты.	98
<b>ГЛАВА 4. СПИНОВЫЕ ЦЕПОЧКИ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ.</b>	110

4.1. Квантовое электрическое дипольное стекло и фрустрированный магнетизм вблизи критической точки в $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ .	110
4.2. Необычные мультиполярные фазы, индуцированные полем во фрустрированном анизотропном спин-цепочечном купрате $\text{LiCuSbO}_4$ .	127
<b>ГЛАВА 5. ДВУМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.</b>	145
5.1. Зигзагообразное антиферромагнитное квантовое основное состояние в моноклинных сотовых решетках антимоноатов $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ )	145
5.2. Магнитная фазовая диаграмма и возможное Китаевское поведение антимоноата с сотовой решеткой $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	150
5.3. Низкотемпературный магнетизм и эффекты низкоразмерности при ограничении длины корреляции в $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ .	162
<b>ГЛАВА 6. ДВУМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИСУТСТВИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И БЕСПОРЯДКА.</b>	178
6.1. Магнитно-резонансная спектроскопия фрустрированного магнетика с кагоме-решеткой $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$	178
6.2. Влияние нестехиометрии на основное состояние фрустрированной системы $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$	192
6.3. Ионная подвижность в литий-дефицитном $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ .	207
<b>ГЛАВА 7. ТРЕХМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИСУТСТВИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ: ОТ 3D к 0D.</b>	213
7.1. Спиновый полярон в слабо допированном $\text{LaCoO}_3$ .	213
7.2. Необычный магнитный отклик в допированных литием ванадий-оксидных нанотрубках	223
7.3. Влияние дефектов на спиновые возбуждения во фрустрированном магнетике $\text{Al}_2\text{CoO}_4$ .	240
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	253
<b>СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ</b>	258
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	261
<b>БЛАГОДАРНОСТИ</b>	287

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

ЯКР - ядерный квадрупольный резонанс.

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЭСР - электронный спиновый резонанс

МюСР,  $\mu$ SR – мюонная спектроскопия, мюонное спиновое вращение.

АФМР – антиферромагнитный резонанс

ГЭП – градиент электрического поля

ДС восприимчивость – статическая восприимчивость

АС восприимчивость – динамическая восприимчивость

АФМ - антиферромагнитный

ФМ - ферромагнитный

БКТ - Березинского – Костерлица-Таулесса (переход, модель, поведение)

РККИ - Рудермана - Киттеля – Касуя – Иосиды (взаимодействие)

1D, 2D, 3D, 0D – одномерный, двумерный, трехмерный, нуль-мерный (размерность решетки или взаимодействий)

СW – техника измерения резонанса при непрерывной фиксации поглощения радиочастотной энергии и протяжке внешнего магнитного поля

HF – высокополевой

LF – низкополевой

HS, IS, LS – высокоспиновый, среднеспиновый, низкоспиновый

$\mu_B$  – магнетон Бора

$k_B$  – константа Больцмана

NN – (взаимодействие) с ближайшим соседом

NNN – (взаимодействие) со вторым соседом

ВВР - Бломбергера-Перселла-Паунда (теория, зависимость от времени корреляции)

ННС – спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов

VO<sub>x</sub>-NT – ванадий-оксидные нанотрубки

EELS - спектроскопия неупругого рассеяния электронов.

СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр (магнитометр).

## **ВВЕДЕНИЕ:**

**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 благодатной 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 ХУ, 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 порождать 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
  - а. 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 магнитоиндуцированных 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 комплиментарными 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 обеим 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  $V^{5+}$  ( $S = 0$ ) в магнитные ионы  $V^{4+}$  ( $S = 1/2$ ), 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.

# ГЛАВА 1. НИЗКОРАЗМЕРНОСТЬ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ, ФРУСТРАЦИЯ И ДЕФЕКТЫ: ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

## 1.1. Низкоразмерные спиновые системы.

### 1.1.1. Общая информация.

Понятие «низкоразмерные спиновые системы» («низкоразмерные магнетики») употребляется для двух классов материалов, имеющих ряд общих, но и ряд принципиально различных свойств, а именно: (i) искусственно созданные материалы с пониженной пространственной размерностью – пленки, нано-провода, искусственные квантовые точки и так далее и (ii) – трехмерные кристаллические объекты, в которых взаимодействия (в рассматриваемом случае спиновые) вдоль разных пространственных осей существенно отличаются по величине. В этой диссертации рассматривается именно второй тип систем, за исключением ванадий-оксидных многослойных нанотрубок (см. гл. 7.2.), в которых геометрические размеры объекта также играют роль в реализации магнитных свойств.

Системы, в которых взаимодействие спинов  $S$  вдоль одного из направлений  $J_c$  значительно меньше взаимодействий  $J_a, J_b$  вдоль двух других, принято называть двумерными, так как при температурах  $J_c \ll k_B T \ll J_a, J_b$  в плоскостях существуют развитые спиновые корреляции, в то время как сами плоскости можно считать магнитно-развязанными. Соответственно системы, где  $J_c \gg J_a, J_b$ , принято называть одномерными [2]. Существуют также так называемые нуль-мерные системы, в которых локальное взаимодействие, намного превышающее  $J_a, J_b$  и  $J_c$ , связывает счетное число ионов, что приводит к образованию локального спинового объекта, чьи размеры ничтожны по сравнению с размерами кристалла. Свойства основного состояния и спиновых возбуждений в низкоразмерных системах критически зависят от собственно размерности взаимодействия, размерности спина и соотношений между различными взаимодействиями, квантовые эффекты становятся более актуальными, и возможна реализация основных состояний, не наблюдаемых в трехмерных системах. В частности, теорема Мермина-Вагнера доказывает, что одномерная или двумерная система гейзенберговских спинов, связанных изотропным обменом, не может упорядочиться при конечной температуре [3]. Причиной этого является влияние спиновых флуктуаций, которые становятся существенными при уменьшении размерности физической системы. Это легко понять, учитывая, что понижение размерности решетки приводит к резкому уменьшению числа связей с магнитными ионами - ближайшими соседями, соответственно, чем ниже размерность спиновой системы и чем меньше величина спина, тем большую роль играют

спиновые флуктуации. Существование фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние при конечной температуре зависит как от пространственной размерности  $D$ , так и от размерности спина  $n$ . Значения  $n = 1, 2$  и  $3$  соответствуют моделям Изинга, XY и Гейзенберга, иногда используют также модель XXZ, в которой величина третьей проекции спина не нулевая, но и не равная двум другим. Для  $D = 1$  при любых значениях  $n$  переход в упорядоченное состояние отсутствует. В модели Изинга длина корреляции (определяющая основные параметры ЯМР в неупорядоченном состоянии)  $\xi(T) \sim (|\ln(\tanh(JS^2/kT))|)^{-1}$ , а спектр спиновых возбуждений имеет щель, что определяет экспоненциальное поведение температурной зависимости восприимчивости и теплоемкости. В моделях Гейзенберга и XY  $\xi(T) \sim JS(S+1)/kT$ , а спектр спиновых возбуждений бесщелевой и значения теплоемкости и восприимчивости конечны при низких температурах. В реальных веществах, где присутствует слабое взаимодействие вдоль других измерений  $J'$ , упорядочение наступает при температурах, сравнимых с величиной  $2S^2(JJ')^{0.5}$ . Для  $D = 2$  в модели Изинга существует фазовый переход в упорядоченное состояние, в спектре спиновых возбуждений существует щель, пропорциональная обменному интегралу, квадрату спина и числу ближайших соседей. Соответственно теплоемкость и восприимчивость изменяются с температурой по активационному закону, а развитие подрешеточной намагниченности подчиняется формуле Онзагера  $M_s(T) \sim (1 - \sinh^{-4}(2JS^2/kT))^{1/8}$ . Для гейзенберговских спинов упорядочение в двумерном случае невозможно, длина корреляции  $\xi(T) \sim \exp(2\pi JS^2/kT)$ , спектр возбуждений бесщелевой и линейно зависит от волнового вектора в антиферромагнитном и квадратично в ферромагнитном случае, что определяет квадратичную зависимость теплоемкости в двумерных гейзенберговских антиферромагнетиках при низкой температуре [4]. Модель XY не предусматривает классического упорядочения при конечной температуре, но в антиферромагнитном случае в ней возможен топологический переход Березинского-Каустерлица-Таулюса (БКТ) при температуре  $T_{\text{БКТ}} = \pi JS^2/2$ , ниже которого образуются пары спиновых вихрей – антивихрей, выше которого корреляционная функция  $\xi(T) \sim \exp(\pi/(2(T/T_{\text{БКТ}} - 1)))^{0.5}$ , спектр возбуждений бесщелевой, температурная зависимость теплоемкости квадратична. Заметим, что экспериментальных реализаций состояния БКТ до сих пор очень немного, так как оно очень чувствительно к присутствию анизотропии или слабого межплоскостного взаимодействия. Вообще присутствие слабого межплоскостного взаимодействия  $J'$  в гейзенберговских и XY системах приводит к упорядочению при температурах, сравнимых с величиной  $4\pi JS^2/|\ln(J/J')|$ .

Области вблизи фазовых переходов и иногда даже в области кроссоверов в квазистатическое состояние можно охарактеризовать при помощи критических индексов [5].

Для исследований методом ЯМР и дополняющими методами (см. главу 2) в первую очередь важными являются:

- Индекс  $\beta$ , характеризующий параметр порядка  $\Psi \propto (-\tau)^\beta$
- Индекс  $\gamma$ , характеризующий восприимчивость:  $\chi \propto (-\tau)^\gamma$
- Индекс  $\nu$ , характеризующий корреляционную длину:  $\xi \propto (-\tau)^\nu$
- Индекс  $\eta$ , характеризующий функцию корреляции  $\langle \psi(0) \psi(r) \rangle \propto r^{-d+2-\eta}$
- Индекс  $z$ , характеризующий время корреляции  $\tau_{corr} \propto \xi^z$

где  $\tau = (T - T_c)/T_c$  – приведенная температура,  $r$  – корреляционный радиус. Критические индексы рассчитываются в рамках различных моделей спиновой решетки, учитывающих не только ее размерность, но и геометрию связей. Получив значения тех или иных критических индексов из температурных зависимостей параметров ЯМР вблизи фазового перехода / кроссовера в квази-статическое состояние можно сделать выводы о размерности преобладающих корреляций. Значения некоторых критических индексов для  $D = 2$  и  $3$  и разных значений  $n$ , собранные из литературных источников, приведены в [A24].

### 1.1.2. Некоторые виды одномерных структур: ЯМР исследования.

К одномерным спиновым структурам относят такие объекты как однородные спиновые цепочки с целым и полуцелым спином (в том числе спин-Пайерлсовские соединения), спиновые цепочки с альтернированным обменом (а также иногда сюда же относят и модель несвязанных димеров), спиновые лестницы и спиновые кольца. Ниже речь пойдет только о моделях, которые рассматривались при исследованиях одномерных магнетиков в рамках данной диссертации.

Модель одномерных гейзенберговских спиновых цепочек с полуцелым спином была теоретически исследована и восприимчивость таких цепочек рассчитана как для АФМ, так и для ФМ случаев ([6], [7], [8], [9] и др.) и аппроксимируется сложной полиномиальной функцией. Локальная статическая восприимчивость, которую можно исследовать, измеряя сдвиг линии ЯМР, имеет существенное преимущество перед измерениями макроскопической восприимчивости как минимум в том, что позволяет отфильтровывать почти неизбежный в реальных кристаллах вклад от магнитных примесей в образце. Первые эксперименты по ЯМР-исследованию однородных спиновых цепочек проводились еще в 60х годах [10]. Рассмотрим в качестве примера исследования  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{BaCuP}_2\text{O}_7$ , которые рассматривают как яркую реализацию однородных спиновых цепочек [11]. В работе [12] представлены исследования как макроскопической восприимчивости, так и результаты измерений ЯМР. Приведенный в работе комплекс исследований можно считать типичным примером ЯМР

исследований низкоразмерных магнетиков в неупорядоченной области. Показано, что и макроскопическая, и локальная восприимчивость (см. рис. 1.1.1.) всех трех соединений демонстрируют типичную для низкоразмерных магнетиков температурную зависимость с плавным максимумом при  $T \sim 0.5 J/k_B$ , которая хорошо соответствует теоретическому описанию восприимчивости однородной гейзенберговской спиновой цепочки, позволяющему определить значения обменных интегралов для всех трех соединений. Спин-решеточная релаксация также соответствует модели, предложенной Сачдевом [13] для цепочек полуцелых спинов, выходя на плато при низких температурах. В то же время в области температур  $T < 0.01 J/k_B$  по форме спектра, сдвигу линии и, главное, по пику, наблюдаемому на температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации делается однозначный вывод о существовании перехода в магнитоупорядоченное состояние в  $\text{BaCuP}_2\text{O}_7$ . Более того, аналогичные, хотя и менее выраженные аномалии на температурной зависимости сдвига линии и  $T_1^{-1}$  наблюдаются и для  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ . В этих соединениях в силу структурных особенностей межцепочечное взаимодействие существенно меньше, чем в  $\text{BaCuP}_2\text{O}_7$ , соответственно аномалии наблюдаются при более низких температурах на пределе технического диапазона температур данного эксперимента. Авторы рассматривают разные сценарии происхождения этих аномалий и делают предположения о том, что в этих соединениях также происходит переход в упорядоченную фазу при  $T \leq 0.05 J/k_B$ , что делает  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  соединениями с наиболее ярко выраженной «одномерностью» магнитной структуры на момент публикации работы. Чуть позднее предположение о фазовом переходе в этих соединениях было подтверждено исследованиями АС восприимчивости в нулевом поле [14]. В этой работе «невывраженность» магнитного перехода в вышеупомянутых ЯМР исследованиях объясняется тем, что в полях измерения ЯМР антиферромагнитный переход сильно подавлен. Здесь мы сталкиваемся с особенностью метода ЯМР: в принципе пропорциональность интенсивности сигнала магнитному полю обеспечивает высокую чувствительность метода при приложении внешнего поля в несколько Тл. В то же время в низкоразмерных соединениях, где внешнее поле может существенно трансформировать магнитную подсистему, необходимость применения внешнего поля может выступать как недостаток метода. Одним из способов исключить влияние внешнего поля является исследование методом ядерного квадрупольного резонанса.

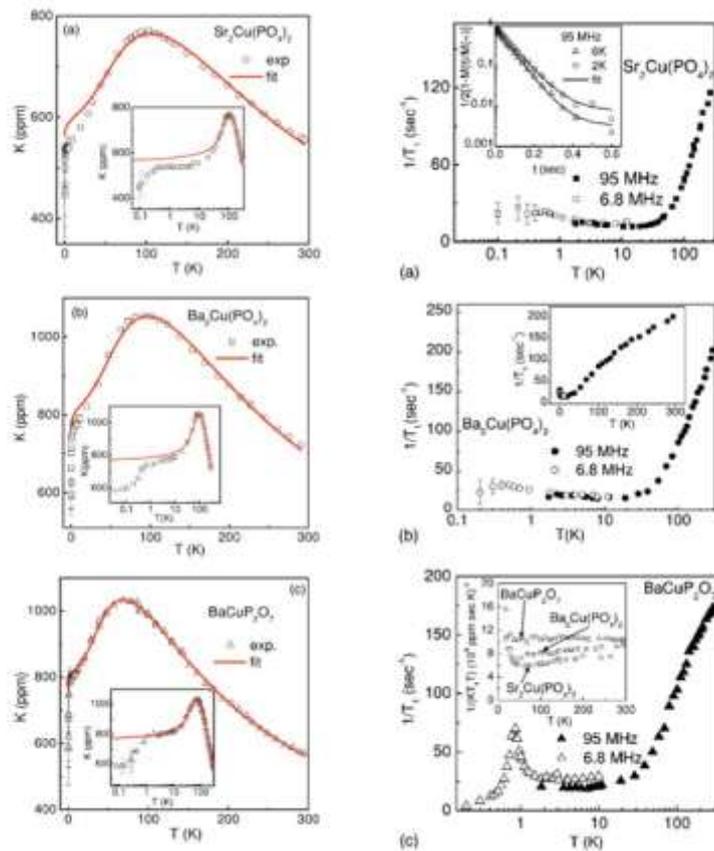


Рис.1.1.1. Температурные зависимости сдвига линии (слева) и скорости спин-решеточной релаксации (справа) в соединениях  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  (a),  $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  (b) и  $\text{BaCuP}_2\text{O}_7$  (c). Красная линия соответствует модели однородной АФ гейзенберговской спиновой цепочки. Модифицированный рисунок из статьи [12].

Одномерные гейзенберговские цепочки целочисленных спинов с антиферромагнитной связью между ближайшими соседями принято называть халдейновскими цепочками. Халдейн предсказал, что основным состоянием такой системы будет немагнитное синглетное состояние, которое по энергии будет отделено от возбужденного триплетного состояния щелью [15]. Эта щель не является щелью анизотропии, а обусловлена квантовой природой системы спинов  $S = 1$ . Восприимчивость такой системы описывается полиномом, умноженным на экспоненциальный префактор, аргументом которого является отношение халдейновской щели к температуре. При температурах существенно больше щели, этот префактор можно считать равным единице. В отсутствие одноионной анизотропии щель оценивается как  $\Delta = 0.411 J$ , с ростом одноионной анизотропии величина халдейновской щели уменьшается. Равным образом щель уменьшается и в присутствии внешнего магнитного поля, приводящего к растущему с полем расщеплению возбужденного триплетного уровня. Первым обнаруженным материалом для реализации системы Халдейна был  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{-NO}_2\text{ClO}_4$  (NENP) [16]. Магнитная подсистема NENP состоит из цепочек Ni в органической матрице. Наличие одноионной

анизотропии приводит к расщеплению возбужденного триплетного состояния и, соответственно, к анизотропной халдейновской щели, но основное состояние по-прежнему остается синглетным. Измерения ядерной спин-решеточной релаксации в зависимости от температуры и поля дают важную информацию о величине халдейновской щели [17], [18], [19] (см.рис. 1.1.2.).

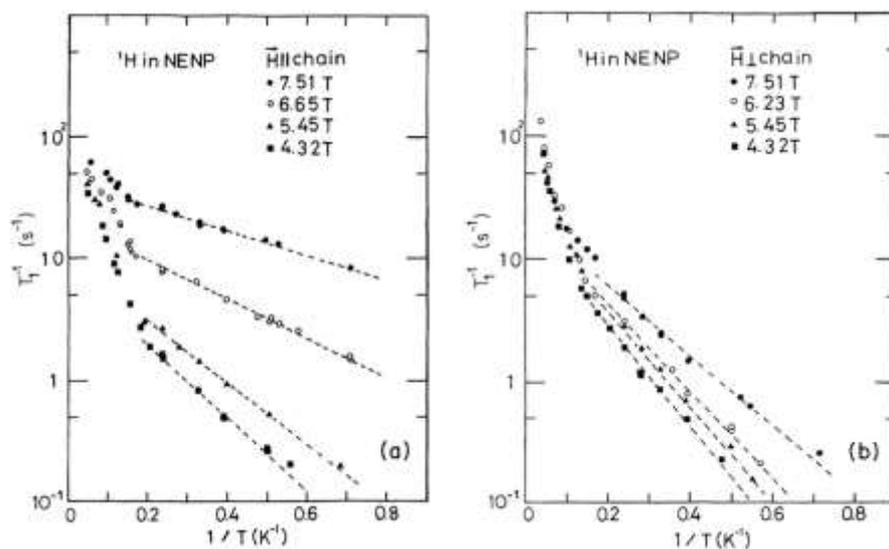


Рис. 1.1.2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  в NENP в разных магнитных полях. Штрих-пунктирная линия соответствует аппроксимации по щелевому закону. Модифицированный рисунок из [18].

В упомянутых выше экспериментальных работах для оценки халдейновской щели использовался простой экспоненциальный закон  $T_1^{-1} \sim F(H) \cdot \exp(-\Delta/kT)$ . Расчеты, представленные в недавней работе [20], показывают, что это выражение применимо только при низких температурах, а при более высоких корректнее использовать формулу, предложенную в работе [21]:  $T_1^{-1} \sim F(H) \cdot \exp(-3\Delta/2kT)$ .

В некоторых спиновых цепочках обмен между ближайшими соседями не одинаков и в цепочке чередуются два разных по величине и/или знаку обменных взаимодействия. Такая ситуация может быть вызвана особенностями кристаллической структуры, включением орбитальных и решеточных степеней свободы, например, в силу эффекта Яна – Теллера, или вызвана фрустрацией некоторых обменных путей. Модель такого состояния схожа с моделью халдейновских цепочек, спиновые возбуждения в системе носят щелевой характер. Альтернирование характеризуют параметром  $\alpha = J_2/J_1$ , при  $\alpha = 1$  получаем предельный случай однородной цепочки. При  $0 < \alpha < 1$  щель является квадратичной функцией от параметра альтернирования. Для описания статической восприимчивости такой системы используются

сложные полиномы, полученные для АФМ-АФМ цепочек в работе [22], и для АФМ-ФМ цепочек в работе [23]. при низких закон дисперсии одномагнитных возбуждений можно считать квадратичным и восприимчивость можно описывать законом [7]  $\chi(T) \sim (\Delta/k_B T)^{0.5} \exp(-\Delta/k_B T)$ . Соответственно, как и в двух предыдущих случаях, магнетизм системы при низких температурах сильно уменьшается. Другим предельным случаем альтернированной спиновой цепочки является ситуация, когда  $\alpha = 0$ , т.е. модель изолированных димеров. Эта модель также щелевая и этом случае восприимчивость описывается соотношением [24]  $\chi \sim (3 + \exp(\Delta/k_B T))^{-1}$ , или, если учитывать не только обменное взаимодействие внутри димера  $J$ , но и суммарное взаимодействие со всеми окружающими димерами  $J'$ ,  $\chi \sim (3 + \exp(J/k_B T) + (J'/k_B T))^{-1}$ .

Рассмотреть особенности соединений с альтернированными спиновыми цепочками и возможности ЯМР в таких соединениях представляется разумным на примере соединения  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ , так как результаты исследований его изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  будут представлены в главе 3.  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  имеет сотовую решетку октаэдров  $\text{CuO}_6$  с общими ребрами, в центрах шестиугольников находится ион сурьмы (рис.1.1.3.). Валентность атомов Cu равна +2, а спин S равен 1/2.

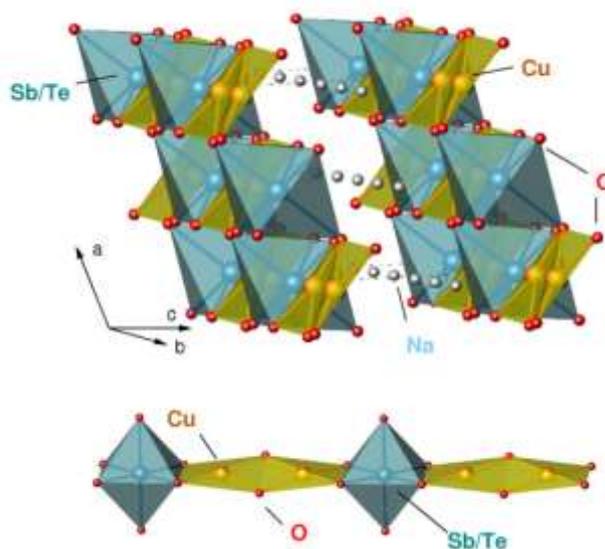


Рис. 1.1.3. Вверху: кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . Основными элементами являются плакеты  $\text{CuO}_4$  и октаэдры  $\text{SbO}_6$ . Внизу: участки структурных цепочек димеров  $\text{Cu}_2\text{O}_6$ . Рисунок взят из работы [25].

В работе [25] указывается, что чисто геометрическое описание структуры плоскостей  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  как сотовой не учитывает ключевые составляющие магнитного суперобмена, такие как ориентация и пространственная протяженность магнитоактивных орбиталей. При этом ориентация орбиталей меди  $3d_{x^2-y^2}$  четко выделяет именно цепочки, образованные

структурными димерами, и две соответствующие магнитные связи:  $J_1$  внутри структурных димеров и  $J_2$  между димерами (рис. 1.1.3.), образуя квази-одномерную альтернированную гейзенберговскую цепочку. Заметим, что рассматриваемые в 5 и 6 главах изоструктурные соединения с кобальтом или никелем вместо меди в силу другой конфигурации активных электронных орбиталей этих ионов имеют однозначно двумерную магнитную подрешетку. Температурная зависимость макроскопической восприимчивости  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  имеет широкий максимум в районе 100 К, типичный для низкоразмерных систем, а при низких температурах  $T < 30$  К наблюдается резкий Кюри-подобный рост восприимчивости из-за наличия парамагнитных примесей. При этом локальная восприимчивость (сдвиг линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$ ), оставаясь в широком диапазоне температур линейно зависимой от макроскопической, не демонстрирует низкотемпературного роста, отражая магнитные характеристики исключительно исследуемого соединения [26]. Моделирование локальной статической (сдвиг линии) и динамической ( $(T_1T)^{-1}$ ) восприимчивости выражением для АФМ-АФМ и АФМ-ФМ цепочек, а также для модели слабо взаимодействующих димеров позволяет сделать выбор в пользу АФМ-ФМ модели и определить обменные константы и величину спиновой щели (см. рис. 1.1.4.). Примечательно, что несмотря на то, что ЯМР исследования проводились в поле 7 Тл, это не повлияло существенно на пропорциональность измеренной в поле 1 Тл макроскопической восприимчивости, указывая на устойчивость к внешнему полю антиферромагнитного обмена в цепочках, величину которого определили как -160 К.

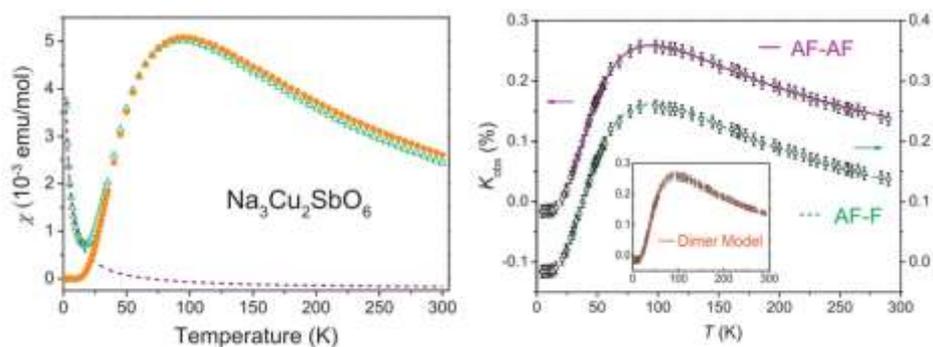


Рис. 1.1.4. Температурная зависимость макроскопической восприимчивости (левая панель) и сдвига линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (правая панель)  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . Слева зеленые треугольники – экспериментальные данные, оранжевые круги – результат вычитания смоделированного низкотемпературного кюри-вклада. Справа цветные линии – аппроксимация соответствующими моделями. Комбинация рисунков из работы [26].

## 1.2. Спиновая фрустрация.

### 1.2.1. Общая информация.

В случае, когда в спиновой системе существует несколько конкурирующих друг с другом взаимодействий, это может приводить к тому, что основное состояние системы будет качественно отличаться от основных состояний, которые определялись бы каждым из этих взаимодействий по отдельности. В таком случае говорят о спиновой фрустрации или фрустрированном магнетизме. Это понятие впервые введено для спиновых стекол [27] и изинговских спинов в треугольной решетке [28]. Во фрустрированном магнетике для конкретных магнитных и пространственных конфигураций спины не могут установить идеальную ориентацию, полностью удовлетворяющую всем парам магнитных взаимодействий. Поскольку часто не существует единственного энергетического состояния с наиболее низкой энергией, спиновая система стремится занять конфигурации с наименьшими из возможных значениями энергии, что приводит к сильному вырождению основного состояния и огромной роли флуктуаций, т.к. расстояния между уровнями нулевые или ничтожны. Принято различать геометрическую фрустрацию и фрустрацию за счет конкуренции нескольких взаимодействий. Классическим примером геометрической фрустрации служит модель изинговских спинов на треугольной решетке, связанных одинаковым антиферромагнитным взаимодействием (см. рис. 1.2.1). Для иллюстрации системы, фрустрированной за счет конкурирующих взаимодействий обычно приводят пример спиновой цепочки, в которой присутствует взаимодействие между ближайшими соседями и между вторыми соседями, причем последнее – антиферромагнитно (см. рис. 1.2.2.)

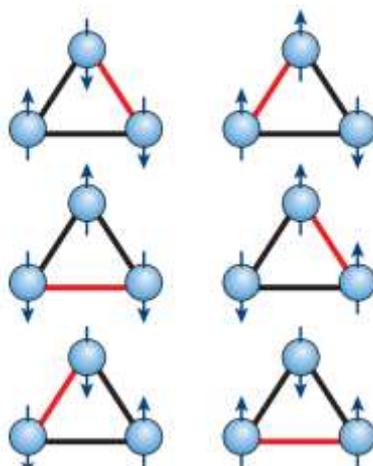


Рис. 1.2.1 Возможные равные по энергии конфигурации изинговских спинов, связанных АФМ взаимодействием, на фрагменте треугольной решетки. Красным показана связь, взаимодействие вдоль которой невозможно удовлетворить в рамках каждой конфигурации. (Фрагмент рисунка из статьи [29])

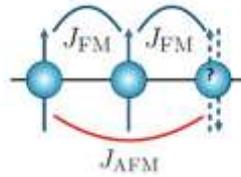


Рис. 1.2.2. Фрагмент спиновой цепочки с антиферромагнитным взаимодействием между вторыми соседями. На рисунке показана ситуация, когда взаимодействие между ближайшими соседями ферромагнитно, но система остается фрустрированной и если взаимодействие между ближайшими соседями антиферромагнитно.

С экспериментальной точки зрения одним из первых признаков фрустрированного магнетизма является то, что температура упорядочения системы  $T_c$  существенно меньше температуры Вейсса  $\Theta_{CW}$ , определяемой моделированием высокотемпературной части температурной зависимости магнитных свойств (восприимчивости) законом Кюри-Вейсса. Поскольку температура Вейсса характеризует знак и величину наибольших спиновых взаимодействий, то в трехмерной нефрустрированной магнитной системе  $T_c \approx \Theta_{CW}$ . А. Рамирес [30] ввел понятие параметра фрустрации  $f = -\Theta_{CW} / T_c$ , который является эмпирической мерой фрустрации системы и значение которого во фрустрированных системах может достигать нескольких десятков (см. рис.1.2.3.). Подавление температуры упорядочения  $T_c$  является следствием сильных макроскопических флуктуаций среди этих состояний, которые препятствуют любому дальнему магнитному упорядочению. Кроме того, упорядоченное состояние (если таковое вообще реализуется), является компромиссным для основных взаимодействий в системе, поэтому зависит не только от величины обменных взаимодействий, но и от их алгебраической или геометрической суммы, которая может быть существенно меньше по модулю. При  $JS \ll k_B T \ll JS^2$  в спиновой системе развиваются сильные корреляции, а при  $k_B T \ll JS$  становятся существенными квантовые эффекты, особенно увеличивается роль флуктуаций для спина  $S \leq 3/2$  [31]. Заметим, что в металлах наличие электронов проводимости приводит к тому, что в обменных взаимодействиях не обязательно преобладают обмены с ближайшими (или следующие за ближайшими) соседями, как это происходит в изоляторах, и картина может быть сложнее, но в рамках данной диссертации металлические соединения не рассматриваются.

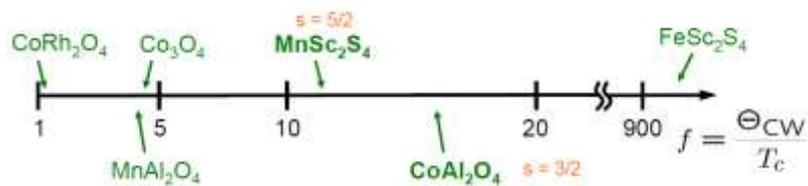


Рис.1.2.3. Параметр фрустрации для некоторых соединений. Рисунок взят из презентации Л.Балентса «Challenges in frustrated magnets» на конференции «New Horizons in condensed Matter Physics» 2008.

Основным состоянием фрустрированной системы, в зависимости от деталей магнитной решетки и обменных взаимодействий могут быть как структуры со статическим порядком специфической геометрии (сложные, часто неколлинеарные магнитные структуры, соразмерные и несоизмерные кристаллической решетке), спиновые стекла, а также особенное состояние вещества, называемое спиновой жидкостью. Спиновыми жидкостями называют спиновые системы, которые остаются в динамическом состоянии и без дальнего порядка по любому локальному параметру порядка при любой температуре. Несмотря на это свойство, спиновые жидкости не являются в чистом виде неупорядоченными системами, как обычный парамагнетик: предполагается, что большинство из них обладают определенным «скрытым порядком», который формирует как их основные состояния, так и их низкоэнергетические коллективные возбуждения. В этом смысле спиновые жидкости гораздо больше похожи на сверхпроводники или квантовые холловские жидкости, чем на спиновые стекла [31]. По аналогии с обычной жидкостью, в которой молекулы образуют сильнокоррелированное состояние, не имеющее статического порядка, при низких температурах спины в спиновых жидкостях продолжают термически флуктуировать, хотя и коррелированным образом. Квантовые эффекты в таких фрустрированных системах рассматривают в рамках модели резонансных валентных связей, представляющих собой сходные с димерами объекты из двух связанных антиферромагнитным обменом спинов, общее спиновое состояние такого объекта – нулевое. В ряде структур, когда число ближайших соседей невелико, энергетически такая модель выигрывает у антиферромагнитного порядка (например, собственно модель невзаимодействующих димеров). Различают также состояние чистой спиновой жидкости и состояние так называемых кластеров резонансных валентных связей, когда в спиновой системе формируются объекты, состоящие из четного числа спинов, связанных резонансными валентными связями с нулевым суммарным спином, за счет образования которых локально понижается симметрия, обладающих вырожденным основным состоянием. Например, решетка типа пчелиных сот с взаимодействием между ближайшими соседями и между вторыми соседями фрустрирована, в зависимости от соотношения этих обменов она может иметь разные

основные состояния, в том числе, если соотношение обменов близко к  $1/4$ , трехкратно вырожденное состояние с резонансными валентными связями между соседними узлами решетки [32], [33] (рис. 1.2.4.). Существенно, что достаточно сильные тепловые флуктуации способствуют восстановлению нарушенной симметрии и вызывают в таких системах серию фазовых переходов при конечных температурах [31]. Изменение локальной симметрии в результате образования и трансформации таких кластеров, также, как и специфику геометрии основных состояний с дальним порядком можно эффективно исследовать с помощью ЯМР, который является локальным методом и имеет относительно низкую, но не нулевую рабочую частоту, т.е. может фиксировать не только полностью статические, но и медленно флуктуирующие спиновые структуры.

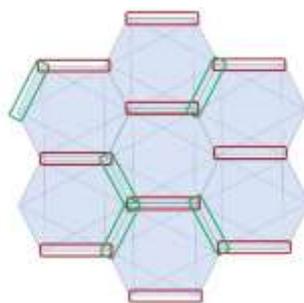


Рис. 1.2.4. Образование кластера с регулярными резонансными валентными связями на решетке типа пчелиных сот (связи обозначены красным). Зеленым обозначены другие возможные направления для связей в кластере. Сплошные синие линии – обменные связи между ближайшими соседями, пунктирные – между вторыми соседями.

Спиновые возбуждения в кластерах (кристаллах) резонансных валентных связей чаще имеют щель в энергетическом спектре (поэтому такое состояние до определенной степени устойчиво к термическим флуктуациям), но могут быть и бесщелевыми. В спиновых жидкостях целочисленные спиновые возбуждения немедленно распадаются на пары спионов с полуцелым спином (см., например, [34]), они также могут иметь или не иметь щель в спектре в зависимости от длины корреляции и других условий. При этом в спиновой жидкости спионы достаточно сильно распределены по энергиям, поэтому такой низкочастотный метод, как ЯМР (а также ЭСР), является очень информативным, т.к. позволяет фиксировать низкочастотное крыло спектра спиновых возбуждений, которое является недоступным для наблюдений методами нейтронного рассеяния.

### 1.2.2. Некоторые типы фрустрированных спиновых структур.

На данный момент известно несколько структур, способствующих спиновой фрустрации. В первую очередь это структуры с треугольным мотивом, например, собственно треугольная решетка, решетка кагоме, решетка типа пирохлора и некоторые другие. В

определенных ситуациях фрустрированным могут быть и решетки типа пчелиных сот, квадратные решетки, решетки типа алмаза, некоторые типы спиновых лестниц и так далее. В этом параграфе будут кратко охарактеризованы три типа фрустрированных спиновых структур, исследования которых приведены в результативных главах: одномерная цепочка с конкуренцией взаимодействий с ближайшим и вторым соседом, решетка типа пчелиных сот и кагоме, решетка типа алмаза, а также решетка типа пчелиных сот, состоящая из ионов с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку на данный момент существует большое количество теоретических, расчетных и экспериментальных работ по этим соединениям, охватить все аспекты этой темы, конечно, не представляется возможным в рамках одного параграфа, поэтому ниже будет изложена только краткая информация, необходимая для более комфортного чтения результативных глав.

*Спиновые цепочки с конкуренцией взаимодействий.*

Гамильтониан для цепочки гейзенберговских спинов, связанных двумя конкурирующими взаимодействиями (ферромагнитным  $J_1$  с ближайшим соседом и антиферромагнитным  $J_2$  со следующим после ближайшего соседом) можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} = -NS^2 [J_1 \cos\theta + J_2 \cos 2\theta] \quad (1.2.1)$$

где  $\theta$  – так называемый питч-угол между соседними спинами. Энергия минимальна при условии  $\partial E / \partial \theta = (J_1 + 4J_2 \cos \theta) \sin \theta = 0$ , т.е. когда  $\theta = 0$  (ферромагнитный случай),  $\theta = \pi$  (антиферромагнитный случай) или  $\alpha = \cos \theta = -J_1/4J_2$ . Последнее решение соответствует спиральной магнитной структуре, которая реализуется, если  $J_2 < 0$  и показатель фрустрации  $|\alpha| = |-J_2/J_1| \geq 0.25$ . В зависимости от  $\alpha$  теория предсказывает разные основные состояния для этого класса материалов [35]: в случае ферромагнитного  $J_1 > 0$  и антиферромагнитного  $J_2 < 0$  взаимодействий и  $0 < \alpha < 0.25$  основное состояние ферромагнитное, при  $\alpha > 0.25$  основное состояние несоизмеримая спиновая спираль [36], [37], [38]. При критическом отношении  $\alpha_c = 0.25$  появляется квантовая критическая точка, приводящая к сильно вырожденному синглету. В случае  $J_1 < 0$  и  $J_2 > 0$  (АФМ-ФМ) основное состояние системы является антиферромагнитным при любых допустимых значениях  $J_1$  и  $J_2$ . когда  $J_1 < 0$  и  $J_2 < 0$  (АФМ-АФМ) для  $-0,25 < \alpha < 0$ , основное состояние является антиферромагнитным, а  $\alpha < -0,25$  приводит к неколлинеарному спин-спиральному основному состоянию. Сказанное выше проиллюстрировано на рис. 1.2.5. Получившаяся при  $|\alpha| \geq 0.25$  спиновая спираль может быть как соразмерна, так и несоизмерна кристаллической структуре (чаще последнее). Необходимо отметить, что дальний магнитный порядок определяется слабыми остаточными трехмерными взаимодействиями.

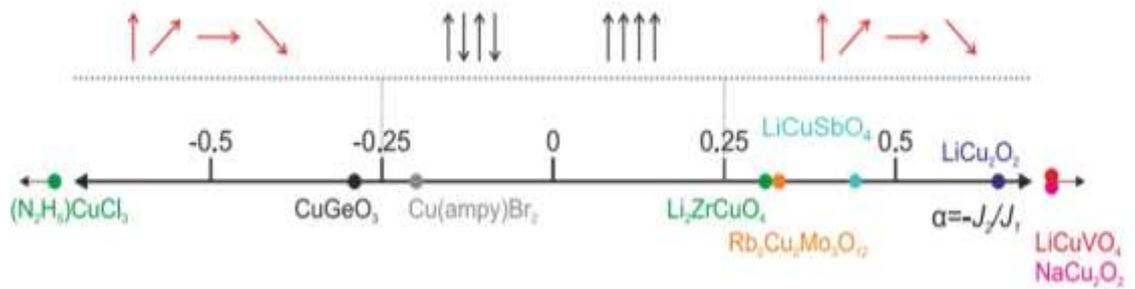


Рис.1.2.5. Схематическое изображение зависимости спиновой структуры от показателя фрустрации. Приведены химические формулы и значения  $\alpha$  для наиболее известных спин-цепочечных соединений с конкуренцией обменных взаимодействий. Рисунок создан с использованием схемы в [35].

Метод распознавания параметров несоразмерных спиновых структур при помощи ЯМР спектроскопии был предложен еще в начале 80х (см., например, [39]). На монокристалле спектр ядерного магнитного резонанса в таких соединениях будет задан распределением внутренних полей, наведенных на позиции ядер-сенсоров организованными в спираль спинами магнитных ионов. В идеале такой спектр будет представлять из себя «двурогую» линию. В случае наличия анизотропии в спиновой спирали симметрия линии ЯМР будет искажена. Если позиция ядер испытывает влияние сразу нескольких спиновых спиралей, то распределение полей на ядрах будет задаваться суперпозицией сверхтонких тензоров и «двурогая» форма линии может быть размыта и спектр будет сильно зависеть от направления приложенного внешнего поля. Еще сильнее картина искажается, если внешнее поле начинает существенно влиять на спиновую структуру, подворачивая спины из плоскости вращения. Спин-флоп переход в таких структурах также может осуществляться по нескольким сценариям в зависимости от деталей взаимодействия, одноионной анизотропии и так далее. Примеры возможных сценариев представлены на рис. 1.2.6.

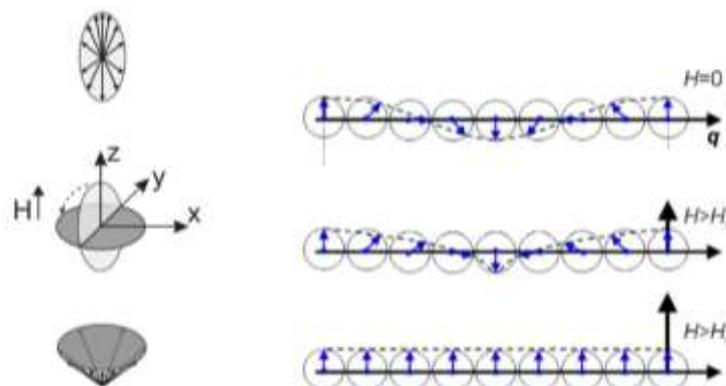


Рис. 1.2.6. Различные сценарии реориентации спинов в спиновой спирали при приложении внешнего поля в плоскости спирали. Слева: «классический» спин-флоп переход, поле приложено вдоль легкой оси  $z$  [40]. Справа: полевая трансформация спиральной структуры через ангармоническую модуляцию [41].

Исследования методом ЯМР, наряду с нейтронным рассеянием, показали себя как очень эффективный метод изучения спиновых структур в спин-цепочечных соединениях с возможным спиральным порядком. В качестве примера можно привести результаты ЯМР экспериментов в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [42], [43], [44], [45],  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [46], [47], [48],  $\text{LiCuVO}_4$  [49], [50], [51], [52], [53]. Типичные спектры ЯМР представлены на рис. 1.2.7.

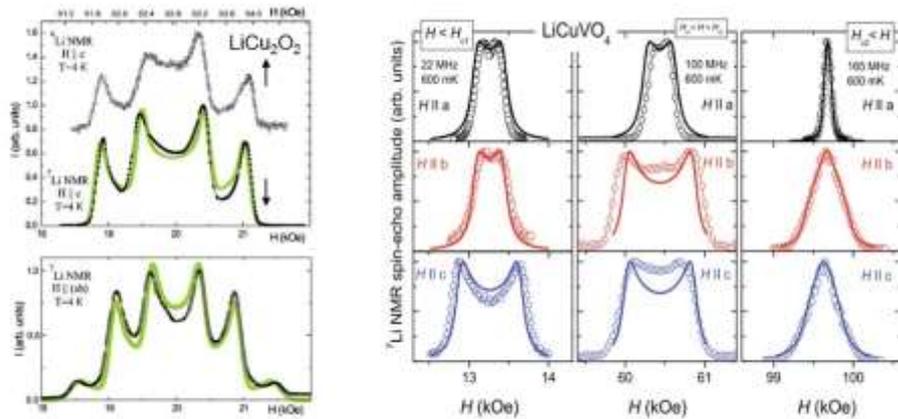


Рис. 1.2.7. Примеры спектров ЯМР спиновых цепочек со спиральными структурами в упорядоченной фазе. Слева: Спектры  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  в разных ориентациях кристалла; зеленая линия – результат моделирования [42]. Справа: Трансформация ЯМР спектра  $^7\text{Li}$  в  $\text{LiCuVO}_4$  при увеличении внешнего поля приложенного вдоль разных осей кристалла, сплошные линии – результат моделирования [54].

Интерес к спиральным спиновым структурам изначально был основан на том, что такие структуры нарушают инверсионную симметрию и могут обладать свойствами мультиферроика, т.е. формировать электрическую поляризацию за счет обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория. Вектор поляризации можно записать как

$$\mathbf{P} = a \sum_{i,j} \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.2.2)$$

где  $\mathbf{e}_{ij}$  – вектор, соединяющий два соседних спина  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$ , а  $a$  – константа. Из рисунка 1.2.8. видно, что не любая геликоида продуцирует электрическую поляризацию: если для спирали типа «циклоида» электрическая поляризация будет максимальной, то для спирали типа «винт» («буравчик») поляризация будет нулевой. Правило верно и для соответствующих конических структур.

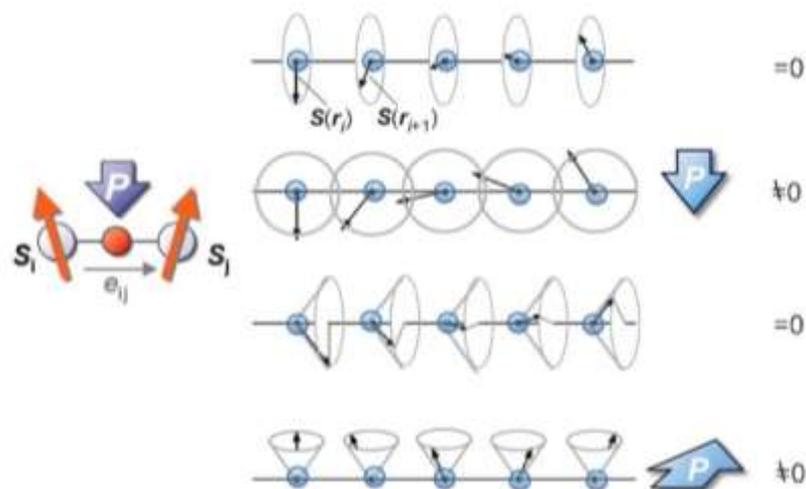


Рис. 1.2.8. Схематическая иллюстрация возникновения или отсутствия поляризации в разных типах спиновых спиралей в цепочках. Видоизмененный рисунок из работы [55].

Мультиферроичное поведение было обнаружено и хорошо изучено экспериментально в цепочках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [56], [57], при этом ряд теоретических и расчетных работ показывают, что необходимо учитывать дополнительные факторы и рассматривать более сложные модели магнитоэлектрического взаимодействия в этой системе [58], [59], [60]. При этом в изоструктурном соединении  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  неожиданно эксперименты показали отсутствие мультиферроичного поведения [61], [62]. Причиной такого явления могут быть два явления: во-первых, нейтронография и ЯМР [63] определили, что, в отличие от  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  вектор хиральности (т.е. направление закручивания спинов в спирали) в соседних цепочках противоположны друг другу, что должно сделать макроскопическую поляризацию нулевой. Другим возможным объяснением является то, что однородный дальний порядок в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  фиксируется за счет небольшой части дефектов в спиновых цепочках, возникающих из-за взаимного замещения ионов лития и меди, чего не возникает в случае меди и натрия. В спиральном магнетике  $\text{LiCuVO}_4$  ферроэлектрический переход был обнаружен при температурах ниже 2.5 К [64]. Было установлено, что поляризация сильно зависит от направления электрического и магнитного поля и предположены перспективы изменения поляризации за счет трансформации спиральной структуры в магнитном поле и управления структурой спирали электрическим полем. В последние годы появились серьезные экспериментальные данные в пользу того, что в этом соединении при низких температурах реализуется состояние хиральной спиновой жидкости выше перехода в упорядоченную фазу [65]. В работе [66] были исследованы диэлектрические, и магнитные свойства  $\text{LiCuVO}_4$  в широком диапазоне температур и полей. Конечная сегнетоэлектрическая поляризация,

обнаруженная при температурах, значительно превышающих температуру перехода в фазу с трехмерным магнитным порядком (и мультиферроизмом) указывает на векторно-хиральное состояние. Выше температуры перехода спиновый порядок подавляется, но при этом выживает хиральный дальний порядок (т.е. наличие закручивания спинов, хоть и с статистически распределенным питч-углом), порождая в присутствии магнитного поля сегнетоэлектрический отклик.

Приложение внешнего магнитного поля может привести к большому разнообразию индуцированных полем экзотических фаз и не связанных с сегнетоэлектричеством. Из-за зеемановского взаимодействия в гамильтониан 1.2.1. добавляется пропорциональное внешнему полю слагаемое  $-g\mu_B\mu_0 H \sum_i S_i^z$ . Для цепочек с конкурирующими обменами, в которых одно из взаимодействий ферромагнитно, теория предсказывает [67] с повышением поля последовательную смену фаз: геликоидальная, коническая, спин-модулированная (фаза волн спиновой плотности), спин-нематическая, фаза насыщения (см. рис. 1.2.9.) – в отличие от классической антиферромагнитных систем, где при трансформации из коллинеарной фазы к фазе насыщения обычно может наблюдаться только спин-флоп фаза. Особенность спин-нематической фазы в том, что она не несет прямого магнитного следа. Для упрощенного объяснения понятия спиновой нематики рассмотрим частицу со спином 1. Она может иметь состояния с  $S_z = 1, 0, -1$ . Для состояния с  $S_z = 0$  все спиновые флуктуации происходят преимущественно в плоскости  $xu$ , и вероятность измерения спина в направлении оси  $z$  равна нулю, в этом смысле состояние немагнитно. Таким образом, пространство флуктуаций имеет выделенную ось, хотя и не имеет выделенного направления (именно этим явление обязано названию «нематика», т.к. ситуация подобна нематическим жидким кристаллам). Если для набора объектов со спином 1 эти выделенные направления скоррелированы, образуя дальнеупорядоченное состояние, то говорят о спин-нематическом порядке. В этом состоянии флуктуации нарушают спин-вращательную симметрию, но, в отличие от обычных магнитных диполей, не нарушают симметрию обращения времени:  $\langle (S^x)^2 \rangle = \langle (S^y)^2 \rangle \neq \langle (S^z)^2 \rangle$  и  $\langle S \rangle = 0$  [68]. Это состояние имеет нулевой магнитный дипольный момент, при этом квадрупольный момент отличен от нуля. Для спинов 1/2 ситуация несколько более сложная, т.к. каждый спин сам по себе не имеет нулевой проекции. При этом в сильном магнитном поле, когда зеемановская энергия гораздо больше обменной, достигается (или почти достигается) состояние насыщения  $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots\rangle$ , которое служит своеобразным вакуумом для возбуждений – магнонов [69]. При этом магнон имеет эффективный спин 1 и может обладать нулевой проекцией, которая при определенных условиях может быть энергетически выгодной. В случае, когда взаимодействие между спинами ближайшими соседями ферромагнитно, магноны не отталкиваются, как в антиферромагнетике, а притягиваются, образуя пары (и более сложные конгломераты в

мультипольных фазах более высокого порядка). Говоря иным языком, в качестве квазичастицы, образующей немагнитный объект в нематической фазе в цепочках со спином  $1/2$  выступает не спин, а связь между соседними спинами. Как показано в [69], нематическое состояние в  $J_{\text{FM}} - J_{\text{AFM}}$  цепочке со спином  $1/2$  становится основным в полях ниже насыщения, а возбуждения в этой фазе преимущественно одномагнитные. Заметим, что суммарная намагниченность в этой фазе несколько меньше намагниченности насыщения, и короткий участок зависимости  $M(H)$  в преддверии поля насыщения является маркером возможного существования спин-нематической фазы [70]. Однако магнетометрия, как и другие статические и многие динамические магнитные методы, не может служить способом достоверно идентифицировать нематическую фазу, т.к. отличающие ее объекты немагнитны. Тем не менее, наиболее эффективным методом идентификации спин-нематической фазы в системах со спином  $1/2$ , как ожидается, должен стать ЯМР, т.к. он чувствителен не только к флуктуациям вдоль основной оси квантования, задаваемой внешним полем, но и к поперечным флуктуациям.

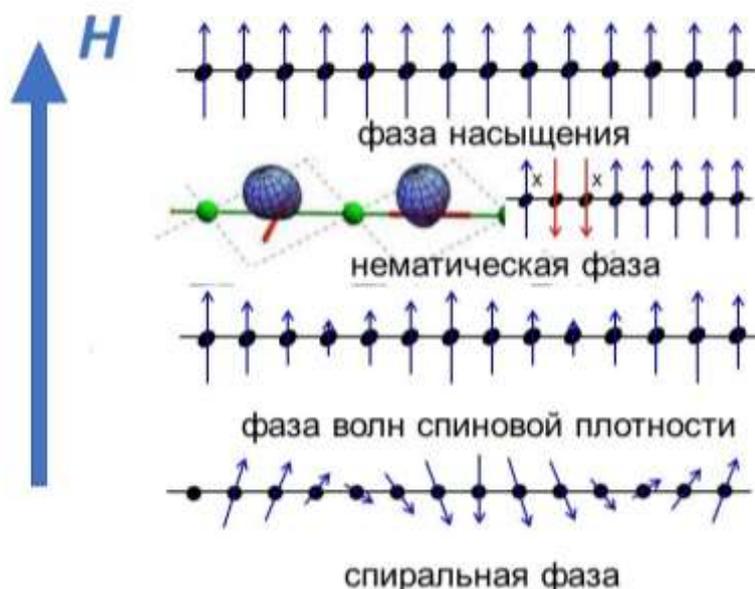


Рис. 1.2.9. Схематическое изображение спиновых конфигураций различных индуцированных полем фаз в спиновой цепочке с конкурирующими ферромагнитным и антиферромагнитным обменом.

Попытки исследовать индуцированные полем фазы предпринимались в первую очередь на спин-цепочечном магнетике  $\text{LiCuVO}_4$ . В работе [52] при помощи измерения спектров ЯМР и спин-решеточной релаксации в полях до 10 Тл была определена нижняя граница фазы волн спиновой плотности  $H = 6.2$  Тл. В работе [70] на основании анализа спектров и двухмагнитной щели в спектре спиновых возбуждений, определенной из релаксации, было идентифицировано поле насыщения. Данные по полемому диапазону, в котором ожидалась

нематическая фаза, оказались недостоверными из-за возможного наличия примесей в образце. Спектры более качественного образца были измерены импульсных полях в полевом диапазоне до 55 Тл в работе [71] (рис. 1.2.10). Авторы исходят из предположения, что спин-нематическую фазу можно охарактеризовать как однородную, локальная намагниченность в которой растет при приближении к полю насыщения пропорционально макроскопической намагниченности. В отличие от нее фаза волн спиновой плотности неоднородна на локальном уровне, поэтому с полем в ней будут изменяться и положение, и неоднородная ширина линии. Фаза насыщения однородна, но намагниченность в ней не меняется, поэтому ширина и положение линии будут неизменны. В нематической же фазе положение линии будет расти вместе с макроскопической намагниченностью, а ширина меняться не будет. На основании этой модели авторами были идентифицированы все три фазы и установлен сравнительно узкий диапазон существования нематической фазы. В данной работе остается открытым вопрос точности измерения этого диапазона, т.к. даже указанная авторами ошибка измерения ширины линии достаточно велика для того, чтобы считать ширину неизменной на указанном диапазоне. При этом представленная форма линии, в противоречие принятой авторами модели, является асимметричной, поэтому сам метод определения ширины линии неоднозначен.

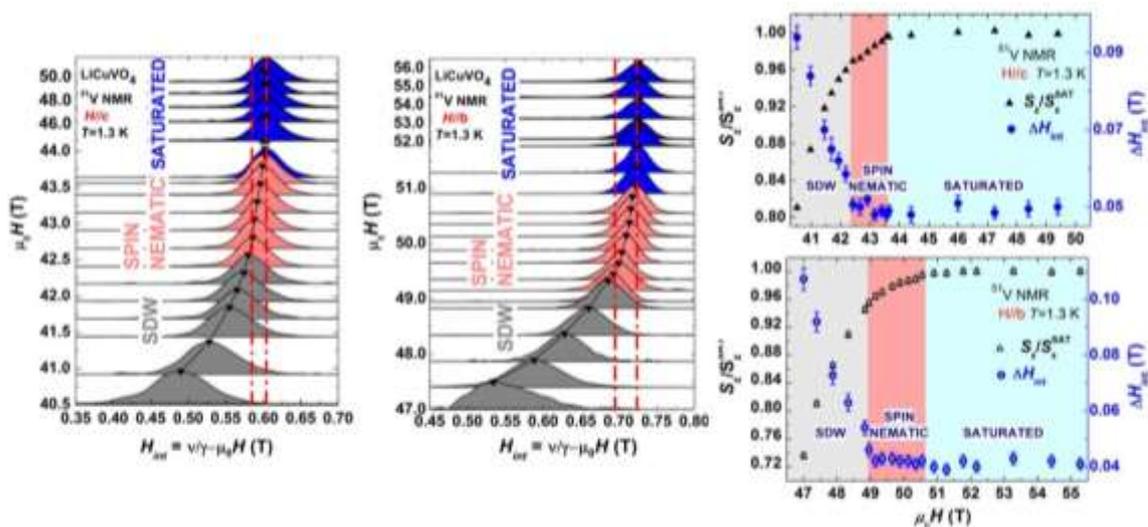


Рис. 1.2.10. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  (слева) и зависимость ширины линии  $\Delta H$  и относительного сдвига линии  $S_z/S_{\text{sat}}$  для  $\text{LiCuVO}_4$ . Рисунок взят из [71].

В работах [72] и [73] был предложен более точный метод идентификации спин-нематической фазы по температурному поведению спин-решеточной релаксации, которая чувствительна к спиновым корреляциям. Модель предполагает, что температурная зависимость ядерной спин-решеточной релаксации и в фазе волн спиновой плотности, и в нематической фазе в большинстве случаев имеет степенной вид, причем параметр Таманага-Латтинджерской

жидкости  $K$ , который определяет величину этой степени, разный для этих фаз, а именно: для фазы волн спиновой плотности  $K < 1/2$ , а для нематической фазы  $K > 1/2$ . Соответственно уже это определяет различное температурное поведение релаксации: в фазе волн спиновой плотности она растет при понижении температуры, т.к. степень  $2K-1 < 0$ , а в нематической фазе скорость релаксации при понижении температуры уменьшается. В случае, если сверхтонкий тензор анизотропен и  $A_{\parallel} \ll A_{\perp}$ , релаксация становится чувствительной к экспоненциально затухающим поперечным корреляциям, поэтому нематической фазе при  $T < J_1$  наблюдается щелевое поведение и релаксация следует активационному закону (см. рис. 1.2.11.). Таким образом, изменение характера температурной зависимости, а тем более – щелевое поведение может служить индикатором наличия спин-нематической фазы. Очевидно, что в порошковых образцах с анизотропным тензором необходимо учитывать и щелевой, и степенной вклады в релаксацию. В работе [69] было продемонстрировано, что для нематической фазы характерна однамаглонная щель в спектре спиновых возбуждений, в то время как в фазе насыщения присутствуют двухмаглонные спиновые возбуждения (см. рис. 1.2.12). Этот факт является дополнительным критерием при определении верхней границы спин-нематической фазы. В работе показано, что расстояние между полем насыщения  $H_{S2}$  и полем  $H_{S1}$ , при котором открывается однамаглонная щель, определяется энергией связи бимагнона.

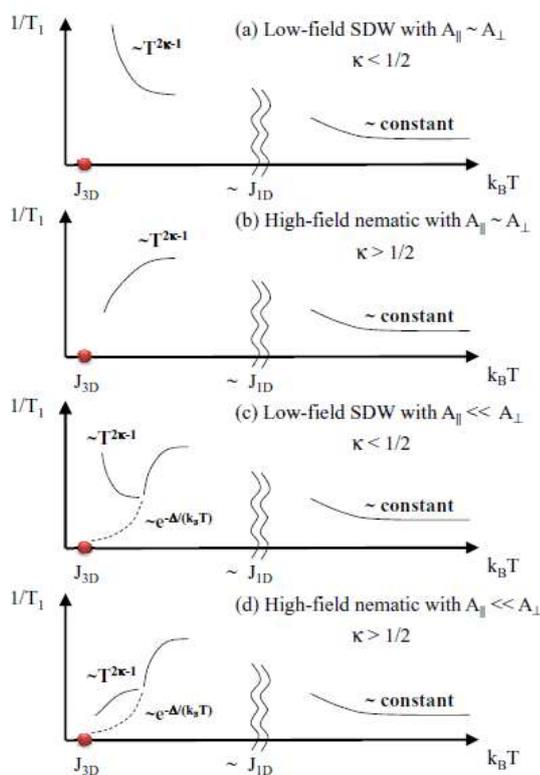


Рис. 1.2.11. Схематическое изображение температурного хода ядерной спин-решеточной релаксации в разных фазах с учетом анизотропии тензора сверхтонкого взаимодействия и направления поля (см. текст). Рисунок взят из [73].

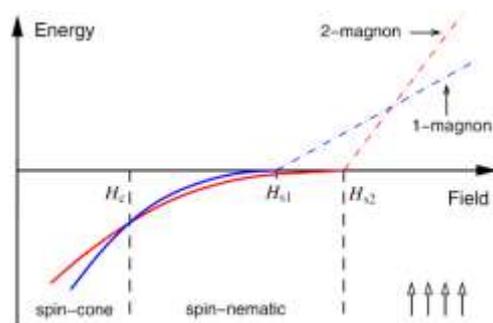


Рис. 1.2.12. Схематическое изображение основных состояний (сплошные линии) и спиновых возбуждений в зависимости от поля. Рисунок из работы [69].

### *Решетка типа пчелиных сот*

Соединения с решеткой типа пчелиных сот сейчас, пожалуй, их всех низкоразмерных систем привлекают наибольшее внимание исследователей. Эти соединения имеют широкие перспективы практического применения, от катодных материалов [74], [75] до чувствительных сенсоров (см. например, [76]), не говоря уже о широчайшем классе функциональных материалов на основе графена, а также демонстрируют нетривиальные физические свойства, в качестве наиболее актуального на данный момент примера можно привести активно исследуемый в последние годы класс Ван-дер-Ваальсовских магнетиков, среди которых также немало структур типа пчелиных сот [77], [78]. Многообразие свойств материалов со структурой типа пчелиных сот велико и даже краткий обзор выходит за рамки этого параграфа, в котором будут упомянута только та информация, которая имеет непосредственное отношение к изложению результативных глав. Более подробные обзоры можно найти, например, по ссылкам [79], [80].

Вообще говоря, в чисто симметричном случае, когда мы ограничиваемся одинаковым антиферромагнитным взаимодействием чисто гейзенберговских или изинговских спинов только с ближайшими соседями, магнитные решетки типа пчелиных сот не являются фрустрированными и формируют при низких температурах (когда в игру вступает небольшое межплоскостное взаимодействие) коллинеарный неелевский порядок, хотя квази-двумерность системы и в этом случае приводит к тому, что температура Нееля существенно ниже той, которую можно было бы ожидать, исходя из величины обмена между ближайшими соседями. В реальных трехмерных соединениях переходных металлов система может и не быть идеально гейзенберговской. В присутствии анизотропии обмена и/или его асимметричных составляющих,

а квантовые флуктуации могут подавляться и способствовать стабилизации магнитного порядка конечных температурах ([81], [82], [83], [84] и многие другие). Также магнитному упорядочению способствуют неодинаковость длин и углов связей, и ситуация, когда решетка состоит из нескольких типов магнитных ионов. На рис. 1.2.13. авторы обзора [79] визуализировали температуры упорядочения для разных оксидов 3d металлов с хоникомб магнитной решеткой, относящихся к одному из наиболее популярных семейств  $A_xB_yC_zO_n$ , где А – щелочной, щелочноземельный металл или 3d немагнитный иона металла с с валентностью +1, В – 3d металл, С – полуметалл VI-VIII группы. В главах 5 и 6 (и частично в главе 3) этой диссертации будут рассмотрено несколько примеров соединений этого семейства.

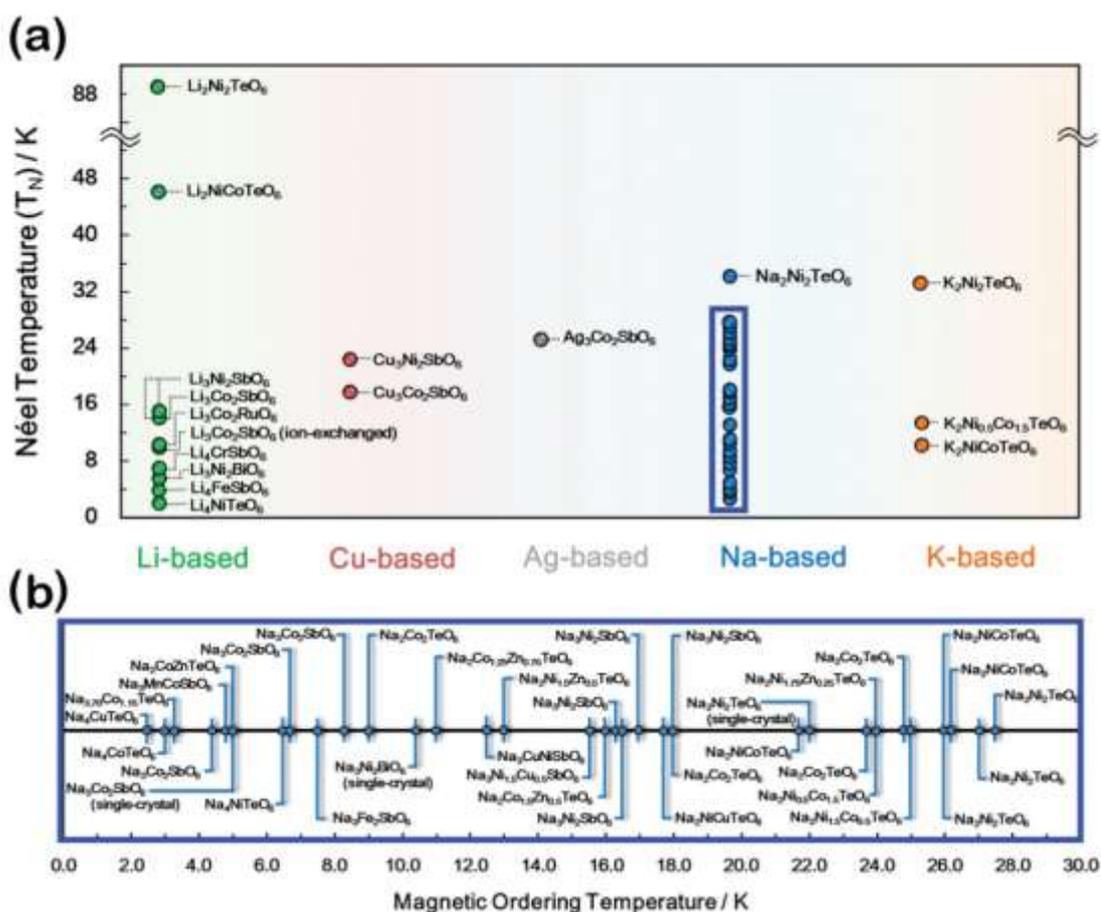


Рис. 1.2.13. (a) Температуры магнитного перехода некоторых слоистых оксидных материалов на основе 3d металлов. (b) Температуры магнитного перехода слоистых оксидов на основе Na. Рисунок взят из [79].

Фрустрации в системе могут возникать из-за взаимодействий со вторым и/или третьим соседом, из-за учета спин-орбитального взаимодействия, из-за сдвига одной плоскости относительно другой вдоль вертикальной оси (стэкинга) и так далее. Наличие фрустраций может приводить к тому, что дальний порядок будет полностью подавлен и основным состоянием будет спиновая жидкость. В случае же, когда магнитный порядок возникает при

конечных температурах, образовавшаяся магнитная структура не обязательно будет неелевской. Например, если в плоскости существенно наличие взаимодействий с ближайшим, вторым и третьим соседом, возможно несколько основных магнитных структур (рис. 1.2.14) [A9], [24], [85]. Во многих случаях хоникомб системы склонны к образованию хирального магнетизма (см., например, [86], [87]).

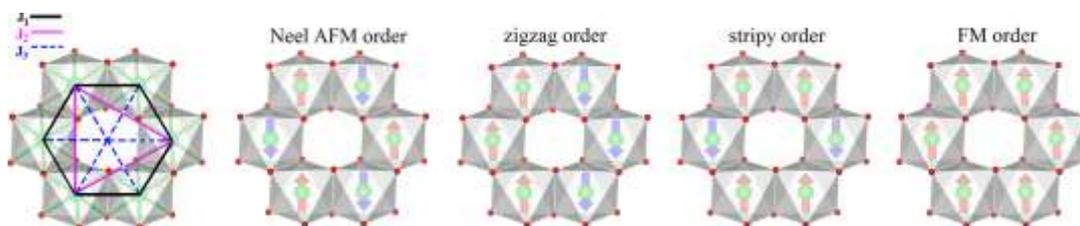


Рис. 1.2.14. Возможные основные конфигурации образованной гейзенберговскими спинами магнитной решетки типа пчелиных сот в упорядоченном состоянии [A9], [24].

Специфическая ситуация возникает в ситуации, когда решетка типа пчелиных сот образована XY спинами. В этом случае в спиновой плоскости образуются топологически стабильные объекты – вихри, корреляционная функция при этом спадает пространственно по экспоненте. При понижении температуры происходит так называемый переход Березинского – Костерлица-Таулесса (БКТ) [88], [89], [90], ниже которого образуются пары вихрь-антивихрь, а закон затухания корреляций становится степенным (рис. 1.2.15). Фрустрированных спиновых систем, где экспериментально наблюдается такой топологический переход или хотя бы его высокотемпературная окрестность, до сих пор известно крайне мало [91], [92], [93], не в последнюю очередь потому, что в реальных системах обычно вихревые корреляции и БКТ переход обычно конкурирует с трехмерными АФМ корреляциями и установлением дальнего антиферромагнитного порядка. Редким исключением является координационный полимер на основе меди  $C_{36}H_{48}Cu_2F_6N_8O_{12}S_2$ , в котором не наблюдается неелевский порядок и регистрируются магнитные возбуждения, соответствующие сценарию БКТ [94]. Эффективным способом зафиксировать развитие БКТ-корреляций выше перехода является измерение температурной зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации: в верхней окрестности переходов АФМ длина корреляции ведет себя степенным образом, а БКТ – экспоненциальным, а скорость спин-решеточной релаксации связана с корреляционной длиной (см. рис. 1.2.16)

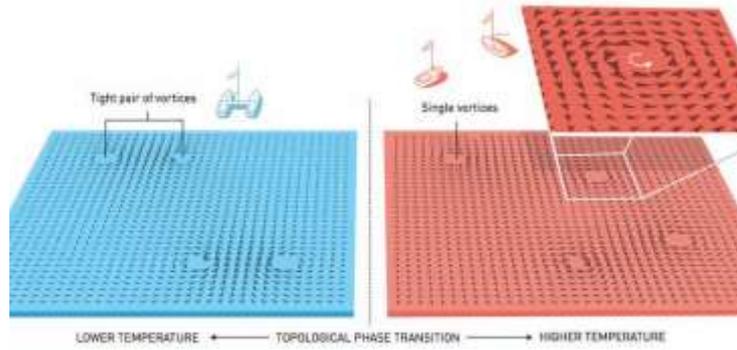


Рис. 1.2.15. Схематическое изображение спиновой текстуры ниже (слева) и выше (справа) БКТ-перехода [95].

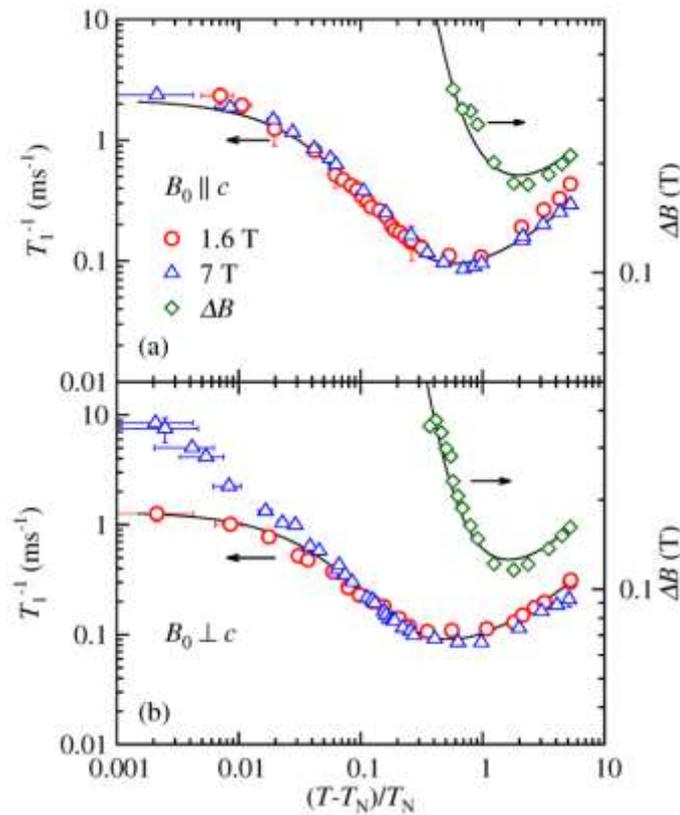


Рис. 1.2.16. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{51}\text{V}$  выше температуры Нееля в  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Несмотря на то, что система демонстрирует переход в АФМ фазу, в коррелированной области выше перехода температурная зависимость релаксации при низких полях описывается формулой, подразумевающей экспоненциальный рост корреляционной длины, характерный для БКТ состояния (сплошная черная линия) [91].

При наличии в спиновой системе сильного спин-орбитального взаимодействия для описания магнетизма иона используют не спин, а полный момент  $J$ . Гамильтониан обменного взаимодействия при этом трансформируется от чисто гейзенберговского случая к модели Кугеля-Хомского [96]. Если учитывать только орбитальные степени свободы, имеем так

называемую «компасную» модель и, наконец, в двумерной ситуации чисто орбитальный случай описывается моделью Китаева [97].

$$\mathcal{H}_{\text{китаев}} = - \sum_{\gamma\text{-связи}} K_{\gamma} S_i^{\gamma} S_j^{\gamma} \quad (1.2.3)$$

где  $\gamma$  – проекции момента  $S$ , работающие на разных связях в кристалле (см. рис. 1.2.17). Взаимодействие вдоль каждой из связей является, фактически, изинговским, при этом в решетке типа пчелиных сот оно трехкратно вырождено на каждом узле. Модель имеет на такой решетке точное решение и дает спин-жидкостное основное состояние, причем для описания используются не моменты (спины), а набор из трех майорановских фермионов для каждого узле и вихря, охватывающего шестерку соседних узлов. Для экспериментального исследования существенно, что в случае, если симметрия взаимодействий немного понижена (т.е. компоненты  $K_{\gamma}$  не идеально равны), возбуждения в системе носят щелевой характер.

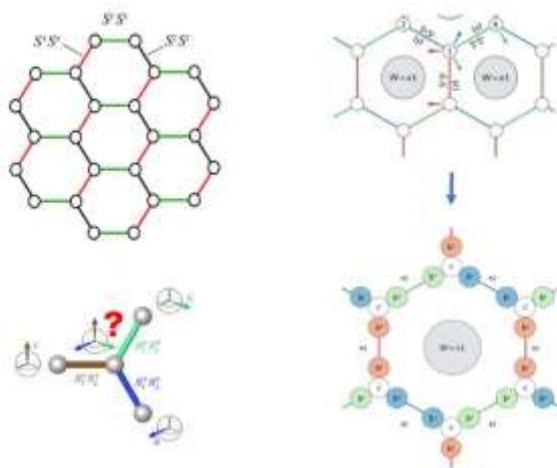


Рис. 1.2.17. Схемы, иллюстрирующие модель Китаева на решетке типа пчелиных сот. Использованы рисунки из работ [98], [99], [100]

В реальных соединениях обычно наблюдается не чисто китаевский случай, а комбинация китаевской и гейзенберговской модели. Халиуллин и его соавторы показали, что в зависимости от соотношения китаевской и гейзенберговской частей гамильтониана можно получить большое разнообразие основных состояний (рис. 1.2.18). Полный гамильтониан системы содержит также недиагональные анизотропные члены, относящиеся к китаевскому взаимодействию и, иногда, гейзенберговское взаимодействие с более дальними соседями.

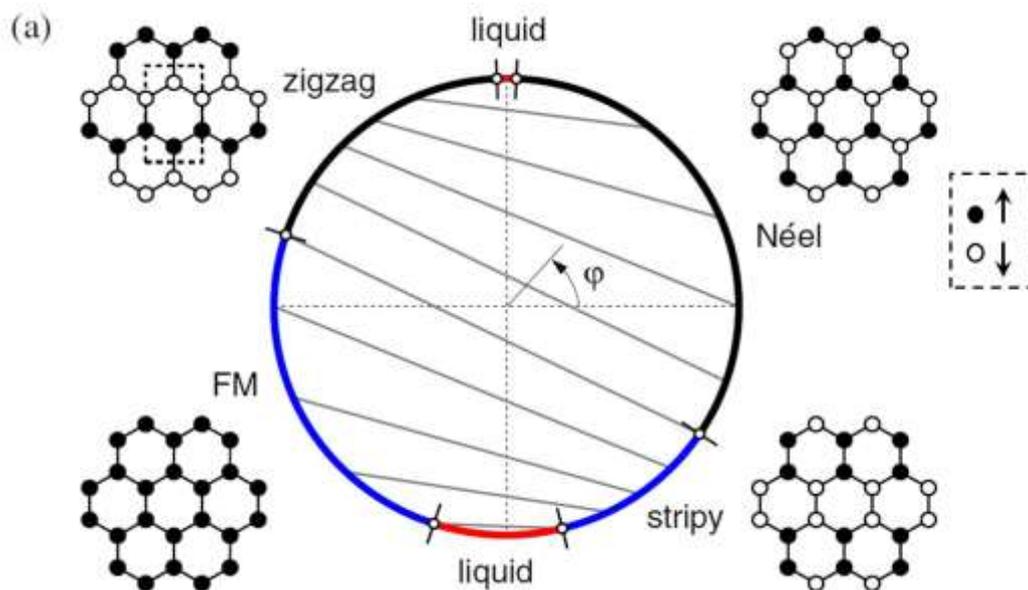


Рис. 1.2.18. Схема, иллюстрирующая зависимость основных состояний в модели Гейзенберга-Китаева в зависимости от угла  $\varphi$ , характеризующего соотношение китаевской ( $\sim \sin \varphi$ ) и гейзенберговской ( $\sim \cos \varphi$ ) частей гамильтониана [101]

Ожидаемо, что экспериментальное наблюдение гейзенберг-китаевского поведения было реализовано в первую очередь на соединениях 4d и 5d элементов, т.к. с продвижением вниз по таблице Менделеева спин-орбитальная связь нарастает. Был предложен целый ряд соединений иридия, осмия, рутения с магнитной решеткой типа пчелиных сот, для которых наблюдалось китаевское поведение. В них, благодаря сочетанию кубической симметрии кристаллического электрического поля, сильного спин-орбитального взаимодействия и сильных электронных корреляций низшее по энергии состояние электронной системы представляет собой краммеровы дублеты с эффективным моментом  $1/2$ . На роль модельного соединения наилучшим образом подходит  $\text{RuCl}_3$ , чьи характеристики очень хорошо изучены разнообразными экспериментальными техниками. Кристаллическая структура  $\text{RuCl}_3$  представляет из себя смещенные вдоль вертикальной оси плоскости с сотовой геометрией, состоящей из октаэдров  $\text{RuCl}_6$  с общими ребрами, при этом валентные углы связей  $\text{Cl-Ru-Cl}$  почти равны  $90^\circ$ . Благодаря такой геометрии спин-орбитальное взаимодействие является доминирующим, что позволяет  $\text{RuCl}_3$  - соединению 4d металла выигрывать в этом плане у соединений 5d элементов несмотря на более низкое абсолютное значение спин-орбитального взаимодействия. Наличие некитаевских взаимодействий, тем не менее, приводит к тому, что основное состояние  $\alpha\text{-RuCl}_3$  в нулевом поле не квантовая синовая жидкость, а магнитный зигзагообразный порядок [102], [103]. В экспериментах по неупругому нейтронному рассеянию [104], [105] и рамановскому рассеянию [106], [107] наблюдаются непрерывные магнитные возбуждения, которые свидетельствуют о близости  $\alpha\text{-RuCl}_3$  к фазе китаевской квантовой спиновой жидкости с ее дробными спиновыми возбуждениями. Магнитный порядок, имеющий

в нулевом поле температуру упорядочения около 8 К, подавляется магнитным полем при 7.5 Тл [108]. При дальнейшем повышении поля система переходит в китаевское спин-жидкостное состояние, а затем в состояние насыщения. Эту эволюцию отражают фазовые диаграммы, примеры которых приведены на рис. 1.2.19. Необходимо отметить, что, как и в других гейзенберг-китаевских соединениях, влияние магнитного поля существенно анизотропно как в смысле подавления антиферромагнитного порядка, так и в смысле свойств развивающейся квантовой спиновой жидкости (см. например, [109]). Существует огромное количество экспериментальных работ, исследующих это соединение, здесь мы отметим некоторые эксперименты по исследованию магнетизма, теплоемкости, электронного и ядерного магнитного резонанса [110], [111], [112] [113] [114], [115], [116], [117]. В частности, эти методы демонстрируют смену режимов при изменении внешнего поля, позволяют определить величины китаевской щели и также магнетонных щелей в магнитоупорядоченных фазах. Более того, работы [112] и [115] сообщают об обнаружении двух щелей разного энергетического масштаба, связанных с фермионами Майорана и вихрями, т.е. с дробными китаевскими возбуждениями.

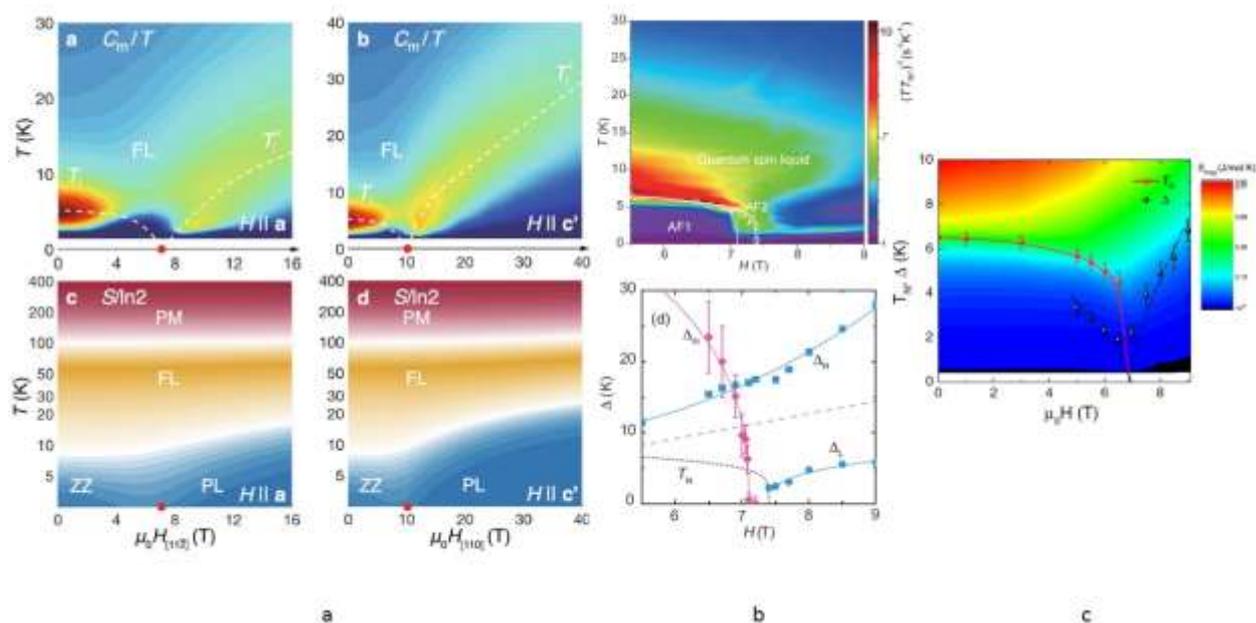


Рис. 1.2.19. Фазовые диаграммы  $\text{RuCl}_3$ , приведенные в работах (a) [109], (b) [115] и (c) [112]. Обозначения на панели (a): ZZ – зиг-заг фаза, PL – поляризованная фаза, FL – спиновая жидкость, PM – парамагнетик.

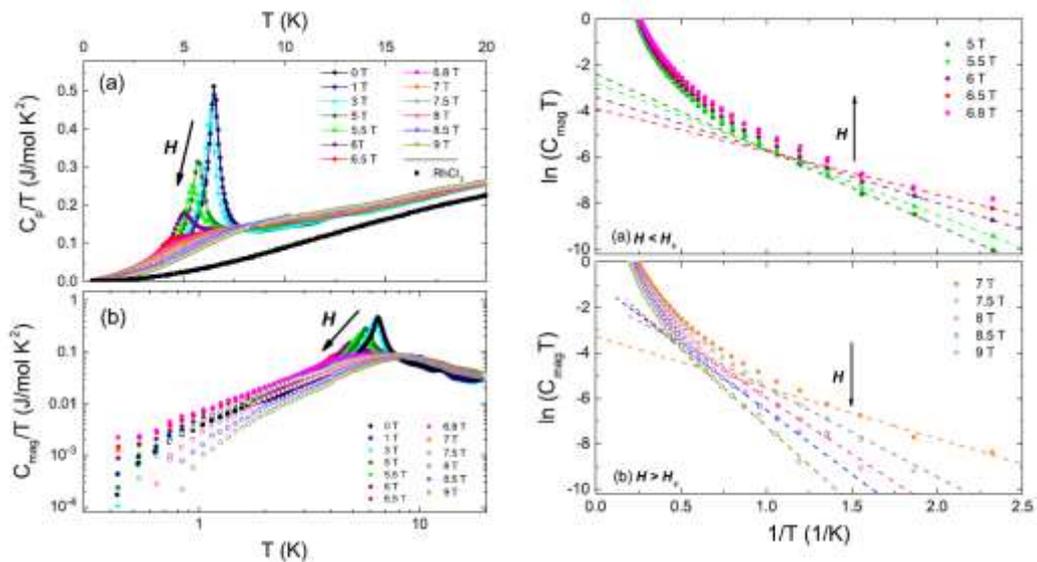


Рис. 1.2.20. Зависимость теплоемкости  $\text{RuCl}_3$  от температуры в разных магнитных полях [112]. Справа – аппроксимация щелевой функции.

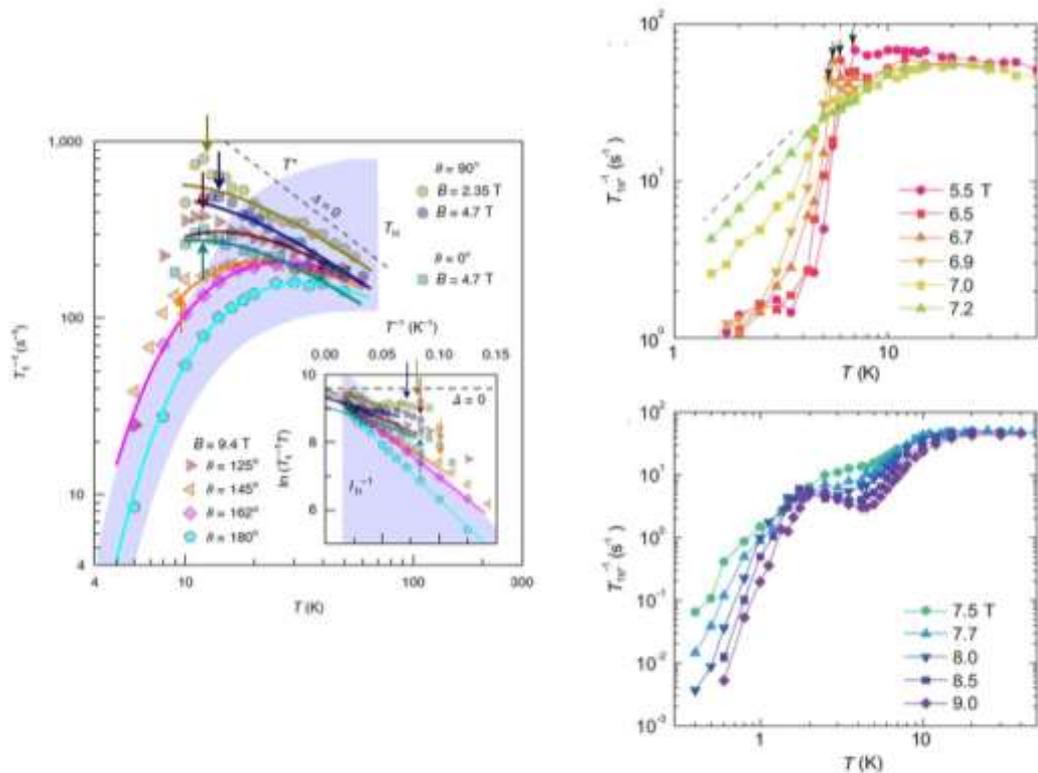


Рис. 1.2.21. Температурная зависимость спин-решеточной релаксации  $^{35}\text{Cl}$  в разных магнитных полях. Левая панель [116], демонстрирует также угловую зависимость щелевого поведения и температуры АФМ упорядочения. Правая панель [115]: две аномалии, наблюдающиеся в температурном поведении спин-решеточной релаксации в полях выше 7.5 Тл.

И наконец, необходимо отметить, что сравнительно недавно появились теоретические работы, предсказывающие возможное гейзенберг-китаевское поведение и в соединениях 3d металлов с сильной спин-орбитальной связью [118], [119]. В качестве соединений – кандидатов

были предложены соединения кобальта с сотовой структурой:  $A_3Co_2SbO_6$  ( $A=Li, Na, Ag$ ),  $Na_2Co_2TeO_6$ ,  $BaCo_2(XO_4)_2$  ( $X=As, P$ ). Наиболее перспективным авторам представляется соединение  $Na_3Co_2SbO_6$ , чьи параметры на диаграмме достаточно близки к китайской спинжидкостной фазе (см. рис. 1.2.22.).

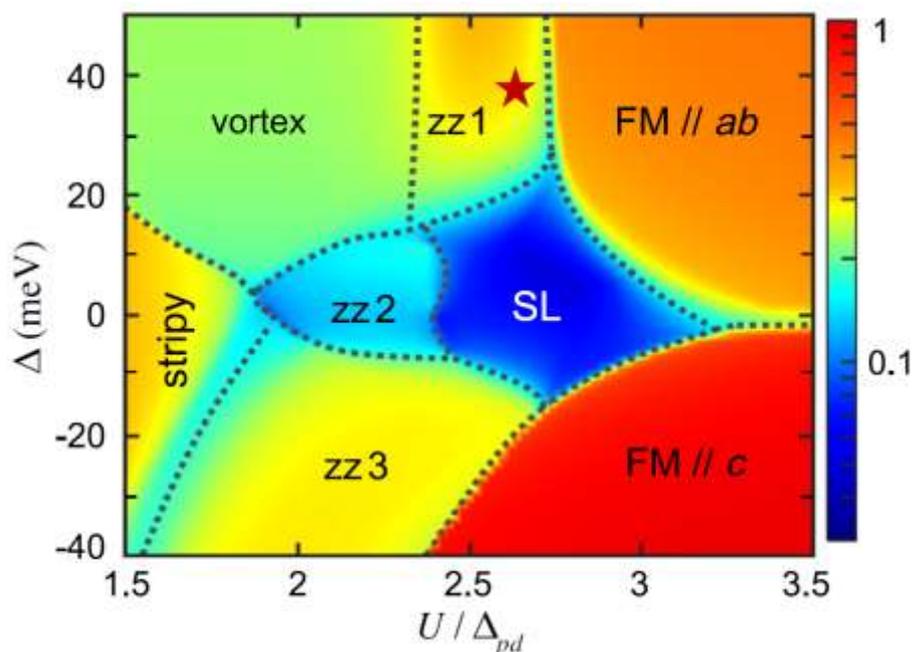


Рис. 1.2.22. Фазовая диаграмма для соединений кобальта [119]. Здесь  $U$  – кулоновское отталкивание,  $\Delta_{pd}$  – энергия перескока заряда между орбиталями кобальта и кислорода,  $\Delta$  – щель в энергетическом спектре между дублетом и синглетом на  $t_{2g}$  орбиталях, возникающая за счет тригональной симметрии кристаллического поля. Звездочкой обозначено положение параметров  $Na_3Co_2SbO_6$ .

#### Решетка типа алмаза

Среди трехмерных фрустрированных магнитных систем выделяются шпинели со структурой типа алмаза с общей формулой  $AB_2O_4$  и магнитными катионами А. Шпинели типа алмаза имеют ту же формулу, что и шпинели типа пираклора с магнитными катионами В, образующими сильно геометрически фрустрированную решетку, где реализуется состояние типа «спиновый лёд» [120], [121]. Магнитная решетка типа алмаза в принципе геометрически не фрустрирована. Тем не менее, спиновая фрустрация может возникнуть, если, помимо обменного взаимодействия между ближайшими соседями  $J_1$ , существует достаточно сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие со вторым соседом  $J_2$  (рис.1.2.23). При преобладании обмена между ближайшими соседями решетка антиферромагнитно упорядочивается. Теория предсказывает, что 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 [122]. Внедрение дефектов (включая инверсию позиций) может смещать соотношение обменов и при определенной величине снимать вырождение и приводить к явлению, называемому «порядок через беспорядок». При этом образующаяся магнитная структура существенно отличается от коллинеарного неелевского порядка, наблюдаемого при  $J_2 / J_1 < 1/8$  (рис. 1.2.24). Одним из самых ярких представителей фрустрированных магнетиков этого класса является  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [123], [124], [125], [126], [127], [128]. Эксперименты по неупругому нейтронному рассеянию [126] дают величину соотношения обменов в этом соединении  $J_2 / J_1 = 0.11 \approx 1/8$ , что предполагает наблюдение скорее коллинеарного порядка, чем спин-жидкостного поведения. Однако результаты экспериментальных работ, опубликованные разными группами, существенно отличаются в этом плане: в работах [127], [129] действительно фиксируется антиферромагнитный коллинеарный порядок, однако в работе [130] сообщается о наблюдении спин-стекольного поведения и также о признаках спин-жидкостного поведения при чуть более высоких температурах. Очевидно, именно близость стехиометрического соединения  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  к критической точке и определяет высокую чувствительность его основного состояния к любым малым факторам. В частности, экспериментальные исследования магнитных свойств выявляют важную роль инверсии позиций А-В, происходящей в  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Смещение позиций Al и Co количественно определяется параметром инверсии  $x$ , который определяется как  $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ .

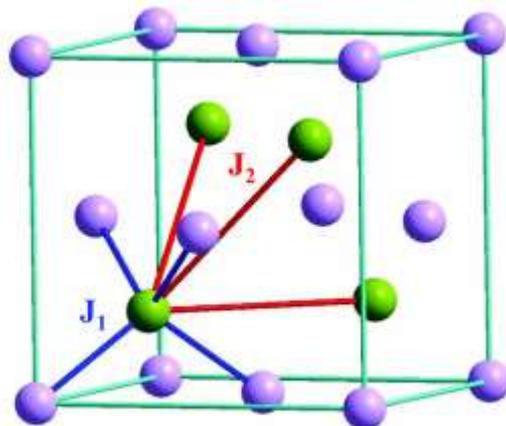


Рис. 1.2.23. Кристаллическая структура кубической шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (показаны только ионы Co), состоит из двух взаимопроникающих гранецентрированных кубических (ГЦК) подрешеток, обозначенных фиолетовыми и зелеными сферами. Показано взаимодействие между ближайшими соседями  $J_1$  - между двумя ГЦК подрешетками и взаимодействие вторых соседей  $J_2$  - внутри одной и той же ГЦК подрешетки. Рисунок взят из [127].

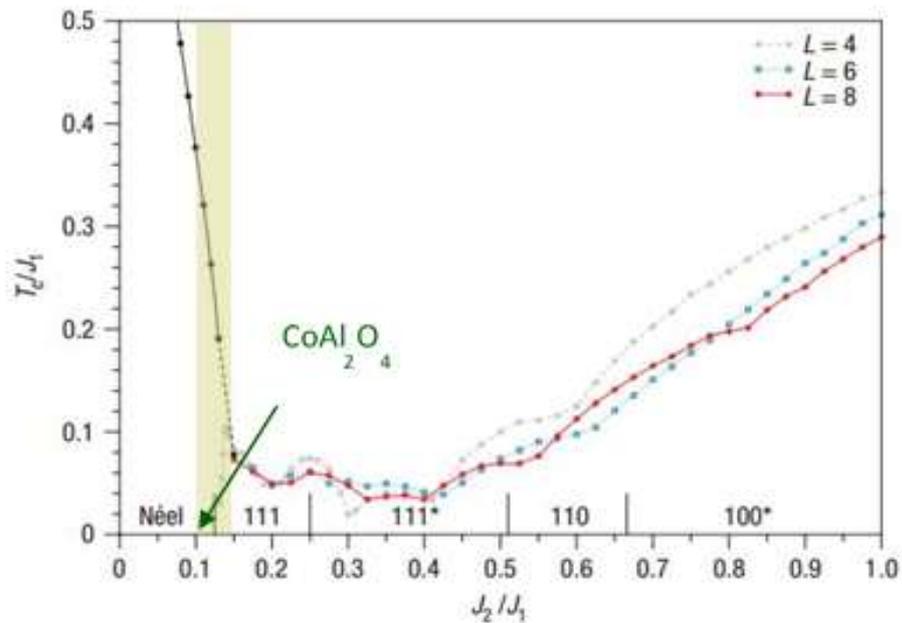


Рис. 1.2.24. Фазовая диаграмма магнитной системы с решеткой типа алмаза. Показаны численные результаты для температуры упорядочения,  $T_c$ , в зависимости от соотношения  $J_2/J_1$ , полученные методом Монте-Карло (модифицированный рисунок из [122]). При  $J_2/J_1 > 1/8$  основным состоянием является спиральный спиновый порядок с вектором распространения спиральной структуры вдоль направлений, разных на разных участках диаграммы. Зеленой стрелкой показано положение идеальной структуры  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

### 1.3. Роль беспорядка в низкоразмерных и фрустрированных системах.

Беспорядок всегда существует в реальных образцах, его роль в квантовых магнетиках может быть разнообразна, при этом важное значение имеет как характер, так и количество дефектов. Во-первых, как и в других классах веществ, дефекты могут индуцировать квази-свободные спины, что дает парамагнитный вклад в восприимчивость, который является существенным при низких температурах даже при очень небольшом количестве дефектов. Учитывая, что именно низкотемпературный диапазон является в квантовых магнетиках наиболее интересным, этот парамагнитный вклад может маскировать проявления магнетизма основной части материала. Во-вторых, дефекты могут влиять на размерность магнитной системы. Обрыв связей может нарушить взаимодействие вдоль какого-либо направления в решетке; замена ионов исходной матрицы на другие с большим ионным радиусом влияет на постоянную решетки, уменьшая обмен. И то, и другое может приводить к понижению эффективной размерности магнитной решетки. С другой стороны, наличие дефектов может снимать фрустрацию взаимодействий, тем самым увеличивая эффективную размерность. Кроме того, небольшое количество дефектов может ограничивать не только структурную, но и

магнитную корреляционную длину, приводя к образованию кластеров. В-третьих, как уже было упомянуто выше, часто он может порождать интересные квантовые явления в исходном материале. Беспорядок может влиять на энергию некоторых состояний, снимая вырождение в спиновой жидкости и приводя к так называемому «порядку из-за беспорядка», он может понижать или повышать энергию состояний и энергетических барьеров, например, изменяя локально кристаллическое поле, и делая те или иные состояния и возбуждения доступными или недоступными. Таким образом, дефекты могут выступать точками зарождения локального фазового расслоения. Ну и наконец, в-четвертых, при наличии достаточно большого числа дефектов в квантовых магнетиках обычно реализуется такое интересное основное состояние как спиновое стекло.

Ярким примером низкоразмерных квантовых магнетиков с дефектами могут служить спиновые цепочки, в которых один из магнитных ионов заменен на немагнитный. В результате вокруг локального спинового дефекта возникают осцилляции спиновой плотности [131] (это, в принципе верно для систем произвольной размерности), что приводит к пространственным осцилляциям локальной спиновой восприимчивости [132]. В щелевых системах спиновые корреляции затухают экспоненциально, поэтому осцилляции локальной восприимчивости тоже экспоненциально спадают с расстоянием от дефекта. При этом такая возникающая из-за примеси альтернированная поляризация при низких температурах «замораживается» за счет существующих в реальном кристалле межцепочечных обменных связей, что приводит к возникновению антиферромагнитных кластеров и даже дальнего АФ порядка [133]. При более высоких температурах наблюдается постепенное закрытие спиновой щели с ростом количества дефектов [134], [135]. Осцилляции локальной спиновой восприимчивости можно наблюдать методом ЯМР, см. например [136], [137], т.к. распределение спиновой поляризации в цепочке фактически означает распределение локальных полей на резонирующих ядрах. В бесщелевой гейзенберговской цепочке со спином  $S = 1/2$  ситуация несколько отличается из-за того, что спиновые корреляции дальнедействующие. Эггерт и Аффлек показали, что амплитуда осцилляций локальной восприимчивости в этом случае максимальна на некотором расстоянии от немагнитного дефекта, причем положение и амплитуда этого максимума зависят от температуры [138], [139]. Такой максимум приводит к появлению резких границ спектра ЯМР (см. рис. 1.3.1.), которые увеличиваются с охлаждением как обратный корень от температуры [139], [140]. Из-за того, что в гейзенберговских цепочках спиновые корреляции дальнедействующие при низких температурах становятся важным расстоянием до следующей примеси, т.к. суммарный эффект системы примесей может быть нетривиальным: иногда он может даже послужить причиной смены АФ отклика системы на ферромагнитный [141]. Ввиду этого корректнее рассматривать не просто цепочки с изолированными примесями, но цепочки

из конечных сегментов, длина и свойства которых зависят от концентрации примесей. Последнее верно также и для щелевых цепочек в ситуации, когда длина корреляции при низких температурах становится меньше расстояния между примесями. В принципе, модель конечных сегментов является специфическим маркером одномерных систем, где примесь режет основной элемент магнитной структуры на части. В двух- и трехмерной ситуации дефект чаще выступает как возмущение бесконечной системы, а не рвет ее, но и в этом случае возникают ситуации, когда определенная концентрация примесей в сочетании с геометрией системы приводит к образованию магнитных кластеров, т.е. локальному фазовому расслоению, разделению магнитной структуры. Если примесь является магнитной (т.е. один из ионов цепочки заменяется на другой, обладающий иным магнитным моментом), изменяется не только сама величина спина на узле, но и соответствующие ему обменные связи. Теоретические модели для такой ситуации менее разработаны, но в работе [142] утверждается, что в ферромагнитном случае можно рассматривать цепочку с примесью как два бесконечных сегмента плюс эффективный спин примеси, а в антиферромагнитном случае спин примеси экранируется (возникающая ситуация в чем-то схожа с эффектом Кондо) и спектр возбуждений похож на ситуацию с немагнитной примесью. ЯМР также показал себя как эффективный метод исследования цепочек с магнитными примесями [143].

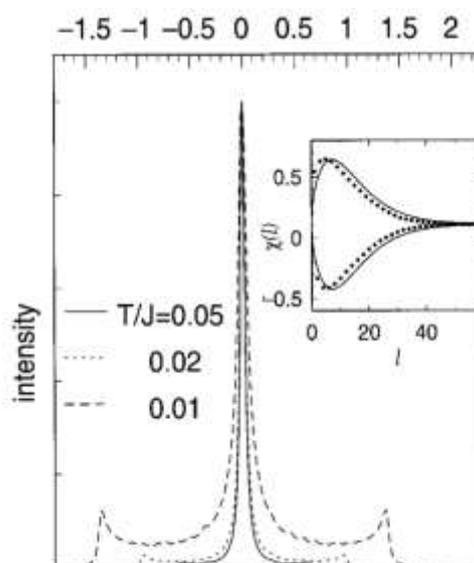


Рис. 1.3.1. Трансформация формы спектра ЯМР спиновых цепочек с дефектами при различных температурах. Вставка показывает амплитуду локальной восприимчивости в зависимости от расстояния до дефекта (в единицах магнитных ионов) [139].

Как было сказано выше, при повышении содержания дефектов во фрустрированных магнетиках возникает такое состояние как спиновое стекло [144]. Прежде чем обсуждать его,

необходимо конкретизировать, что мы будем далее понимать под словом «беспорядок». Для спиновых стекол, как и для спиновых жидкостей, существенно понятие «замороженного» беспорядка, т.е. такой ситуации, когда некоторые параметры системы являются случайными величинами, не изменяющимися со временем. В случае спиновых стекол речь может идти как о случайно распределенных магнитных центрах, так и о случайно распределенных связях – и это распределение не меняется со временем, так что в известной мере здесь присутствует нарушение эргодичности: усреднение по времени и по ансамблю не обязательно является эквивалентным. Впервые понятие спиновых стекол и связанные с этим теоретические подходы были применены к металлическим сплавам, один из компонентов которых содержит магнитные ионы, связанные РККИ взаимодействием [145]. В современной физике это понятие активно используют и по отношению к диэлектрическим концентрированным магнетикам, если основное состояние квазистатическое, но характеризуется отсутствием дальнего порядка и еще рядом свойств [146]. В частности, магнитные взаимодействия в спиновом стекле сильно фрустрированы, поэтому не существует единственной конфигурации спинов, минимизирующей общую энергию. С другой стороны, наличие беспорядка в системе не просто вносит элемент фрустрации за счет случайного разброса знака и величины взаимодействий, но и пиннирует ту или иную возможную случайную комбинацию с низкой энергией, задавая крайне медленную динамику системы. При определенной температуре  $T_f$ , называемой температурой замерзания, система переходит в квазистатическое состояние с замороженным беспорядком. При этой температуре наблюдается максимум на температурной зависимости АС восприимчивости и других динамических магнитных характеристиках, например, параметрах ЯМР, причем положение максимума зависит от частоты наблюдения. Статический предел этой температуры называется температурой стеклования  $T_g$ . Динамические характеристики магнитной системы можно описать в терминах критических величин: длина корреляции  $\xi$  пропорциональна  $(T_f/T_g - 1)^{-\nu}$ , а временной масштаб динамических флуктуаций, обычно полагаемый обратной величиной от частоты метода измерения, в спиновых стеклах связан с длиной корреляции как  $\tau \sim \xi^z$ . Таким образом,  $\tau \sim (T_f/T_g - 1)^{-z\nu}$ . Значение критического индекса на основе расчетов и, главным образом, накопленных эмперических данных, позволяет различить классическое спиновое стекло, кластерное спиновое стекло (см. ниже) и спиновое стекло редуцированной размерности. При этом реализующаяся замороженная спиновая комбинация сильно зависит от условий охлаждения – скорости, наличия внешнего поля и так далее (например, наблюдаются различия в величине статической восприимчивости ниже точки стеклования в зависимости от наличия или отсутствия поля в процессе охлаждения). Будучи выведенной из равновесного состояния внешним воздействием, спиновая структура стекла постепенно возвращается к одной из равновесных комбинаций, этот процесс имеет свои

интересные особенности (магнитная релаксация, «эджинг»), которым посвящен отдельный раздел экспериментальных исследований и детали которого здесь не будут описаны. Полевая зависимость магнитной восприимчивости в спиновых стеклах также имеет специфический характер, и представляет из себя полином, в котором коэффициенты перед четными степенями поля зависят от разницы между температурой наблюдения и температурой стеклования  $T_g$ . Полиномиальный характер носит и полевая зависимость магнитной теплоемкости. При этом острый пик температурной зависимости восприимчивости и теплоемкости в точке стеклования – скорее редкое исключение, чем правило. Существуют два связанных между собой известных теоретических подхода к описанию спиновых стекол: модель Эдвардса – Андерсона [27], [147], рассматривающая парные взаимодействия между ближайшими соседями в спиновой системе, и модель среднего поля Шеррингтона – Киркпатрика [148], в которой дальность парных взаимодействий не ограничена (обобщение этой модели рассматривает взаимодействия, включающие большое количество спинов). С использованием метода реплик, вводится параметр порядка для фазы спинового стекла – среднее значение скалярного произведения спинов, находящихся в одной и той же позиции в разных репликах (упрощенно можно в данном случае сопоставить статистический термин «реплики» различным возможным стационарным конфигурациям спиновой системы в фазе стекла). Другой подход рассматривает как параметр порядка средний квадрат магнитного момента (спина) по ансамблю. Наличие параметра порядка подтверждает, что точка стеклования характеризует не кроссовер, а именно своеобразный фазовый переход. При этом одной из необычных характеристик фазы спинового стекла является наличие энергетических минимумов, разделенных энергетическими барьерами. Таким образом, основное состояние в каждом случае может состоять из нескольких эквивалентных по энергии конфигураций, но при этом не содержать других конфигураций, характеризующихся той же энергией, но отделенных высоким энергетическим барьером, что является проявлением неэргодичности системы.

Необычным видом спинового стекла является ситуация, когда элементами, замороженными в виде стекла без дальнего порядка, выступают не отдельные спины, а мезоскопические «островки», в которых спины упорядочены. Такой тип магнитной структуры называется кластерным спиновым стеклом [149], [150], [151] [152] и довольно часто встречается при наличии беспорядка в магнитных системах с исходно пониженной размерностью или частичной фрустрацией взаимодействий. Замерзание таких кластеров по типу спинового стекла следует отличать от суперпарамагнитного поведения кластерных систем [153], где ниже температуры блокировки кластеры выстраиваются не случайным образом, а также от замерзания невзаимодействующих частиц, квази-статическое состояние которых хотя и хаотично, но не имеет характерных особенностей спинового стекла и обычно называется

замороженным парамагнетиком. Несмотря на то, что само по себе состояние кластерного спинового стекла в низкоразмерных и фрустрированных магнетиках в последнее время активно исследовалось различными экспериментальными методами, нетривиальный процесс трансформации системы из коррелированного парамагнетика в кластерное спиновое стекло остается в основном за рамками подробного изучения. И, наконец, отметим, что сравнительно недавно были обнаружены соединения, проявляющие свойства как бесщелевых спиновых жидкостей [154], так и спиновых стёкол [155], в зависимости от временной шкалы метода исследования (от нейтронного рассеяния до АС-восприимчивости). Была предложена модель индуцированного беспорядком состояния стекла валентных связей [156] по аналогии со спиновой жидкостью.

Магнитный резонанс, будучи динамическим магнитным методом исследования, является одним из наиболее широко применяемых для исследования спиновых стекол и кластерных систем [157], [158], [159], [160], [161], [162], [163], [164]. В частности, температурная зависимость ядерной магнитной релаксации позволяет зафиксировать температуру замерзания, соответствующую частоте конкретного эксперимента, при этом зависимость сдвига линии от макроскопической восприимчивости дает информацию об изменении эффективной константы сверхтонкого взаимодействия, происходящем по причине замерзания спиновой структуры (т.е. позволяет отличить состояние стекла от постепенного замедления спиновой динамики разупорядоченной системы, например, сильно разбавленного парамагнетика). Показано также, что при измерении ядерной спин-решеточной релаксации временная эволюция сигнала в спиновых стеклах имеет специфическую форму, что может служить индикатором этого состояния [165]. Особенно информативным ЯМР становится в изучении кластерного спинового стекла, т.к., будучи локальным методом, он способен зафиксировать появление ближнего статического порядка.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Соединения, исследуемые в данной работе, как упоминалось выше, представляют собой сложные оксиды переходных металлов, характеризующиеся пониженной размерностью решетки, фрустрациями взаимодействий и большинство из них – локальными особенностями/дефектами структуры. Такая сложность системы предопределяет сложное поведение, для эффективного изучения которого, как правило, недостаточно использовать какой-то один экспериментальный метод. Только комплексное использование различных экспериментальных техник: как глобальных, так и локальных, как статических, так и динамических, причем отличающихся друг от друга по временной шкале, позволяет выбрать из множества возможных тот сценарий, который описывает все характеристики системы, или верифицировать предлагаемые теоретические модели. Собранные в этой диссертации исследования ярко продемонстрировали, что принципиально важным для эффективности исследования является помимо основного метода данной работы – ядерного магнитного резонанса, использовать и другие доступные экспериментальные и теоретические техники. Ниже будет изложена информация об экспериментальных методах, оборудовании и способах анализа полученных данных, использованных в этой работе.

Перед тем, как перейти к описанию методов, остановимся кратко на использованных образцах. Образцы для исследований были получены от нескольких групп, характеризующихся огромным опытом и высокой экспертизой в синтезе таких соединений. Это группы проф. А. Мёллер (Кёльн, Майнц, Германия), др. К. Тэшнер, др. Вюрмель, др. Р. Клингера, др. Д. Михайловой (все - Дрезден, Германия), др. В.Б. Налбандяна (Ростов-на-Дону, Россия), др. Е. Помякушиной (Вилленген, Швейцария), проф. Т. Палстра (Грёнинген, Нидерланды). Полученные монокристаллические и порошковые образцы были тщательно охарактеризованы, в том числе методом рентгеноструктурного анализа, определен тип кристаллической структуры и наличие, концентрация и тип возможных дефектов. Все низкоразмерные и фрустрированные оксидные соединения, изучению которых посвящена эта диссертационная работа, являются, во-первых, диэлектриками или полупроводниками с крайне маленькой проводимостью, а во-вторых, концентрированными магнетиками. Это определяет особенности методик эксперимента и анализа результатов в каждом из нижеперечисленных методов.

## 2.1. Ядерный магнитный резонанс.

### 2.1.1. Спектры ядерного магнитного резонанса, их характеристики и получение.

Большинство атомных ядер, кроме тех, в которых и число протонов, и число нейтронов четное, обладают изотопно-специфическим ядерным спином  $I$ . Магнитный момент, соответствующий этому спину, равен

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{g_n \mu_N}{\hbar} \mathbf{I} = \gamma \mathbf{I}, \quad (2.1.1)$$

где  $g_n$  –  $g$ -фактор,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $\gamma$  – ядерное гиромагнитное отношение, специфичное для конкретного изотопа каждого элемента. Энергия взаимодействия магнитного момента ядра с внешним магнитным полем  $B_0$  определяется выражением:

$$E(m) = -\gamma \hbar m B_0, \quad (2.1.2)$$

Это взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии ядра на  $2I+1$  равноотстоящих уровней, разделенных на  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$  (т.н. эффект Зеемана). Обычно на практике речь идет не о единственном ядре, а о системе из  $N$  частиц, поэтому каждый из этих уровней заселен ансамблем независимых ядер в соответствии с распределением Больцмана и неравное заполнение энергетических уровней приводит к ядерной намагниченности  $M_z$  [166]:

$$M_z = \frac{N \gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 = \chi_0 B_0, \quad (2.1.3)$$

где  $\chi_0$  означает статическую ядерную восприимчивость., а  $N$  – концентрация ядерных спинов. Ядерная поляризация довольно слабая, однако небольшой разницы в заселенности уровней хватает для проведения измерений ЯМР. Подав радиочастотный (РЧ) сигнал с частотой  $\omega_L$  (так называемая частота ларморовской прецессии), которые удовлетворяют условию резонанса,  $\Delta E = \hbar \omega_L$ , мы индуцируем переход части ядерных спинов с нижнего уровня на верхний и, соответственно, поглощение энергии. Впоследствии можно зарегистрировать также процессы возвращения системы в исходное равновесное состояние. Заметим, что благодаря тому, что гиромагнитное отношение  $\gamma$  индивидуально для каждого изотопа каждого ядра, то частота резонанса  $\omega_L$  в конкретном внешнем поле также однозначно соответствует тому или иному изотопу. Линия резонанса имеет как минимум гейзенберговскую ширину, связанную с соотношением неопределенности (задав жестко расщепление энергетических уровней, мы автоматически не можем однозначно определить временной параметр, т.е. частоту). Обычно в ЯМР экспериментах не наблюдают отдельные ядерные спины, но измеряют ядерную намагниченность  $M_z$ , которая является коллективным свойством системы ядерных спинов.

Согласно уравнению 2.1.3.,  $M_z$ , а с ним и интенсивность сигнала ЯМР увеличивается с увеличением числа ядерных спинов  $N$  (количества ядер данного сорта в образце и массы образца), внешнего магнитного поля и понижением температуры. При использовании наиболее распространенного импульсного метода измерения величина сигнала зависит еще и от динамических характеристик ядерной спиновой намагниченности (см. ниже). Также видно, что в ядерную восприимчивость входит квадрат ядерного магнетона, который на три порядка меньше магнетона Бора. Поэтому ядерная восприимчивость на 6 - 8 порядков меньше электронной.

В веществе ядра взаимодействуют не только с внешним полем, но и с другими объектами, и это взаимодействие искажает структуру уровней и может смещать, уширять и искажать линию магнитного резонанса. В общем виде гамильтониан может быть записан:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{n-n} + \mathcal{H}_{n-e} + \mathcal{H}_Q, \quad (2.1.4)$$

где первое слагаемое – взаимодействие с внешним полем, второе – взаимодействие с другими ядрами, третье – ядерно-электронное взаимодействие и четвертое – квадрупольное взаимодействие, о котором речь пойдет чуть ниже. Большая разница между величиной ядерного и электронного магнитного момента является определяющей для применения ЯМР в магнетиках: ядерно-ядерное взаимодействие мало по сравнению с электронно-ядерным и обусловленными им эффектами, как правило, можно пренебречь. (Диполь-дипольное межъядерное взаимодействие определяет ширину линии при высоких температурах. Также межъядерное взаимодействие входит в т.н. взаимодействие РККИ, существующее в металлах). В диэлектрических коррелированных парамагнетиках, рассматриваемых в этой диссертации, существенными являются два последних слагаемых в гамильтониане. Вообще говоря, ЯМР можно регистрировать как на ядрах магнитных, так и немагнитных ионов. Третье слагаемое описывает взаимодействие ядерного спина со спинами и орбитальными моментами электронов через механизмы сверхтонкой связи. В общем виде сверхтонкий гамильтониан состоит из диамагнитной, орбитальной, диполь-дипольной и контактной частей. Диамагнитная часть пропорциональна внешнему полю и не зависит от температуры, порождая т.н. химический сдвиг линии ЯМР, определяющийся конфигурацией электронных оболочек и ковалентных связей, в магнетиках он обычно много меньше, чем сдвиги, вызванные другими сверхтонкими вкладками. Гамильтониан основной части сверхтонкого взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_{hf} = \hbar^2 g_e \mu_B \gamma_n \mathbf{I} \cdot \left[ \left( 3 \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} \mathbf{S} \delta(r) + \frac{\mathbf{L}}{r^3} \right] \quad (2.1.5)$$

где первое слагаемое описывает дипольный, второе – контактный, а третье – орбитальный вклад в сверхтонкое взаимодействие ядра со спином  $I$  и электрона (иона) со спином  $S$  и орбитальным моментом  $L$ , находящимся на расстоянии  $r$  от ядра. Орбитальный вклад обычно мал по сравнению с двумя другими вкладами. В случае замораживания орбитального момента иона магнитное поле может приводить к частичному примешиванию более высокого возбужденного состояния и приводить к Ван Флековскому парамагнетизму и соответствующему вкладу в сверхтонкий гамильтониан. Контактное взаимодействие пропорционально плотности состояний электрона на позиции ядра, т.е. актуально только для  $s$ -оболочек. Сюда же относится и взаимодействие с  $s$ -оболочками, поляризованными внешними неспаренными электронами. Эти взаимодействия изотропны и имеют разные знаки. На практике обычно рассматривают их сумму. Наличие сдвига, вызванного контактным взаимодействием в ЯМР на ядрах немагнитных ионов, свидетельствует о том, что эти ионы вовлечены в путь косвенного обменного взаимодействия, что вызывает трансфер спиновой плотности и, соответственно, поляризацию  $s$ -оболочек. Диполь-дипольное электронно-ядерное взаимодействие анизотропно и его влияние на линию ЯМР зависит от температуры. В металлах присутствует также слагаемое, связанное с взаимодействием с электронами проводимости, но в рамках этой диссертации для всех исследуемых веществ это слагаемое отсутствует.

В общем виде гамильтониан сверхтонкого взаимодействия можно записать как:

$$\mathcal{H}_{hf} = \hbar\gamma_n I \cdot \left[ \frac{\hat{A}}{\hbar^2 \gamma_e \gamma_n} (-\hbar\gamma_e S) \right] = -\mu_n \mathbf{B}_{loc} \quad (2.1.6)$$

т.е. это взаимодействие создает на позиции ядра сверхтонкое локальное поле  $\mathbf{B}_{loc}$ , зависящее от электронного спина и его гироманнитного отношения (или, в другом представлении,  $g$ -фактора). На временной шкале ЯМР эксперимента флуктуации электронного спина усредняются и, строго говоря, детектируется поле  $\langle \mathbf{B}_{loc} \rangle_\tau$ , определяемое усредненной по времени проекцией электронного спина. В парамагнетике

$$\mathbf{B}_{loc} = \frac{\mu_0 A}{\hbar^2 \gamma_e \gamma_n} \chi_{S_{loc}} \mathbf{B}_0 \quad (2.1.7)$$

Таким образом, рассматривая комбинацию зеемановского и сверхтонкого взаимодействия, получаем:

$$H_z + H_{n-e} = -\gamma \hbar I (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{loc}) = -\gamma \hbar I (1 + \hat{K}) \mathbf{B}_0, \quad (2.1.8)$$

где  $\widehat{K}$  - сверхтонкий тензор. Если мы выберем ось квантования параллельно внешнему полю, то смещение частоты наблюдения резонанса будет равно  $K_z \omega_L$ .  $K$  называется парамагнитным сдвигом, но чаще его называют сдвигом Найта, что, строго говоря, некорректно: сдвиг Найта – это наблюдающийся в металлах сдвиг линии за счет взаимодействия с электронами проводимости. Для парамагнетика спиновая часть сдвига линии, как следует из (2.1.7), может быть записана как

$$K_S = \frac{A}{\hbar g_e \mu_B \gamma_n} \chi_S \quad (2.1.9)$$

Можно говорить, что сдвиг линии регистрирует здесь однородную ( $\mathbf{q} = 0$ ) локальную статическую спиновую восприимчивость на позиции ядра, которая в чисто парамагнитной области пропорциональна макроскопической восприимчивости и подчиняется закону кюри-вейса. Для получения информации о величине и анизотропии сверхтонкого взаимодействия обычно исследуют зависимости сдвига линии от макроскопической восприимчивости  $K(\chi)$ , в которой температура выступает как неявный параметр. В общем случае наклон этой зависимости характеризует сверхтонкую константу или компоненту сверхтонкого тензора, в зависимости от того, на порошковом образце проводятся измерения или на монокристалле. Здесь можно отметить несколько специальных случаев, которые демонстрируют уникальные возможности метода ЯМР. Во-первых, если в веществе присутствуют несколько магнитных компонент и группы ядер-сенсоров, связанных с каждой из этих компонент, то сдвиг линии этих групп ядер будет по-разному зависеть от температуры, следуя за восприимчивостью каждой из компонент магнитной системы. Соответственно, зависимость сдвига линий ЯМР от суммарной макроскопической восприимчивости может быть разной и нелинейной. Во-вторых, наличие скрытой альтернированной (так называемой «стаггерд») намагниченности в системе (например, в сегментах антиферромагнитно-коррелированных цепочек при наличии дефектов) порождает неоднородный разброс локальных полей в решетке, что может быть зафиксировано ЯМР как набор компонент спектра разной интенсивности с разным сдвигом. И в-третьих, в ближайшей окрестности магнитного перехода в упорядоченное состояние флуктуации электронных спинов замедляются, а их корреляции растут, поэтому в этой области, строго говоря, уже нельзя говорить о том, что ЯМР регистрирует локальное поле, связанное со средним значением  $\langle S_z \rangle_\tau$ , т.к. не выполняется условие  $\tau_e^{-1} \gg \omega_L$ , где  $\tau_e$  — время корреляции электронного спина [167]. Кроме того, рост корреляций приводит к развитию анизотропии локальной восприимчивости, что отражается на величине и направлении локального поля, зондируемого по сдвигу линии ЯМР. Возникающее в результате нарушение пропорциональности может привести к отклонениям  $K$  от  $\chi$  как в большую, так и в меньшую сторону, в зависимости от

возникающей анизотропии и сверхтонкого тензора. Это явление часто наблюдается в низкоразмерных и фрустрированных системах, где критическая область с развитыми спиновыми корреляциями и медленными электронными спиновыми флуктуациями значительно расширена. Также отклонение сдвига линии от макроскопической восприимчивости в меньшую сторону при низких температурах может говорить о том, что в образце присутствуют парамагнитные включения (примеси), дающие вклад в общую восприимчивость при низких температурах, но не влияющие существенно на локальное поле, регистрируемое ядрами в основной части образца.

Ширина линии ЯМР складывается из нескольких вкладов. Упрощенно говоря, это очень маленькая «естественная» ширина линии, определяемая соотношением неопределенности  $\Delta E \Delta t \geq h$ , однородная ширина линии, определяемая взаимодействиями и обратно пропорциональная времени поперечной релаксации, и неоднородная ширина, вызванная распределением локальных полей на позиции ядер, дающих сигнал ЯМР. Однородное уширение обычно подразумевает лоренцеву форму линии, а неоднородное – гауссову. В концентрированных магнетиках неоднородная ширина может быть достаточно большой и составлять десятки, а иногда и сотни килogerц. В порошковых образцах форма линии не обязательно является гауссовой, а определяется анизотропией тензора сверхтонкого взаимодействия, т.к. случайная ориентация порошинок относительно оси квантования, заданной внешним полем, делает случайной и ориентацию осей сверхтонкого тензора в этой системе координат. В общем случае сдвиг линии (измеряемый параллельно оси  $z \parallel \mathbf{B}_0$ ) можно записать как

$$K_z(\theta, \varphi) = K_{x'} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + K_{y'} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + K_z \cos^2 \theta \quad (2.1.10)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  – углы между системой координат, связанной с основными осями тензора сверхтонкого взаимодействия ( $x', y', z'$ ) и системой, заданной внешним полем. Линия в общем случае будет иметь три пика, а в более часто встречающемся случае аксиального поля – форму «кресла» с более острым пиком с одной стороны, и выпуклым плечом с другой. Формула 2.1.10 с добавлением предположения о гауссовой (иногда лоренцевой) формы линии для каждой порошинки и, соответственно, ширины этой линии как свободного параметра, позволяет моделировать экспериментальный спектр и определять параметры сверхтонкого тензора.

Сильное обменное взаимодействие и/или ионная подвижность усредняют разброс локальных полей, фиксируемый ядрами, и сужают линию. В случае подвижности ионов, на ядрах которых регистрируется сигнал ЯМР, сужение происходит тогда, когда обратная величина времени перескоков иона из одной позиции в другую (времени корреляции)

становится сравнимой с уширением линии в частотном представлении. Для описания такого сужения линии обычно используют формулу, предложенную в работе [168]:

$$\Delta\nu = (\Delta\nu_R) \left[ 1 + \left( \frac{\Delta\nu_R}{B} - 1 \right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right]^{-1} + C; \quad (2.1.11)$$

где  $\Delta\nu(T)$  - наблюдаемая ширина линии при температуре  $T$ ,  $\Delta\nu_R$  - ширина линии в жесткой решетке, а  $B$  – ширина линии в режиме экстремального сужения при отсутствии неоднородностей магнитного поля,  $C$  - корректирующий фактор, связанный, например, с уширением линии за счет неоднородности внешнего статического магнитного поля,  $E_a$  – энергия активации прыжкового движения ионов. Энергию активации можно также оценить из эмпирического уравнения  $E_a = 1,617 \cdot 10^{-3} T_c / K$ , где  $T_c$  – температура начала сужения линии [169].

Спектры ЯМР, представленные в этой диссертации, обычно имеют существенную ширину и, за исключением спектров  ${}^7\text{Li}$ , полученных при высокой температуре (см. главы 4.2 и 6.3), не могут быть получены фурье-преобразованием сигнала спинового эха, полученного при фиксированных частоте и поле. Для получения таких широких спектров обычно применяется пошаговое сканирование поля при фиксированной частоте измерения или пошаговое сканирование частоты при фиксированном внешнем поле. Каждая из этих методик имеет свои преимущества и ограничения: измерение на фиксированной частоте позволяет избавиться от погрешности, вызванной подстройкой согласования и частоты измерительного контура, но искажает результат, если физика образца существенно меняется в исследуемом диапазоне полей. Сканирование частоты, напротив, позволяет точно соотнести полученные физические характеристики с конкретным значением магнитного поля, но приходится делать коррекцию на изменение характеристик измерительного контура при перестройке частоты. При выборе метода, помимо соображений доступности оборудования, учитывалось, насколько существенным является необходимость точной атрибуции значения внешнего поля в данном эксперименте. Полученные при каждом значении частоты (поля) сигналы необходимо корректно обработать для получения спектра. Существует много вариантов, из которых нами были выбраны следующие: (i) построение интегральной интенсивности эха в зависимости от частоты (поля) измерения или (ii) более сложная процедура: в каждой точке было сделано фурье-преобразование, после чего вокруг центральной частоты выбирался интервал, равный примерно четырем расстояниям между измерительными точками (в зависимости от формы и ширины общего спектра), и полученные участки кривых для всех точек суммировались с соответствующим сдвигом частот. Этот метод получения спектра более корректен, но требует

внимательного выбора частотного (полевого) интервала между измерительными точками, т.к. если он слишком велик, то суммирование даст артефактные осцилляции формы спектра.

### 2.1.2. Ядерная спин-решеточная релаксация в концентрированных магнетиках, методики ее измерения.

В магнитных изоляторах основными источниками ядерной релаксации являются флуктуирующие магнитные поля и флуктуации градиента электрического поля (ГЭП), которые будут обсуждены в параграфе 2.1.3. Согласно теории Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) и А.Редфилда, скорости ядерной продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$ , вызванные флуктуирующим магнитным полем, в случае внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси  $z$ , можно найти как [170]

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_n^2 [\langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle] \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (2.1.12)$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_n^2 \left( \frac{1}{2} [\langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle] \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \langle h_z^2 \rangle \tau_c \right) = \frac{1}{2T_1} + \gamma_n^2 \langle h_z^2 \rangle \tau_c \quad (2.1.13)$$

где  $h_i$  – компоненты флуктуирующего поля,  $\tau_c$  – время корреляции,  $\omega_L$  – ларморовская частота. Теория релаксации в антиферромагнетиках была разработана Т. Мория [171] и развита Ф.Мила и Т. Райсом [172]. Согласно ей, ядерная спин-решеточная релаксация может быть представлена в виде:

$$\frac{1}{T_1} = \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\gamma_n^2}{2N} k_B T \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega_L)}{\hbar \omega_L} \quad (2.1.14)$$

где  $\chi''(\mathbf{q}, \omega_0)$  — динамическая восприимчивость на ларморовской частоте,  $A(\mathbf{q}) = \sum_j A(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  - зависящий от волнового вектора  $\mathbf{q}$  форм-фактор, который будет различным для разных ядер на позициях  $\mathbf{r}_j$ . Такая зависимость форм-фактора от волнового вектора служит своеобразным фильтром для определенных областей зоны Бриллюэна и ядра на разных позициях в решетке могут быть чувствительными или, напротив, не чувствительными к флуктуациям на разных волновых векторах, например, антиферромагнитным  $(\pi, \pi)$  или ферромагнитным  $(0, 0)$ . Вне коррелированной области можно пренебречь зависимостью форм-фактора от волнового вектора и положить его равным перпендикулярной компоненте сверхтонкого тензора (или геометрической сумме перпендикулярных компонент в случае неаксиального тензора). Из формулы 2.1.14 видно, что функция  $(T_1 T)^{-1}$  имеет смысл мнимой части динамической восприимчивости. Величина  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)/\omega$  в парамагнитном состоянии зависит от частоты как лоренцева функция  $\chi$  [173] Поэтому в чисто парамагнитном случае скорость спин-решеточной релаксации пропорциональна температуре и макроскопической спиновой восприимчивости. Несложно заключить, что при высоких температурах величина  $T_1 T \chi \sim T_1 T K$

= const. Высокотемпературный предел величины скорости спин-решеточной релаксации можно оценить по формуле [171]

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{A^2 \sqrt{S(S+1)}}{\hbar J \sqrt{z}} \quad (2.1.15)$$

где  $S$  – спин иона,  $z$  – число ближайших соседей,  $J$  – обменный интеграл,  $A$  – константа сверхтонкой связи. Для исследования пределов коррелированных областей часто используют зависимость функции  $(T_1 T)^{-1}$  от макроскопической восприимчивости  $s$ . Угол наклона этой зависимости, умноженный на следующий из формулы 2.1.14 коэффициент, позволяет определить константу (или перпендикулярную компоненту тензора) сверхтонкого взаимодействия. Отклонение же зависимости от пропорциональности свидетельствует о появлении дополнительного канала релаксации (например, при развитии ионной подвижности при высоких температурах) или, при понижении температуры, о развитии спиновых корреляций, когда зависимость от волнового вектора начинает сказываться на ядерной релаксации. При температуре антиферромагнитного перехода электронные спиновые флуктуации и, соответственно, флуктуации локального поля резко замедляются и это приводит к тому, что скорость релаксации расходуется. На практике обычно наблюдается резкий пик скорости спин-решеточной релаксации, верхнюю окрестность которой при этом можно рассматривать в рамках теории критического поля, используя набор критических экспонент для длины корреляции  $\nu$ , корреляционной функции  $\eta$  и динамическую экспоненту  $z$ . В некоторых случаях, когда в рассматриваемом температурном диапазоне скорость релаксации определяется в основном ростом длины корреляции, ограничиваются только параметром  $\nu$ . Ситуация, когда замедление флуктуаций при понижении температуры происходит постепенно (например, при переходе системы в спин-стекольное состояние) обычно используют формализм Редфилда (см. 2.1.12) или формулы теории БПП. В этом случае температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации имеет плавный максимум, вершина которого соответствует времени корреляции  $\tau_0 = 1/\omega_L$ . В принципе в рамках похожего формализма можно рассматривать и температурную зависимость скорости релаксации в низкоразмерных системах в области температура порядка величины максимального обменного взаимодействия: широкий максимум здесь также определяется замедлением корреляций вдоль выделенных направлений.

Существует несколько способов измерения времени спин-решеточной релаксации. Обычно для этого используют одну из следующих импульсных последовательностей: (i) насыщение-восстановление  $[\pi/2-\tau-\pi/2-\tau_1-\pi]$ , после которой для ядерного спина  $I = 1/2$  в идеале ожидается эволюция намагниченности (измеряемой по интегральной интенсивности ядерного спинового эха) вида  $M = M_0 (1 - \exp(-\tau/T_1))$ ; (ii) инверсия-восстановление  $[\pi-\tau-\pi/2-\tau_1-\pi]$  с  $M = M_0$

( $2\text{-exp}(-\tau/T_1)$ ); и (iii) стимулированное эхо [ $\pi/2\text{-}\tau\text{-}\pi/2\text{-}\tau_1\text{-}\pi/2$ ] с  $M = M_0 \text{exp}(-\tau/T_1)$ . Каждый из этих протоколов имеет свою «слепую зону». В определенных ситуациях, когда эволюция намагниченности не моноэкспоненциальна (см. ниже), первая из последовательностей «теряет» область коротких времен, вторая – промежуточных, а третья может иметь существенную ошибку на длинных. Кроме того, все три последовательности чувствительны к спектральной диффузии, поэтому часто перед ними приходится использовать серию импульсов насыщения, причем их наличие или отсутствие сказывается на результате разных протоколов по-разному. Для того, чтобы убедиться в корректности применяемого протокола, мы проводили в ключевых температурных точках сравнение с измерениями другими способами, а также проверяли необходимость применения последовательности насыщающих импульсов.

Зависимость эволюции ядерной намагниченности для спина  $I > 1/2$  выглядит сложнее: она остается одноэкспоненциальной только если возбуждаются все компоненты квадрупольно расщепленной линии (см. параграф 2.1.3.), т.е. если это расщепление мало. В остальных случаях релаксация, измеренная на основной линии и на квадрупольных сателлитах, состоит из нескольких слагаемых. В случае центральной линии механизм релаксации чисто магнитный и содержит для спина  $3/2$  два слагаемых, для спина  $5/2$  три слагаемых и так далее. Коэффициенты перед слагаемыми и множители под экспонентами можно рассчитать сообразно процедуре, описанной в [174].

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}: M(t) &= M_0 \left( \frac{9}{10} \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) + \frac{1}{10} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \\ \frac{5}{2}: M(t) &= M_0 \left( \frac{50}{63} \exp\left(-\frac{15t}{T_1}\right) + \frac{8}{45} \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) + \frac{1}{35} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \\ \frac{7}{2}: M(t) &= M_0 \left[ \frac{1}{84} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + \frac{3}{44} \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) + \frac{75}{364} \exp\left(-\frac{15t}{T_1}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1225}{1716} \exp\left(-\frac{28t}{T_1}\right) \right] \end{aligned} \tag{2.1.16}$$

Во многих случаях не наблюдается чисто экспоненциальной эволюции ядерной намагниченности или эволюции по закону 2.1.16 для центральной линии при ядерном спине больше  $1/2$ . Причиной этому является неоднородность скорости релаксации, например, из-за частичного перекрытия основной линии и квадрупольных сателлитов. Другой возможных механизм, особенно характерный для низкоразмерных соединений – распределение скоростей релаксации из-за неоднородности диполь-дипольного взаимодействия с ближайшими электронными спинами, геометрия решетки которой низкосимметрична, а корреляции неізотропны и растут по-разному в разных направлениях. Такое распределение скоростей приводит к описанию эволюции ядерной намагниченности так называемой растянутой или

«стретч» экспонентой типа  $\exp(-(\tau/T_1)^b)$ . Для низкоразмерных соединений показатель экспоненты обычно близок к 1 при высоких температурах и плавно снижается при понижении температуры до уровня 0.3 – 0.6.

### 2.1.3. Квадрупольное взаимодействие: случаи слабого и сильного внешнего поля. Квадрупольная и магнитная релаксация.

Если спин ядра  $I > 1/2$ , распределение заряда в нем не является сферическим, и помимо электрического «точечного» заряда, они обладают электрическими моментами более высокого порядка (квадрупольный, октупольный и т. д.). В ЯМР спектроскопии обычно ограничиваются рассмотрением эффектов, связанных с квадратупольным моментом. Он взаимодействует с градиентом электрического поля (ГЭП), возникающим в кристаллических решетках низкой симметрии (или в локальном лигандном окружении низкой симметрии). Это взаимодействие, являясь чисто электрическим, может сдвигать и расщеплять энергетические уровни ядра, влияя таким образом на параметры ядерного магнитного резонанса. Гамильтониан квадратупольного взаимодействия, записанный в собственных главных осях, выглядит следующим образом [166]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{(3e_p V_{zz} Q)}{6I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.1.17)$$

где  $e_p$  – заряд протона,  $V_{zz}$  – максимальная компонента тензора ГЭП,  $Q$  – квадратупольный момент ядра,  $\eta = (V_{y'y'} - V_{x'x'})/V_{z'z'}$  — параметр асимметрии ГЭП, который может принимать значения  $0 \leq \eta \leq 1$ . Квадрупольную частоту определяют как  $\nu_Q = (3e_p V_{zz} Q)/(2I(2I-1)h$

Принято рассматривать два предельные случая: в первом из них зеемановское взаимодействие много больше квадратупольного и квадратупольное выступает как возмущение. Главные оси связаны с внешним полем, углы, связывающие их и главные оси тензора ГЭП, обозначим как  $\theta$  и  $\phi$ . Несложно получить, что в первом порядке теории возмущений коррекция к частоте перехода ЯМР выглядит как

$$\Delta\nu_Q = \frac{\nu_Q}{2} [3 \cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi] \left(m - \frac{1}{2}\right) \quad (2.1.18)$$

Видно, что переход  $+1/2 - -1/2$  не смещается, остальные переходы в случае равного нулю параметра асимметрии смещаются вверх и вниз от центрального на пропорциональные друг другу величины. В результате спектр расщепляется на  $2I$  эквидистантных линии, при этом это расщепление зависит от угла даже при  $\eta = 0$ . Во втором порядке теории возмущений центральная линия также смещается. Обычно эта величина по порядку величины сравнима с орбитальным и дипольным сдвигом. Квадрупольно уширенный спектр порошка будет состоять из центральной линии и двухъярусных «плеч», симметричных в случае отсутствия асимметрии ГЭП. Поскольку основные оси тензора ГЭП задаются распределением зарядов в окружении

позиции квадрупольного ядра, то они не обязательно совпадают с осями, заданными внешним магнитным полем. Поэтому расчет спектра на порошковом образце включает усреднение по углам  $\theta$  и  $\phi$ . Пример расчета порошковых спектров приведен в [175].

Другой предельный случай связан с ситуацией, когда квадрупольное взаимодействие существенно больше магнитного. В случае, если внешнее поле отсутствует, реализуется случай чистого квадрупольного резонанса. В случае аксиально симметричного ГЭП знак проекции ядерного спина в выражении 2.1.17 не имеет значения, поэтому уровни энергии оказываются двукратно вырожденными, а расстояние между ними, т.к. частота переходов с правилом отбора  $\Delta m = \pm 1$  будет кратно отличаться. В результате мы будем иметь набор квадрупольных линий с кратными частотами. В случае асимметричного ГЭП в принципе разрешены и переходы с  $\Delta m = \pm 2$ . Магнитное поле снимает вырождение состояний с  $I_z = \pm m$ . Энергетические уровни расщепляются и наблюдаются пары переходов с  $\Delta m = 1$ . Схематическое изображение обоих случаев соотношения между взаимодействиями для спина  $3/2$  изображены на рис. 2.1.1.

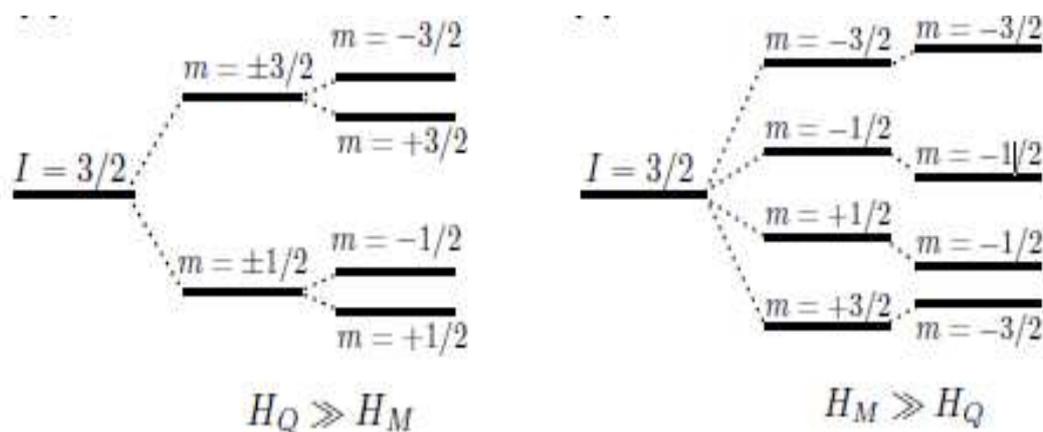


Рис. 2.1.1. Схема энергетических уровней ядра со спином  $3/2$  для случая большой (слева) и малой (справа) величины квадрупольного взаимодействия по сравнению с зеемановским. В обоих случаях сначала показан уровень в отсутствие внешних воздействий, потом – в присутствии наиболее сильного из них, и затем – в присутствии обоих взаимодействий.

В низкосимметричных случаях искажения уровней энергии в обоих пределах обычно рассчитываются численно. Поскольку и ГЭП, и внутреннее поле привязано к направлениям кристаллических осей, то усреднение по порошку в данном случае имеет смысл только по отношению к направлению радиочастотного поля  $B_1$  и в первом приближении им можно пренебречь.

Флуктуации градиента электрического поля вызывают в обоих случаях соотношения квадрупольного и магнитного взаимодействия квадрупольную спин-решеточную релаксацию. В случае  $H_Z \gg H_Q$  квадрупольная релаксация не происходит на центральном переходе, но зато существует релаксация между уровнями с  $\Delta m = \pm 2$  (см. рис. 2.1.2 пример для спина  $5/2$ ). Это

приводит к тому, что, в отличие от чисто магнитного механизма релаксации, насыщение одного сателлита должно приводить к уменьшению интенсивности другого сателлита и к увеличению интенсивности центрального перехода, обратный процесс также возможен. В этой связи при измерениях на квадрупольных сателлитах необходимо учитывать присутствие двух механизмов релаксации. В большинстве случаев вычисление скоростей релаксации для ситуаций, когда учитываются как магнитные, так и квадрупольные взаимодействия, возможно только численно и весьма громоздко. При этом если квадрупольная релаксация (которая в диэлектриках всегда определяется взаимодействием со степенями свободы кристаллической решетки) определяется рамановским процессом, то при высокой температуре её скорость пропорциональна  $T^2$ , а при низкой –  $T^7$  [176]. С другой стороны, величина этой релаксации при температурах ниже 100К обычно не превышает 10 мс (и падает по степенному закону с понижением температуры), она, как правило, проигрывает магнитным механизмам релаксации, чья интенсивность с понижением температуры растет. Исключение здесь составляет магнитная релаксация, носящая щелевой характер, как например в случае если электронные спины образуют антиферромагнитные димеры, но в представленной работе в таких случаях использовались ядра с очень небольшим квадрупольным расщеплением. Поэтому в данной работе для случая  $H_z \gg H_Q$  рассматривается только магнитная релаксация.

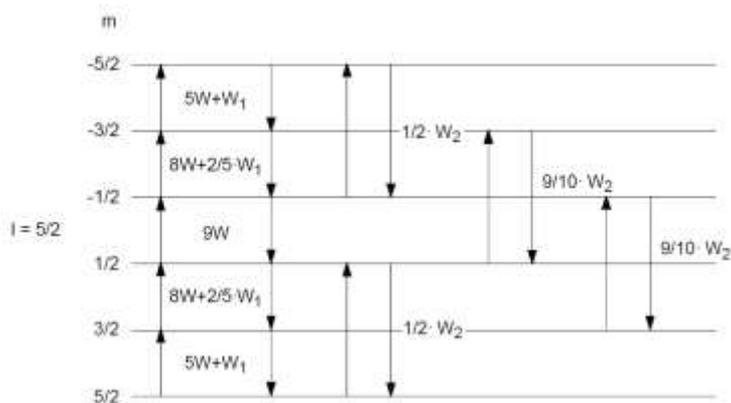


Рис.2.1.2. Схематическое изображение релаксационных переходов между энергетическими уровнями для ядра со спином  $5/2$  [177]. Здесь обозначение  $W$  относится к магнитному каналу релаксации,  $W_1$  – к одноквантовым переходам квадрупольного механизма релаксации,  $W_2$  – к двухквантовым переходам квадрупольного механизма релаксации.

В параграфе 5.3. представлены в том числе исследования методом ЯКР на ядре  $^{115}\text{In}$ . Для корректной интерпретации спектра при высоких температурах и последующего исследования температурной зависимости параметра порядка были рассчитаны квадрупольные частоты для ядра со спином  $I = 9/2$  в зависимости от параметра асимметрии и затем в зависимости от магнитного поля [A13]. Поскольку вышеупомянутый степенной ход температурной зависимости релаксации не наблюдался, была принята гипотеза о магнитной природе релаксации и в этом случае. Релаксационная кривая эволюции намагниченности для спина  $9/2$ , измеренная на линии,

соответствующей переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ , содержит четыре слагаемых. Дж. Чепин и Дж.Х. Росс предложили [178] формализм для расчета коэффициентов экспоненциальных слагаемых как функции параметра асимметрии для релаксации в магнетиках. Экспериментальная кривая была смоделирована с использованием рассчитанных для соответствующих параметров асимметрии коэффициентов в предположении о равенстве вкладов в релаксацию двух позиций индия. Эволюция намагниченности для каждого вклада моделировалась как

$$M_{Ini} = \sum_k C_k \exp\left(-\left(\frac{\rho_k t}{T_1}\right)^b\right). \quad (2.1.19)$$

Коэффициенты представлены в таблице 2.1.1.

$k$	$\rho_1$	$\rho_1$	$\rho_1$	$\rho_1$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
In1	3	10	20.7	35.5	0.016	0.031	0.135	0.818
In2	3	10	20.5	34	0.007	0.028	0.122	0.843

Таблица 2.1.1. Релаксационные экспоненты и соответствующие весовые коэффициенты для  $\eta = 0.5$  и  $0.1$ . [178]

#### 2.1.4. ЯМР в упорядоченной фазе.

Большинство из исследованных в данной диссертации образцов при низких температурах переходит в антиферромагнитную фазу. В упорядоченной фазе присутствует внутреннее поле, порождаемое альтернированной намагниченностью неелевских подрешеток. В присутствии такого поля линия ЯМР на ядре немагнитного иона сдвигается или расщепляется сообразно количеству магнитно-неэквивалентных позиций ядер, на которых регистрируется ЯМР. Заметим, что в упорядоченной фазе таких позиций может быть больше, чем в парамагнитной, более того, при метамагнитном переходе, когда происходит смена конфигурации подрешеток, число таких позиций может поменяться. В порошковом образце на каждой из позиций возможно бесконечное число конфигураций внешнего и внутреннего поля, что образует сплошной профиль, в случае измерения с протяжкой поля описывающийся формулой [179]

$$f(H, H_A, H_0) = \frac{1}{4H_A} \left| 1 + \frac{H_0^2 - H_A^2}{H^2} \right| (1 - \varepsilon(H)) + \delta(H) \quad (2.1.20)$$

$$\text{для } |H_0 - H_A| \leq H \leq H_0 + H_A$$

$$\text{где } \varepsilon(H) = \begin{cases} 0 & \text{для } H > 0 \\ 1 & \text{для } H = 0 \end{cases}$$

Здесь  $H_0$  – Ларморовское поле,  $H_A$  – внутреннее поле в антиферромагнетике. Такой профиль имеет форму искаженной трапеции (рис. 2.1.3.) Если в структуре присутствует несколько магнито-неэквивалентных позиций с разным внутренним полем  $H_A$ , то спектр будет состоять из набора трапеций разной ширины, интегральная интенсивность (площадь) которых будет пропорциональна доле данной позиции. Аналогичные расчеты выполнены и для ситуации, когда измерения проводились с протяжкой частоты, профиль линии при этом имеет похожую трапециевидную форму, но развернут в обратную сторону. Исследование спектров ЯМР в упорядоченной фазе позволяет выяснить количество магнито неэквивалентных позиций и величину внутреннего поля на каждой из них. Нетрапециевидная форма спектра свидетельствует о широком распределении значений внутреннего поля, что может означать (i) незавершенность магнитного перехода, (ii) несоразмерность магнитной структуры (например, спиральные фазы), (iii) наличие существенного подмагничивания магнитной структуры внешним полем, (iv) реализацию спин-стекольной, а не магнитоупорядоченной фазы.

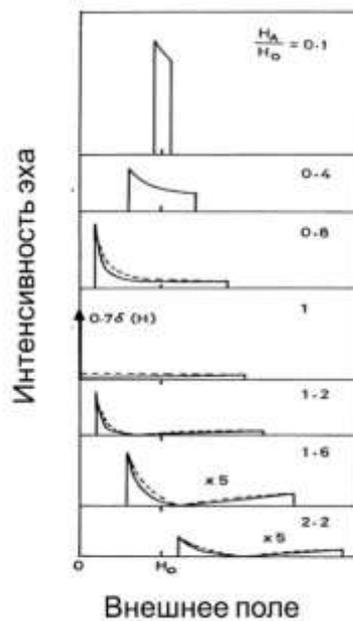


Рис. 2.1.3. Рассчитанный порошковый профиль спектра ЯМР в антиферромагнитной фазе при протяжке поля для разных значений соотношения  $H_A$  к  $H_0$ . Модифицированный рисунок из [179].

Внутреннее поле, измеряемое как указано выше по сдвигу линии в кристалле или ширине трапеции в порошковом спектре, или в случае более широкого распределения – как изменение ширины линии ЯМР, а также как расщепление или уширение линии ЯКР (см. 2.1.3.) ниже температуры Нееля, может выступать мерой параметра порядка. Соответственно температурные зависимости этих величин можно обрабатывать критической экспонентой  $\beta$ ,

получая информацию о структуре упорядочения. Ядерная спин-решеточная релаксация ниже температуры упорядочения рассматриваемая как рассеяние коллективной спиновой волны на ядерных спинах, определяется выражением [180]

$$\begin{cases} T \gg \Delta_A: & T_1^{-1} \sim T^3 \\ T \ll \Delta_A: & T_1^{-1} \sim T^2 \exp(-\Delta_A/T) \end{cases} \quad (2.1.21)$$

где  $\Delta_A$  – щель анизотропии (или магнетонная щель в фазе насыщения).

Внутреннее поле в упорядоченной фазе часто достаточно велико, чтобы можно было проводить измерения и без включения внешнего поля. На ядрах магнитных ионов это поле достигает десятков тесла, но динамика магнитной подсистемы при этом настолько медленная, что релаксация не очень быстрая и измерения ЯМР в этом случае могут быть вполне успешными, нужно только суметь найти частотный диапазон линии. В рамках этой диссертации такие измерения не проводились.

### 2.1.5. Приборы и оборудование для ЯМР/ЯКР экспериментов.

Представленные в диссертации экспериментальные данные исследований ЯМР и ЯКР были получены на установках в КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Дрезденского Института физики твердого тела и материаловедения общества Лейбница (далее IFW-Dresden), Германия, Института физики твердого тела и материаловедения Технического Университета Дрездена (далее TU Dresden), Германия. Основные характеристики измерительных установок приведены в таблице 2.1.2.

Все магниты имели однородность поля на объеме образца не хуже  $10^{-5}$ . Для установки в КФТИ им. Е.К.Завойского автором диссертации были разработаны и совместно с другими членами группы изготовлены температурные приставки для ЯМР измерений: продувной криостат [181] на температурный диапазон 2.2 – 300 К и термостат 300 – 515 К. Для дополнительной стабилизации температуры используется температурный контроллер LakeShore 331. Особенностью разработки этих термостатов было ограничение размера, обусловленное «теплой дырой» электромагнита 6 см и доступность жидкого гелия в транспортных сосудах Дьюара объемом 10 л. Для низкотемпературных измерений это является особенной проблемой, т.к. при исследованиях не на протонах или ядрах фтора, а на ядрах, имеющих слабую относительную «чувствительность», измерения требуют большого количества накоплений сигнала для приемлемых параметров сигнал/шум. Для получения как релаксационных кривых, так и спектров ЯМР, при низких температурах имеющих большую ширину и регистрируемых при пошаговой протяжке частоты, обычно необходимо несколько часов на одну температурную точку. Была проведена модернизация продувного криостата,

дополнившая термоконтроллером с PID регулированием существовавшее поддержание режима температуры двумя регулируемыми клапанами потока гелия. Теперь продувной криостат позволяет поддерживать температуру в диапазоне 15 –100 К при расходе менее 5 л гелия за рабочий день, в диапазоне 3 – 15 К – менее 8 л и в диапазоне 100 – 300 К - менее 3 л за рабочий день.

Организация	производитель (спектрометр/магнит)	Диапазон частот	Диапазон магнитных полей	Диапазон температур	примечание
КФТИ	Tecmag Redstone/ Bruker	0.2-125 МГц	0 – 2 Тл	3.3 – 515 К	Электромагнит, протяжка частоты/поля, две самодельные термоприставки
КФТИ	Tecmag Redstone	0.2-125 МГц	–	1.5 – 300 К	ЯКР, протяжка частоты, проточно-заливной криостат
IFW-Dresden	Tecmag Redstone /Oxford Instruments	5-500 МГц	0 – 16 Тл	1.5 – 400 К	Протяжка поля/частоты, криостат VTI
IFW-Dresden	Tecmag Redstone/ MagneX Scientific	5-500 МГц	0 – 9.2 Тл	1.5 – 325 К	Протяжка поля/частоты, проточно-заливной криостат
IFW-Dresden	Tecmag Apollo/ Bruker	0.2-125 МГц	0 – 7.05 Тл	1.5 – 325 К	Протяжка частоты, проточно-заливной криостат
IFW-Dresden	Tecmag LapNMR	0.2-125 МГц	–	1.5 – 325 К	ЯКР, протяжка частоты, проточно-заливной криостат
TU Dresden	Tecmag LapNMR/ Oxford Instruments	0.2-125 МГц	0 – 15 Тл	1.5 – 325 К	Протяжка поля/частоты, криостат VTI

Таблица 2.1.2. Основные характеристики использованных ЯМР/ЯКР установок.

Низкотемпературные датчики ЯМР, используемые в большинстве экспериментов, сделаны на основе стандартной конструкции, используемой в большинстве лабораторий ЯМР, занимающихся аналогичными исследованиями. Обычно все такие датчики изготавливаются в самом научном учреждении или совместно с небольшой компанией, занимающейся штучным производством научного оборудования. Автор диссертации принимала участие в разработке и монтаже датчиков для нескольких вышеперечисленных установок, все датчики, продувной

криостат и высокотемпературный термостат спектрометра КФТИ изготовлены самостоятельно. Требования к таким датчикам достаточно очевидны: они не должны содержать магнитных материалов, поэтому изготавливаются обычно из латуни, титана или некоторых марок нержавеющей стали, а также с применением фторопласта, текстолита и керамических материалов. Необходимо ограничить приток тепла к образцу, сохранив возможность регулировать находящиеся в низкотемпературной части подстроечные конденсаторы и катушки, а также иметь возможность вращения образца для измерения угловых зависимостей. Для этого в качестве управляющих тяг обычно используют комбинацию из трубок и стержней из нержавеющей стали и керамики со стыками, обеспечивающими тепловой люфт длины, т.к. термическое расширение конструктивных деталей в данном случае существенно. Стыковка с горловиной криостата должна быть вакуумно изолирована, чтобы предотвратить попадание атмосферного воздуха в холодную часть криостата, а также обеспечить возможность создавать в криостате пониженное давление для достижения температур ниже 4.2 К. Резонансный контур для измерений ЯМР/ЯКР должен удовлетворять двум условиям: настраиваться на желаемую частоту в мегагерцовом диапазоне и иметь импеданс 50 Ом, для оптимального согласования с остальным электронным измерительным оборудованием. Для этих целей использовались керамические переменные конденсаторы (в самых ранних измерениях – фторопластовые), помещенные в криогенную область, управляемые металлокерамическими тягами, через герметичный переходник выведенными наружу. Исключение составляет датчик для измерений при низких температурах в продувном криостате КФТИ, т.к. ввиду ограниченного объема поместить конденсаторы в низкотемпературную область не представляется возможным. Поэтому конденсаторы для подстройки и согласования находятся при комнатной температуре, а длина линии между ними и измерительной катушкой составляет около 15 см. Образующийся контур с распределенными параметрами несколько снижает чувствительность датчика, но ввиду ограничений на внутренний диаметр (менее 2 см до стенок внутренней кварцевой трубки) использование другой конструкции невозможно. Для всех установок изготовление измерительных катушек и конструктивных деталей измерительной головки датчика (включая размещение термосенсора, изготовление приспособлений для вращения образца, нагревательного элемента для точной стабилизации температуры и т.п.) производилось вручную для каждого конкретного измерения. При измерениях на ядрах меди, ванадия, алюминия, имеющих близкое гиромагнитное отношение и, соответственно, близкие частоты ЯМР, для избежания перекрытия полезного сигнала паразитным сигналом измерительные катушки изготавливались из серебряной проволоки, а близлежащие латунные конструктивные детали заменялись на изготовленные из других материалов. При измерении на ядрах натрия в датчике не использовались стеклянные детали, клеи и другие диэлектрические материалы были

проверены на наличие натрия, для образцов использовались кварцевые ампулы. Настройка контуров осуществлялась с использованием спектроанализаторов VNA, VNA-pro и Ajilent 4294a. Для обработки и моделирования результатов частично использовались программы, написанные в среде Python.

Образцы для ЯМР исследований были получены от квалифицированных научных групп, которыми предварительно была сделана их подробная характеристика, а в случае монокристаллов – указаны направления кристаллических осей. В некоторых случаях для исследований нами была использована методика создания квази-кристалла из порошка, используя одноионную анизотропию g-фактора. Тщательно размолотый порошок размешивался с медленно застывающей эпоксидной смолой и помещался в магнит 7.05 Тл на 12 часов. Степень ориентации порошинок после застывания смолы контролировалась рентгеновской дифракцией.

## **2.2. Дополнительные методы.**

В дополнение к исследованиям методом ядерного магнитного и квадрупольного резонанса использовались также и другие экспериментальные методы, которые будут кратко и с некоторыми упрощениями охарактеризованы в этом разделе, чтобы облегчить понимание экспериментальных результатов в следующих главах.

### **2.2.1. Электронный парамагнитный резонанс.**

Общие физические принципы метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) сходны с изложенными в параграфе 2.1.1. принципами ЯМР, но в отличие от него, в данном случае основным объектом выступают не спины ядер, а спины электронов, магнитный момент которых превышает ядерный на три порядка. Резонансный переход между разделенными зеемановским расщеплением в магнитном поле состояниями электронного спина осуществляется здесь под воздействием микроволнового излучения гигагерцового диапазона (как и в ЯМР, регистрируются переходы с правилом отбора  $\Delta m = \pm 1$ ). Это, с одной стороны, резко увеличивает чувствительность метода, а с другой создает технические сложности для реализации экспериментальной аппаратуры. Поскольку варьировать частоту на одних и тех же трансферных линиях в этом случае затруднительно, обычно измерения производят на выбранной частоте при протяжке поля. В ЭПР гораздо менее, чем в ЯМР распространены импульсные методы измерения (а в концентрированных магнетиках ввиду быстрой релаксации исследования на современных импульсных спектрометрах, как правило, невозможны), поэтому

большинство экспериментов производится на так называемых CW установках, когда внешнее магнитное поле изменяется непрерывно линейно от времени, микроволновый сигнал подается постоянно, а регистрируется его поглощение в области резонанса. Полученная линия характеризуется несколькими параметрами: (i) форма – лоренцева, гауссова, дайсоновская или более сложная с неразрешенной структурой – указывает в первую очередь на характер взаимодействий, а также на другие факторы, (ii) ширина линии – также указывает на характер взаимодействий, (iii) интегральная интенсивность линии характеризует магнитную восприимчивость спиновой системы, (iv) резонансное поле служит характеристикой кристаллического окружения и внутренних магнитных полей. Для свободного электрона коэффициент пропорциональности между магнитным полем и частотой измерения -  $g$ -фактор,  $g = h\nu / \mu_B H = 2$ . Для иона, находящегося в кристаллической решетке,  $g$ -фактор может отклоняться от этого значения в зависимости от симметрии лигандного окружения, спин-орбитального взаимодействия и т.п. В коррелированных магнетиках при низких температурах возникает внутреннее магнитное поле, которое также смещает линию и вызывает отклонение эффективного  $g$ -фактора от двойки. В случае низкой симметрии лигандного окружения иона (т.е. кристаллического поля) одноионный  $g$ -фактор анизотропен. Поэтому при исследовании кристаллических образцов наблюдается угловая зависимость  $g$ -фактора, а при исследовании порошковых образцов спектр имеет характерную форму, аналогичную форме линии ЯМР порошка при наличии анизотропного сверхтонкого (или ядерно-ядерного) взаимодействия. Эффективный спиновый гамильтониан, позволяющий рассчитать расщепление уровней и возможные резонансные переходы, можно записать:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{CF} \quad (2.2.1)$$

где в качестве слагаемых выступают зеемановское, спин-орбитальное, спин-спиновое (включая обменное) взаимодействие и взаимодействие с кристаллическим полем. В зависимости от вещества эти слагаемые могут по-разному различаться по величине или быть пренебрежимо малыми или вообще отсутствовать. При приближении к температуре упорядочения из-за роста корреляций и замедления флуктуаций электронных спинов сигнал электронного парамагнитного резонанса в X-диапазоне, характерном для большинства ЭПР спектрометров, исчезает.

В упорядоченной антиферромагнитной фазе, наблюдается уже не резонансное поглощение энергии индивидуальными спинами, а возбуждение коллективных колебаний спинов, спиновые волны. Это, строго говоря, это некорректно называть электронным парамагнитным резонансом, поэтому в этой диссертации при описании экспериментов в упорядоченной фазе используется более общий термин «электронный спиновый резонанс».

Также в литературе можно встретить термин «антиферромагнитный резонанс» (или в случае ферромагнетика – «ферромагнитный резонанс»). В коллинеарном антиферромагнетике в магнотном спектре открывается щель, связанная с анизотропией. Эта щель в подавляющем большинстве случаев существенно больше, чем частота, используемая в X и Q диапазоне, поэтому сигнал не регистрируется на стандартных спектрометрах. Для исследования спинового резонанса в АФМ фазе используются специальные спектрометры, оборудованные магнитом с широким диапазоном поля и возможностью генерации (и регистрации) переменного сигнала на большом наборе частот вплоть до субтеррагерцового, что позволяет строить диаграммы частота – поле. В парамагнитной фазе такой спектрометр дает возможность как минимум гораздо более точно определять g-факторы за счет возможности построения и линейной аппроксимации частотно-полевой зависимости сигнала, а также позволяет увереннее разрешить компоненты сложных спектров. В антиферромагнитной фазе в коллинеарном антиферромагнетике с легкой осью наблюдается несколько мод (сигналов) с разной полевой зависимостью:

$$\begin{aligned}
 H \parallel \text{ легкой оси}, \quad H < H_{sf}: \quad & \nu_{1,2} = \Delta \pm \frac{g\mu_B}{h} H \\
 H \parallel \text{ легкой оси}, \quad H > H_{sf}: \quad & \nu_1 = 0, \nu_2 = \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{h} H\right)^2 - \Delta^2} \\
 H \perp \text{ легкой оси}: \quad & \nu = \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{h} H\right)^2 + \Delta^2}
 \end{aligned} \tag{2.2.2}$$

Здесь  $H_{sf}$  – поле спин-флоп перехода,  $\Delta = (g\mu_B/h)H_{sf}$  – щель анизотропии, которая часто определяется через обменное поле  $H_E$  и поле анизотропии  $H_A$ :  $\Delta = (g\mu_B/h)(2H_E H_A)^{1/2}$  [182]. Пример экспериментальной частотно-полевой диаграммы антиферромагнитного резонанса в коллинеарном магнетике, соответствующей формализму 2.2.2. представлен на рис. 2.2.1. Заметим, что если порядок имеет ограниченную длину корреляции и система состоит из наноразмерных частиц (кластеров) выше блокинг-температуры, то каждая из таких частиц выступает как отдельный резонирующий магнитный момент и частотно-полевая зависимость будет линейной. Роль поля анизотропии в случае таких кластеров играет обычно форм-фактор частицы, а также, если частицы состоят из счетного числа ионов с сильным спин-орбитальным взаимодействием, то такое взаимодействие.

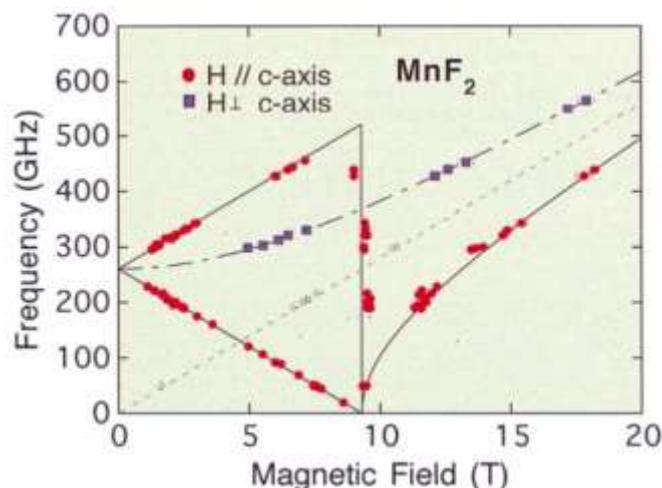


Рис.2.2.1. Частотно-полевая диаграмма спинового резонанса в АФМ фазе для  $\text{MnF}_2$  при  $T=5$  К [183].

Измерения ЭПР и ЭСР в антиферромагнитной фазе, результаты которых приведены в этой диссертации, выполнены в лаборатории ЭПР др. В. Катаева в IFW-Dresden (Германия) частично самостоятельно на спектрометре, разработанном и собранном сотрудниками лаборатории на основе векторного анализатора цепей миллиметрового диапазона (MVNA) производства компании AV Millimetre. Этот векторный анализатор используется как для генерации переменного поля миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, так и для фазочувствительного детектирования сигнала. Он позволяет квазинепрерывно перестраивать частоту СВЧ в широком диапазоне от 16 ГГц до 800 ГГц. Спектрометр имеет несколько измерительных вставок, позволяющих производить эксперименты с большим набором частот. Спектрометр дополнен сверхпроводящим магнитом от Oxford Instruments, позволяющем развертывать поле до 15 Тл в обычном режиме и до 17 Тл с откачкой гелия для понижения температуры сверхпроводящих катушек. Измерительный криостат позволяет получать стабильную температуру от 2 до 300 К. Эксперименты в X-диапазоне (9.5 ГГц) проводились на спектрометре Bruker EMX.

### 2.2.2. Магнитометрия.

Измерения магнитной восприимчивости как правило являются как наиболее информативными экспериментами при исследовании магнетизма вещества, так и стартовой точкой исследований магнетиков. Первые исследования выполняются еще на стадии изготовления образцов, чтобы определить основные параметры соединения. Данные магнитометрии желательно иметь до начала ЯМР исследований, т.к. они помогают корректно выбрать полевой и температурный диапазоны измерений. И, конечно, данные

магнитометрических исследований сами по себе несут важную информацию о свойствах исследуемого вещества. Перечислим коротко основные эксперименты, проводившиеся в рамках данной диссертационной работы.

Во-первых, это исследования температурной зависимости магнитной статической (DC) восприимчивости в температурной области выше магнитного упорядочения. В исследуемых нами магнетиках восприимчивость содержит диамагнитный, Ван-Флековский и Ланжевеновский вклады. Диамагнитный вклад вызван поляризацией внутренних электронных оболочек, Ван-Флековский парамагнетизм обусловлен подмешиванием в магнитном поле возбужденных энергетических состояний электронов к основному. Если энергия теплового возбуждения ионов меньше расщепления между основным состоянием и возбужденными уровнями, то этот вклад температурно-независим, а величина его обратно пропорциональна расщеплению уровней. Оба эти вклада существенно меньше Ланжевеновского, или, как его чаще называют, вклада парамагнетизма типа Кюри-Вейса [184]. Этот вклад зависит от температуры как

$$\chi = \frac{N_A \mu_{eff}^2 / 3k_B}{T - \Theta} \quad (2.2.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Theta$  – температура Вейса, которая связана с величиной и знаком обменного взаимодействия. Для ферромагнитного взаимодействия знак температуры Вейса положителен, для антиферромагнитного – отрицателен. Эффективный момент связан со спином иона и  $g$ -фактором соотношением (здесь  $n$  – число магнитных центров):

$$\mu_{eff}^2 = n g^2 S(S + 1) \mu_B^2 \quad (2.2.4)$$

Обычно наиболее информативным для наших целей является зависимость обратной восприимчивости (за вычетом температурно-независимого вклада) от температуры. Высокотемпературная линейная часть позволяет определить температуру Вейса (т.е. тип и, иногда, величину максимального обменного взаимодействия в системе), извлечь величину эффективного магнитного момента и  $g$ -фактора (хотя более надежными для этой цели являются измерения частотно-полевой зависимости ЭПР). При понижении температуры в низкоразмерных и фрустрированных магнетиках обратная восприимчивость обычно отклоняется от линейности, маркируя область корреляций или «включения» следующего по величине взаимодействия. Направление отклонения дает указание на знак этого взаимодействия. И, наконец, при дальнейшем понижении температуры возможна регистрация особенности на температурной зависимости восприимчивости, характерная для перехода в

магнитоупорядоченное состояние. Для неелевского перехода такая особенность – пик на температурной зависимости восприимчивости, при этом кривая  $M/H$  ниже этого пика анизотропна. В случае, если магнетизм системы не кюри или неелевского типа, а носит, например, щелевой характер (самые популярные случаи это магнитные димеры и цепочки с альтернированным обменом), восприимчивость с понижением температуры будет не расти, как в случае закона кюри, а спадать по экспоненциальному закону. В чисто парамагнитном случае восприимчивость, измеряемая как отношение намагниченности к полю, не зависит от поля, но в коррелированном магнетике или просто в достаточно больших полях зависимость  $\chi(T)$  меняется с полем, поэтому для анализа сигнала ЯМР (например для построения  $K(\chi)$ ) корректно использовать данные макроскопической восприимчивости, полученные не в малых полях, как это предполагается стандартными измерениями, а в том же поле, где измерялся ЯМР. Сами по себе зависимости  $\chi(T)$ , снятые в последовательно растущих полях, также несут важную информацию: по ним можно проследить подавление (или рост!) с полем корреляций или упорядоченной фазы, закрытие полем щели в спектре спиновых возбуждений и так далее.

Другой важный типа магнитометрического эксперимента – измерение зависимости намагниченности образца от поля. Таким образом мы можем узнать поле и момент насыщения, наличие или отсутствие гистерезиса и его параметры, а также наличие и поле метамагнитных реориентационных переходов. Наиболее простой случай коллинеарного антиферромагнетика предполагает спин-флоп переход в поле, приложенном параллельно легкой оси, при котором происходит разворот спинов на 90 градусов перпендикулярно внешнему полю. Поле спин-флопа связано с параметром анизотропии, как указано в параграфе 2.2.1. Наличие спин-флоп перехода также однозначно свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка даже если в пределах достижимых экспериментально полей не наблюдается искривления зависимости  $M(H)$ , связанного с постепенным насыщением.

В случае спинового стекла температурная зависимость восприимчивости будет иметь ряд особенностей. Первым характерным признаком, заставляющим рассмотреть версию спинового стекла, является различие между данными, измеренными на подъеме температуры после разных условий замораживания: во внешнем поле и без такового (поле включается уже при максимально низкой температуре). Кроме того, часто, хотя и не всегда, пик, маркирующий переход в статическое состояние, достаточно сильно размыт и представляет собой скорее широкий максимум. И отдельной хорошо развитой областью исследований является исследование релаксации со временем намагниченности спиновых стекол после включения или выключения внешнего поля, эти эксперименты не проводились в процессе исследований, представленных в этой диссертационной работе.

Другим важным тестом спин-стекольного состояния считается измерение динамической (АС) магнитной восприимчивости. Для проведения этих экспериментов не обязательно внешнее постоянное магнитное поле, в них исследуется отклик системы на переменное поле, имеющее частоту от десятых герца до десятков килогерц. АС восприимчивость измеряет медленную динамику магнитной системы (а не только переход в статическое неупорядоченное состояние). Максимум температурной зависимости  $\chi'$  связан с временем корреляции: в этой точке  $\tau = \omega^{-1}$ . Существует много различных экспериментов в рамках этого метода [185], но в данной диссертационной работе использовалось главным образом исследование зависимости положения максимума  $\chi'$  от частоты эксперимента. Такая зависимость позволяет четко идентифицировать переход в спин-стекольное состояние, а также оценить температуру перехода и параметры установившегося спин-стекольного состояния, а именно энергию активации и критические индексы. Исследования АС восприимчивости также эффективны, например, в изучении суперпарамагнетиков или сверхпроводников, но в рамках этой работы такие исследования не проводились.

Для магнитных измерений в рамках работ, изложенных в этой диссертации, использовались приборы фирмы Quantum Design: Сквид-магнитометры MPMS XL-7, позволяющие проводить измерения статической намагниченности в полях до 7 Тл и при температурах от 1.8 до 400 К, системы измерения физических свойств PPMS 7 и PPMS 9, оснащенные вибрационным магнитометром и приспособлением для измерения АС восприимчивости ACMS II. PPMS позволяет проводить исследования в полях 7 и 9 тесла соответственно в диапазоне температур 2 – 300 К. Переменное поле ACMS II находится в интервале 0.05 – 15 Э на частотах 10 Гц – 10 кГц. Использовались установки, находящиеся в IFW-Dresden (группа А. Вольтер, большая часть измерений проводилась самостоятельно) и на Кафедре низких температур МГУ (группа проф. А.Н. Васильева, эксперименты проводились д.ф.-м.н. Е. Зверевой и к.ф.-м.н. Т. Васильчиковой).

### **2.2.3. МюСР.**

Метод МюСР основан на регистрации позитронов, образующихся в результате распада поляризованных мюонов, которыми «обстреливают» изучаемый образец. Когда мюон попадает в образец, его спин  $1/2$  прецессирует во внешнем или внутреннем магнитном поле и образующийся позитрон вылетает под углом, связанным с направлением спина мюона в момент распада. В эксперименте регистрируют зависимость угла вылета позитронов от времени пребывания в образце породивших их мюонов. МюСР считается одним из самых эффективных методов обнаружения и идентификации магнитоупорядоченного состояния, даже в

присутствии микроскопического фазового расслоения и при небольшом количестве упорядоченной фазы. Аббревиатура МюСР подразумевает сразу три различных варианта расшифровки в зависимости от типа проводимого эксперимента. Различают (i) Мюонное спиновое вращение (rotation) – когда эксперимент проводится в нулевом или постоянном поперечном по отношению к траектории мюонов и исходному направлению их спина поле, (ii) Мюонную спиновую релаксацию – когда эксперимент проводится в постоянном продольном поле, и (iii) Мюонный спиновый резонанс, когда эксперимент проводится в постоянном продольном поле и переменном поперечном. В этой диссертации приведены только результаты измерения Мюонного спинового вращения в нулевом внешнем поле. Для описания непосредственных результатов эксперимента используют понятие поляризации мюона  $P_z(t)$  или асимметрии сигнала МюСР, а именно:

$$A(t) = \frac{P_z(t)}{P_z(0)} = \frac{N_B(t) - N_F(t)}{N_B(t) + N_F(t)} \quad (2.2.5)$$

здесь  $N_B$  – число позитронов, зарегистрированных датчиками против направления движения мюона (поляризованный спин мюона исходно направлен против вектора его движения в силу условий приготовления мюонов), а  $N_F$  – число позитронов, зарегистрированных датчиками по ходу движения. Заметим, что в кристаллах места локализации мюонов не произвольны, а определяются в первую очередь кулоновским рельефом, а также другими факторами. Положений, на которых локализуется мюон, может быть одна или несколько. Если в образце присутствует неоднородное флуктуирующее поле (например, из-за диполь-дипольных полей ядер и парамагнитных электронных спинов), то асимметрия эволюционирует со временем как [186]

$$A(t) = \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \sigma^2 \tau^2) \exp\left(-\frac{\sigma^2 \tau^2}{2}\right) \right\} \exp(-\lambda t) \quad (2.2.6)$$

В этой формуле часть в фигурных скобках определяется статической частью внутреннего поля и аналогична гауссовой форме линии ЯМР (в принципе, возможно и описание аналогом лоренцевой линии, если неоднородное уширение, вызванное флуктуирующими внутренними полями мало).  $\lambda$  в данном случае определяет релаксацию сигнала асимметрии и выступает аналогом скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  в экспериментах ЯМР. В магнитоупорядоченной фазе в образце возникает сильное однородное внутреннее поле  $B_{loc}$  и спины мюонов прецессируют вокруг него. Если сделать усреднение по углу между направлением мюонного пучка и направлениями внутреннего поля в кристаллитах порошка, то, не учитывая пока релаксацию, можно получить формулу:

$$A(t) = \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega t) \right\} \quad (2.2.7)$$

где  $\omega = \gamma_{\mu} B_{\text{loc}}$ , и  $\gamma_{\mu} = 135.5 \text{ МГц/Тл}$  – гиромагнитное отношение мюона. Если существует несколько различных позиций локализации мюона, то второе слагаемое представляет из себя сумму вкладов со своими префакторами, соответствующими относительному заполнению позиций и частотами, соответствующими внутренним полям на каждой из позиций. Учет релаксации добавит к каждому из слагаемых, включая первое, равное  $1/3$ , экспоненциальный множитель со своим временем релаксации  $\lambda$ . Частота  $\omega$ , пропорциональная локальному полю, может выступать параметром порядка развивающейся магнитоупорядоченной фазы, а доля осциллирующего вклада 2.2.7 по отношению к суммарному вместе с 2.2.6. параметру асимметрии, показывает, какая часть образца перешла в магнитоупорядоченное состояние. Температурные зависимости этих параметров обычно используют для идентификации развития статических магнитных фаз ниже температуры перехода. Параметр  $\lambda$  может служить динамической характеристикой магнетизма системы, аналогично скорости ядерной спин-решеточной релаксации. Он также обычно имеет максимум на температуре перехода.

Эксперименты МюСР, результаты которых приведены в этой диссертации, были проведены группой проф. Х.-Х. Клаусса (TU-Dresden) совместно с группой Х. Люткенса (Paul Scherer Institut, Виллинген, Швейцария), автор диссертации принимала участие в обработке и интерпретации части экспериментальных данных.

#### 2.2.4. Измерение теплоемкости.

Исследования теплоемкости отражают свойства решеточной, зарядовой и спиновой системы исследуемого вещества. Они незаменимы в исследовании фазовых переходов и установлении границ на фазовой диаграмме. В исследуемых в данной диссертации диэлектрических соединениях основными вкладами в теплоемкость являются решеточный и магнитный. Решеточный вклад обычно доминирует в высокотемпературной области и его моделируют суммой двух составляющих: вкладом, описываемым моделью Эйнштейна:

$$C_{\text{lat}} = 3Rn \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \quad (2.2.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, частота  $\omega_E$  связана с так называемой температурой Эйнштейна  $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ . Этот вклад доминирует при наиболее высоких температурах и в пределе стремится к закону Дюлонга и Пти  $C = 3Rn$ . Для среднего и нижнего

температурного диапазона обычно используют также дебаевский вклад, который в пределе низких температур пропорционален кубу температуры:

$$C_{lat} = \frac{12}{5} \pi^4 R \nu \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.2.8)$$

здесь  $\Theta_D = h \nu_D / k_B$  – температура Дебая, связанная с  $\nu_D$  - максимальной частотой фононного спектра. Для получения интересующего нас магнитного вклада в теплоемкость из экспериментально измеренной температурной зависимости обычно вычитают решеточный вклад, смоделированный при помощи этих двух моделей. Решеточный вклад можно также смоделировать, используя экспериментально измеренную температурную зависимость теплоемкости изоструктурного немагнитного соединения, чья кристаллическая решетка максимально близка к кристаллической решетке изучаемого соединения.

Магнитная составляющая теплоемкости характеризует термодинамику магнитной подсистемы образца. При фазовом переходе второго рода, к которым относится, например, антиферромагнитный переход, наблюдается так называемая  $\lambda$ -аномалия на температурной зависимости теплоемкости. При этом для низкоразмерных и фрустрированных систем, в которых температура Нееля определяется не только и не столько величиной максимального обменного взаимодействия, в температурной зависимости теплоемкости существенно выше лямбда-пика часто наблюдается так называемый широкий корреляционный максимум, по температуре которого можно судить о величине максимальных обменных взаимодействий в системе. Ход температурной зависимости теплоемкости рассчитан теоретически для многих частных случаев, и аппроксимация экспериментальной кривой соответствующими законами позволяет сделать предположения о типе магнитной системы, величинах обмена и щелей в спектре спиновых возбуждений, если таковые есть.

Приведенные в этой диссертации результаты измерений теплоемкости получены и обработаны в группе проф. А.Н. Васильева (МГУ). Автор диссертации принимала участие в интерпретации некоторых из полученных результатов.

## ГЛАВА 3. ОДНОМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ ЦЕПОЧКИ

### 3.1. Магниторезонансные исследования квантового магнетика $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ со спином $S = 1/2$

В оксидах переходных металлов со сложной трехмерной структурой связь между спинами магнитных ионов может быть ограничена одним или двумя пространственными направлениями. Полученные одномерные и двумерные спиновые системы активно исследуются экспериментально, поскольку они могут демонстрировать новые основные состояния помимо классических ферро- или антиферромагнитных фаз с дальним упорядочением. Они также представляют интерес для проверки современных теорий квантового магнетизма в ограниченных измерениях.  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  – один из таких материалов, в котором в силу особенностей геометрии взаимодействий формируются одномерные спиновые цепочки [187]. Кристаллическая структура этого соединения относится к триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  ( $a = 5,448(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,632(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,393(6) \text{ \AA}$ ,  $R = 94,038(9)$ ,  $\beta = 90,347(6)$  и  $\gamma = 118,195(5)$ ). Основу магнитной решетки составляют деформированные слои соединенных между собой магнитных ионов  $\text{Cu(II)}$  и немагнитных комплексов  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . Ионы меди в этих слоях формально образуют треугольную решетку, при этом слои уложены друг на друга вдоль оси  $c$  (рис.3.1.1). При более внимательном рассмотрении геометрии слоя  $\text{Cu(II)}-[\text{VO}_4]$  в его структуре обнаруживаются цепочки, связывающие медь-кислородные плакетки и ванадий-кислородные тетраэдры:  $\dots\text{CuO}_4-[\text{VO}_4]_{2/2}-\text{CuO}_4-[\text{VO}_4]_{2/2}-\dots$ , направленные вдоль оси  $a$ . Каждый атом меди соединяется с четырьмя тетраэдрами  $[\text{VO}_4]$  через все углы плакетки  $\text{CuO}_4$ , соответствующей орбитали  $d_{x^2-y^2}$  (рис.3.1.1). Тетраэдры  $[\text{VO}_4]$  также соединяются с атомами  $\text{Cu}$  из соседних цепочек в  $ab$ -плоскости через аксиальный кислород комплекса  $\text{CuO}_6$ . Однако соответствующее межцепочечное расстояние  $\text{Cu}-\text{O}$ , равное  $2,436 \text{ \AA}$ , существенно больше, чем среднее межатомное расстояние  $\text{Cu}-\text{O}$  внутри цепочек, равное  $1,974 \text{ \AA}$ , причем такая межцепочечная связь может быть отнесена к полностью заполненной орбитали  $\text{Cu } d_{z^2}$ . Кроме того, треугольная геометрия связей ионов меди внутри слоя делает и без того слабое межцепочечное взаимодействие фрустрированным. Поэтому в первом приближении соседние цепочки внутри каждого слоя можно считать несвязанными. Данные по намагниченности и удельной теплоемкости для  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  продемонстрировали [187] наличие черт, характерных для развития корреляций при температуре ниже  $10 \text{ K}$ , а также показали, что дальний порядок устанавливается при  $T \approx 0.7 \text{ K}$ , что намного ниже формально определенного значения константы Кюри-Вейса  $\Theta = 5 \text{ K}$ , что, в принципе, ожидаемо для квази-

одномерных спиновых систем. В то же время попытка описать поведение магнитной системы простой моделью антиферромагнитных спиновых цепочек не удалась, более того, полевое поведение температурных зависимостей теплоемкости демонстрирует присутствие ферромагнитного взаимодействия в системе. Более тщательный структурный анализ показывает, что медь-ванадиевые слои в структуре не эквиваленты и присутствуют в соотношении 1:1. Обозначим позиции меди и ванадия в первом слое Cu1, V1 и во втором слое - Cu2, V2, слои чередуются в направлении оси *c*. В цепочках Cu1–V1 и Cu2–V2, как выяснилось, немного различается относительная ориентация мостиковых звеньев VO<sub>4</sub> относительно оси *a*. Согласно расчетам зонной структуры, представленным Цирлиным с соавторами [188] это должно приводить к разным знакам обменного взаимодействия между спинами меди в цепочках. Было предсказано, что обмен будет ферромагнитным в цепочках Cu1-V1 и антиферромагнитным в цепочках Cu2-V2. Предложенный сценарий позволил удовлетворительно смоделировать зависимость намагниченности от поля, измеренную при 1.5 К в полях до 30 Т, а также температурные зависимости намагниченности в некоторых полях [188].

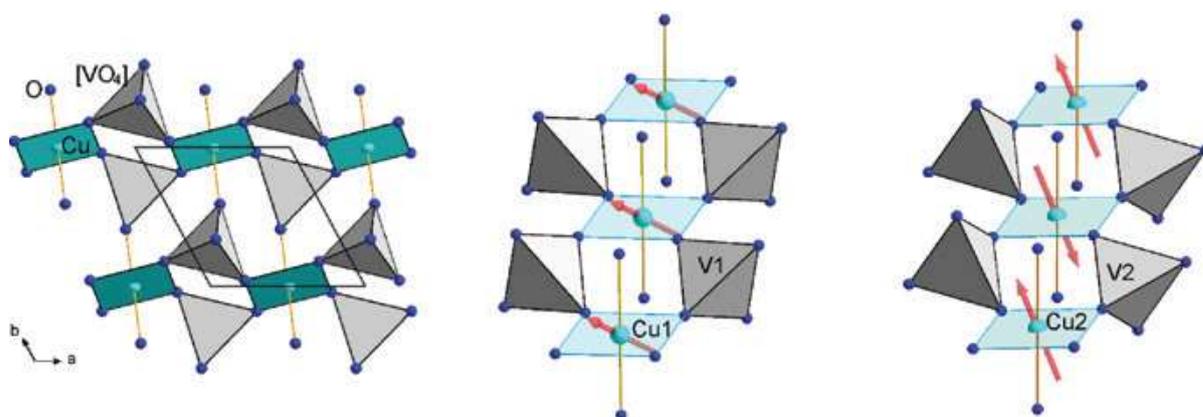


Рис. 3.1.1. Цепочки CuO<sub>6</sub>–VO<sub>4</sub> в BaAg<sub>2</sub>Cu[VO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Одиночный слой, состоящий из цепочек Cu–VO<sub>4</sub> (слева). Стрелки схематически изображают преимущественное направление спинов в цепочках ФМ (в центре) и АФМ (справа), которые наклонены от главной *g*<sub>||</sub>-оси примерно на 30° из-за поля внутренней анизотропии (см. текст). Модифицированный рисунок из работы [A1].

Для того, чтобы определить, каковы же на самом деле магнитные взаимодействия и проверить сценарий суперпозиции ФМ- и АФМ-цепочек в соединении BaAg<sub>2</sub>Cu[VO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, было предпринято комплексное исследование, ядром которого стали локальные методы электронного и ядерного магнитного резонанса. Измерения Cu(II) HF-ESR и <sup>51</sup>V ЯМР проводились на порошковых образцах. При дальнейшем анализе используются величины компонентов анизотропного *g*-фактора ионов Cu(II) (*d*<sup>9</sup>) в данном соединении (*g*<sub>||*c*</sub> = 2.38 и *g*<sub>⊥*c*</sub> = 2.07 [187]), подтвержденные и уточненные измерениями ЭПР в ряде частот и полей в частично ориентированном образце.

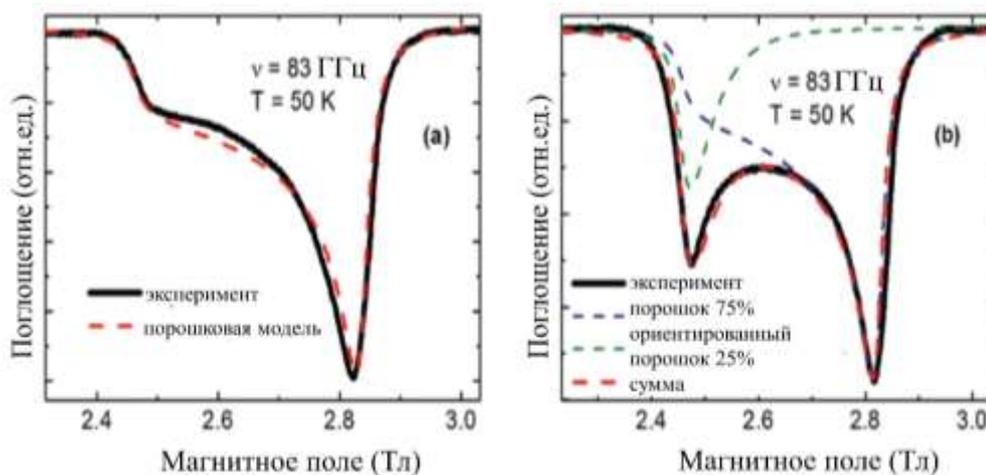


Рис. 3.1.2. Спектры ЭПР на частоте 83 ГГц и  $T = 50$  К для неориентированного порошка (а) и ориентированного порошка (б) (сплошные линии). Пунктирные линии представляют моделированные спектры в соответствии с формулой (3.1.1) (подробности см. в тексте). Модифицированный рисунок из работы [A1].

Спектры ЭПР на частоте  $\nu = 83$  ГГц для порошковых образцов и квазикристаллов при температуре 80 К представлены на рис. 3.1.2 а и б соответственно. Измерения спектров были проведены Ю. Крупской, интерпретация выполнена совместно с Ю.Крупской и др. В.Катаевым (IFW Дрезден, Германия). Спектр  $P(H)$  порошкового образца порошка можно описать стандартным усреднением по всем ориентациям порошинок спектра для  $S = 1/2$  с анизотропным  $g$ -фактором:

$$P(H) = \int_{\theta} \int_{\varphi} L(A, \Delta H, H_{res}[g(\theta, \varphi)], H) \sin\theta d\theta d\varphi; \quad (3.1.1)$$

$$L = A / \left\{ 1 + \left[ \frac{H - H_{res}}{0.5\Delta H} \right]^2 \right\}$$

Здесь  $L$  — лоренцевская функция поглощения с амплитудой  $A$ , шириной  $\Delta H$  и резонансным полем  $H_{res}$ , определяемым  $g$ -фактором,  $\theta$  — угол между приложенным полем и аксиальной осью симметрии октаэдра  $\text{CuO}_6$ ,  $\varphi$  — угол между направлениями поля и цепочек в плоскости плакеток  $\text{CuO}_4$ . Лоренцевский профиль линии здесь можно использовать, так как спины  $\text{Cu}$  связаны с изотропным обменным взаимодействием, составляющим около 10 К, что значительно больше энергетического масштаба анизотропного диполь-дипольного взаимодействия, вызывающего неоднородно уширенный гауссовский вклад в форму линии. В результате, обменное-сужение за счет изотропного взаимодействия приводит к лоренцевскому профилю линии [189]. Температурная зависимость спектра ЭПР  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  измерялась в диапазоне 4–180 К (рис. 3.1.3.). При температурах выше 50 К спектр хорошо соответствует вышеупомянутой порошковой форме линии. При более низких температурах,  $T < 20$  К, происходит трансформация спектра. Низкополевое плечо спектра, соответствующее  $g_{\parallel}$ ,

превращается в пик, который смещается в более низкие поля. Высокополевой пик, соответствующий  $g_{\perp}$ , уширяется, смещается и, наконец, расщепляется. Учитывая оценку обменных интегралов  $J^{\text{FM}} = -19$  К и  $J^{\text{AFM}} = 9,5$  К [188], можно предположить, что при температурах  $T \leq J$ , магнитное взаимодействие между спинами начинает постепенно преодолевать разупорядочивающее действие тепловых флуктуаций. В  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ , как и в любой низкоразмерной спиновой системе, следует ожидать критического замедления спиновой динамики и постепенного увеличения пространственной протяженности спин-спиновых корреляций в широком интервале температур.  $T_c < T < J$  [190], где температура упорядочения  $T_c = 0,7$  К вызвана наличием малых остаточных 3D-взаимодействий между цепочками и слоями.

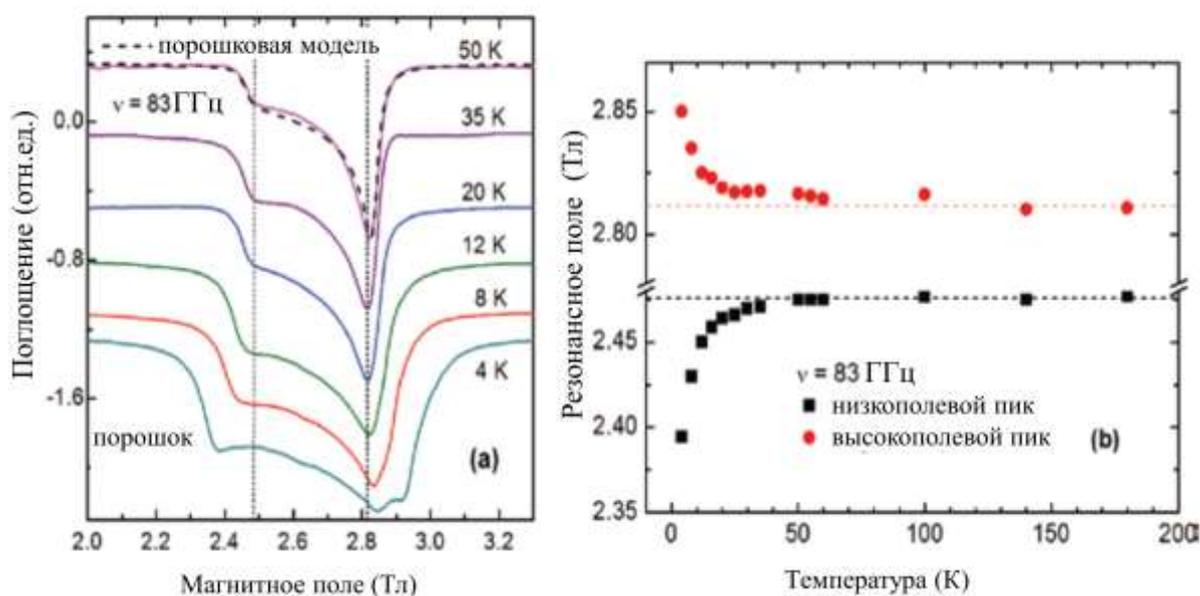


Рис. 3.1.3. (а) Температурная зависимость спектров ЭПР порошкового образца на частоте 83 ГГц (сплошные линии). Штриховая линия представляет смоделированный спектр при  $T = 50$  К в соответствии с формулой. (3.1.1); (б) температурная зависимость положения левого и правого крайних пиков на (а) в зависимости от температуры. Модифицированный рисунок из работы [A1].

$g$ -тензор не зависит от температуры, так как является одноионным свойством, определяемым кристаллическим полем и спин-орбитальной связью. Поэтому смещение пиков в спектрах ЭПР и перераспределение спектрального веса (рис. 3.1.3.) явно свидетельствует о развитии при низких температурах внутренних полей, действующих на спины в дополнение к приложенному внешнему полю. Такие поля могут обладать анизотропией из-за анизотропной части обменного взаимодействия. В упорядоченном состоянии эта анизотропия определяет ориентацию спинов, которая, в общем случае, может сильно отличаться от направления наибольшей компоненты  $g$ -фактора. Поле анизотропии может сильно смещать резонансные моды в магнитоупорядоченных веществах. Аналогичные, хотя и меньшие эффекты могут иметь

место в квазистатическом на масштабе времени метода коррелированном режиме в низкоразмерных спиновых магнетиках. В квазиодномерных цепочках приложение внешнего поля  $H_0$  вдоль жесткой оси сдвигает резонансное поле в сторону более высоких значений, а вдоль легкой оси – в сторону более низких [191] [192]. При этом в ФМ-цепочках этот эффект сильнее, чем в АФМ [192]. Кроме того, в ФМ цепочке сдвиг  $\delta H_{\parallel}$  вдвое больше  $\delta H_{\perp}$ , тогда как в цепочке АФМ сдвиги более симметричны. Предположив наличие при низких температурах вкладов коррелированных спинов как ФМ, так и АФМ-цепочек в специфическую структуру порошкового спектра  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ , и введя анизотропные сдвиги  $\delta H$ , можно смоделировать спектр:  $P_{FM,AFM}\{A_{FM,AFM}, \Delta H, H_0[g(\theta, \varphi)], H, \delta H_{\parallel, \perp}^{FM,AFM}(\vec{H}_A)\}$ . Поскольку интенсивность ЭПР определяется статической восприимчивостью спинов, участвующих в резонансе, амплитуда  $A_{FM} \gg A_{AFM}$ , так как при низких температурах FM- и AFM-восприимчивости сильно различаются. Пример моделирования спектра при  $T = 4$  К с параметрами  $\mu_0 H_A = 0,25$  Тл и отношением амплитуд  $A_{AFM}/A_{FM} = 0,3$  и углом наклона поля  $H_A$  на  $30^\circ$  от направления наибольшего g-фактора (т.е. апикальной связи Cu–O) в плоскость, перпендикулярную оси цепочек (см. рис. 3.1.1.), показан на рис. 3.1.4..

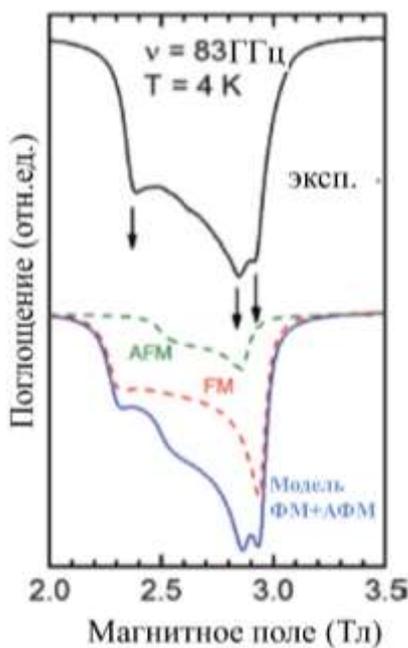


Рис. 3.1.4. Спектр ЭПР порошкового образца на частоте 83 ГГц и  $T = 4$  К, вверху – эксперимент, внизу – моделирование. Штриховые линии соответствуют вкладам ФМ и АФМ цепочек Cu (см. текст). Модифицированный рисунок из работы [A1].

Чтобы разделить магнитное поведение двух различных типов цепочек меди, были проведены ЯМР-исследования  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  при сканировании поля от 7,6 Тл до 8,4 Тл при фиксированной резонансной частоте  $\omega = 94,014$  МГц в диапазоне температур от 1.5 до 300 К.  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  содержит два ЯМР-активных элемента, а именно Cu и V, чьи гиромангнитные

отношения довольно близки друг к другу ( $^{63}\text{Cu} = 11,28448$  МГц/Тл,  $^{51}\text{V} = 11,192098$  МГц/Тл). Чтобы однозначно атрибутировать наблюдаемый сигнал, в разных точках температурного диапазона было проверено наличие сигнала второго изотопа меди ( $^{65}\text{Cu} = 12,08889$  МГц/Тл), который всегда содержится в образце в концентрации примерно вдвое меньшей, чем  $^{63}\text{Cu}$ , и в магнитном отношении ведет себя схожим образом. Его отсутствие позволяет отнести наблюдаемый спектр к сигналу от ядер ванадия. Отсутствие сигнала меди, вероятно, связано с очень коротким временем спин-спиновой релаксации  $T_2$  для ядер магнитных ионов Cu. Релаксация ядер немагнитного иона  $\text{V}^{5+}$  намного длинней и, таким образом, позволяет нам наблюдать сигнал ЯМР. Расположенное на определенном расстоянии от магнитных ионов, но связанное с ними, такое ядро может быть своеобразным датчиком, дающим информацию об магнетизме отдельных цепочек. Положение, ширина и форма линии ванадия при высокой температуре, т.е. в чисто парамагнитном режиме, определяются дипольным и контактным взаимодействием с ионами меди и квадрупольным взаимодействием. Несмотря на некоторую разницу в геометрии, дипольный тензор у двух типов цепочек отличается не очень сильно, так что заметного различия в положении неоднородно уширенных линий при высоких температурах ожидать не следует. Эффект квадрупольного расщепления  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ,  $\nu_Q = -0,05 \cdot 10^{-28}$  Кл/м<sup>2</sup>) в почти симметричном тетраэдрическом окружении также мал по сравнению с шириной всего спектра, не говоря уже о сдвиге линии во втором порядке малости. Поэтому при комнатной температуре можно наблюдать только одну резонансную линию, однако ниже 150 К в спектре уже хорошо разрешаются две составляющие с разной интенсивностью, но с очень похожей асимметричной формой линии (с пиком и плечом), характерной для порошкового спектра ядер с анизотропным сверхтонким тензором (рис. 3.1.5.). Форма высокополевого компонента спектра ЯМР становится более симметричной ниже 10 К, что, по-видимому, связано с резким увеличением времени корреляции магнитной подсистемы, делающим ситуацию квазистатической на масштабах времени регистрации ЯМР сигнала. Низкополевая составляющая спектра также уширяется ниже 10 К, её форма усложняется, но остаётся близкой к порошковой, причем её наблюдаемая интенсивность резко возрастает при низких температурах (рис. 3.1.6.). Для того чтобы понять разное температурное поведение интенсивности каждой из компонент, было измерено время поперечной релаксации  $T_2$  в диапазоне температур 3,5–15 К. В то время как для высокополевой составляющей спектра  $T_2$  остается коротким, но более или менее постоянным  $T_2 \sim 7$  мкс, для низкополевой компоненты было обнаружено явное укорочение  $T_2$  с 30 мкс при 3,5 К до значений менее 3 мкс при 15 К. Из-за ограниченного мертвого времени ЯМР-спектрометра невозможно точно определить значения  $T_2 < 5$  мкс, однако коррекция амплитуды спектров ЯМР с помощью измеренных

значений  $T_2$  показывает, что общая интенсивность обоих компонентов ЯМР примерно одинакова.

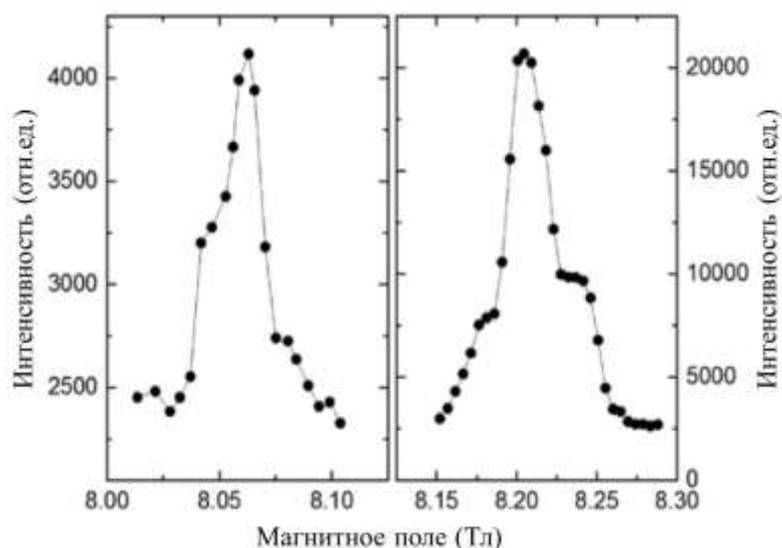


Рис. 3.1.5. Две компоненты спектра ЯМР  $^{51}\text{V}$  при 40 К и фиксированной резонансной частоте 94,014 МГц. Линии проведены для удобства восприятия. Модифицированный рисунок из работы [A1].

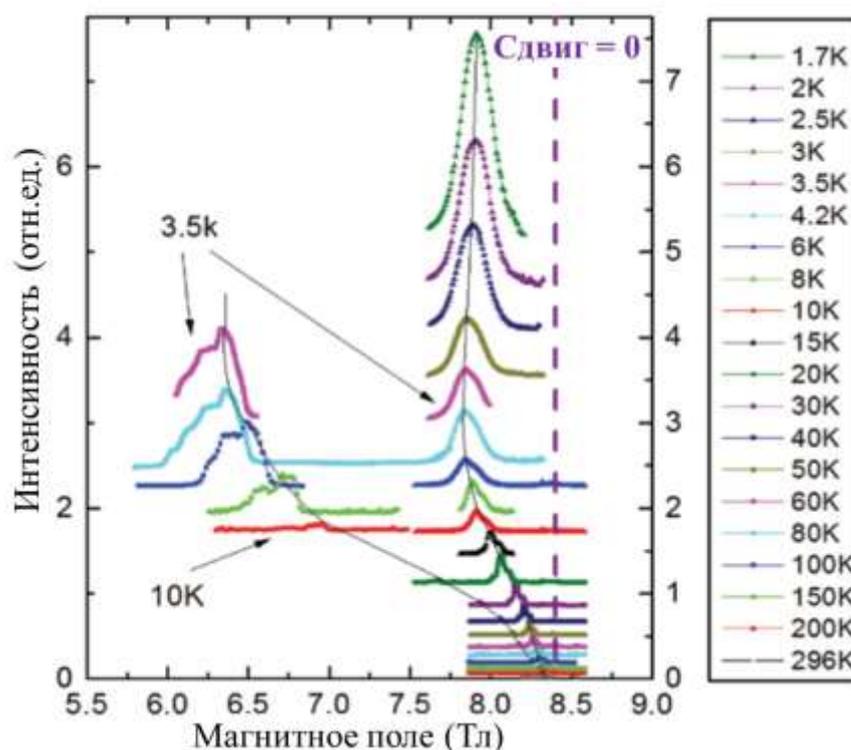


Рис. 3.1.6. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$   $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  при фиксированной резонансной частоте  $\omega = 94,014$  МГц и температурах 1,7–296 К. Модифицированный рисунок из работы [A1].

Температурная зависимость сдвига положения максимальной интенсивности обеих компонент ЯМР представлена на вставке к рис. 3.1.7. Сдвиг ЯМР  $K$  определён здесь как нормированная разность между экспериментально наблюдаемым резонансным полем  $H_{\text{res}}$  и

лорморовским полем для ядер ванадия на частоте измерения  $H_L$  как  $K = 100\% \cdot (H_{res} - H_L) / H_L$ . В целом сдвиг ЯМР отрицателен для обоих V-сайтов. Абсолютное значение отрицательного сдвига низкополевой составляющей спектра увеличивается с понижением температуры и начинает насыщаться около 5 К. Абсолютная величина сдвига высокополевой составляющей меньше, но при охлаждении линия также дрейфует в низкополевую сторону. При  $T \sim 4$  К эта абсолютная величина сдвига ЯМР показывает широкий минимум, за которым следует небольшой рост при дальнейшем охлаждении. Не зависящий от температуры орбитальный вклад в сдвиг линии ядра немагнитного иона, т. е. химический сдвиг, для соединений ванадия обычно составляет  $<0,2\%$  [193]. Температурно-зависимая спиновая часть сдвига линии связана с восприимчивостью спинов меди через сверхтонкий тензор/константу сверхтонкой связи и отражает статическую составляющую локального поля на ядре. В парамагнитном режиме  $K_{spin} = A \cdot \chi_{spin}(T)$  и, таким образом,  $K_{spin}$  дает меру локальной спиновой восприимчивости  $\chi_{spin}$ . График зависимости обратного сдвига линии от температуры (рис. 8) наглядно демонстрирует, что при  $T > 60$  К обе компоненты ЯМР подчиняются закону Кюри–Вейсса:

$$K_{spin} \sim \frac{C}{(T - \Theta)} \quad (3.1.2)$$

но знак постоянной Вейсса  $\Theta$  различен для каждого вклада ( $\Theta_{hf} = -32 \text{ К} \pm 1 \text{ К}$ ,  $\Theta_{lf} = 23 \text{ К} \pm 1 \text{ К}$ ), что указывает на преобладающее ФМ-поведение для низкополевой компоненты (lf) и доминирующее АФМ поведение для высокополевой компоненты (hf). Ниже 60 К обратная локальная восприимчивость, регистрируемая обеими компонентами спектра ЯМР, отклоняется от закона Кюри-Вейсса из-за развития магнитных корреляций в подсистеме Cu.

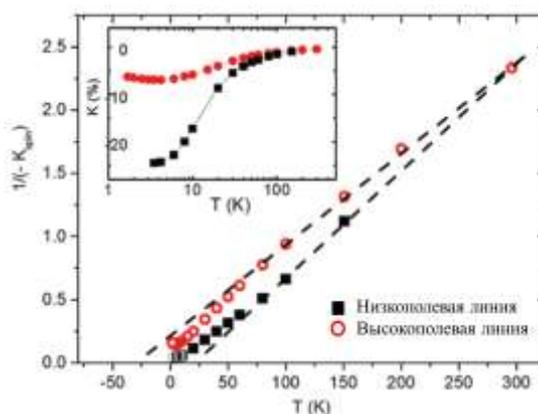


Рис. 3.1.7. Обратный сдвиг линий двух спектральных компонент при температурах 1,7–296 К. Высокотемпературное линейное приближение показано пунктирными линиями. На вставке показан сдвиг линий обоих компонентов в зависимости от температуры. Модифицированный рисунок из работы [A1].

Чтобы окончательно подтвердить сценарий двух типов магнитных цепочек, мы предприняли стандартную проверку корреляции сдвига ЯМР  $K_{tot}(T)$  и объемной

восприимчивости  $\chi(T)$ , попытавшись выделить две компоненты не только в спектре, но и в восприимчивости. Для этого мы измерили макроскопическую восприимчивость  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  во внешнем магнитном поле 7 Тл, близком к полю экспериментов ЯМР (рис. 3.1.8.). Измерения и интерпретация результатов проводились совместно с А. Вольтер (IFW-Dresden). По сравнению с восприимчивостью в слабом поле из [188] магнитная восприимчивость сильно подавлена, что полностью согласуется с предположением о значительном вкладе ФМ-цепочек меди, характеризующимися обменным интегралом  $J^{\text{FM}} = -19$  К и полем насыщения  $\mu_0 H_{\text{sat}} \ll 8$  Тл [188]. При понижении температуры наблюдается подъем магнитной восприимчивости характерный как для ФМ, так и АФМ гейзенберговских цепочек. Небольшой максимум около 3 К, вероятно, обязан своим происхождением вкладу АФМ цепочек, характеризующихся обменной связью между ближайшими соседями  $J^{\text{AFM}} = 9,5$  К и полем насыщения около 16 Тл [188]. Таким образом, внешнее магнитное поле 8 Тл сдвигает максимум восприимчивости антиферромагнитной гейзенберговской спиновой цепочки примерно на 3 К в сторону более низких температур [194].

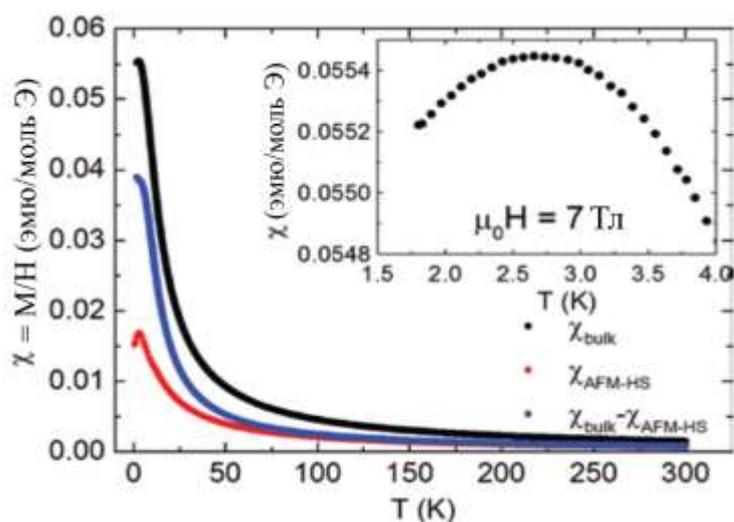


Рис. 3.1.8. Магнитная восприимчивость  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  в приложенном магнитном поле 7 Тл. Черными точками показаны экспериментальные результаты, полученные с помощью СКВИД-магнитометра. Красные точки показывают расчеты для гейзенберговской АФМ цепочки  $S = 1/2$  при  $H_{\text{sat}}/2$ , синие точки показывают разницу между черными и красными точками  $\chi_{\text{bulk}} - \chi_{\text{AFM}}$ . На вставке показано увеличение область низких температур и выделен максимум магнитной восприимчивости около 3 К. Модифицированный рисунок из работы [A1].

Вклад в магнитную восприимчивость АФМ гейзенберговской цепочки со спином  $S = 1/2$  можно рассчитать с использованием следующего уравнения для изотропной цепочки [195]:

$$\chi_{AFM} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{8k_B T} \frac{1 + 0.08516 \frac{J}{k_B T} + 0.23351 \left(\frac{J}{k_B T}\right)^2}{1 + 0.73382 \frac{J}{k_B T} + 0.13696 \left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 + 0.53568 \left(\frac{J}{k_B T}\right)^3} \quad (3.1.3)$$

Этот вклад был масштабирован в 2 раза, потому что только половина атомов Cu принадлежит АФМ цепочкам. Здесь  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $g = 2,16$  - усредненное значение g-фактора порошка  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ , а магнитно-обменная связь  $J/k_B T = 9,5$  К [188]. Для  $T < 10$  К магнитная восприимчивость аппроксимировалась расчетными значениями для  $S = 1/2$  гейзенберговской АФМ-цепочки в сильных магнитных полях  $H_{\text{sat}}/2$  [194]. Общий результат для температурного диапазона  $2 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$  показан на рисунке 9 красными точками. Вклад магнитной восприимчивости ФМ гейзенберговской цепочки был получен как  $\chi_{\text{FM}} = \chi_{\text{bulk}} - \chi_{\text{AFM}}$ , где  $\chi_{\text{bulk}}$  - макроскопическая восприимчивость, измеренная в приложенном магнитном поле 7 Тл. Хотя для более высоких температур это приближение должно работать хорошо, для низких температур, где наблюдается квазистатический режим, возможна некоторая погрешность, связанная с вызванной подворотом магнитных моментов сонаправленной с полем компоненты намагниченности в антиферромагнитных цепочках, которую в этих расчетах не учитывали. Полученная таким способом магнитная восприимчивость гейзенберговской ФМ цепочки во внешнем поле показана на рис. 3.1.8. синими точками. На рис. 3.1.9. и изображены зависимости сдвига обеих компонент спектра ЯМР от вкладов разных типов цепочек в макроскопическую восприимчивость, при этом температура является неявным параметром. Если сценарий двух типов цепочек в разных слоях верен, то средняя статическая часть локального поля на позиции ванадия в каждом слое будет главным образом определяться восприимчивостью цепочек меди, образующих этот слой. Поскольку  $K_{\text{tot}} = K_{\text{orb}} + A \cdot \chi_{\text{spin}}(T)$ , в случае линейной зависимости наклон прямой дает константу сверхтонкой связи  $A$ , а  $K_{\text{orb}}$  получается из пересечения оси ординат при  $\chi = 0$ . Как видно на графиках, сдвиг высокополевой компоненты спектра ЯМР демонстрирует линейную зависимость от спиновой восприимчивости гейзенберговской АФМ цепочки, аналогичную зависимость можно наблюдать для низкополевой компоненты от  $\chi_{\text{FM}}$ . Это дает однозначное свидетельство того, что система  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  действительно содержит два типа цепочек меди, при этом цепочки разных типов образуют слои, т.к. в противном случае (например при чередовании цепочек в одном слое) одни и те же ядра ванадия «чувствовали» поле от обеих типов цепочек одновременно, пусть и в разной мере. Следует также отметить, что разница в полевых сдвигах  $H_{\text{res}}^{\text{FM,AFM}} - H_0$  сигналов ЯМР, соответствующих ФМ и АФМ цепочкам при  $T = 1,7$  К, очень хорошо соотносится разнице намагниченности этих цепочек, рассчитанной для  $T = 1,5$  К в работе [188]. Все эти наблюдения полностью согласуются с

анализом экспериментов по ЭПР. Отклонения от линейного масштаба при самых низких температурах  $T < 6$  К могут быть объяснены возникающими межцепочечными корреляциями и связанному с этим увеличению времени корреляции, что хорошо заметно по положению т.н. «низкоразмерного корреляционного максимума» на температурной зависимости магнитной части теплоемкости [187], а также по упомянутому выше резкому возрастанию скорости поперечной релаксации, наблюдаемому в экспериментах ЯМР.

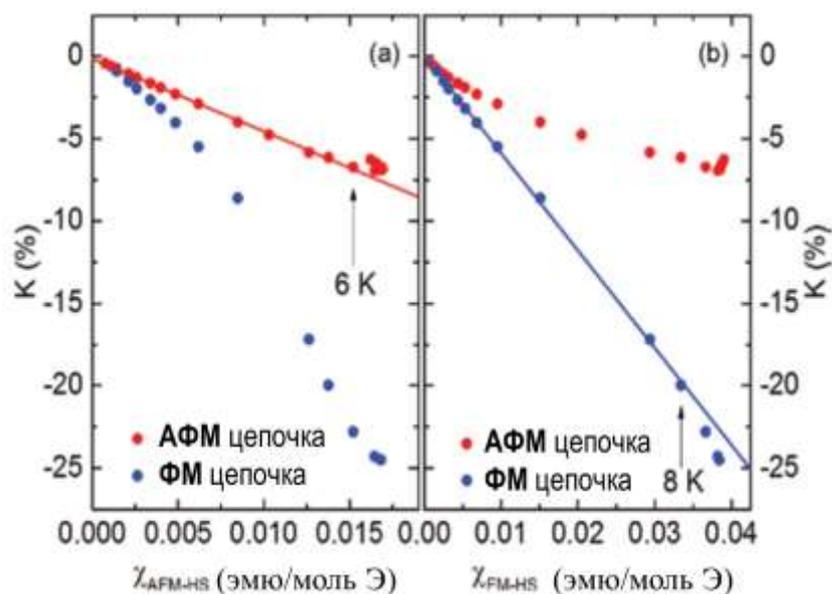


Рис. 3.1.9. Сдвиги обеих спектральных ЯМР компонент построены как функция магнитной восприимчивости (а) гейзенберговской АФМ цепочки  $S = 1/2$  и (б) гейзенберговской ФМ цепочки  $S = 1/2$ , которая аппроксимируется как  $\chi_{\text{ФМ}} = \chi_{\text{bulk}} - \chi_{\text{АФМ}}$ . Линии представляют собой линейные аппроксимации экспериментальных данных, четко связывая высокополювую компоненту с сигналом от АФМ цепочки Cu, а низкополювую компоненту с ФМ цепочкой Cu в  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ . Модифицированный рисунок из работы [A1].

Таким образом, результаты комплексного использования двух локальных магниторезонансных методов в сочетании с результатами измерения необходимых макроскопических характеристик магнитной подсистемы подтвердили теоретические предсказания о наличии суперпозиции слоев, образованных ФМ- и АФМ-цепочками Cu(II) со спином  $1/2$  в исследуемом материале  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ . Можно отметить роль фрустраций обменных взаимодействий в исходно треугольной магнитной решетке этих слоёв, понижающей размерность магнитной подсистемы. Кроме того, эти исследования наглядно демонстрируют возможности и эффективность ядерного магнитного резонанса в исследовании магнетизма таких систем.

### 3.2. Магнитные свойства соединения $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ со спиновыми цепочками $S=1$ .

В этом параграфе рассматриваются результаты исследований локальными методами ЯМР и ЭПР, а также статической макроскопической магнитной восприимчивости магнитных свойств гибридного неорганического/органического соединения  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ . Образцы изготовлены и первично охарактеризованы в лаборатории проф. Т. Палстра аспирантом А. Поляковым (университет Грёнингена, Нидерланды). Магнитная система этого соединения состоит из структурно изолированных цепочек ионов никеля, связанных лигандными ионами хлора. В этом смысле исследуемое соединение отличается от всех остальных объектов исследования, представленных в данной диссертации – сложных оксидов, однако рассматриваемая физика очень сходна. Связи Ni-Cl образуют почти идеальные октаэдры с общими гранями. Аминогруппы и органические комплексы служат своеобразным разделителем магнитных цепочек. Атомы Ni в октаэдрическом лигандном окружении (кислорода или хлора), обычно находятся в конфигурации  $\text{Ni}^{2+} 3d^8$  и имеют эффективный спиновый момент  $S = 1$  [196]. Угол связи Ni-Cl-Ni составляет примерно  $75^\circ$ , что указывает на перекрытие орбиталей Cl и определяет АФМ-суперобмен ионов Ni вдоль цепочки. Исходя из структуры (рис. 3.2.1), эта система кажется многообещающим кандидатом на роль соединения на основе халдейновских цепочек  $\text{Ni}^{2+}$ .

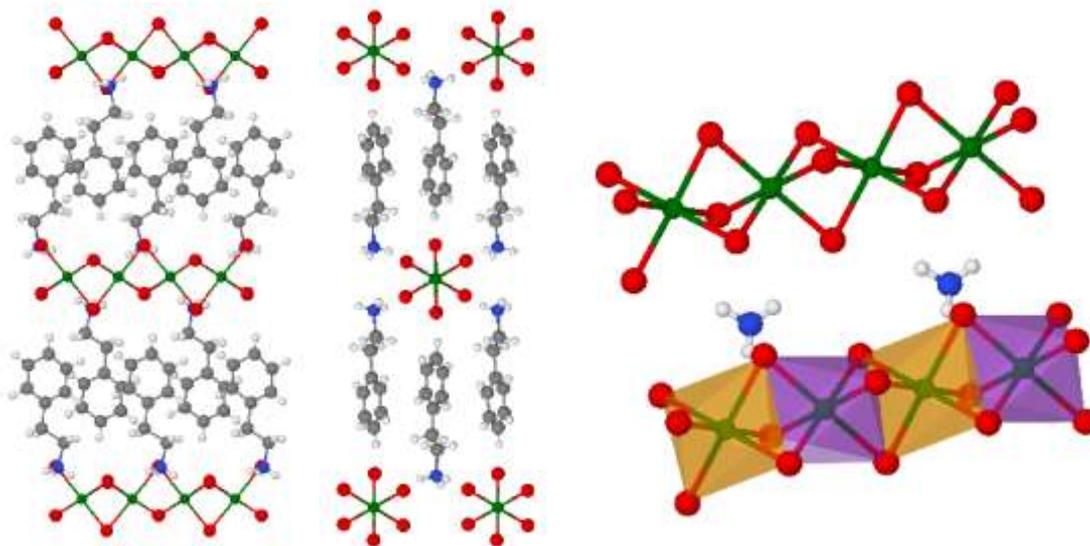


Рис. 3.2.1. Кристаллическая структура  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ . Показаны вид в плоскости  $ac$  (а), плоскости  $bc$  (б) и крупный план (с) двух цепочек, где выделены октаэдры с общими гранями. Ионы никеля обозначены зеленым, хлора – красным, азота – синим, кислорода – белым, углерода – серым цветом. Модифицированный рисунок из работы [A2].

Данные объемной статической намагниченности (измерения и интерпретация А. Аркенбут, Ф. Липс, ИФВ-Дрезден), на первый взгляд, подтверждают это предположение. Статическая восприимчивость, измеренная во внешнем магнитном поле 0,01 Тл в зависимости от температуры (рис. 3.2.2.), растет с понижением температуры и показывает широкий максимум около 30 К. Затем восприимчивость уменьшается примерно до 10 К. Это ожидаемое поведение для одномерной спиновой системы. Для магнитно-изотропной одномерной системы с антиферромагнитным взаимодействием при аппроксимации температурной зависимости статической восприимчивости можно использовать уравнение Венга в приложении для изотропных  $S = 1$  кольцевых систем [197]:

$$\chi_{S=1} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{8T} \frac{2 + 0.019\alpha + 0.777\alpha^2}{3 + 4.346\alpha + 3.232\alpha^2 + 5.834\alpha^3} \quad (3.2.1)$$

где  $\alpha = J/(k_B T)$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана, а  $N$  — число спинов. Для аппроксимации данных статической восприимчивости (рис. 3.2.2.) из результатов ЭПР (см. ниже) был взят фиксированный  $g$ -фактор  $g = 2,25$  и температурно-независящая восприимчивость  $\chi_0 = 0$  в пределах погрешности. Константа обмена, полученная из аппроксимации  $J = 25,5$  К. Из величины обменного интеграла в отсутствие одноионной анизотропии халдейновская щель может быть рассчитана [198] как  $\Delta_N = 0,411J = 10,5$  К. С понижением температуры восприимчивость халдейновской цепочки стремится к нулю, так как основным состоянием является немагнитное синглетное состояние. Наблюдающийся при низких температурах подскок восприимчивости в таких случаях обычно приписывают парамагнетизму случайных незначительных примесей, кюри-образный вклад которых становится заметным на фоне ничтожно малой в этом температурном диапазоне восприимчивости Халдейновской цепочки. Однако более детальные измерения на монокристалле показали, что поведение восприимчивости ниже 10 К резко анизотропно (рис. 3.2.2., вставка), что не укладывается в эту простую схему. Для прояснения ситуации были выполнены измерения намагниченности в зависимости от поля, которые показали (рис. 3.2.3.), что при температуре ниже 10 К зависимость  $M(H)$  становится нелинейной, причем при достаточно низкой температуре ( $T = 1.8$ К) отчетливо виден перегиб кривой в полях около 3.5 Тл, что обычно интерпретируют как спин-флоп переход, вызванный реориентацией антиферромагнитно-упорядоченных спинов внешним магнитным полем. В этой картине направление, перпендикулярное цепочкам, является легкой осью антиферромагнетика, т.к. восприимчивость, измеренная вдоль этой оси, уменьшается с понижением температуры ниже точки Нееля  $T_N \approx 10$  К. В то же время при еще более низких температурах восприимчивость в обеих ориентациях вновь растет, что свидетельствует не в пользу простой модели АФМ-упорядочения системы. Отметим, что полная намагниченность соответствует магнитному моменту  $M \approx 0,1 \mu_B/\text{Ni}$  и довольно мала в максимальном доступном

для измерений поле 7 Тл. Для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , вносящих вклад в намагниченность, ожидается момент насыщения  $M_{\text{sat}} = gS = 2,25 (\mu_B / \text{Ni})$ . В этом смысле экспериментальный результат согласуется как с моделью гейзенберговской АФМ цепочки, так и с моделью, предполагающей халдейновскую систему, в которых намагниченность насыщения часто не может быть достигнута даже в полях до 40 Тл [199], [200].

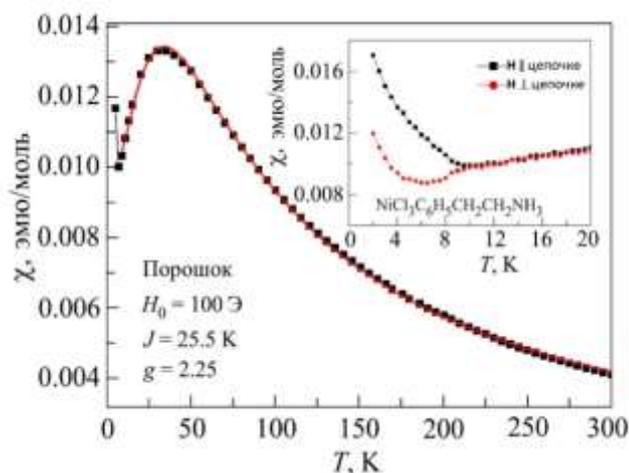


Рис. 3.2.2. Температурная зависимость статической восприимчивости  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ . Около  $T \approx 25$  К наблюдается широкий максимум. На вставке показана низкотемпературная восприимчивость, измеренная на монокристаллах в магнитном поле, параллельном и перпендикулярном направлению цепочек. Модифицированный рисунок из работы [A2].

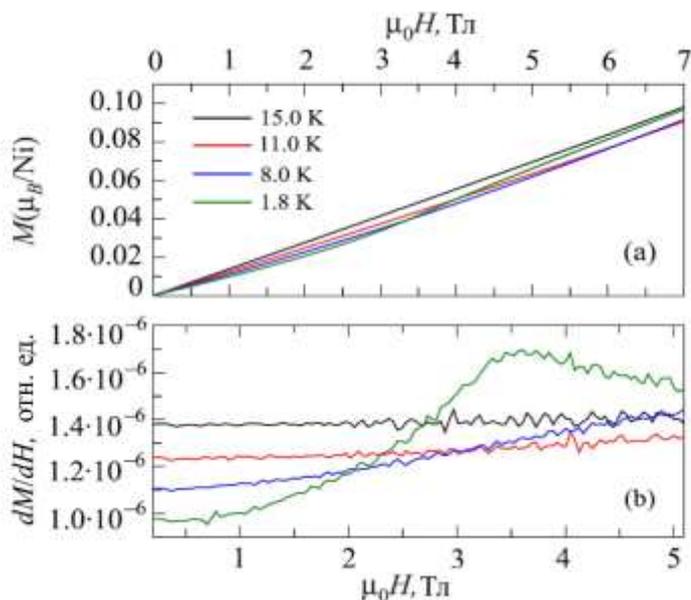


Рис. 3.2.3. Зависимости намагниченности (а) и ее производной  $dM/dH$  (б) от магнитного поля на порошковом образце. При  $T = 15$  К наблюдается линейный рост намагниченности с магнитным полем. При самой низкой температуре видна реориентация спинов. Модифицированный рисунок из работы [A2].

Данные ЭПР монокристалла на частоте 9,6 ГГц (измерения проведены Ф. Липпсом, интерпретация – Ф.Липпс, др. В.Катаев), позволяют определить g-фактор и подтверждают отсутствие одноионной анизотропии  $Ni^{2+}$ , который, обладая спином  $S = 1$  в высокосимметричном октаэдрическом окружении остается 3-кратно вырожденным в нулевом магнитном поле. Измерения интенсивности сигнала демонстрируют сходное температурное поведение спиновой восприимчивости и объемной статической восприимчивости системы. Примечательно, что спиновая восприимчивость значительно уменьшается с падением температуры, но сигнал продолжает наблюдаться и при 8 К, что ниже предполагаемой температуры Нееля, хотя в антиферромагнетиках из-за открытия щели анизотропии сигнал в низких полях смещается в более высокий частотный диапазон. Для прояснения этой ситуации был измерен электронный спиновый резонанс (ЭСР) в полях до 6 Тл на частоте 93 ГГц. (рис.3.2.4.). Сигнал при температурах выше 10 К представлял из себя лоренцову линию в обеих ориентациях образца. Ниже 10 К интенсивность этой линии уменьшалась, но не исчезала окончательно, и при этом в спектре появлялись дополнительные линии выше и ниже по полю. Дополнив измерения на монокристалле измерениями на порошковом образце на различных частотах вплоть до 360 ГГц, удалось получить частотно-полевою диаграмму сигналов, которая представлена на рис. 3.2.5. вместе с результатами моделирования положения линий ЭСР для антиферромагнетика с g-фактором  $g = 2,25$ , полем спин-флопа  $\mu_B H_c = 3,5$  Тл, взятым из измерений намагниченности, и соответствующей ему щелью магнитной анизотропии в нулевом поле  $\Delta_\alpha = (g \mu_B/h)H_c$ :

$$v_{1,2} = \Delta_\alpha \pm \frac{g\mu_B}{h} H; \quad \mathbf{H} \parallel \text{легкой оси}, H < H_c$$

$$v_1 = 0, v_2 = \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{h} H\right)^2 - \Delta_\alpha^2}, \quad \mathbf{H} \parallel \text{легкой оси}, H > H_c \quad (3.2.2)$$

$$v = \sqrt{\left(\frac{g\mu_B}{h} H\right)^2 + \Delta_\alpha^2}, \quad \mathbf{H} \perp \text{легкой оси}$$

Примечательно, что сигналы, соответствующие линейной по полю ветви парамагнитного резонанса, теряют свою интенсивность ниже 20 К, как если бы они соответствовали возбужденному магнитному состоянию, которое с понижением температуры становится термически менее заселенным. Эти сигналы все еще можно обнаружить ниже  $T_N \approx 10$  К, но там их положение смещается. Можно предположить, что резонирующие спины ощущают внутренние магнитные поля, вызванные антиферромагнитным порядком, возникшим в их окрестностях. Это предположение подтверждается тем, что сигналы, сгруппированные вдоль АФМ-ветвей, появляются ниже  $T_N \approx 10$  К, а их интенсивность возрастает при понижении температуры. На основании результатов ЭПР можно предположить, что в исследуемом  $Ni$ -

гибридном соединении могут быть реализованы две спиновые подсистемы, одна из которых антиферромагнитно упорядочивается при  $T_N \approx 10$  К, а другая проявляет признаки термически активированного парамагнетизма. Заманчиво предположить, что последняя подсистема могла бы характеризоваться халдейновской спиновой щелью и быть пространственно отделена, но при этом связана с упорядоченной АФМ подсистемой.

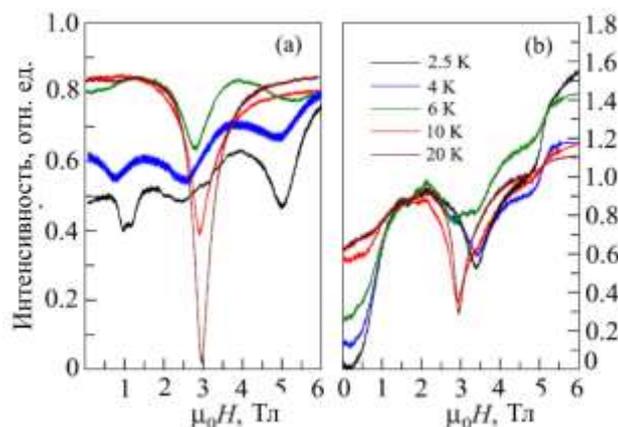


Рис. 3.2.4. Спектры ЭПР на частоте 93 ГГц в магнитном поле, перпендикулярном цепочке (а) и параллельном цепочке (б) при температурах от 20 К до 2,5 К. При уменьшении центральной линии с понижением температуры появляются дополнительные линии. Модифицированный рисунок из работы [A2].

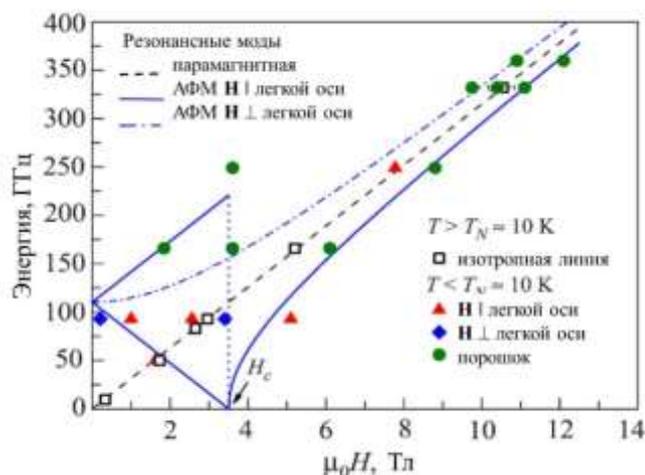


Рис. 3.2.5. Положение сигналов ЭПР на графике зависимости частоты от магнитного поля. Пустые квадраты соответствуют изотропным сигналам ЭПР, наблюдаемым в парамагнитном режиме при  $T > 10$  К. Треугольники и ромбы обозначают моды ЭПР, зарегистрированные при  $T < T_N \approx 10$  К во внешнем поле, приложенном перпендикулярно и параллельно Ni-цепочке. Кружками показаны сигналы порошкового образца при  $T < T_N \approx 10$  К. Штриховая линия соответствует парамагнитной ветви  $\nu = (g\mu_B/h)H$ , сплошная и штрихпунктирные кривые — АФМ-ветви для легкого и тяжелого направления коллинеарного двухподрешеточного антиферромагнетика согласно уравнениям (3.2.2).  $H_c$  обозначает поле спин-флопа, определенное из измерений намагниченности. Модифицированный рисунок из работы [A2].

Дополнительные сведения о локальных магнитных свойствах и спиновой динамике  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$  были получены с помощью спектроскопии ЯМР  $^{35}\text{Cl}$ . Спектр ЯМР порошкового образца состоит из двух структурированных пиков, соответствующих двум изотомам  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , и квадрупольного основания, общая ширина составляет более 2 Тл. Температурная эволюция основной линии для ядер  $^{35}\text{Cl}$  ниже температуры 50 К показана на рис. 3.2.6 (а). Примерно до 20 К сохраняется «двурогая» форма спектра, обязанная своим происхождением сумме порошковых спектров от апикальных и планарных позиций хлора, трансформирующаяся при дальнейшем понижении температуры в трехпиковую структуру. Появившаяся дополнительная центральная линия с понижением температуры постепенно смещается в более высокие поля, т.е. ее сдвиг относительно ларморовского поля 9.77 Тл уменьшается. Такие же изменения претерпевает и линия второго изотопа  $^{37}\text{Cl}$ . Ниже 10 К форма спектра резко меняется: сигналы, в полях, где ранее наблюдались линии для обоих изотопов Cl соответственно, почти исчезают на фоне широкого спектра, чья общая ширина уже при  $T = 8$  К увеличивается примерно на 1 Тл. Такая резкая трансформация спектра ЯМР указывает на возникновение антиферромагнитного перехода около 9 К, что согласуется с температурой Нееля  $T_N \approx 10$  К, определенной по измерениям статической намагниченности. Температурная зависимость скорости ядерной релаксации  $T_1^{-1}$  (рис. 3.2.6 (с)), измеренной в поле, соответствующем средней точке высокотемпературного спектра, демонстрирует широкий максимум около 35 К, аналогичный поведению статической восприимчивости. Температурная зависимость имеет слабый максимум при  $T_N \approx 10$  К, который можно соотнести с возможным фазовым переходом при этой температуре. При дальнейшем понижении температуры скорость релаксации резко падает. Отсутствие характерного для установления магнитного порядка в 3D-системах ярко выраженного максимума при температуре Нееля, свидетельствует в пользу пониженной размерности возникающего магнитного упорядочения.

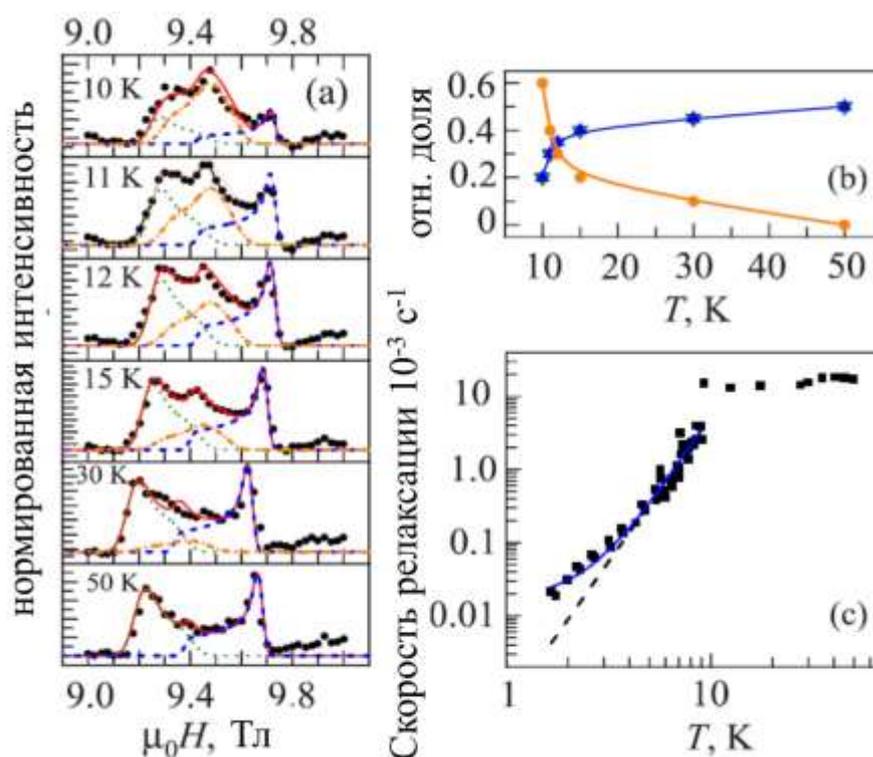


Рис. 3.2.6. (а) Некоторые спектры ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  (сплошные кружки) в интервале температур  $10 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ . Сплошная линия – моделирование трехкомпонентных спектров порошка, штриховые и штрихпунктирная линии – различные спектральные вклады (см. текст); (б) Температурная зависимость относительных интенсивностей левого и правого спектральных вкладов (светлые и закрашенные треугольники) и центрального спектрального вклада (закрашенные кружки); (с) Температурная зависимость ядерной спин-решеточной релаксации  $^{35}\text{Cl}$   $T_1^{-1}$  (сплошные квадраты). Штриховая линия представляет собой аппроксимацию по степенному закону  $\sim T^{3.89}$ , сплошная линия – сумму степенного закона  $\sim T^{4.13}$  и закона активации  $\sim \exp(-3.2/T)$  (см. текст). Модифицированный рисунок из работы [A2].

Величина щели Халдейна оценена при  $H = 0$  из данных статической магнитной восприимчивости как  $\Delta_N = 10,5 \text{ K}$ . Измерения ЯМР проводились в полях порядка 9 Тл, где, как ожидается, щель будет практически закрыта за счет снижения энергии состояния  $S_z = |1\rangle$  возбужденного триплета спина  $S = 1$ . При этом рост длины и времени антиферромагнитных корреляций должен вызывать трансформацию спектров порошка вблизи температуры Нееля в результате изменения симметрии локальных полей, действующих на ядра Cl. Это могло бы объяснить появление и рост дополнительной компоненты спектра с другой симметрией, расположенной между компонентами высокотемпературного спектра (рис. 3.2.6.(а)) в области температур 20 – 10 К. Спекулятивно разумное согласие модели с экспериментом требует предположения о наличии фазового разделения в цепочках на области, где рост АФМ-корреляций приводит к упорядочению (и объем этих областей растет с понижением температуры), и области, где АФМ порядок не развивается и при понижении температуры

реализуется халдейновское немагнитное состояние. Температурная зависимость скорости релаксации  $T_1^{-1}(T)$  также требует более сложного объяснения, чем простая модель АФМ упорядочения. В упорядоченном АФМ-состоянии скорость релаксации  $T_1^{-1}(T)$  определяется главным образом рассеянием магнонов, что обычно приводит к степенной зависимости от температуры [199] [200]. Когда температура намного больше щели анизотропии спин-волнового спектра,  $T_1^{-1}(T) \sim T^3$  при двухмагнонном рамановском процессе или  $T_1^{-1}(T) \sim T^5$  при трехмагнонном процессе. Если температура меньше щели, скорость релаксации пропорциональна  $T^2 \exp(-\Delta_a/k_B T)$ , где  $\Delta_a$  — спин-волновая щель анизотропии. В  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$  релаксация ниже 10 К не подчиняется этому комбинированному степенно-экспоненциальному закону. Температурная зависимость может быть хорошо описана степенным законом  $\sim T^{3.89}$  вплоть до примерно 3 К, предполагая, что релаксация в основном определяется двухмагнонным процессом [рис. 3.2.6 (с)]. Однако для того, чтобы подогнать и низкотемпературную часть зависимости  $T_1^{-1}(T)$ , необходимо добавить второй член, имеющий активационный характер со щелью около 3,2 К (рис. 3.2.6 (с)). В этом случае первый член пропорционален  $T^{4.13}$ , что указывает на то, что релаксация на магнонах, вероятно, определяется скорее трехмагнонным процессом. Величина этой щели, в принципе, соотносится со значением поля спин-флопа, что подразумевает атрибутировать ее как щель анизотропии, но категорическое несоответствие экспериментальных точек вышеуказанной формуле  $T^2 \exp(-\Delta_a/k_B T)$  ставит такую атрибуцию под сомнение. Если же наблюдаемая щель является предполагаемой щелью Халдейна, её значение около 3,2 К, по-видимому, будет слишком большим для внешнего поля 9 Тл. Тем не менее, в рамках спекулятивного сценария фазового разделения действительно можно было бы ожидать, что чуть ниже  $T_N$  наблюдаемая спин-решеточная релаксация определяется как областями с неелевским порядком, так и областей со щелевым поведением.

Двухкомпонентная модель магнетизма изучаемых спиновых цепочек, хоть и кажется на первый взгляд спекулятивной, позволяет разумно описать полученные разными методами результаты. Подобные эффекты уже наблюдались при исследовании халдейновских цепочек. О сосуществовании синглетного квантового основного состояния и упорядоченного магнитного состояния сообщалось, например, для соединения  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , где в цепочку спинов никеля были введены бесспиновые дефекты путем легирования магнием [199]. Известно, что примеси в системах со спин-щелевым поведением генерируют неспаренные спины, взаимодействующие друг с другом через «неповрежденные» участки между ними. Можно показать, что в сумме равномерно распределенные неспаренные спины способствуют антиферромагнитному упорядочению, которое, например, в димерных системах в нулевом поле при  $T = 0$  возникает при любом сколь угодно малой концентрации примесей [201]. Неспаренные спины там

образуют отдельную подсистему, энергетический масштаб динамики которой задается средним эффективным взаимодействием  $J \ll \Delta$ . Что же касается халдейновских цепочек, то предполагается, что вокруг дефекта образуется кластер связанных с ним спинов величиной порядка длины корреляции, в котором при достаточно низких температурах возникает альтернирующая намагниченность, затухающая по мере удаления от дефекта. При росте длины корреляции возникает перекрывание этих кластеров, что, вкупе со слабым межцепочечным взаимодействием может приводит к статическому АФМ порядку. Эксперименты ЭСР показали, что при малой концентрации дефектов в  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ( $x \leq 0,02$ ) развивается пространственно-неоднородное состояние сосуществующих крупных АФМ-упорядоченных кластеров, малых парамагнитных кластеров и спин-синглетных халдейновских областей [202]. Исследуемое в настоящей работе Ni-гибридное соединение не было преднамеренно легировано немагнитными дефектами. Однако весьма вероятно, что в кристаллах присутствует некоторый (небольшой) структурный беспорядок, приводящий к сегментации некоторых Ni-цепочек на фрагменты разной длины. Судя по незначительному кюри-вкладу в общую восприимчивость, число таких дефектов крайне невелико, поэтому сегменты малой длины можно исключить из рассмотрения. На концах фрагментов образуются взаимодействующие друг с другом некомпенсированные спины, служащие центрами нуклеации областей, где АФМ корреляции ведут уже не к халдейновскому, а к АФМ основному состоянию [203], [204], [205], особенно когда длина корреляции при понижении температуры приближается к половине длины сегмента. При этом оба эти типа областей характеризуются, в принципе, одной и той же длиной и характером корреляций, поэтому при понижении температуры происходит одновременно как уменьшение магнетизма халдейновских областей, так и рост АФМ-кластеров. В какой-то момент в игру вступает и межцепочечное взаимодействие, что делает АФМ-области как минимум двумерными и включает в них большее число спинов. Это порождает, по-видимому, короткодействующий, но статический АФМ порядок при  $T_N \approx 10$  К. Одновременно с этим в удаленной от дефектов части магнитной подсистемы может существовать халдейновское/щелевое поведение. Такие участки становятся почти немагнитными при низких температурах, поэтому методы, измеряющие магнетизм непосредственно (магнитометрия и ЭСР) теряют их из виду. В то же время с точки зрения импульсного ядерного магнитного резонанса на ядрах лигандных ионов, относительная эффективная величина сигнала от ядер вблизи таких участков может даже возрасти в зависимости от баланса таких влияющих на скорость релаксации факторов как локальное супер-сверхтонкое поле на позиции лигандных ионов и интенсивность низкочастотной части спектра флуктуаций квазисвободных спинов и спиновых кластеров и магنونных частот в АФМ фазе. В рассмотренном соединении спектр при 7 К представляет собой широкую несимметричную линию, не соответствующую стандартному

ступенчатому профилю ЯМР в антиферромагнетиках и явно состоящую из нескольких вкладов (в том числе и на позициях, где сигнал наблюдался до АФМ перехода), разрешить которые не удастся. По всей видимости именно наличие вклада щелевых кластеров вызывает сложную форму температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядер хлора при температурах ниже 10 К.

Итак, Несмотря на типичные признаки поведения спиновой цепочки  $S = 1$  в статической восприимчивости и ЭПР при высоких температурах, Ni-гибридное соединение упорядочивается антиферромагнитно при  $T_N \approx 10$  К. Возникновение магнитоупорядоченного основного состояния, а не ожидаемого спин-синглетного состояния Халдейна, возможно, связано с наличием дефектов и остаточных межцепочечных магнитных взаимодействий. Тем не менее, данные ЭПР и ЯМР указывают на возможную конкуренцию между этими состояниями, которую можно спекулятивно интерпретировать в терминах пространственно-неоднородного основного состояния с сосуществованием областей с АФМ-порядком и халдейновским щелевым поведением. Предполагается, что возникновение такого микроскопического фазового расслоения в спин-цепочечном соединении ( $S = 1$ ) является следствием небольшого структурного беспорядка, который способствует образованию связанных АФМ-упорядоченных кластеров вокруг дефектов в спиновых цепочках, сосуществующих с сегментами цепочек со щелевым поведением.

### **3.3. Спиновая динамика в альтернированной спиновой цепочке $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ содержащей немагнитные дефекты.**

$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  относится к классу сложных оксидов с двумерной сотовой структурой магнитной подсистемы. Магнетики из этого класса будут рассмотрены в главах 5 и 6. Тем не менее в ряде соединений, формально относящихся к этому классу, таких, например, как  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  [206] и  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  [207], [208], в результате суммы действий структурных особенностей, ориентации магнито-активных электронных орбиталей и фрустрации обменных взаимодействий реализуется квазиодномерная магнитная структура. В таких соединениях (супер)обменный путь Cu-O-Sb(Te)-O-Cu-O-Cu образуют два доминирующих взаимодействия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [209] – через кислород и через кислороды и сурьму. В такой конфигурации можно ожидать АФМ-АФМ или АФМ-ФМ модель альтернированной цепочки в зависимости от знака и отношения наибольших обменных интегралов. Альтернативная модель предполагает слабо взаимодействующие димеры, когда один из обменных интегралов много больше другого. Было теоретически предположено, что в если в альтернированной цепочке ФМ взаимодействие существенно больше АФМ, то к системе хорошо применима гипотеза Халдейна [210] [211].

Для всех этих моделей характерно наличие спиновой щели в спектре магнитных возбуждений, из-за чего при низкой температуре магнитная восприимчивость системы обращается в нуль. применимость модели альтернированных цепочек для  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  была экспериментально установлена на основе данных восприимчивости [206] [208], теплоемкости [208], неупругого рассеяния нейтронов [212] и ЯМР [213] [26]. При этом рассматривались три варианта модели: димерная, а также АФМ-АФМ и АФМ-ФМ цепочек [25], причем по сумме всех методов последняя представляется наиболее вероятной. В то же время при исследовании магнетизма родственной системы  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  исследования традиционными объемными методами натолкнулись на ряд трудностей и выбор модели, как и сам щелевой характер этой модели, оказались неочевидными.

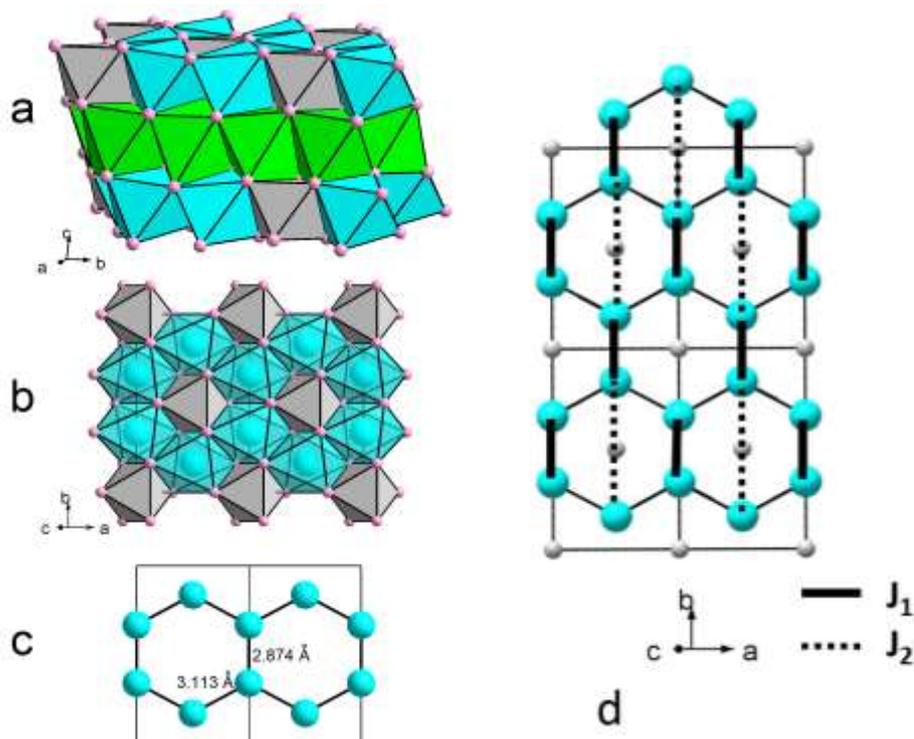


Рис. 3.3.1. Кристаллическая структура [214]  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . (a) Полиэдрическое представление: серые октаэдры -  $\text{SbO}_6$ ; голубые октаэдры -  $\text{CuO}_6$  с частичной заменой Cu на Li; зеленые октаэдры -  $\text{LiO}_6$  с частичной заменой Li на Cu; розовые шарики - атомы кислорода. (b) Сотовый слой  $\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  с примерно 17% Li, замещающим Cu. (c) Сотовый слой только с позициями Cu/Li. (d) сотовый слой с направлениями наиболее сильных обменных взаимодействий; здесь большие голубые кружки - ионы Cu, маленькие светло-серые кружки - ионы Sb. Модифицированный рисунок из работы [A3]

$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  было впервые синтезировано в конце 1990-х годов [215]. Соединение изотипично  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  и кристаллизуется в пространственной группе  $C2/m$  [216] [217]. Однако, как это часто бывает в структурах, содержащих ионы лития и меди, в  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  атомы Li и Cu частично замещают друг друга. Поскольку ион Li, оказавшись на позиции меди, действует как немагнитный дефект, это приводит к разрезанию цепочек Cu на фрагменты

разной длины и возникновению на их концах нескомпенсированных спинов. Благодаря достаточно большой корреляционной длине в спиновых цепочках эти спины при понижении температуры становятся не просто точечными дефектами, а инициируют образование более сложных магнитных объектов, состоящих из соседних спинов (тримеров и более длинных кластеров), внедренных в исходные спин-щелевые цепочки [218]. Таким образом, дефекты в спиновых цепочках могут приводить к ряду нетривиальных явлений, от фазового разделения на щелевые и суперпарамагнитные сегменты до образования примесного антиферромагнитного порядка [205] [204] [203]. Величина Li/Cu замещения в  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  достаточно велика (в исследуемом порошковом образце - около 17% по данным РФА методом Ритвельда [214]), соответственно, велико и количество неспаренных спинов и подобных им парамагнитных кластеров при низких температурах. Это создает огромный Кюри-подобный вклад в объемную магнитную восприимчивость и в локальную спиновую восприимчивость (ЭПР), который маскирует вклад спиновой матрицы со щелевым магнитным поведением. Попытка определить параметры магнитной структуры этими методами не была достаточно убедительной из-за большой погрешности выделения щелевого вклада на фоне гораздо большего парамагнитного [214]. Используя же опосредованный «взгляд» на магнитную систему при помощи ЯМР на ядрах лития, можно регистрировать вклады разных компонент магнитной подсистемы по отдельности.

Кристаллическая структура  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  (см.рис. 3.3.1.) содержит две позиции Li, располагающиеся между плоскостями Cu-Sb с незначительно отличающимся окружением меди и кислорода. В порошковом образце положения сигналов от этих двух ядер лития не разрешены и располагаются внутри одной неоднородно уширенной линии (см. рис. 3.3.2. левая панель), ширина которой при комнатной температуре составляет около 10 кГц. Квадрупольное расщепление составляет менее 25 кГц, а сателлиты находятся внутри общей ширины линии. Форма спектра не содержит широких крыльев, которые часто наблюдаются в спектрах ЯМР цепочек с малым числом дефектов [219], и остается не лоренцевой, а гауссовой от комнатных и вплоть до самых низких температур. Ядра лития в позиции меди (дефекты), по-видимому, не вносят заметного вклада в интенсивность спектра из-за их быстрой спин-решеточной релаксации, обусловленной близким расположением магнитных ионов меди. Нормированная на поле ширина линии в полях  $B = 0,725$  и  $1,45$  Тл представлена на рис. 3.3.2. (правая панель). В обоих магнитных полях линии уширяются с понижением температуры практически идентично. При этом обратная нормированная ширина линии, полученной при  $0,725$ Тл (за вычетом температурно-независимого вклада  $435$  мТл), линейна по температуре почти во всем температурном диапазоне. Это значит, что разброс локальных полей, создающих неоднородное

уширение, определяется главным образом кюри-подобными парамагнитными спинами, связанными с обрывами цепочек из-за дефектов.

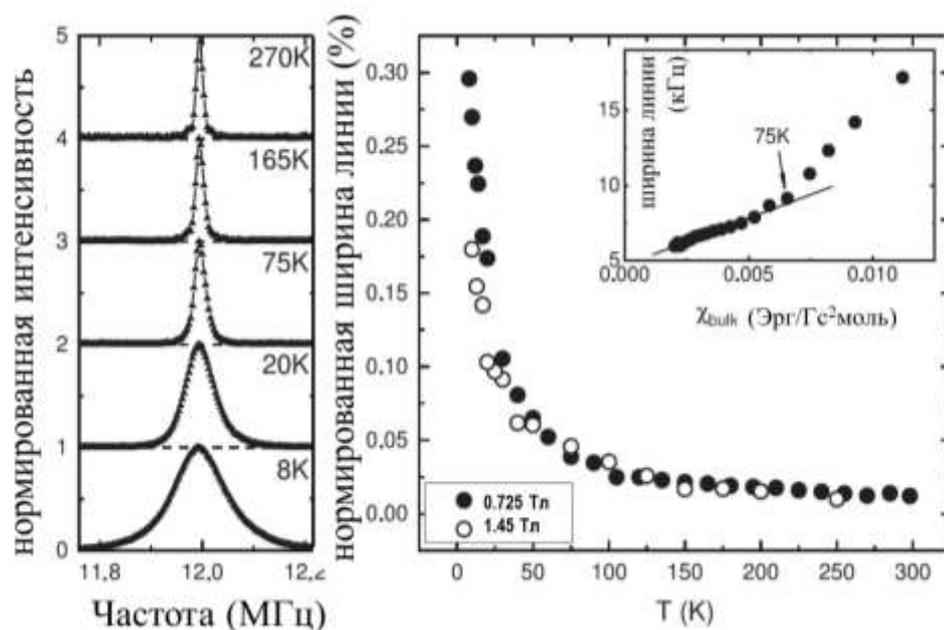


Рис. 3.3.2. Температурная трансформация спектров  ${}^7\text{Li}$  ЯМР порошка, измеренная во внешнем поле 0,725 Тл (левая панель). Температурная зависимость ширины линии, нормированная на частоту измерения, при внешних полях 0,725 Тл и 1,45 Тл (правая панель). Вставка: ширина линии при 0,725 Тл в зависимости от объемной статической восприимчивости [214]. Модифицированный рисунок из работы [А3]

Сдвиг линии, определенный как  $K = (\omega - \omega_L) / \omega_L \times 100$  (%), ведет себя более сложным образом. В обоих магнитных полях максимум интенсивности спектра с понижением температуры смещается в сторону более высоких частот. При температуре около 75 К при 0,725 Тл и 45 К при 1,45 Тл сдвиг линии проходит через широкий максимум и при дальнейшем охлаждении уменьшается, становясь отрицательным при  $T < 15\text{K}$  (рис. 3.3.3.). Зависимость сдвига линии ЯМР от объемной магнитной восприимчивости отражает ступенчатую трансформацию с температурой режимов магнитной подсистемы. Прежде чем перейти к ее обсуждению, заметим, что находящийся в структурных позициях между Cu-Sb слоями литий может располагаться вблизи бездефектных участков медных цепочек или вблизи дефектов. Благодаря малому расстоянию от второго из упомянутых позиций лития до квазисвободных спинов меди на обрывах цепочек, сверхтонкое поле на них достаточно велико. Поэтому сигнал от ядер таких ионов лития, во-первых, ожидается далеко на крыле гауссовой линии, а во-вторых, ослаблен из-за быстрой релаксации. Соответственно, данные о сдвиге максимума интенсивности линии получены в основном на ядрах лития, которые находятся вблизи относительно длинных участков цепочек. Поэтому, чтобы детально изучить магнетизм системы, последуем методике, примененной в работе [26] для изоструктурного соединения

$\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . Для аппроксимации температурной зависимости спиновой части сдвига линии  $K_{spin}(T)$ , пропорциональной локальной статической восприимчивости, были опробованы три модели альтернированных цепочек (рис. 3.3.3.): с двумя антиферромагнитными обменными взаимодействиями разной величины (АФМ-АФМ); с чередующимися антиферромагнитными и ферромагнитными взаимодействиями (АФМ-ФМ); и, как предельный случай, модель альтернированных димеров. Статическая спиновая восприимчивость и, следовательно, сдвиг линии ЯМР для альтернированных АФМ-АФМ цепочек подчиняются формуле [22]:

$$K_{spin}(T) = \frac{1}{T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad (3.3.1)$$

где  $x = |J_1|/T$ ,  $J_1$  и  $J_2$  — интегралы межцепочечного обмена, а  $A - F$  — числовые параметры, зависящие от  $\alpha_{AF-AF} = J_2/J_1$ . Аппроксимируя температурную зависимость сдвига линии при 0,725 Тл, можно получить  $J_1 = 57,9$  К,  $J_2 = 25,5$  К и величину щели  $\Delta_{AF-AF} = J_1(1 - (1/2)\alpha_{AF-AF} - (5/16)\alpha_{AF-AF}^2) = 48,7$ К. Для АФМ-ФМ цепочек применим аналогично формулу [23]:

$$K_{spin}(T) = \frac{A'y^3 + B'y^2 + C'y + D'}{y^4 + E'y^3 + F'y^2 + G'y + H'} \quad (3.3.2)$$

где  $y = T/|J_{FM}|$  и  $A' - H'$  являются числовыми параметрами, зависящими от  $\alpha_{AF-FM} = J_{FM}/J_{AF}$ . Аппроксимация температурной зависимости сдвига линии при 0,725 Тл, можно получить  $J_{FM} = -159$ К,  $J_{AF} = 130$ К, а значение щели  $\Delta_{FM-AF} = |J_{FM}|(1 - (1/2)\alpha_{AF-FM} + (3/16)\alpha_{AF-FM}^2) = 87$ К. Аппроксимация в рамках модели невзаимодействующих спиновых димеров  $K_{spin} \propto 1/T [3 + \exp(\Delta_{dimer}/T)]$  дает  $\Delta_{dimer} = 113,45$  К для 0,725 Тл и 76,74 К для 1,45 Тл. Все три модели дают приемлемое описание температурной зависимости сдвига линии, но значения энергетической щели и обменных интегралов, полученные для модели АФМ-АФМ, малы. Димерная модель хорошо согласуется с экспериментом при  $T > 45$ К, но сильно отклоняется от экспериментальных точек ниже этой температуры. Напротив, параметры, полученные для модели АФМ-ФМ в интервале температур 35–270 К, хорошо описывают температурную зависимость сдвига линии и при этом согласуются по порядку величины со значениями обменных интегралов, полученными аналогичным образом из объемной статической восприимчивости [214]:  $\chi_{chain} = \chi - \chi_{sw}$ , где  $J_{FM} = -285$ К,  $J_{AF} = 160$ К. Это позволяет выбрать модель АФМ-ФМ альтернированных цепочек как наилучшее описание магнитной системы изучаемого соединения. Значения, полученные из сдвига линии ЯМР, кажутся более корректными, чем значения из объемной восприимчивости, поскольку на них меньше влияет вклад парамагнитных сегментов и дефектов.

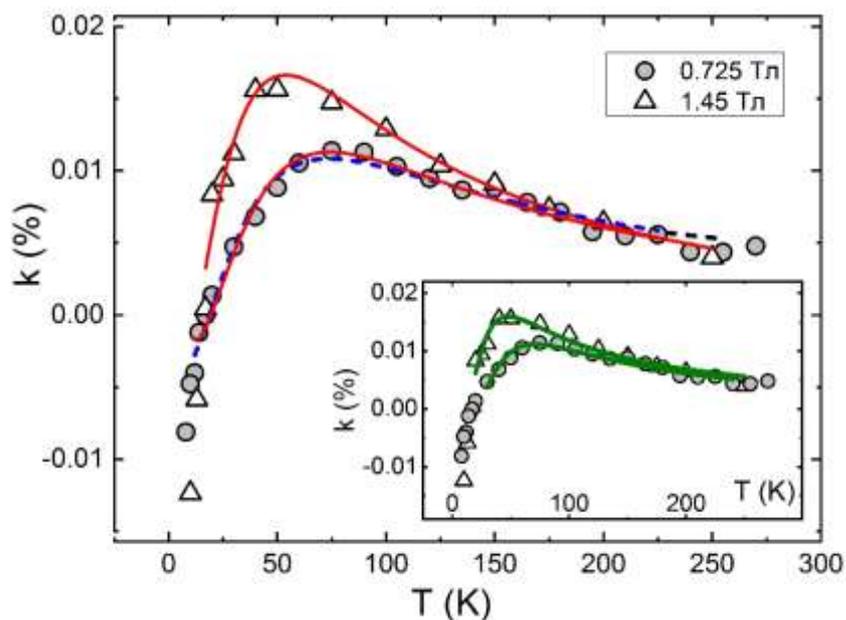


Рис. 3.3.3. Температурная зависимость сдвига линии ЯМР при 0,725 и 1,45 Тл. Красные сплошные линии соответствуют уравнению (3.3.2.); синяя пунктирная линия соответствует уравнению (3.3.1.). Вставка: Зеленые сплошные линии представляют аппроксимации в рамках димерной модели (см. текст). Модифицированный рисунок из работы [А3]

При самых низких температурах величина сдвига становится отрицательной, более того, меняется знак наклона зависимости сдвига линии от объемной восприимчивости, становясь отрицательным. Это свидетельствует о резком изменении геометрии магнитной подсистемы. Действительно, поскольку магнетизм щелевых участков цепочек при низких температурах резко падает, то среднее локальное поле на ядрах лития определяется уже не взаимодействием с ближайшими ионами меди, а квазисвободными спинами дефектов и короткими бесщелевыми сегментами (тримерами и т.п.), так как именно такие спины становятся основными магнитными объектами системы. При этом резко изменяются длина и угол, характеризующие сверхтонкое взаимодействие, что вызывает трансформацию величины и направления значений локального поля на ядрах лития или, другими словами, трансформацию тензора сверхтонкого взаимодействия. Ниже 30 К сдвиг линии пропорционален вкладу Кюри-Вейсса в объемную восприимчивость  $\chi_{sw}$ , взятому из [214] (рис. 3.3.4.). Значения отрицательного сдвига, нормированные на внешние поля 0,725 и 1,45 Тл (не показаны), в пределах погрешности эксперимента совпадают. Это подтверждает происхождение сдвига сигнала ниже 20К в основном от квазисвободных спинов.

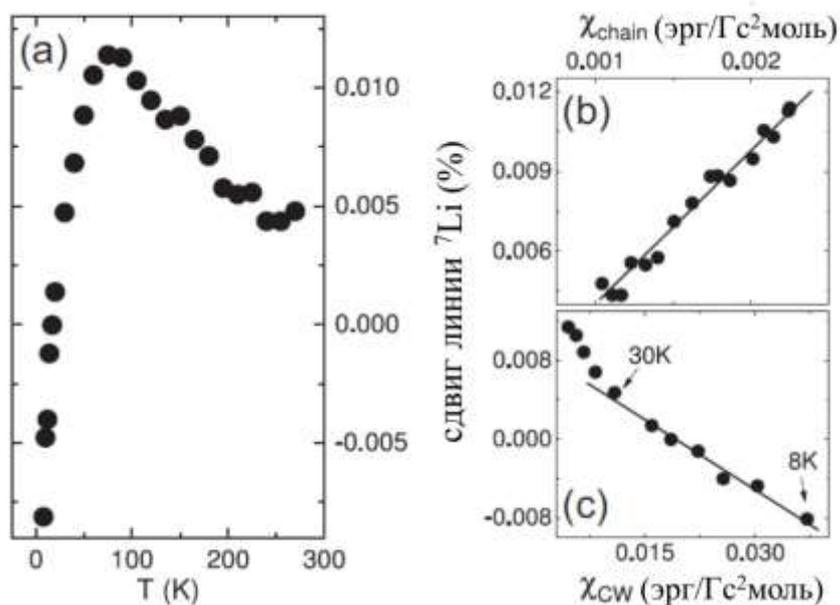


Рис. 3.3.4. Температурная зависимость сдвига линии ЯМР при 0,725 Тл (левая панель) и макроскопическая магнитная восприимчивость, измеренная в том же поле (правая панель). Сплошные линии указывают области линейности. Модифицированный рисунок из работы [А3]

Сравнительно небольшое магнитное поле 1,45 Тл ощутимо влияет на температурную зависимость сдвига линии ЯМР. Максимум этой зависимости смещается в сторону более низких температур ( $\approx 50$  К) по сравнению с данными, полученными при 0,725 Тл. Такая сильная полевая зависимость, строго говоря, не позволяет напрямую применить уравнение (3.3.2); однако, используя его формально, можно получить следующие значения обменных интегралов:  $J_{\text{FM}} = -157\text{К}$ ,  $J_{\text{AF}} = 99\text{К}$ . Столь сильное видимое уменьшение параметра антиферромагнитного взаимодействия свидетельствует об эффективном подавлении антиферромагнитной связи в АФМ-ФМ цепочках внешним магнитным полем. Величина внешнего поля в единицах энергии значительно меньше щели, полученной из уравнения (3.3.2) описывающего бесконечную цепочку АФМ-ФМ. Таким образом, неожиданно сильная полевая зависимость демонстрирует важность учета фрагментации цепочки немагнитными дефектами при моделировании физических свойств системы.

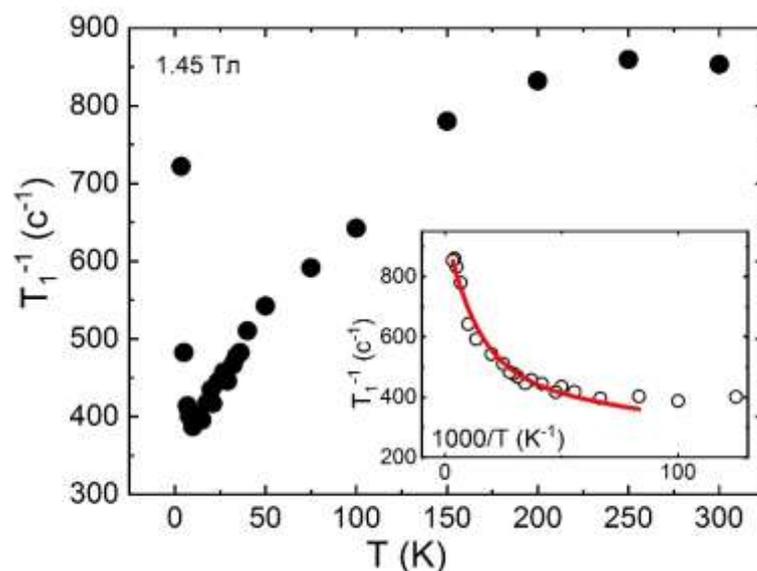


Рис. 3.3.5. Ядерная спин-решеточная релаксация  ${}^7\text{Li}$  в зависимости от температуры. Вставка: скорость релаксации в зависимости от обратной температуры. Сплошная линия соответствует уравнению. (3.3.3.). Модифицированный рисунок из работы [A3]

Динамика спиновой системы изучалась путем исследования ядерной спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$ . Скорость продольной релаксации  $T_1^{-1}$  измерялась в максимуме спектральной интенсивности во внешнем магнитном поле 1,45 Тл. Неоднородно уширенный спектр содержит не только основную линию, но и неразрешенные квадрупольные сателлиты, поэтому невозможно измерить скорость релаксации отдельно на центральной линии спектра. По этой причине в процедуре подгонки мы использовали стретч-экспоненциальную функцию  $M(t) = M_0 \exp(-t/T_1)^\beta$ , где  $T_1$  — эффективное время спиновой релаксации, а  $\beta$  — параметр, связанный с распределением скорости магнитной релаксации из-за перекрытия компонент спектра и пространственного распределения магнитных центров, создающих локальное поле. Релаксация замедляется ниже 200 К и достигает минимума около 15 К (рис. 3.3.5.). При дальнейшем понижении температуры наблюдается резкий подъем релаксации. Поскольку исследуемая магнитная система при низких температурах неоднородна, для аппроксимации температурной зависимости скорости ядерной релаксации  $T_1^{-1}$  при 1,45 Тл используется комбинация активационного закона, описывающего поведение релаксирующих центров вблизи щелевых сегментов цепочки, и вклада Кюри-Вейсса от ядер лития вблизи бесщелевых сегментов и парамагнитных центров на концах сегментов:

$$T_1^{-1} = \left[ C_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) + C_2 \left(\frac{T}{(T + \Theta)}\right) \right]. \quad (3.3.3)$$

Используя значение  $\theta = 5$  К из данных объемной магнитной восприимчивости [214], мы можем оценить среднюю величину щели около 73,4 К, что сравнимо со значением 65,6 К

для модели с чередующимися цепочками или 76,74 К. для димерной модели, полученными выше из данных о сдвиге линии при 1,45 Тл. Любопытно, что резкий скачок скорости релаксации ниже 15 К намного сильнее, чем Кюри-поведение. Это означает, что он связан не просто с присутствием свободных спинов дефектов, а указывает на замедление флуктуаций электронных спинов и рост корреляций парамагнитных спинов в этой области температур. Это характерная особенность т.н. критического поведения вблизи температуры упорядочения (в реальных цепочках при конечной низкой температуре из-за межцепочечного взаимодействия), где корреляционная длина должна расходиться, и  $T^{-1}_1$  в узком интервале температур (т. е. в критическом режиме) может быть описана степенным законом

$$T_1^{-1} \propto \tau^p, \text{ где } \tau = \frac{(T-T_N)}{T_N}, \text{ а } p = \nu(z - \eta) \text{ [220]} \quad (3.3.4)$$

Значения  $\nu$ ,  $z$  и  $\eta$  зависят от размерности и симметрии спиновой решетки, а также от типа взаимодействий. В исследуемом случае аппроксимация температурной зависимости релаксации формулой (3.3.4) не может быть сделана однозначно, поскольку  $T_N$  неизвестно, а измерения объемной восприимчивости показывают, что  $T_N$  если и существует, то находится заведомо ниже 2 К. Тем не менее, чтобы получить представление о типе корреляций, мы попытались формально применить разработанный для критической области подход. Предполагая верхний предел параметра  $T_N$  равным 1,5 К, мы аппроксимируем кривую в области низких температур, и любые разумные приближения дают  $p > 1,3$  и  $T_N < 1,1$  К (рис. 3.3.6.). Наилучшее соответствие с экспериментом получается при значении параметра  $p = 1,87 \pm 0,193$ , что сравнимо с  $p = 1,93$  для двумерной модели Изинга ( $\nu = 1$ ,  $\eta = 0,25$  [221],  $z = 2,18$  [222]) и значительно больше, чем для трехмерной модели Гейзенберга ( $\nu = 2/3$  [223], [224],  $\eta = 0,037$  [224],  $z = 3/2$  [225],  $p = 0,975$ ) или трехмерной модели Изинга ( $\nu = 0,6$  [222], [226],  $\eta = 0,036$ ,  $z = 2,025$  [222],  $p = 1,193$ ). Таким образом, наши данные свидетельствуют в пользу двумерного характера критических корреляций при низких температурах. Как упоминалось в параграфе (3.2), взаимодействие друг с другом нескомпенсированных спинов на концах фрагментов цепочек приводит к АФМ основному состоянию (см. также [227]). В  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  альтернированные ФМ-АФМ цепочки в сотовых магнитных плоскостях связаны друг с другом фрустрированным АФМ-взаимодействием. Замена  $\text{Cu}^{2+}$  на немагнитный ион  $\text{Li}$  в цепочках локально снимает фрустрацию межцепочечного взаимодействия и приводит к росту внутривоскостных 2D корреляций. В то же время межплоскостное взаимодействие случайно расположенных дефектов, по-видимому, является недостаточным для развития сильных спиновых корреляций между слабосвязанными плоскостями.

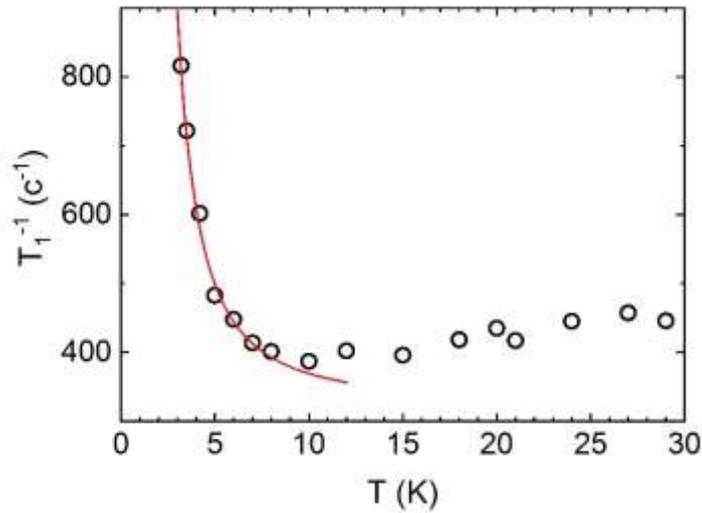


Рис. 3.3.6. Низкотемпературная часть температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации. Сплошная кривая показывает приближения к уравнению. (3.3.4.) при  $p = 1,87 \pm 0,193$  и  $T_N = 1,03 \pm 0,083$  К (подробности см. в тексте). Модифицированный рисунок из работы [A3]

Чтобы количественно объяснить приведенные выше экспериментальные измерения, С. Нишимото (IFW-Dresden) была предложена спиновая модель, явно учитывающая наличие инверсии позиций Cu/Li в  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . В отсутствие инверсий эффективной моделью магнитного слоя Cu является анизотропная двумерная система в виде набора альтернированных АФМ-ФМ цепочек гейзенберговских спинов меди с допущением относительно малых межцепочечных связей. При наличии инверсии каждая цепочка разрезается ионами лития, которые ведут себя как немагнитные дефекты, так что слой Cu рассматривается как набор сегментов цепочки. Гамильтониан сегмента цепи с  $l$  узлами имеет вид

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{l-1} J_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \quad (3.3.5)$$

где  $\mathbf{S}_i$  — оператор спина  $1/2$  в узле  $i$ , а обменные связи ФМ ( $J_i \equiv J_{\text{FM}} < 0$ ) и АФМ ( $J_i \equiv J_{\text{AF}} > 0$ ) расположены попеременно. Кроме того, предполагается, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , оказавшиеся в результате инверсии в регулярных позициях Li, имеют квазисвободные магнитные моменты. Примеры сегментов цепочки показаны на рис. 3.3.7. Модель предусматривает случайное распределение немагнитных дефектов, образующееся в результате инверсии позиций меди и лития, и наличие сегментов с бесщелевым и щелевым поведением. Предложенная модель позволяет успешно смоделировать различные физические характеристики исследуемого вещества, такие как намагниченность и теплоемкость [A3], а также параметры ЯМР. В частности, удастся качественно описать не только смещение, но и изменение величины максимума температурной зависимости сдвига линии с увеличением поля. Вычисления в

рамках модели позволяют предположить, что увеличение высоты пика экспериментального сдвига линии с внешним полем отражает вклад коротких сегментов цепочек с межцепочечной связью. (см. рис. 3.3.8.).

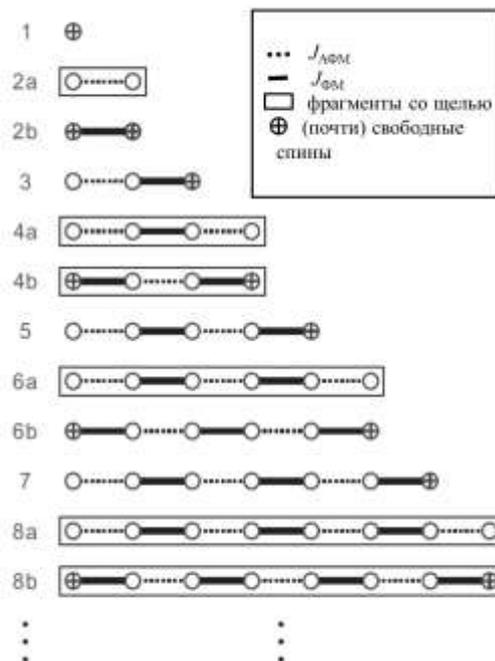


Рис. 3.3.7. Структуры сегментов альтернированных ФМ-АФ цепочек. Кружками обозначены локализованные спины  $1/2$ . Левые символы — это индексы соответствующих сегментов цепочки. Кластеры, обведенные рамкой, имеют конечную щель между спин-синглетным основным состоянием и спин-триплетным первым возбужденным состоянием. Модифицированный рисунок из работы [A3]

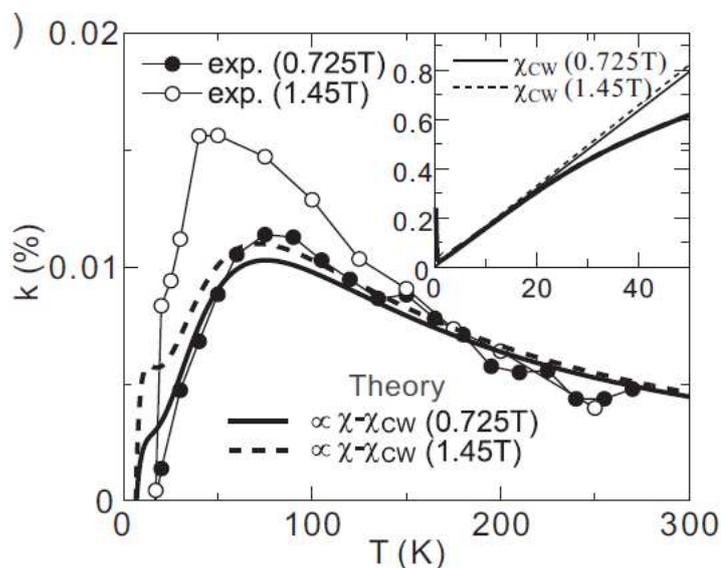


Рис. 3.3.8. Сравнение между экспериментальным сдвигом линии и рассчитанной спиновой восприимчивостью с использованием спиновой модели сегментов цепочки с  $J_{FM} = -244$ К,  $J_{AFM} = 146$ К и  $\rho = 0,19$  для  $B = 0,725$  и  $1,45$  Тл. Вставка: линейная аппроксимация  $1/\chi$  при низких температурах. Модифицированный рисунок из работы [A3]

Итак, исследование системы альтернированных спиновых цепочек с немагнитными дефектами методом ЯМР позволило селективно наблюдать щелевое поведение основной части магнитной подрешетки, замаскированное при исследовании методами ЭПР и магнитометрии вкладом свободных спинов и бесщелевых фрагментов цепочек. Показано, что в случае значительного количества дефектов длина корреляции ограничена и не обеспечивает возникновения упорядоченного состояния вплоть до низких температур. В то же время метод ЯМР позволяет оценить величину ближайших обменов в системе и величину спиновой щели, а также зафиксировать эффективную трансформацию спиновой системы при самых низких температурах. Система может быть удовлетворительно описана в рамках модели сегментированной спиновой цепочки с альтернированными АФМ-ФМ взаимодействиями.

### **Выводы главы 3.**

1. Исследования методом ЯМР, дополненные данными ЭПР и магнитной восприимчивости подтверждают теоретические предсказания о наличии чередования ФМ- и АФМ-цепочек Cu(II) со спином  $S = 1/2$  в слоях BaAg<sub>2</sub>Cu[VO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Температурная зависимость сдвига компонент спектра <sup>51</sup>V ЯМР позволяет проследить за эволюцией локальной восприимчивости каждого типа цепочек по отдельности.

2. В Ni-гибридном соединении NiCl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> с дефектами в спиновых цепочках реализуется пространственно-неоднородное основное состояние. АФМ-кластеры, индуцируемые обрывами цепочек, при понижении температуры объединяются из-за роста антиферромагнитной корреляционной длины. Помимо упорядоченной фазы существуют мезоскопические области, характеризующиеся халдейновской спиновой щелью.

3. Благодаря наличию небольшой инверсии позиций литий – медь в соединении Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> с альтернированным обменом в спиновых цепочках, спиновые цепочки распадаются на сегменты разной длины с разным магнитным поведением. Эти подсистемы маскируют магнитный отклик друг друга и взаимно влияют друг на друга. <sup>7</sup>Li ЯМР как локальный метод позволяет однозначно доказать наличие ярко выраженного щелевого поведения основной части спиновой системы с наблюдаемой спиновой щелью около 90 К, а также наличие квазипарамагнитных объектов с бесщелевым поведением. При низких температурах наличие дефектов снимает межцепочечную фрустрацию и характер магнитной системы становится двумерным. Модель сегментов цепи позволяет описать данные различных экспериментальных методов.

## ГЛАВА 4. СПИНОВЫЕ ЦЕПОЧКИ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ.

### 4.1. Квантовое электрическое дипольное стекло и фрустрированный магнетизм вблизи критической точки в $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ .

Магнитная система квантового магнетика  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  [228] представляет собой связанные слабым взаимодействием спиновые цепочки, в которых обмен между ближайшими соседями является ферромагнитным, а обмен со следующими после ближайшего соседями – антиферромагнитным. Таким образом, магнетизм цепочек сильно фрустрирован, причем соотношение обменных интегралов располагает это соединение на магнитной фазовой диаграмме на стороне спиновой спирали в непосредственной близости от квантовой критической точки. Несоизмеримая неколлинеарная магнитная структура вдоль цепочек Cu-O существует и при наличии слабой межцепочечной связи, которая, в свою очередь, может определять взаимную ориентацию спинов соседних цепочек. Вследствие малости межцепочечных и межплоскостных взаимодействий в таких соединениях магнитный порядок должен быть очень сильно подавлен, но в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  температура упорядочения  $T_N \approx 7$  К оказывается относительно высокой. Из представленных в работе [228] кривых температурной зависимости теплоёмкости порошкового образца в различных внешних полях можно построить полевою зависимость температуры Нееля (рис. 4.1.1.), которая хорошо описывается эмпирической формулой

$$T_N = T_N(0) (1 - (B/B_0)^2), \quad (4.1.1)$$

где  $B_0$  – поле, при котором антиферромагнетизм полностью подавляется. Из полученной аппроксимации поле полного подавления АФ перехода  $B_0$  можно оценить как 16 Тл, что достаточно много для низкоразмерных фрустрированных соединений. Кроме того, в отличие от других родственных материалов, где одновременно со спиральным магнитным порядком возникает сегнетоэлектрический, что приводит к мультиферроидному поведению [229], [230], [231], здесь ниже магнитного упорядочения при  $T_N \approx 7$  К мультиферроичность не обнаруживается [232]. Это вызывает недоумение, поскольку в структуре  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  присутствуют черты, обычно способствующие мультиферроичности, такие как пониженная симметрия цепочек  $\text{CuO}_2$ , допускающая взаимодействия Дзялошинского-Мория. При этом уникальной отличительной чертой структуры  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  является наличие расщепленных

позиций лития. В этом параграфе главы 4 будет рассмотрено влияние этой особенности на взаимодействие магнитной и электрической подсистем в спиральной магнетике.

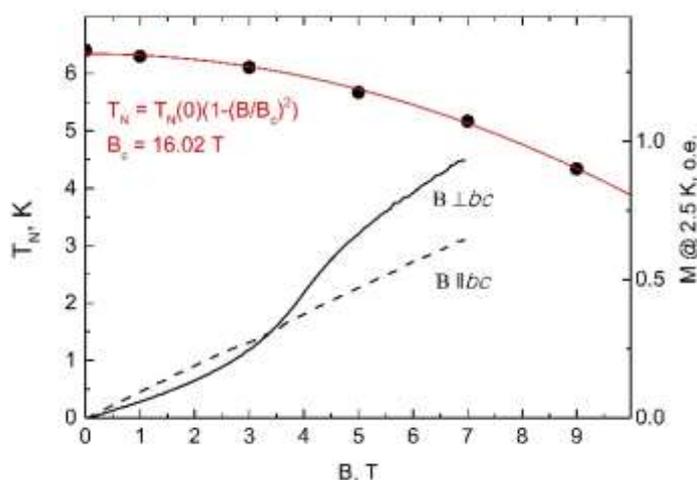


Рис. 4.1.1. Зависимость от магнитного поля температуры Нееля (левая ось) и намагниченности (правая ось), измеренной при 2.5K в двух ориентациях поля. Полевая зависимость температуры Нееля аппроксимирована по формуле (4.1.1.).

Остановимся подробнее на кристаллической структуре соединения. Орторомбическая кристаллическая структура  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub> (здесь далее Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub>) [233], как было сказано выше, состоит из направленных вдоль оси *c* цепочек, образованных связанными общими ребрами плакетками CuO<sub>4</sub>, (см. рис. 4.1.2.). Благодаря почти 90-градусной геометрии связи Cu-O-Cu квантовые спины  $S = 1/2$  ионов Cu<sup>2+</sup> связаны по цепочке ближайшим соседом (NN) ферромагнитным и следующим после ближайшего соседом (NNN) антиферромагнитным обменным взаимодействием, что вызывает спиновую фрустрацию. Цепочки CuO<sub>2</sub> образуют плоскости, в которых в симметричной позиции относительно двух соседних цепочек располагается ионы лития (позиция 4b (Li<sub>II</sub>)). Плоскости смещены друг относительно друга и разделены ионами циркония и лития, находящегося в позиции 8l (Li<sub>I</sub>). Особенностью этой позиции является ее небольшая расщепленность относительно положения верхней и нижней медь-кислородных плоскостей, причем каждая из сдвоенных позиций Li<sub>I</sub> оказывается случайным образом занята с вероятностью 50% [233]. Эту ситуацию можно смоделировать двухямным потенциалом кристаллического поля, где ион Li<sub>I</sub> может занимать одну из потенциальных ям, при относительно высоких температурах перепрыгивать через энергетический барьер  $U_b$  между двумя смежными положениями 8l, а при  $k_B T \ll U_b$  можно предполагать квантовое поведение ионов Li<sup>+</sup> и их туннелирование между двумя потенциальными ямами. Таким образом, подсистему ионов Li<sub>I</sub> можно описать как двухуровневую систему электрических диполей, направленных вдоль оси *a*:  $d_a = |e|ds_z$ . Здесь *d* — геометрический размер расщепления позиции Li<sub>I</sub> вдоль оси *a*. Следовательно, мы можем рассмотреть трехмерную тетрагональную решетку псевдоспинов-1/2 в плоскостях Li<sub>I</sub>,

расположенных между соседними плоскостями цепочек  $\text{CuO}_2$  (см. рис. 4.1.2). Эффективный гамильтониан подсистемы  $\text{Li}_I$  (предложен А.С. Москвиным, УрФУ) в этих псевдоспиновых обозначениях можно записать следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Li}} = \sum_{i<j} I_{ij}^{\parallel} \hat{s}_{iz} \hat{s}_{jz} + \hbar\Omega \sum_i \hat{s}_{ix} + \sum_{i<j} I_{ij}^{\perp} \hat{s}_{ix} \hat{s}_{jx}, \quad (4.1.2.)$$

где первый член описывает взаимодействие ближайших соседей  $\text{Li}_I$ - $\text{Li}_I$ , второй представляет собой туннелирование  $\text{Li}_I$  между смежными  $\delta 1$  позициями с частотой  $\Omega$ , а третий – коррелированное обменное туннелирование для ближайших и более удаленных позиций  $\text{Li}_I$ . Такой гамильтониан с псевдоспином 1/2 описывает вариант модели Изинга [234], [235] часто используемый в теории (анти)сегнетоэлектриков и квантовых стекол.

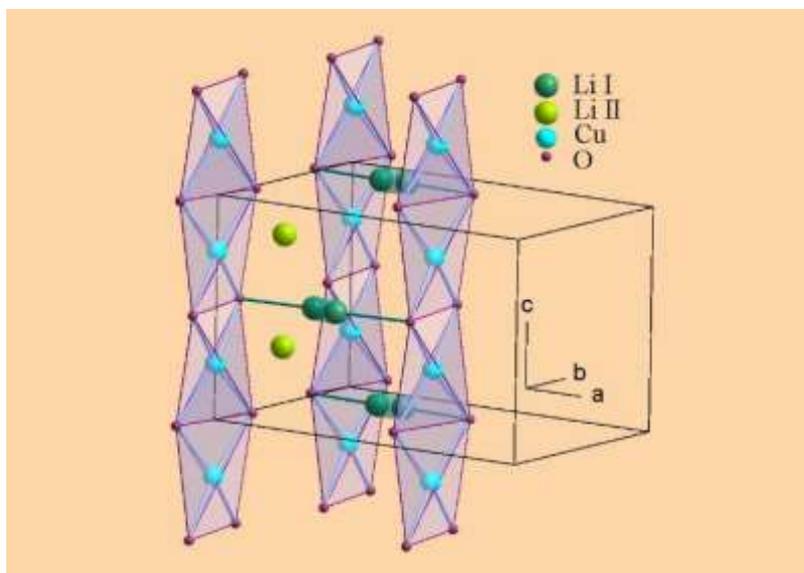


Рис. 4.1.2. Фрагмент кристаллической структуры  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . Голубыми сферами среднего размера обозначены ионы меди, крупными темно-зелеными сферами – расщепленная позиция ионов  $\text{Li}_I$ , светло-зелеными – ионы лития  $\text{Li}_{II}$ , маленькими бордовыми – ионы кислорода. Сиреневым выделены медь-кислородные цепочки, сформированные деформированными плакетками  $\text{CuO}_4$ . Модифицированный рисунок из работы [А6]

Для экспериментальных исследований динамическими методами были использованы порошковые образцы  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ , изготовленные в IFW-Dresden Н. Тристан при участии О. Волковой (МГУ), которые были специальным образом подготовлены. Основываясь на симметрии кислородного окружения ионов меди, мы предположили наличие одноионной анизотропии  $g$ -фактора и провели предварительные исследования методом ЭПР, которые действительно обнаружили такую анизотропию. Это свойство было использовано для создания квазикристалла: частицы порошка в смеси с эпоксидной смолой помещались в сильное

магнитное поле, под действием которого частицы выравнивались в смоле, преимущественно ориентируясь так, чтобы легкая ось намагничивания совпадала с направлением внешнего поля. После застывания смолы был получен образец с магнитной «легкой» осью, параллельной оси  $a$ , что подтверждается рентгенографией (оси  $b$  и  $c$  кристаллитов расположены произвольно в плоскости, перпендикулярной  $a$ ). На таком квазикристалле была измерена полевая зависимость намагниченности при температуре 1.5К, что заведомо ниже  $T_N$ . Из-за наличия эпоксидной смолы в составе образца оценить магнитный момент на формульную единицу не представляется возможным, но по форме кривой очевидно, что в 7 Тл намагниченность еще далека от насыщения (рис. 4.1.1.). Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) таких ориентированных образцов  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  были получены путем развертки магнитного поля на частоте  $\omega_L = 38$  МГц в двух ориентациях внешнего поля:  $B\parallel a$  и  $B\perp a$ . Квадрупольное расщепление, характерное для ядер  ${}^7\text{Li}$  в купратах [236], [50] и оцениваемое как величина порядка 0,05 МГц, не разрешается в спектре, форма которого при температурах около 200-300 К может быть описана одной гауссовой линией. В парамагнитном состоянии при температурах  $150 \text{ К} \leq T \leq T_N$  спектр ЯМР (см. рис. 4.1.3.), на первый взгляд представляет собой одну линию. Однако из анализа формы линии и скоростей  $T_2^{-1}$  следует, что и при высоких температурах спектр является неразрешенной суперпозицией двух линий с полной шириной 0,01 Тл, которые могут быть отнесены к двум кристаллографическим позициям Li. При  $B\perp a$  с понижением температуры ниже  $T^* \sim 80\text{К}$  спектр ЯМР разделяется на две хорошо разрешенные линии. Из зависимостей сдвига линий от объемной восприимчивости, измеренных при различных ориентациях внешнего поля, получаются константы сверхтонкого взаимодействия:  $A_a = 0.44 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A_{bc1} = 2.56 \text{ кЭ}/\mu_B$  и  $A_{bc2} = -1.32 \text{ кЭ}/\mu_B$ . Температурное поведение как сдвига, так и ширины высокополевой линии (см рис. 4.1.4.) при  $B\perp a$  выглядит довольно типичным для фрустрированных магнетиков и обусловлено ростом спиновых корреляций и критическим замедлением спиновых флуктуаций вблизи  $T_N$ . Интересно, что при температурах ниже  $\sim 30 \text{ К}$  сдвиг линии относительно высокотемпературного положения перестает увеличиваться и даже слегка уменьшается а интенсивность линии падает. Это можно объяснить, если отнести высокополевую линию к сигналам от межцепочечного лития  $\text{Li}_{\text{II}}$ , находящегося в симметричной позиции относительно двух цепочек меди. Обычно в низкоразмерных соединениях рост корреляций в разных направлениях происходит не одновременно, а температура Нееля соответствует возникновению дальнедействующих корреляций вдоль направления самого слабого взаимодействия. Тогда мы можем ожидать возникновения существенно выше температуры объемного упорядочения не только спиральных корреляций в каждой цепочке, но и межцепочечных корреляций в плоскости  $bc$ . Такие корреляции уменьшают эффективное поле на позиции  $\text{Li}_{\text{II}}$ , а сопровождающее этот процесс замедление спиновых флуктуаций вызывает так называемый «вайп-аут эффект», т.е.

эффективное уменьшение наблюдаемой интенсивности линии за счет резкого уменьшения поперечной релаксации. Вторая линия, полученная при  $B \perp a$ , довольно сильно смещается в более низкие поля с понижением температуры и уширяется. Поскольку динамика магнитной подсистемы при температурах выше окрестности магнитного перехода должна влиять на обе позиции лития при понижении температуры схожим образом, можно предположить примерно одинаковый вклад спиновых флуктуаций в оба сигнала ЯМР в квазипарамагнитном состоянии. Таким образом, можно выделить дополнительный вклад в неоднородное уширение низкополевой линии (вставка на рис. 4.1.4.), возникающий выше по температуре, чем область уширения линии за счет магнетизма медных цепочек, наблюдающаяся по данным для  $Li_{II}$ .  $T$ -зависимость этого вклада  $\omega'$  в ширину  $\omega$  линии  $Li_I$  оказывается типичной для систем с подвижными ионами  $Li$  (см., например, [237]), где дополнительный вклад обусловлен изменением времени корреляции перескоков ионов с позиции на позицию. Используя формулу [168]

$$\omega'(T) = \omega_R [1 + (\omega_R/B - 1)\exp(-E_A/k_B T)]^{-1} + D \quad (4.1.3.)$$

где  $\omega_R$  – вклад в ширину линию от диполь-дипольного взаимодействия между ядрами,  $B$  и  $D$  – не зависящие от температуры параметры, можно оценить энергию активации перескоков как  $E_A = 101 \pm 2.3K$  (см. вставку на правой панели рис. 4). Строго говоря, допущение аддитивного сложения различных вкладов в ширину линии не полностью корректно, но в данном случае позволяет неплохо оценить порядок величины энергии активации прыжкового движения лития в сдвоенных позициях. Температуру, при которой сужение движением линии ЯМР приостанавливается, обычно связывают с началом критического стеклообразного замерзания ионов, что предполагает  $T^*$  как верхнюю границу температуры упорядочения стекла  $T_g \lesssim T^*$ . Резкое изменение положения низкополевой линии ниже этой температуры можно объяснить дополнительным эффектом, вызванным замерзанием иона лития в гораздо более асимметричной позиции, локальное поле от спинов меди на котором больше, чем фиксируется в усредненном положении. Возникающие ниже 30K корреляции в цепочках и плоскостях меди сказываются на среднем внутреннем поле на позиции  $Li_I$  иным образом, чем на  $Li_{II}$  в силу иной геометрии, и рост локального поля способствует положительному сдвигу линии ( $B_{loc} > 0$ ). При этом в непосредственной окрестности температуры Нееля развиваются и межплоскостные корреляции спинов меди, поэтому сдвиг линии продолжает расти и при низких температурах (где фактор ионной подвижности уже заведомо не работает) синхронно с объемной восприимчивостью, а вайп-аут эффекта не наблюдается вплоть до ближайшей окрестности температуры упорядочения. Дополнительным аргументом в пользу утверждения о развитии спиновых корреляций при температурах  $\lesssim 30K$  может служить нарушение пропорциональности

полю сдвига линии, наблюдающееся при этих температурах для обеих позиций лития и обеих ориентаций квазикристалла (см рис. 4.1.4.).

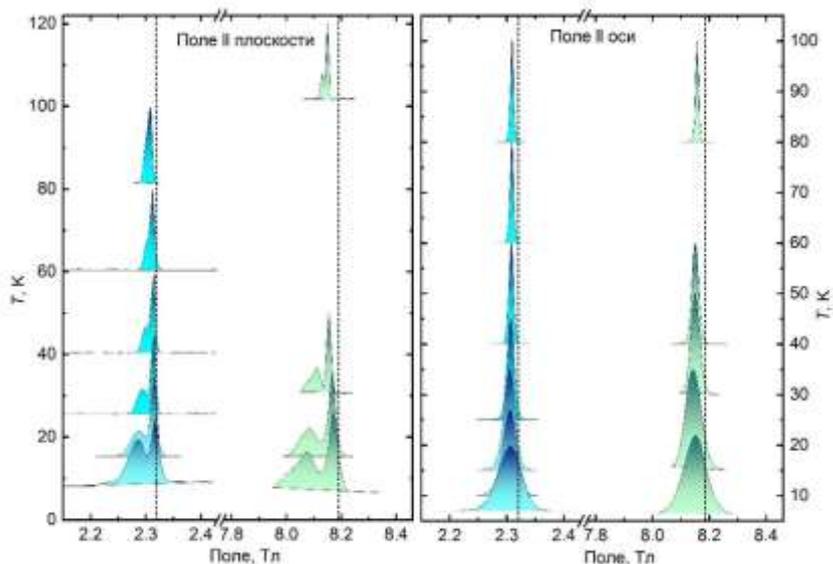


Рис. 4.1.3. Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , полученные при разных ориентациях квази-кристалла выше температуры Нееля в полях выше и ниже спин-фlop перехода. Модифицированный рисунок из работы [А6]

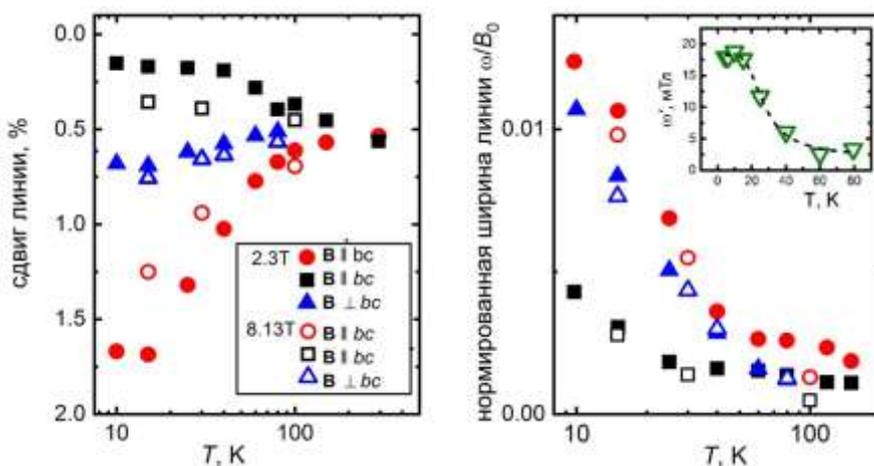


Рис. 4.1.4. Температурная зависимость сдвига линии (а) и ширины линии (б) спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в разных ориентациях квази-кристалла при  $B > B_{sf}$  (правые оси обеих панелей) и  $B < B_{sf}$  (левые оси обеих панелей). Черные квадраты и красные круги отражают параметры двух линий спектра при  $B \parallel bc$ , синие треугольники – параметры спектра  $B \parallel a$ . Вставка на правой панели: температурная зависимость дополнительного вклада в ширину высокополевой компоненты спектра при  $B \parallel bc$ . Штриховая линия – аппроксимация по уравнению (4.1.3.). Модифицированный рисунок из работы [А6]

Скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  для обеих позиций  $\text{Li}$  в двух ориентациях внешнего поля демонстрируют очень похожее температурное поведение с почти постоянным значением вплоть до низких температур (рис.4.1.5.), где они начинают увеличиваться с пиком при  $T \sim 7$  К. Заметим, что отклонение от парамагнитного плато скорости релаксации,

полученной на пике высокополевой линии, а также в поле, перпендикулярном плоскости цепочек (где сигнал представляет собой сумму откликов обеих позиций лития), начинается при температурах около 30 К, в отличие от релаксации низкополевой линии, демонстрирующей парамагнитный ход вплоть до  $T < 15$  К. Это подтверждает наше предположение о развитии корреляций между цепочками в плоскости  $bc$  при температурах, в несколько раз превышающих температуру Нееля. На скорость спин-решеточной релаксации в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  влияет также наличие ионной подвижности. Анизотропный характер этого движения проявляется в разном характере релаксации при различных ориентациях поля. На рис. 4.1.5. видно, что трансформации, связанные с прыжками ионов, отражаются на температурной зависимости релаксации, снятой в разных ориентациях поля, по-разному. В частности, скорость релаксации для  $B\parallel a$  и для низкополевой линии при  $B\perp a$  имеет при  $T^*$  слабый максимум, по-видимому, соотносимый с температурой, при которой время корреляции движения лития в рамках одной сдвоенной позиции равно обратной частоте ЯМР. При температурах выше 200 К наблюдается рост спин-решеточной релаксации в  $B\parallel a$ , свидетельствуя о начале объемной ионной подвижности. Тот факт, что при  $B\perp a$  такой рост не выражен до 300 К говорит о том, что такое движение также анизотропно. С другой стороны, надо заметить, что для поперечной релаксации можно выделить быстро растущую компоненту при  $B\perp a$ , так что не исключено, что аналогичная компонента присутствует и в кривых для продольной релаксации, однако ее рост не слишком велик и достоверное разложение на два двухэкспоненциальных ( $I=3/2$ ) вклада сделать не удастся. Подводя итог этой части, можно сказать, что все данные ЯМР  ${}^7\text{Li}$  ясно указывают на замораживание параэлектрической подрешетки  $\text{Li}_1$  ниже  $T^* \lesssim 80$  К.

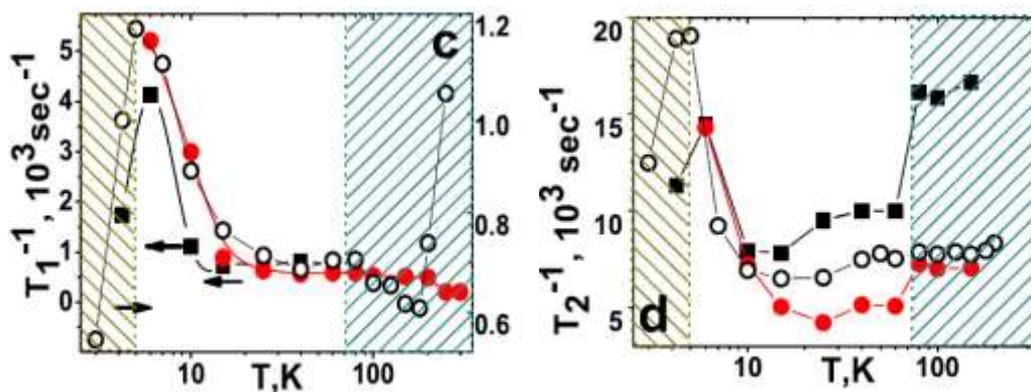


Рис. 4.1.5. Т-зависимости скоростей продольной  $T_1^{-1}$  и поперечной релаксации  $T_2^{-1}$  соответственно. Данные для  $H\parallel a$  обозначены открытыми кружками, а закрытыми квадратами и кружками — данные для низкополевой и высокополевой линий в  $H\perp a$  соответственно. Модифицированный рисунок из работы [A4]

Для непосредственной проверки гипотезы о стеклообразном структурном упорядочении подрешетки ионов  $\text{Li}_1$  были инициированы измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  на ряде частот  $f$ . Исследования были выполнены А. Сотниковым

(IFW-Dresden). В качестве образцов использовались прессованные таблетки  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ , т.е. неориентированный порошок. Поведение реальной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  выше 250 К (см. рис. 4.1.6.) свидетельствует о вкладе  $\text{Li}_1$  в объемную ионную проводимость, что согласуется и с данными ядерной спин-решеточной релаксации. Однако наиболее сильное изменение  $\epsilon'$  происходит в температурном интервале 50–150 К. Значительное уменьшение  $\epsilon'$  однозначно указывает на замораживание параэлектрической подсистемы в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ , имеющее случайный, но все же антиферромагнитный характер [238], [239]. Примечательно, что в этом интервале температур зависимость поляризации  $P(E)$  от электрического поля имеет гистерезис (см. рис. 4.1.7.(а)) со значениями остаточной поляризации  $P_r$  (см. рис. 4.1.6.), сравнимыми со значениями для купратных мультиферроиков. [230] [231]. Частотная зависимость скачка  $\epsilon'(T)$  сопровождается смещением температуры пика  $T_{\epsilon''\text{max}}$  мнимой части  $\epsilon''(T)$  в сторону меньших температур при уменьшении частоты  $f$  (см. рис. 4.1.6., вставка, и рис.4.1.7(б)). Это типичная картина при замедлении критической динамики в окрестности точки стеклования при переходе в фазу дипольного стекла. Положение максимума  $T_{\epsilon''\text{max}}$  — это зависящая от частоты  $f$  температура замерзания, ниже которой обратная частота флуктуаций диэлектрических псевдоспинов становится больше характерного времени наблюдения  $1/f$  и система переходит в квазистатический неравновесный режим [240]. В трехмерном (3D) случае, когда стекольный порядок наступает при конечной температуре, можно применить подход критического масштабирования, когда  $f$ , точка стеклования  $T_g$  и  $T_{\epsilon''\text{max}}$  связаны степенным соотношением  $f = f_0 \tau^{z\nu}$  [225]. Здесь  $f_0$  — частота флуктуаций,  $\tau = (T_{\epsilon''\text{max}} / T_g - 1)$  — приведенная температура,  $z$  и  $\nu$  — критические индексы. В рассматриваемом случае зависимость  $f(T_{\epsilon''\text{max}})$  хорошо описывается этим выражением (рис. 4.1.7.(б)), что дает температуру стеклования  $T_g \approx 70$  К и  $z\nu \approx 5.5$ . Величина  $T_g$  хорошо коррелирует с характерной температурой  $T^*$ , полученной из ЯМР. Примечательно, что экспериментальное произведение критических индексов  $z\nu = 5,5$  очень близко к результату  $z\nu = 6 \pm 1$  моделирования методом Монте-Карло для трехмерного изинговского стекла [241]. Это подтверждает применимость принятой выше модели Изинга (псевдоспин-1/2) для описания электрической подсистемы  $\text{Li}_1$  в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ .

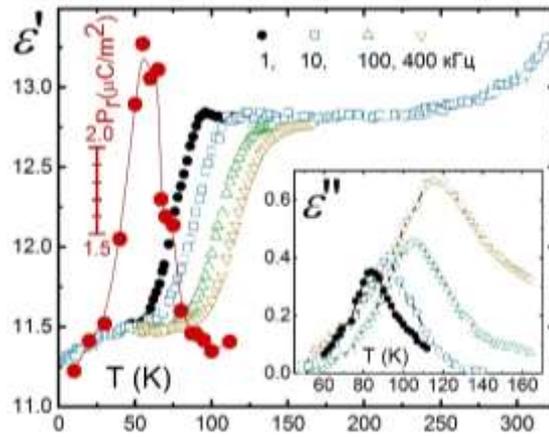


Рис. 4.1.6. Температурная зависимость действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости прессованного образца  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$  при различных частотах  $f$ . Температурная зависимость остаточной поляризации  $P_r$  показана незакрашенными кружками. Сплошная линия проведена для удобства восприятия. [A4]

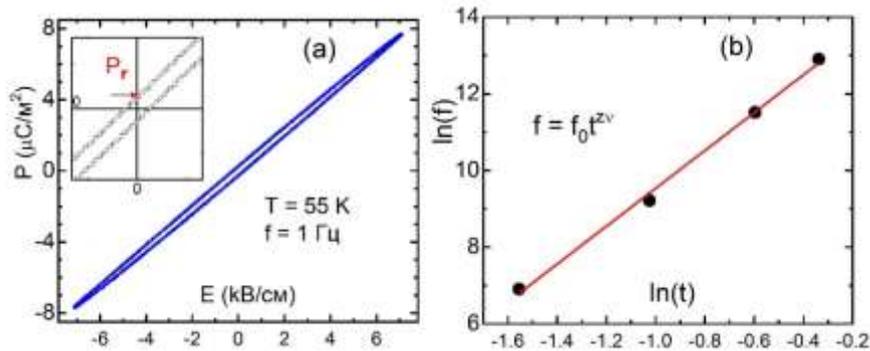


Рис. 4.1.7. (а) Петля гистерезиса в зависимости поляризации  $P(E)$  от электрического поля при  $T = 55\text{K}$ . Вставка: область возле начала координат: стрелкой указана остаточная поляризация  $P_r$ . (б) Зависимость частоты измерения диэлектрической проницаемости  $f$  от приведенной температуры  $t = (T_{\epsilon' \text{ max}}/T_g - 1)$  в рамках критической модели. Сплошная линия: соответствие степенной зависимости  $f = f_0 t^{zv}$  со значениями частоты флуктуаций  $f_0 = 1.9$  МГц, температуры упорядочения стекла  $T_g \approx 67,4$  К и критического показателя  $zv \approx 5,45$  (см. текст). [A4]

Замерзание ионов лития в различных положениях сдвоенной позиции  $\text{Li}_I$  изменяет кристаллическое поле на позиции  $\text{Cu}^{2+}$  как непосредственно, так и через кислородные лиганды, с которыми эта позиция лития непосредственно связана. Это, в свою очередь, должно вызывать изменение эффективных  $g$ -факторов для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , которые могут быть обнаружены методом ЭПР. Для выяснения этого вопроса совместно с Ю. Аранго и под руководством В. Катаева (оба IFW-Dresden) были проведены эксперименты по высокополюсовому ЭПР на субтерагерцовых частотах в широком диапазоне температур. Спектр поглощения ЭПР, наблюдаемый выше  $T_g \approx 70$  К, состоит из одной лоренцевской линии (см. рис. 4.1.8., вставка). Резонансное поле соответствует  $g$ -фактору  $g_{\perp} = 2,02$  для  $B \perp a$ , типичным для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в искаженном квадратном

лигандном окружении [242]. При понижении температуры образца ниже  $T_g$  спектр расщепляется на две линии. Форма спектра может быть идеально аппроксимирована двумя лоренцианами сравнимой интенсивности. На рис. 4.1.8. представлены показательные температурные зависимости резонансных полей на частоте 352 ГГц, полученные из такой аппроксимации. Две линии в спектре ЭПР, расстояние между которыми увеличивается с уменьшением температуры, можно прямо соотнести с наличием двух неэквивалентных позиций  $\text{Cu}$  с немного различающимися эффективными  $g$ -факторами.  $g$ -фактор очень чувствителен к симметрии и величине потенциала лигандного электрического поля  $V_{cf}$ , поэтому расщепление спектра, а не простое уширение линии говорит о том, что подвижные ионы  $\text{Li}_I$  замерзают в решетке не случайным образом, а по определенной схеме, формируя соответствующий кулоновский рельеф, порождающий не непрерывный набор, а в основном два различных значения потенциала локального кристаллического поля  $V_{cf} \pm \Delta V_{cf}$  в позициях  $\text{Cu}^{2+}$ . Это указывает на достаточно большую пространственную длину корреляции в дипольном электрическом стекле, образуемом замерзающими ионами  $\text{Li}_I$ . Смещение обеих линий в более высокие поля с понижением температуры указывает на возникновение спиновых корреляций, которые развиваются в системе. ЭПР имеет более высокую частоту наблюдения, поэтому эти корреляции и сопутствующее им замедление спиновых флуктуаций он фиксирует при более высоких температурах по сравнению с данными релаксации ЯМР. Тем не менее, оба метода свидетельствуют о том, что хотя переход литиевой электрической дипольной подсистемы к статике в точке стеклования и не сопровождается резкими аномалиями в поведении магнитной подсистемы, как ожидалось бы для мультиферроика, такое упорядочение, по-видимому, способствует (или по крайней мере не препятствует) развитию низкоразмерных магнитных корреляций.

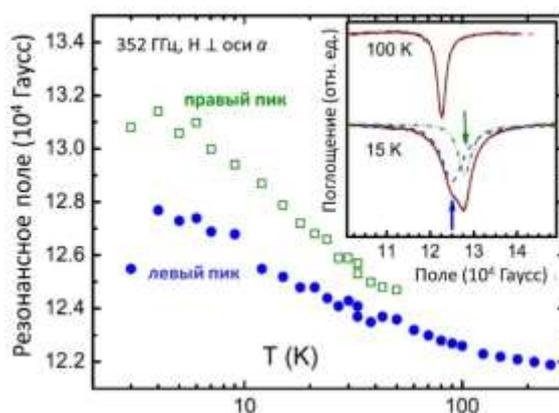


Рис. 4.1.8. Основная панель: температурная зависимость резонансного поля двух компонент спектра. Вставка: примеры высокополевых спектров ЭПР на частоте 352 ГГц для  $B_{1a}$  при 100 и 15 К. Красные линии соответствуют аппроксимации, практически точно описывающей эксперимент. Разложение спектра при 15 К на две линии показано зеленой и синей кривыми. Модифицированный рисунок из работы [A4]

Вопрос о характере таких корреляций и особенностях магнитного порядка, возникающего при низких температурах в этом соединении, остается открытым. Как было показано в работах [228], [243] на основе рассчитанных электронных и спиновых структур и аппроксимации данных магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости (без учета слабой междоцепочечной связи) [228], [244], исходя из полученных обменных интегралов ближайшего ( $J_1$ ) и следующего за ближайшим ( $J_2$ ) взаимодействий между спинами Cu в цепочке, в этой системе должна реализоваться структура спиновой спирали. Первым экспериментом, давшим аргумент в пользу этой модели, послужили низкотемпературные измерения электронного спинового резонанса на субтерагерцовых частотах при 4 К. Для ориентации  $B \perp a$  спектр поглощения ЭСР показывает хорошо разрешенную резонансную линию ниже  $T_N$ , см. вставку к рис. 4.1.9. Увеличение частоты возбуждения улучшает разрешение близлежащих линий поглощения (большее расстояние), подтверждая наличие двух резонансных мод в магнитоупорядоченном состоянии. Частотно-полевая зависимость этих сигналов представлена на рис. 4.1.9. Наилучшее согласие с экспериментальными резонансными спектрами достигается в предположении малости анизотропии в плоскости  $bc$  кристалла. Если рассматривать спираль спинов с вектором хиральности  $\mathbf{k}$ , то в нулевом поле вращение спина относительно  $\mathbf{k}$  не будет стоить энергии, что порождает бесщелевую резонансную ветвь. Другая ветвь имеет энергетическую щель  $\Delta = v_0 \hbar / k_B$ , пересекающую ось частот при  $\nu_0 \sim 98$  ГГц, что соответствует колебаниям спина вдоль вектора  $\mathbf{k}$ , аналогичную ветви антиферромагнитного резонанса, соответствующей перпендикулярному легкой оси направлению поля для коллинеарного антиферромагнетика. Таким образом, высокочастотный ЭСР в упорядоченном состоянии подтверждает наличие спиральной спиновой структуры в цепочках меди, по-видимому, связанной антиферромагнитным междоцепочечным взаимодействием. При этом, несмотря на то что кристаллическая структура должна бы способствовать фрустрации межплоскостного взаимодействия, в случае спирального порядка в цепочках такая фрустрация может быть существенно снижена 90-градусным сдвигом фазы в спиральных, находящихся в соседних плоскостях.

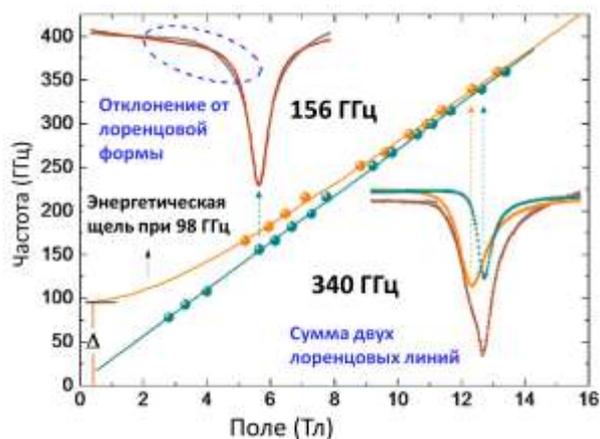


Рис. 4.1.9. Частотно-полевая зависимость резонансного поля, измеренная в магнитоупорядоченном состоянии (4 К).

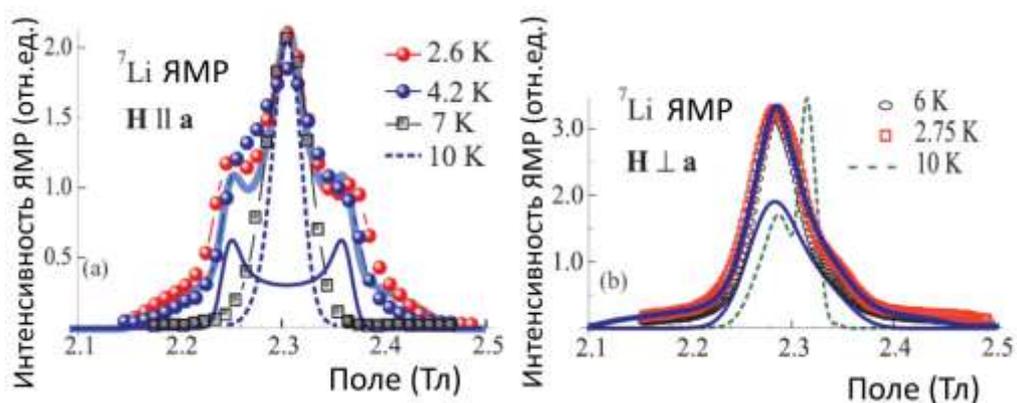


Рис. 4.1.10. Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при низких температурах в двух ориентациях квазикристалла. Жирные сплошные линии: результаты подгонки модели с различными функциями распределения  $\text{Li}_I$ ,  $f_I$  (см. текст). Тонкие сплошные линии: вклад сигнала ЯМР  ${}^7\text{Li}_{II}$ . Пунктирные линии показывают спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при 10 К. Модифицированный рисунок из работы [A5]

Для более детального исследования упорядоченной фазы  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  были измерены спектры ЯМР в разных ориентациях квазикристалла (рис. 4.1.10). При  $B \parallel a$  наблюдается широкая основная линия с двумя симметрично смещенными плечами, а при  $B \perp a$  мы наблюдаем широкую асимметричную линию со смещенным вниз центром тяжести по сравнению с парамагнитным случаем. Попробуем интерпретировать регистрируемую форму линии, учитывая полученную ранее информацию о стеклообразном замерзании ионов в сдвоенной позиции  $\text{Li}_I$  и наличие спиновых спиралей в цепочках меди (модель предложена А.С.Москвиным, УрФУ). Спираль, образованная спинами меди, индуцирует на позиции ядра лития с радиус-вектором  $\mathbf{R}$  сверхтонкое поле  $\mathbf{h}(\mathbf{R})$ , связанное с локальной спиновой поляризацией на ближайших позициях ионов меди  $\mathbf{S}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$ :  $\mathbf{h}(\mathbf{R}) = \sum_r \hat{A}(\mathbf{r})\mathbf{S}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$ , где  $\hat{A}(\mathbf{r})$  — анизотропный сверхтонкий тензор, учитывающий магнитное дипольное и косвенное

Cu-O-Li сверхтонкое взаимодействия. Локальное поле как на ядрах Li<sub>I</sub>, так и на ядрах Li<sub>II</sub> индуцируется главным образом суперпозицией поля от соседних спиновых спиралей. Вне зависимости от относительных фазовых сдвигов соседних спиралей это сверхтонкое-поле может быть записано следующим образом [42], [245]:

$$h_{x,y,z} = A_{x,y,z}(q) \cos(qz + \alpha_{x,y,z}), \quad (4.1.4)$$

с эффективными параметрами сверхтонкой связи  $A_{x,y,z}$  и фазовыми сдвигами  $\alpha_{x,y,z}$ , которые в общем случае могут отличаться от фазовых сдвигов спиновой спирали. Здесь  $q$  — вектор распространения, а  $z$  в аргументе косинуса — координата вдоль цепочки. Особенностью ядер  ${}^7\text{Li}$  является то, что их  $A_{x,y,z}$  зависят от среднего квантового значения  $z$  компоненты псевдоспина  $\langle \tau_z \rangle$ , связанной с электрическим диполем в позиции Li<sub>I</sub>, следующим образом:

$$A_{x,y,z} = A_{x,y,z}^{(0)} + A_{x,y,z}^{(1)} \langle \tau_z \rangle. \quad (4.1.5)$$

где  $A^{(0)} = \frac{1}{2}[A^{(+)} + A^{(-)}]$ ,  $A^{(1)} = [A^{(+)} - A^{(-)}]$  и  $A^{(\pm)}$  — сверхтонкие параметры для ядер  ${}^7\text{Li}$  в верхнем или нижнем положении расщепленной позиции, связанные с  $\langle \tau_z \rangle = \pm 1/2$ , соответственно. Уравнение (4.1.5) является прямым следствием квантовой природы легкого иона Li<sub>I</sub> в двухямном потенциале. Классический подход предполагает, что ион Li<sub>I</sub> одновременно занимает только одну из ям ( $\langle \tau_z \rangle = \pm 1/2$ ), а квантовый — реализацию суперпозиции или туннельных состояний с определенной вероятностью локализации в любой из ям, т.е.,  $-1/2 \leq \langle \tau_z \rangle \leq +1/2$ . В непрерывном приближении форма линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , может быть рассчитана интегрированием:

$$F(\mathbf{H}) \propto \int_{-1}^{+1} f(\sigma) \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\frac{[|\mathbf{H} + \mathbf{h}(\sigma, \phi)| - H_L]^2}{2\delta^2}\right\} d\sigma d\phi, \quad (4.1.6)$$

где  $\sigma = 2\langle \tau_z \rangle$  ( $-1 \leq \sigma \leq +1$ ),  $\mathbf{H}$  и  $H_L$  — внешнее и Ларморовское поля,  $\phi = qz$ ,  $\delta$  — однородная ширина линии.

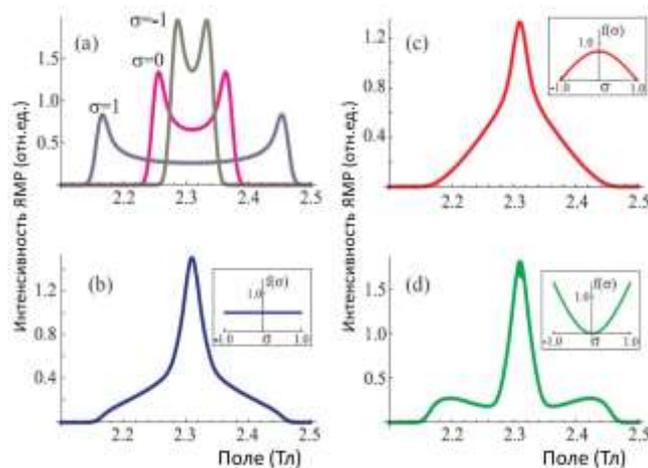


Рис. 4.1.11. Моделирование формы линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  с  $A(0) = 0,06$  Тл,  $A(1) = 0,18$  Тл и различным распределением центров Li<sub>I</sub>: (a)  $\sigma = 0, \pm 1$ ; (b)–(d)  $f(\sigma) = f_{1,2,3}(z)$ , см. текст ниже. [A5]

В уравнении (4.1.6) введена функция распределения  $f(\sigma)$ , которая может иметь различный вид в зависимости от характера стеклообразного порядка, на который может влиять, например, история образца и/или тонкие различия в процедуре его изготовления (в чисто классическом случае  $\sigma = \pm 1$ , а в случае квантовой суперпозиции  $\sigma = 0$ ). Как показано на рис. 4.1.11., форма спектра существенно зависит от вида функции распределения. Модельные расчеты показывают, что распределение  $\text{Li}_I$  в нашем образце близко к тому, что описывается функцией  $f_1(\sigma) = 1/2$  (рис. 4.1.11.(b)), что свидетельствует о почти равномерном распределении различных положений  $\text{Li}_I$  в данном случае. Вклад неподвижных ядер  ${}^7\text{Li}_I$  в регулярных позициях в суммарный сигнал ЯМР при  $B \perp a$  аппроксимировался роогообразной кривой с двумя пиками, а для  $B \perp a$  – суперпозицией двух вкладов, гауссова и роогообразного (см рис. 4.1.10). Эта модель помогла также объяснить [A5] некоторые отличия спектров, полученных для других образцов  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  японской исследовательской группой [246]: при использовании тех же самых параметров  $A_{\parallel, \perp}^{(0,1)}$ ,  $\delta$ , и пропорционально масштабированных значений Ларморовского и внутреннего поля (сообразно условиям эксперимента) спектр можно успешно смоделировать, приняв функцию распределения  $f_3(\sigma) = \frac{\pi}{2\pi-4} (1 - \cos \frac{\pi}{2} \sigma)$  с усиленным весом крайних  $\sigma = \pm 1$  положений  $\text{Li}_I$  (рис. 4.1.11(d)), что, по условиям модели А.С. Москвина, скорее характерно для комбинации классического и квантового поведения иона лития.

Измерения намагниченности образца при  $T = 1.5$  К показали, что в поле  $B_1 \approx 3.5$  Тл, направленном вдоль лёгкой оси  $a$ , наблюдается изгиб кривой, характерный для спин-флоп перехода (рис. 4.1.1.). То, что спин-флоп наблюдается в ориентации поля вдоль направления, перпендикулярного плоскости  $bc$ , указывает, что в низких полях спиральные корреляции располагают спины меди перпендикулярно плоскости цепочек, т.е. реализуется либо циклоида ( $\vec{k} \parallel b$ ), либо «буравчик» ( $\vec{k} \parallel c$ ) [55]. Внешнее поле может вызывать трансформации спиральных спиновых структур различным образом, т.к. ориентация спиновой плоскости в магнитном поле определяется конкуренцией анизотропии магнитной восприимчивости и анизотропии кристаллического поля. Наличие перегиба типа размытой ступени на полевой зависимости намагниченности обычно подразумевает спин-флоп переход, т.е. реориентацию спиновой структуры таким образом, чтобы вектор хиральности оказался направленным вдоль внешнего поля (см. например [43]). В то же время, как показано в работе [247] е, в присутствии спиральных корреляций трансформация магнитной структуры при метамагнитном переходе может происходить и несколько иначе: при приложении поля перпендикулярно вектору хиральности циклоида или «буравчик» трансформируются в ангармонические кривые (см. описание и рис. 6 работы [41]), в описании намагниченности которых фигурирует не только первая, но и вторая степень синуса или косинуса угла между спином и полем. При приложении

поля вдоль вектора хиральности плоская спираль преобразуется в коническую, что сопровождается нарастанием параллельной внешнему полю компоненты спинов, пропорциональному этому полю. Магнитный переход, происходящий в упорядоченной фазе в поле около 3.5Т отражается и на спектрах ЯМР (рис. 4.1.12.). Сделав оценки тензора диполь-дипольного взаимодействия с ближайшими двенадцатью соседями, можно получить значения  $A_{xx} = -0.31$  кЭ/ $\mu_B$ ,  $A_{yy} = 0.10$  кЭ/ $\mu_B$  и  $A_{zz} = -0.23$  кЭ/ $\mu_B$ , для для позиции  $Li_{II}$  при этом недиагональные компоненты незначительны или близки к нулю (здесь и далее принимаем  $x \parallel a$ ,  $y \parallel b$ ,  $z \parallel c$ ). Для позиции для ядра  $Li_I$   $A_{xx} = 0.4$  кЭ/ $\mu_B$ ,  $A_{yy} = 0.45$  кЭ/ $\mu_B$  и  $A_{zz} = -0.17$  кЭ/ $\mu_B$ , при этом недиагональная компонента  $A_{xy} = A_{yx} = 1.07$  кЭ/ $\mu_B$ . Как можно видеть, только величина Компоненты  $A_{xx}$  сравнимы с экспериментально наблюдаемыми, остальные цифры существенно меньше полученных из сдвига линии ЯМР в парамагнитной области, что свидетельствует о существенном вкладе контактного сверхтонкого поля от ближайших ионов меди. Очевидно, что необходимо также учитывать эффекты гибридизации между узлами лития, кислорода и меди, которые, очевидно, важны и определяют взаимодействие между электрической и спиновой подрешетками. Тем не менее, полученные цифры качественно соответствуют температурной трансформации спектров и в ориентации  $B \parallel bc$ . Поэтому мы попытаемся, опираясь на знаки и соотношения компонент дипольного тензора, качественно смоделировать трансформацию спектров ЯМР с полем, вызванную соответствующей трансформацией магнитной структуры.

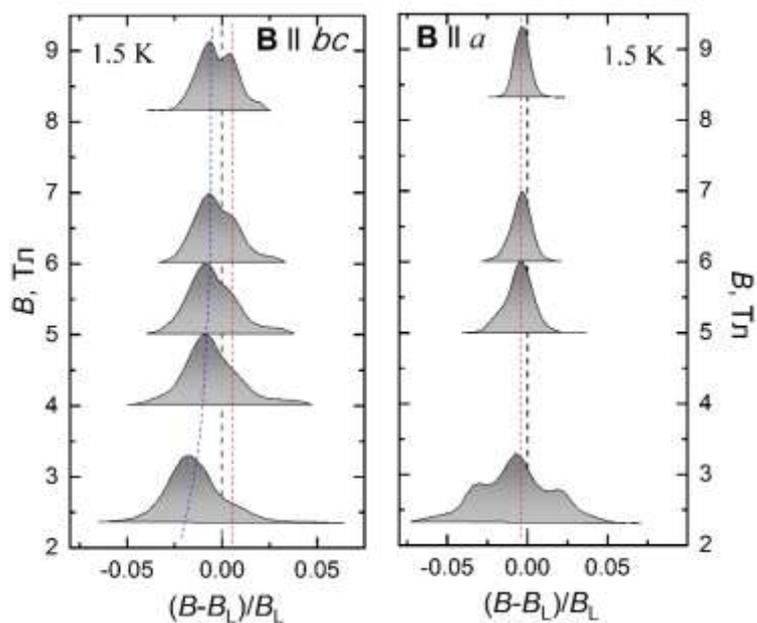


Рис. 4.1.12. Спектры ЯМР  ${}^7Li$ , полученные при 1.5 К в ориентации поля параллельно плоскости цепочек  $bc$  (а) и перпендикулярно плоскости цепочек (б) в разных полях. Для удобства представления на оси абсцисс представлен относительный сдвиг линии от ларморовского поля  $B_L = \gamma\omega_L$ . Модифицированный рисунок из работы [А6]

*Внешнее поле вдоль оси a.* Предположим, что при повышении поля вектор хиральности разворачивается из перпендикулярного в параллельное полю направление. Тогда для  $Li_{II}$  вместе с исчезновением пространственных осцилляций вертикальной компоненты магнитного момента меди исчезает и рогообразная структура спектра (расчетная величина расщепления в нулевом поле  $\Delta B \sim 0.6kЭ$ , что примерно соответствует наблюдаемой), при этом максимум линии смещается в позицию, определяемую температурно-независимым сдвигом  $K_0 \sim 0.5\%$ . Для  $Li_I$  недиагональные компоненты тензоров дипольного взаимодействия с соседними ионами меди не равны нулю, поэтому в упорядоченном состоянии важно учитывать не только нарастающую с полем  $x$ -компоненту магнитного момента, но и взаимную ориентацию  $y$ - и  $z$ -компонент спинов в соседних цепочках. Как выше указано, представляется разумным предположить, что фаза спиралей в соседних плоскостях отличается на  $\pi/2$  ( $a$  в соседних цепочках на  $\pi$ ), т.к. это частично снимает фрустрацию и способствует трехмерному упорядочению. В этом случае  $y$ -компонента поля на позиции  $Li_I$  остается осциллирующей, но рассчитанный в рамках дипольной модели размах этих осцилляций после метамагнитного перехода резко снижается и лежит в пределах  $0.015$  Тл, постепенно уменьшаясь с дальнейшим ростом поля (модуляция за счет распределения ионов лития в расщепленной позиции, естественно, также присутствует). Суммарная картина должна выглядеть как исчезновение рогообразной компоненты спектра в момент спин-флоп перехода. При этом сразу после перехода в спектре за счет недиагональных элементов тензора СТВ  $Li_I$  должен присутствовать «постамент» с центром тяжести левее основного максимума спектра, постепенно сужающийся с полем. Этот сценарий качественно соответствует наблюдаемой картине. Альтернативный сценарий, рассматривающий спин-флоп по сценарию [41], не удастся описать в рамках дипольной модели даже качественно.

*Внешнее поле в плоскости bc.* Вообще говоря, даже качественное моделирование спектров в данном случае затруднено, т.к. они содержат сигналы от всех ориентаций порошинок, перпендикулярных оси  $a$ , и, соответственно, трансформация магнитной структуры в них также не является одинаковой. Тем не менее, сделаем спекулятивно следующие предположения: 1. На основании соображений, изложенных в предыдущем абзаце, примем, что вектор хиральности в нулевом поле лежит в плоскости  $bc$ . 2. В случае, когда внешнее поле сонаправлено вектору хиральности, рост магнитного поля вызывает пропорциональный рост соответствующей компоненты спинов, преобразуя плоскую спираль в коническую. 3. Т.к. в этом направлении поля не наблюдается особенностей в полевой зависимости намагниченности, примем, что трансформация спирали с ростом перпендикулярного вектору хиральности поля происходит постепенно по схеме, представленной, например в [41] с подворачиванием спинов в плоскости спирали в сторону внешнего поля. В такой ситуации в обеих ориентациях поля вдали от поля насыщения можно представить модификацию спиновой структуры как появление

на каждом узле сонаправленного с внешним полем аддитивного слагаемого, нарастающего в первом случае пропорционально, а во втором – непропорционально полю. Тогда изменения спектра будет отличаться в зависимости от исходной конструкции спирали: циклоида или буравчик. Поскольку для обеих позиций лития  $A_{yy} > 0$ , а  $A_{zz} < 0$ , то используя расчеты дипольных полей, можно показать, что с полем линия будет трансформироваться в двухпиковую структуру, но в случае циклоиды позиция правого пика будет непропорциональна полю, а левого – пропорциональна, а в случае буравчика – наоборот. Как показано на рис. 7.1.12., экспериментально наблюдается картина, соответствующая исходной структуре типа буравчик.

Вышеизложенное помогает пролить свет на основную загадку соединения  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  – отсутствие мультиферроичности в упорядоченной фазе. Обобщая результаты этого параграфа, можно сказать, что замороженные по типу стекла квантовые диполи, образованные ионами  $\text{Li}_I$ , находящимися в расщепленной позиции, могут создавать случайный потенциал электрического поля на позициях меди. Этот случайно распределенный потенциал может возмущать и пиннинговать обусловленные взаимодействием Дзялошинского-Мория зачатки мультиферроидного поведения в коррелированной парамагнитной фазе при достаточно высокой температуре, как минимум резко ограничивая корреляционную длину такого порядка. В результате мультиферроичность ниже магнитного упорядочения при  $T_N$  наблюдаться не будет. Кроме того, обращает на себя внимание и отсутствие какого-либо дальнего порядка у  $\text{Li}_I$ -диполей, хотя кристаллическая решетка упорядочена. Стеклообразное основное состояние наблюдалось до сих пор только для существенно нестехиометрических случайных систем [238]. Поскольку мы использовали хорошо охарактеризованные высококачественные образцы, единственным возможным источником эффективной случайности на позициях  $\text{Li}_I$  могут быть спины меди, связанные постепенно развивающимися спиральными короткодействующими корреляциями. Дело в том, что даже идеально упорядоченное, но внутренне несоизмеримое спиральное состояние будет наводить квазислучайный потенциал на соразмерных позициях  $\text{Li}_I$ . Таким образом, можно предположить, что из-за достаточно сильной связи спинов и псевдоспинов короткодействующие спиновые корреляции, наблюдаемые ЭПР уже при  $T \sim T_g \gg T_N$ , могут вносить беспорядок и в электрическую дипольную подрешетку  $\text{Li}_I$ , приводя именно к стеклообразному ее застыванию. Особенности трехмерного несоразмерного упорядочения спинов меди делают характер стеклообразного упорядочения подрешетки диэлектрических псевдоспинов видимым в спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$ , из формы этих спектров можно вывести конкретный характер стекольного порядка. Несмотря на трудность количественных исследований несоразмерного спинового порядка, заключающуюся в отсутствии монокристаллов  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ , и некоторую неоднозначность в оценках сверхтонкого поля, в

рамках предложенной модели удалось добиться непротиворечивого описания наблюдаемого полевого и температурного поведения системы. Были получены серьезные аргументы в пользу того, что отмеченный выше комплекс факторов приводит к тому, что основным состоянием магнитной системы в нулевом поле является не циклоида, как в большинстве подобных систем, а спираль типа буравчик. Поскольку такая структура не приводит к возникновению поляризации, мультиферроичность в данном соединении не возникает, по крайней мере в малых внешних магнитных полях. В известном смысле  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  представляет собой удивительный пример того, как взаимодействие парамагнитных коррелированных магнитной и диэлектрической подрешеток парадоксальным образом приводит не к развитию, а к подавлению мультиферроидального порядка.

#### **4.2. Необычные мультиполярные фазы, индуцированные полем во фрустрированном анизотропном спин-цепочечном купрате $\text{LiCuSbO}_4$ .**

Другим представителем семейства фрустрированных медь-кислородных цепочек является  $\text{LiCuSbO}_4$ . Магнитная система этого вещества имеет в основе ту же структурную единицу, что и  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  – слабо связанные между собой цепочки, состоящие из плакеток  $\text{CuO}_4$  с фрустрированными взаимодействиями  $S = 1/2$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$   $J_{\text{NN}}(\text{FM}) - J_{\text{NNN}}(\text{AFM})$ . Согласно исследованию на основе точной диагонализации 16-спиновых цепочек со спином  $1/2$ , обменные взаимодействия равны  $J_{\text{NN}} = -75$  К и  $J_{\text{NNN}} = 34$  К, а соответствующий коэффициент фрустрации равен  $\alpha \approx 0.45$  [248].  $\text{LiCuSbO}_4$  имеет орторомбическую структуру и принадлежит пространственной группе  $\text{Cmc}21$ , параметры решетки  $a = 5,7493(1)$  Å,  $b = 10,8828(2)$  Å,  $c = 9,7429(1)$  Å. В отличие от предыдущего соединения, кристаллографы традиционно обозначают направление цепочек как ось  $a$ , а ось, перпендикулярную плоскости цепочек обозначают как  $c$ . Кроме того важным отличием является сильный угол наклона плакеток в цепочках относительно оси  $c$ , причем в соседних плоскостях наклон плакеток противоположный. Поэтому, несмотря на наличие локальной анизотропии, сколь-нибудь заметно выровнять порошок в магнитном поле и сделать квазикристалл в данном случае не удалось, соответственно все эксперименты проводились на порошковом образце. Цепочки разделены октаэдрами  $\text{SbO}_6$  и ионами  $\text{Li}$ , для которых, как и в  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ , в структуре  $\text{LiCuSbO}_4$  есть две позиции, но версия о том, что одна из этих позиций также расщеплена, не подтвердилась:  $\text{LiCuSbO}_4$  не проявляет спин-стеклового поведения диэлектрической проницаемости, а также не показывает особенностей поведения ЯМР, описанных в предыдущем параграфе.

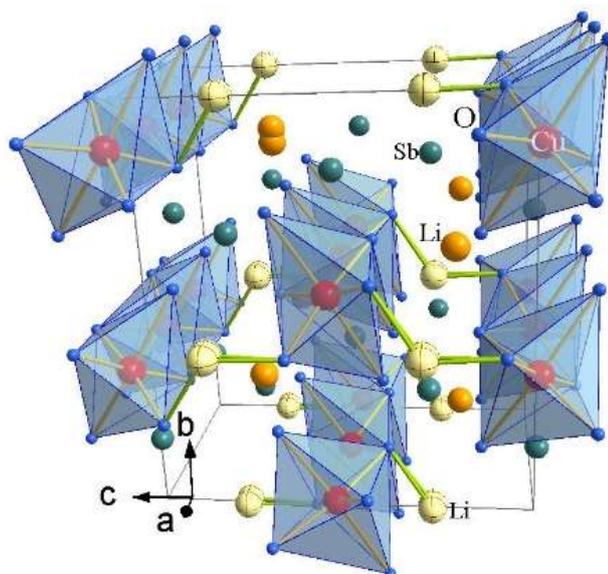


Рис. 4.2.1. Кристаллическая структура  $\text{LiCuSbO}_4$ . Красные шары – ионы меди, светло- и темно-желтые – ионы лития, темно-зеленые – ионы сурьмы. Голубые октаэдры показывают лигандное кислородное окружение меди. Кислород – маленькие синие шары.

Существенно, что в отличие от  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  (а также от других соединений с родственной спиновой структурой, например,  $\text{LiCuVO}_4$ ),  $\text{LiCuSbO}_4$  демонстрирует ближние несоизмеримые спиновые корреляции ниже  $T \sim 7$  К и не проявляет признаков дальнего магнитного порядка вплоть до 1 К [248]. Это указывает на крайне слабое межцепочечное взаимодействие в этом соединении, что делает его почти идеальной модельной системой для изучения физики фрустрированных спиновых цепочек. Данные измерений теплоемкости позволяют также предположить развитие индуцированной полем магнитной фазы в полях около 10 Тл (рис. 4.2.2).

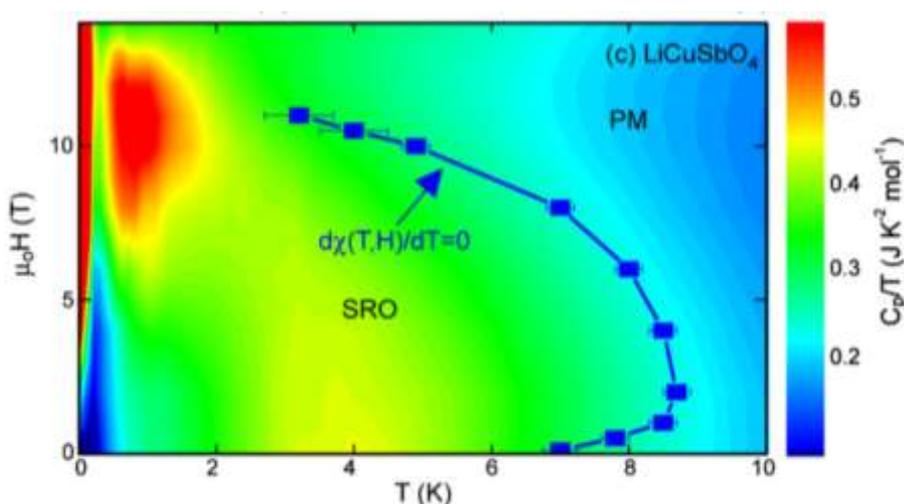


Рис.4.2.2. Фазовая диаграмма  $\text{LiCuSbO}_4$ , построенная на основе измерений теплоемкости и восприимчивости. Рисунок взят из работы [248].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренная в поле 3 Тл совместно с доктором С.Вюрмель (IFW-Dresden, Германия), показана на рис. 4.2.3. Данные для исследуемого образца в целом соответствуют кривым восприимчивости и теплоемкости, представленным в работе [248], и совместно демонстрируют характерный плавный максимум статической восприимчивости и теплоемкости при температурах  $\sim 9$  К, смещающийся в сторону более низких температур с увеличением поля. Такой максимум является характерным проявлением развития низкоразмерных корреляций. В полях больше 6 Т эта особенность исчезает, сменяясь на кривых теплоемкости другим максимумом в области 0.6-1 К. В полях выше 13 Тл эта особенность также перестает наблюдаться, а магнитная восприимчивость и теплоемкость резко растут с понижением температуры. Полевая зависимость намагниченности  $M$ , измеренная при  $T=0.45$  К проф. Ноджири (Университет Тохоку, Япония), показана на рис. 4.2.4. Намагниченность возрастает линейно в полях до 6 Тл, а затем изгибается вверх, демонстрируя поведение, типичное для одиночной изотропной спиновой цепочки [249]. Выше 12 Тл зависимость  $M(H)$  ослабевает, но, тем не менее, насыщение не наблюдается вплоть до максимально достижимого в данном эксперименте поля 20 Тл. Все вышеперечисленные факторы - сильное фрустрированное внутрицепочечное взаимодействие с  $\alpha \approx 4$ , очень слабое межцепочечное взаимодействие, сложное полевое поведение и отсутствие выраженного насыщения в высоких полях – служат побудительным мотивом к исследованию полевой трансформации характеристик  $\text{LiCuSbO}_4$  и поиску нетривиальных индуцированных полем фаз и спиновых состояний.

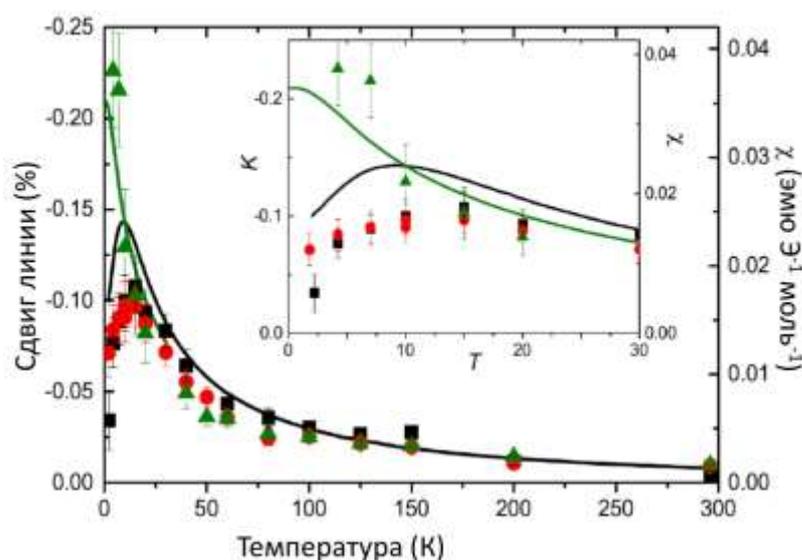


Рис. 4.2.3. Масштабирование сдвига Найта ( $K_{3T}$  обозначено черными квадратами,  $K_{9T}$  обозначено красными кружками и  $K_{16T}$  обозначено зелеными треугольниками) и макроскопической восприимчивости в полях 3 и 16 Тл. Данные при 16 Тл воспроизведены из работы [248]. Рисунок взят из [A7].

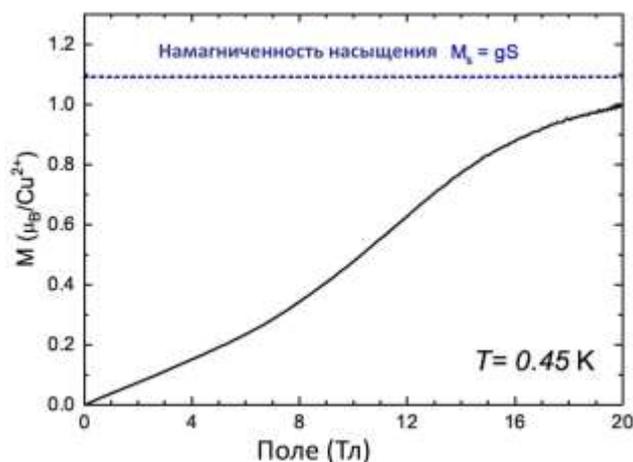


Рис. 4.2.4. Полевая зависимость намагниченности  $M(B)$   $\text{LiCuSbO}_4$  при  $T = 0,45$  К. Штриховой линией обозначена намагниченность насыщения  $M_s = gS$ .  $g$ -фактор был определен методом спектроскопии электронного спинового резонанса (ЭПР) и имеет значение  $g = 2,08$  [A7].

Эксперименты ядерного магнитного резонанса на ядре  ${}^7\text{Li}$  в порошкообразных образцах  $\text{LiCuSbO}_4$  в широком температурном и полевым диапазоне были проведены нами совместно с др. Х.-Й. Графе (IFW-Dresden, Германия). Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  с разверткой по частоте в полях 3, 9 и 15 Тл показаны на рис. 4.2.5. Спектр уже при высоких температурах содержит основной пик и плечеобразный пьедестал. Ширина спектров линейно зависит от магнитного поля, что указывает на то, что уширение спектров имеет исключительно магнитное происхождение. При 3 Тл и 296 К ширина составляет  $\sim 26,5$  кГц, так что ожидаемое квадрупольное уширение или расщепление должно быть заведомо меньше этого значения. Таким образом, форма порошковой картины определяется исключительно сверхтонкой связью, несколько отличающейся для двух разных центров лития в  $\text{LiCuSbO}_4$ . Пропорциональность ширины линии полю сохраняется и при низких температурах, что подтверждает отсутствие магнитного упорядочения во всех полях вплоть до  $\sim 2$  К. Своеобразная форма определяется анизотропией сверхтонкой связи, различной для двух разных узлов  ${}^7\text{Li}$ .

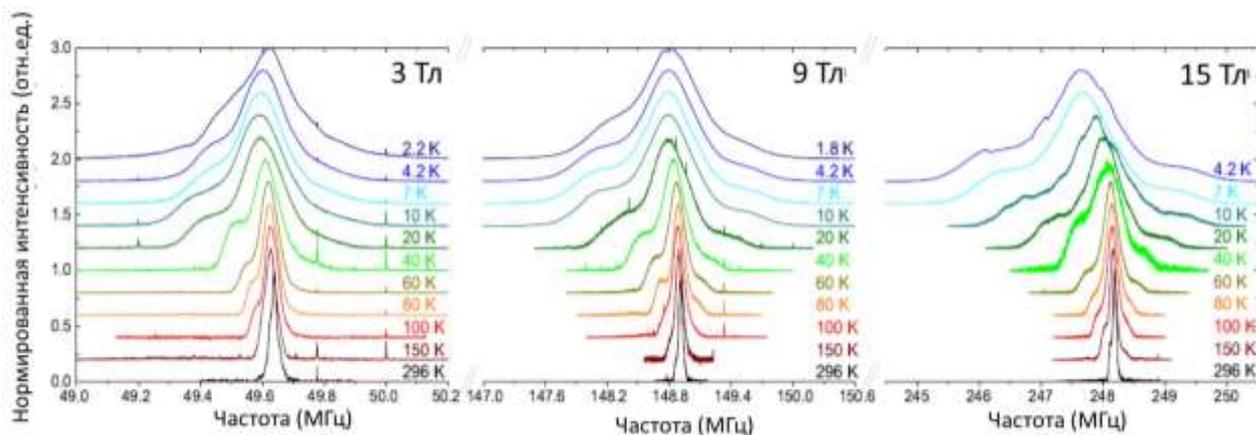


Рис. 4.2.5. Спектры  ${}^7\text{Li}$  ЯМР с разверткой по частоте для  $\text{LiCuSbO}_4$ , измеренные в полях 3, 9 и 15 Тл. Ширина оси абсцисс масштабируется с коэффициентом 9/3 и 15/3 для 9 и 15 Тл по отношению к оси абсцисс спектра 3 Тл. [A7].

Из положения максимума спектра был определен сдвиг Найта  $K$ . Сдвиг линии изображен вместе с макроскопической восприимчивостью на рис. 4.2.3. и 4.2.6. Пропорциональность сдвига Найта объемной восприимчивости  $\chi$  хорошо выполняется вплоть до  $\sim 15$  К. Ниже 15 К сдвиг демонстрирует качественно ту же температурную зависимость, что и восприимчивость, но величина погрешности определения  $K$  становится большой из-за сильного магнитного уширения. Тем не менее сходные температурные зависимости как сдвига, так и объемной восприимчивости указывают на то, что вклад возможных примесей как в локальную, так и в глобальную восприимчивость пренебрежимо мал. Линейная аппроксимация зависимости  $K(\chi)$  дает константы сверхтонкой связи  $A_{\text{гип}} \approx -0,27$  кЭ/ $\mu\text{В}$ , и орбитальный сдвиг  $K_{\text{orb}} = -0:005\%$  для 3 Тл и  $A_{\text{гип}} \approx -0,24$  кЭ/ $\mu\text{В}$ , и  $K_{\text{orb}} = -0:002\%$  для 15 Тл. Это сравнимо со значением, полученным в  $\text{LiCuVO}_4$  для поля, перпендикулярного направлению цепочки,  $A_{\text{перп}} = -0,19$  кЭ/ $\mu\text{В}$  [50]. Для нашего порошкового образца невозможно определить компоненты анизотропного тензора сверхтонкой связи, которые могут быть получены по измерениями на монокристаллах.

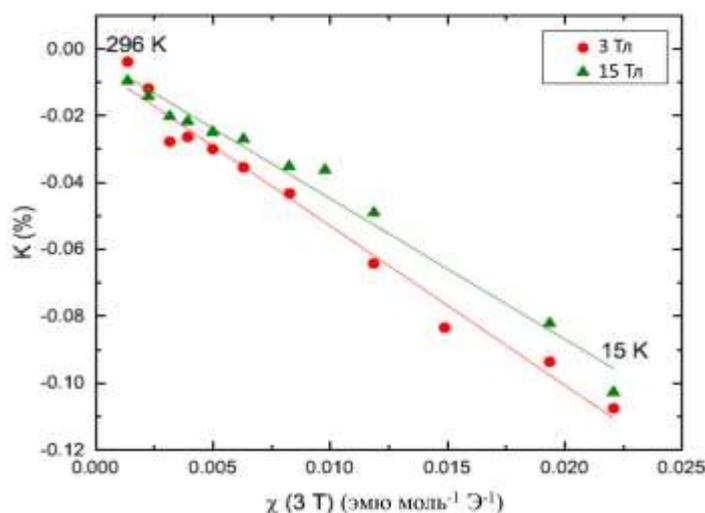


Рис. 4.2.6. Сдвиг Найта, определенный при 3 и 15 Тл, в зависимости от макроскопической восприимчивости образца порошка при 3 Тл. [A7]

Основная информация о динамических свойствах спиновой системы может быть получена из измерений скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$ , которые, заметим, являются одним из немногих результативных методов исследования «скрытого» нематического порядка.  $T_1^{-1}$  измеряли на частоте максимума линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Ядерная намагниченность  $M_n(t)$  может быть хорошо описана одной экспоненциальной функцией:

$$M_n(t) = M_0 \left( 1 - f \exp \left[ - \left( \frac{\tau}{T_1} \right)^b \right] \right), \quad (4.2.1.)$$

Три примерных подгонки зависимости ядерной намагниченности  $M_n$  от временной задержки  $\tau$  для магнитного поля 16 Тл при 20 К, 4,2 К и 1,7 К показаны на рис. 4.2.7. (а). Параметр  $f = 1$  для идеального насыщения. Стреч-коэффициент  $b$  отражает распределение скоростей релаксации при неоднородном уширении линии. При 4,2 К показаны две аппроксимации: одна с фиксированным стреч-коэффициентом  $b = 1$  и другая, где  $b$  выступал в качестве свободного параметра подгонки ( $b = 0,81$ ). Разница незначительна, и извлеченные значения  $T_1$  близки в пределах погрешностей. Однако при самых низких температурах стреч-коэффициент необходим для корректной обработки данных. На нижней панели рис. рис. 4.2.7. (б) показана температурная зависимость параметра  $b$  для всех полей в низкотемпературной области. Видно, что существенное распределение скоростей спиновой решеточной релаксации появляется только при достаточно высоких полях и очень низких температурах.

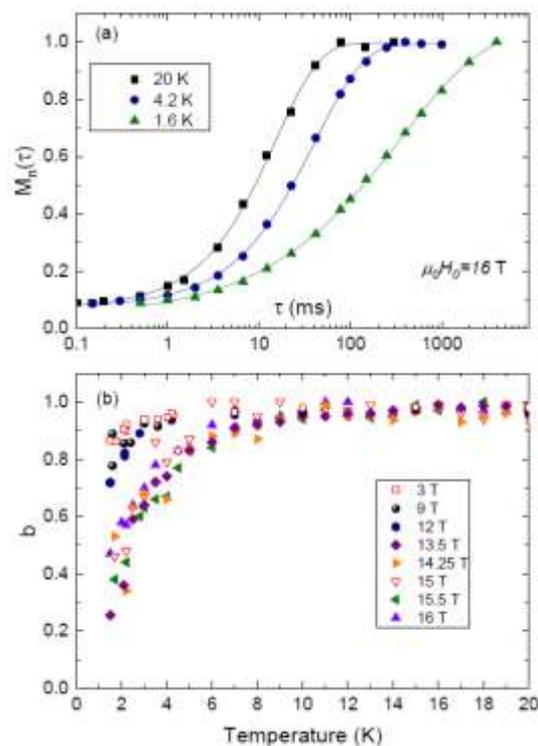


Рис.4.2.7. (а) Зависимость ядерной намагниченности  $M_n$  от временной задержки при 16 Тл и трех различных температурах: 20 К (черные квадраты), 4,2 К (синие кружки) и 1,7 К (зеленые треугольники). Линии соответствуют уравнению 4.2.1. (б) Показатель степени растяжения  $b$  в зависимости от температуры для всех различных полей. [А7]

На рис. 4.2.8. (а) показаны температурные зависимости скорости ядерной релаксации  $T_1^{-1}$ , измеренные в диапазоне полей от 3 до 16 Тл. При высоких температурах скорость спин-решеточной релаксации практически постоянна и не показывает существенной полевой зависимости, что типично для одномерной спиновой системы. Однако при температурах, ниже  $\sim 30 \text{ K}$  возникает сильная полевая зависимость, которая приводит при самых низких температурах к различию значений  $T_1^{-1}$  между 3 и 16 Тл почти на три порядка. В диапазоне полей от 3 до 12 Тл скорость релаксации резко растет при самых низких температурах причем если для 3 Тл рост скорости релаксации начинается ниже 7 К, то для 9 и 12 Тл он стартует уже ниже 15 К (см. рис. 4.2.8. (б)). В полях выше 13.5 Тл скорость релаксации, напротив, при низких температурах падает почти экспоненциально, как это видно на рис. (см. рис. 4.2.8. (в, г)).

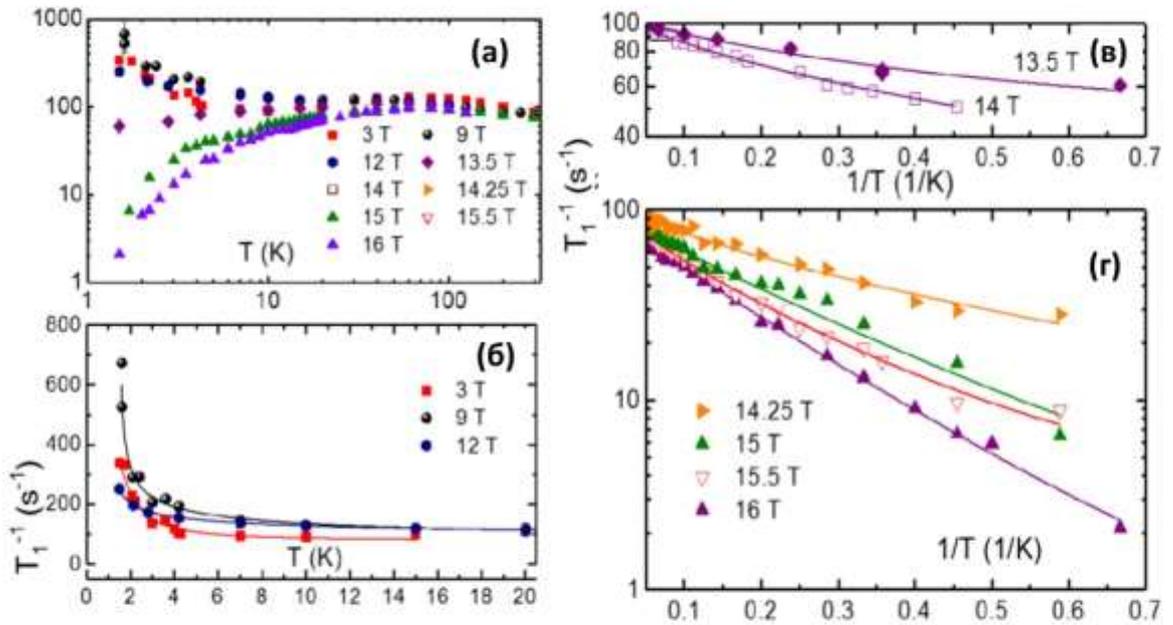


Рис.4.2.8. (а) Температурная зависимость скорости ядерной релаксации  $T_1^{-1}$ , измеренная в диапазоне полей от 3 до 16 Тл; (б) Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  при  $T < 20$  К для 3 Тл, 9 Тл и 12 Тл; (в, г) Зависимость  $T_1^{-1}$  от обратной температуры при  $T < 20$  К для полей  $> 13$  Тл. Линии соответствуют уравнению 4.2.3. Модифицированный рисунок из [А7].

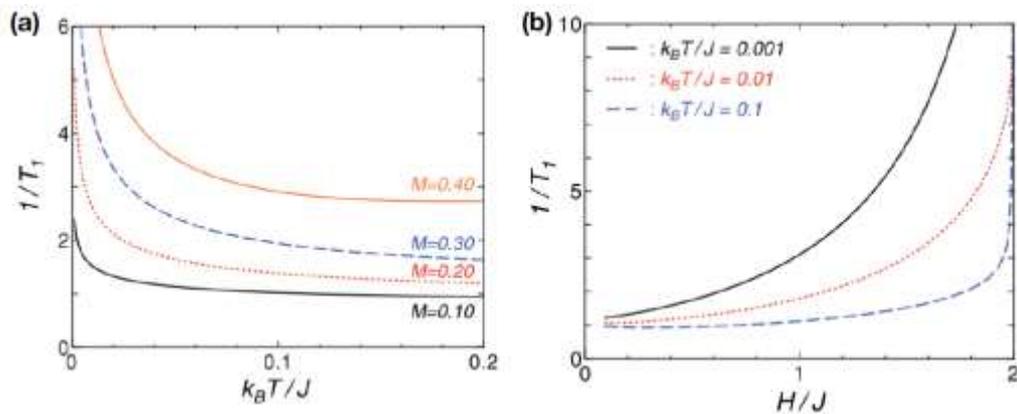


Рис. 4.2.9. Скорость релаксации ЯМР  $T_1^{-1}$  для стандартной фазы ТЛЛ в гейзенберговской цепочке со спином 1/2. (а) Температурные зависимости скорости ядерной релаксации при фиксированной намагниченности. (б) Полевые зависимости для фиксированных температур. Рисунок взят из [73].

Скорость спин-решеточной релаксации в коррелированных магнетиках связана через зависящие от волнового вектора  $\mathbf{q}$  продольную и поперечные компоненты сверхтонкого тензора со спиновыми корреляторами  $\langle S_j^z(t)S_0^z(0) \rangle$  и  $\langle S_j^\pm(t)S_0^\mp(0) \rangle$ . В слабосвязанных нефрустрированных антиферромагнитных гейзенберговских цепочках в парамагнитном состоянии скорость ядерной спин-решеточной релаксации в общем случае непрерывно

возрастает с понижением температуры и/или увеличением магнитного поля вплоть до поля насыщения (см., например, рис. 4.2.9.) и расходится в ближайшей окрестности температуры фазового перехода  $T_N$ . Происходит это в основном за счет роста корреляционной функции  $\langle S_j^+(t)S_0^-(0) \rangle$  с ростом поля и понижением температуры, тогда как  $\langle S_j^z(t)S_0^z(0) \rangle$  плавно спадает по степенному закону [250], [72], [73]. Как видно из рисунка рис. 4.2.8., в случае  $\text{LiCuSbO}_4$  это не так: ни полевое, ни температурное поведение релаксации, вообще говоря, не является монотонным. Во-первых, интересен рост скорости релаксации при понижении температуры в полях ниже 13 Тл, что намекает на существование критического сильнокоррелированного квазистатического / магнитоупорядоченного состояния при более низкой температуре. Характерно, что этот рост максимален в поле 9 Тл, что указывает на близость предполагаемой магнитной фазы. Такое поведение не характерно для обычного антиферромагнитного неелевского состояния, так как температура Нееля обычно подавляется внешним магнитным полем. Специфическая область полей около 9 Тл также идентифицируется по низкотемпературной аномалии в магнитной теплоемкости в [248]. В этой работе также было высказано предположение, что это признак необычной индуцированной полем магнитной фазы в  $\text{LiCuSbO}_4$ . В более поздней, чем наша, работе [251] эта область была связана с образованием фазы волн спиновой плотности. Во-вторых, можно отметить, что возрастание скорости релаксации с понижением температуры сменяется резким подавлением  $T_1^{-1}$ . В поле 13 Тл. Специфичность этого порогового поля иллюстрирует полевая зависимость скорости релаксации от магнитного поля при фиксированных температурах (рис. 4.2.10.). Видно, что все кривые имеют точку пересечения при  $\mu_0 H_c \approx 13$  Тл, которая обычно обозначается в литературе как изобестическая точка [252]. Поскольку скорость ядерной спин-решеточной релаксации определяется флуктуационными полями на позиции ядра, создаваемыми электронными спинами, изобестическая точка при 13 Тл соответствует значению поля, при котором происходит смена режима со сменой типа магнитных флуктуаций. При низких температурах  $T \leq 10-15$  К, изобестическая точка совпадает с точкой перегиба функции  $T_1^{-1}(H)$ . Вблизи точки перегиба зависимость скорости релаксации от поля практически линейна  $T_1^{-1} \propto \text{const} \cdot (H - H_c)$ , а в несколько более широком диапазоне (см. рис.4.2.10) хорошо описывается эмпирическим выражением:

$$T_1^{-1}(H) = \frac{1}{T_1(H_c)} \left[ 1 + 0.92 \tanh \frac{H - H_c}{1.12A} \right]. \quad (4.2.2.)$$

(здесь  $T_1^{-1}(H_c = 13 \text{ Тл}) = 110 \text{ с}^{-1}$ , а  $A$  - размерная константа, принятая за 1 Тл), позволяющим постепенно перейти при высоких полях и низкой температуре к наблюдающемуся практически экспоненциальному поведению.

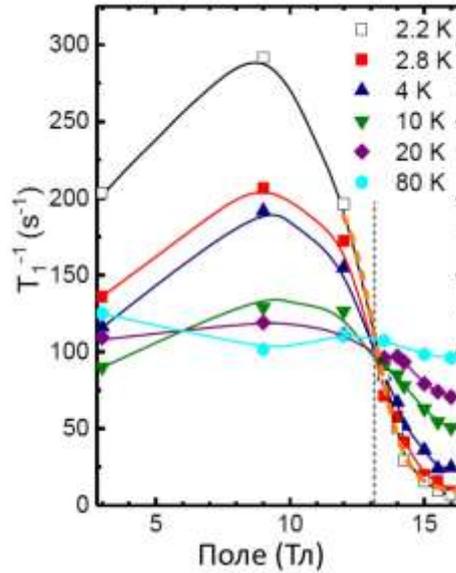


Рис. 4.2.10. Скорость спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  в зависимости от внешнего магнитного поля для некоторых температур. Сплошные линии служат для удобства восприятия. Изобестическая точка около 13 Тл обозначена вертикальной пунктирной линией. Пунктирная оранжевая кривая соответствует уравнению 4.2.2. Модифицированный рисунок из [A7].

Из рисунка 4.2.8. (в, г), где в логарифмическом масштабе отложена скорость релаксации  $T_1^{-1}$  в зависимости от обратной температуры, видно, что в более высоких полях развивается преимущественно экспоненциальное поведение, свидетельствующее об открытии энергетической щели в спектре спиновых возбуждений. Как было показано в работах [72], [73], [253] (см. параграф 1.2.2.), при наличии анизотропии сверхтонкого тензора щелевое поведение спин-решеточной релаксации специфично как для фазы волн спиновой плотности, так и для спин-нематической фазы и вызвано спиновой щелью в спектре поперечных спиновых возбуждений. При этом продольные корреляции задают степенную зависимость скорости релаксации, показатель которой имеет разный знак в SDW 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:

$$T_1^{-1}(H) = C_1(H) \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) + C_2(H)(T - T_c)^\beta. \quad (4.2.3)$$

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. Данные  $T_1^{-1}$  могут быть хорошо смоделированы с помощью уравнения 4.2.3, как показано на рисунке 4.2.8. (б - г). Полученные полевые зависимости параметров представлены на рисунках 4.2.11. и 4.2.12.

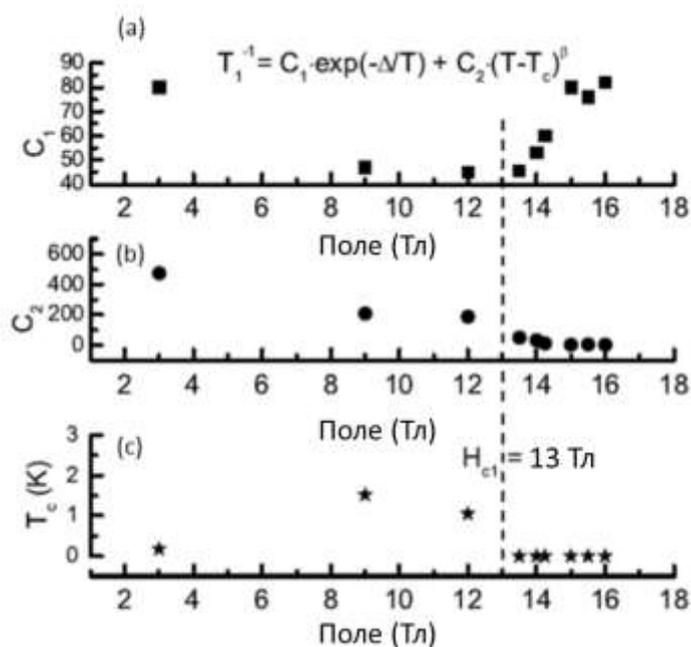


Рис. 4.2.11. Зависимость параметров модели (а)  $C_1$ , (б)  $C_2$  и (в)  $T_c$  от магнитного поля согласно уравнению 4.2.3. Вертикальной штриховой линией обозначено критическое поле  $\mu_0 H_c = 13$  Тл, соответствующее изобестической точке. Модифицированный рисунок из [A7].

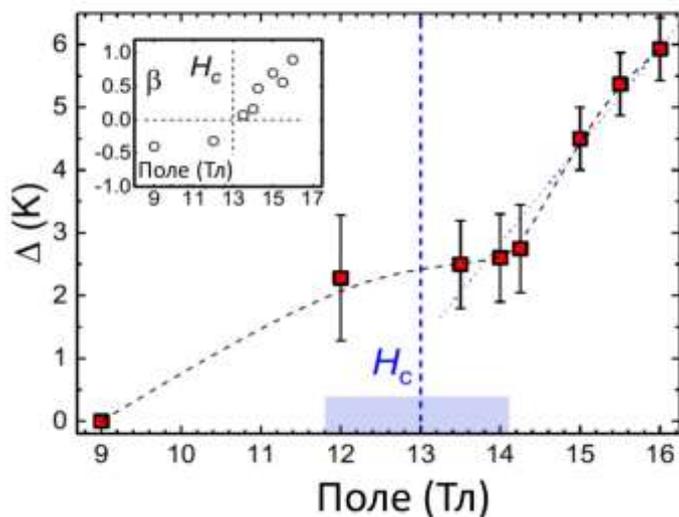


Рис. 4.2.12. Зависимость щели от магнитного поля (квадраты). Пунктирная линия, соединяющая точки данных, проведена для удобства восприятия. Пунктирная линия представляет собой линейную аппроксимацию, показывающую наклон  $\Delta/H = 1,56$  К/Тл. Вставка: зависимость критического показателя от поля (кружки). Вертикальные пунктирные линии обозначают изобестическую точку  $H_c \approx 13$  Тл. Заштрихованная полоса указывает на область пересечения между двумя различными режимами релаксации  ${}^7\text{Li } T_1^{-1}$ . Модифицированный рисунок из [A7].

Критическое степенное поведение скорости релаксации при 3 Тл, которое начинается ниже 7 К, полностью согласуется с ростом короткодействующих несоизмерных корреляций, о которых сообщалось для этого температурного режима в [248]. Аппроксимация требует очень

малой величины  $T_c \leq 0,2$  К, что позволяет предположить, что трехмерный дальний магнитный порядок, если он вообще присутствует, начинается при очень низких температурах. Однако при 9 Тл  $T_c$  увеличивается до  $\sim 1,5$  К (см. рис. 4.2.11., в), что указывает на близость новой индуцированной полем фазы, которая также наблюдалась в экспериментах по удельной теплоемкости [248]. Дальнейшее увеличение поля до 12 Тл приводит к уменьшению  $T_c$  до  $\sim 1$  К, что опять-таки согласуется с исчезновением магнитной аномалии в теплоемкости. При полях выше 9 Тл для корректной аппроксимации данных требуется ненулевое значение щели  $\Delta$ , как видно из рисунка 4.2.12. При приближении к полю  $H_c \sim 13$  Тл критический показатель  $\beta = 2k - 1$  меняет знак, что является признаком смены режима флуктуаций (рис. 4.2.12., вставка). В то же время вес  $C_1$  щелевого вклада увеличивается с уменьшением степенного веса  $C_2$ , как показано на рис. 4.2.11. (а, в).

Если в низких полях в  $\text{LiCuSbO}_4$  существует несоизмерная спиральная фаза с конечным временем корреляции, то при дальнейшем увеличении поля она должна смениться конической (см. параграф 1.2.2.), а затем развивается новая фаза, которая также наблюдается как аномалия в измерениях теплоемкости в [248]. Эту индуцированную магнитным полем фазу естественно отнести к волнам спиновой плотности с квазистатическим ближним порядком. В этом режиме наблюдаемое резкое увеличение скорости спин-решеточной релаксации с понижением температуры, связанное с преобладающими продольными корреляциями  $\langle S_j^z(t)S_0^z(0) \rangle$ . Эти корреляции, согласно моделированию данных 9 Тл с помощью уравнения 4.2.3, должны привести к дальнему SDW порядку ниже  $T_c \sim 1.5$  К. Измерения ЯМР на нашем образце, проведенные впоследствии др. Х. Кюне (Forschungszentrum Rosendorf, Германия) [254] и более поздние данные для другого образца [251] действительно подтвердили существование в этом диапазоне упорядоченной фазы при милликельвиновых температурах. При дальнейшем повышении поля продольные корреляции  $\langle S_j^z(t)S_0^z(0) \rangle$  ослабевают и на их фоне начинают развиваться щелевые поперечные корреляции. Это свидетельствует о постепенном разрушении SDW состояния. Резкое уменьшение относительной величины степенного вклада до очень маленьких значений выше критического поля  $H_c \approx 13$  Тл свидетельствует о переходе в характерное спин-нематическое состояние с доминирующими квадрупольными четырехспиновыми поперечными корреляциями  $\langle S_j^+ S_{j+1}^+ S_0^- S_1^- \rangle$ . В этом режиме корреляции  $\langle S_j^z(t)S_0^z(0) \rangle$  затухают с понижением температуры, что соответствует смене знака степенного показателя  $\beta = 2k - 1$ , как показано на рис. 4.2.12. Таким образом, в то время как степенной вклад в  $T_1^{-1}$  постепенно теряет свой вес с увеличением поля, щелевой вклад становится доминирующим, что является отличительной чертой спин-нематического состояния

слабосвязанных 1D-цепочек [72], [73]. При этом полученная из наших данных величина щели меняется с полем нелинейно.

В принципе, экзотическое состояние спиновой нематики – не единственная возможная причина открытия щели в спектре спиновых возбуждений квантового магнетика, находящегося во внешнем поле. Как правило, выше насыщения, когда спины полностью поляризованы, все возбуждения имеют щель, которая линейно масштабируется с полем. Ожидается, что в фазе насыщения фрустрированной цепочки  $J_1$  (ФМ) –  $J_2$  (АФМ) двухмагнонное возбуждение будет иметь наименьшую энергию (см., например, [69] и рис. 1.2.12). В случае  $\text{LiCuSbO}_4$ , если пренебречь нелинейностью зависимости  $\Delta(H)$  в непосредственной близости кроссовера, увеличение  $\Delta$  составляет  $\Delta/\mu_0 H = 1.56$  К/Тл (рис. 4.2.12.). Этот наклон согласуется с зеемановской энергией переворота одиночного спина, т. е. одномагнонного возбуждения, которое с  $g$ -фактором  $g = 2.18$ , полученным в ЭПР эксперименте (измерения и интерпретация др. Катаев, др. Альфонсов, IFW-Dresden, Германия), составило бы  $g\mu_B / \mu_0 k_B = 1.47$  К/Тл. Соответственно двухмагнонный наклон должен быть  $\sim 3$  К/Тл, что почти вдвое превышает наблюдаемое значение. Другим фактором, порождающим энергетическую щель, может быть наличие взаимодействия Дзялошинского-Мория (ДМ), которое должно присутствовать в  $\text{LiCuSbO}_4$ . Из-за низкой кристаллографической симметрии цепочек. О величине ДМ-взаимодействия можно судить по данным ЭПР, так как ЭПР очень чувствителен к магнитной анизотропии. При этом альтернированное (стаггерд) взаимодействие приводит при низких температурах к сдвигу частоты сигнала ЭПР для этого направления поля пропорционально  $H^3$  [255], [256]. Однако экспериментально зависимость частоты сигнала ЭПР от магнитного поля является линейной в пределах погрешностей в широком диапазоне полей, что свидетельствует о том, что альтернированный компонент антисимметричного ДМ обмена в невелик. Однородная составляющая ДМ-обмена может привести к возникновению независимой от поля анизотропной щели, которая для определенных ориентаций поля может привести к расщеплению сигнала ЭПР [257], [258]. Такое расщепление, а точнее, появление сателлитов, чья линейная частотно-полевая зависимость идет параллельно основному сигналу, действительно наблюдается в поле выше 9 Тл, но его величина составляет около 30 ГГц = 1.5К, что заведомо меньше наблюдаемой в нашем эксперименте щели и не объясняет ее полевую зависимость.

Таким образом, вне зависимости от конкретных деталей приведенный выше анализ указывает на достаточно широкий диапазон устойчивости спин-нематического жидкостного состояния в  $\text{LiCuSbO}_4$  выше кроссовера из SDW-фазы в поле  $H_{c1} \approx 13$  Тл. Это состояние можно рассматривать как предвестник предполагаемой спин-нематической фазы с дальним порядком,

которая, вероятно, возникнет в  $\text{LiCuSbO}_4$  при сравнимых магнитных полях и еще более низких температурах, чем те, которые доступны в настоящем исследовании. Фазы волн спиновой плотности и спин-нематической состояния, а также поле  $H_{c1}$  визуализируются на схематической фазовой диаграмме на рис. 4.2.13. Безусловно, должно существовать и второе критическое поле насыщения  $H_{c2}$ , ограничивающее область стабильности спин-нематического состояния в  $\text{LiCuSbO}_4$ .

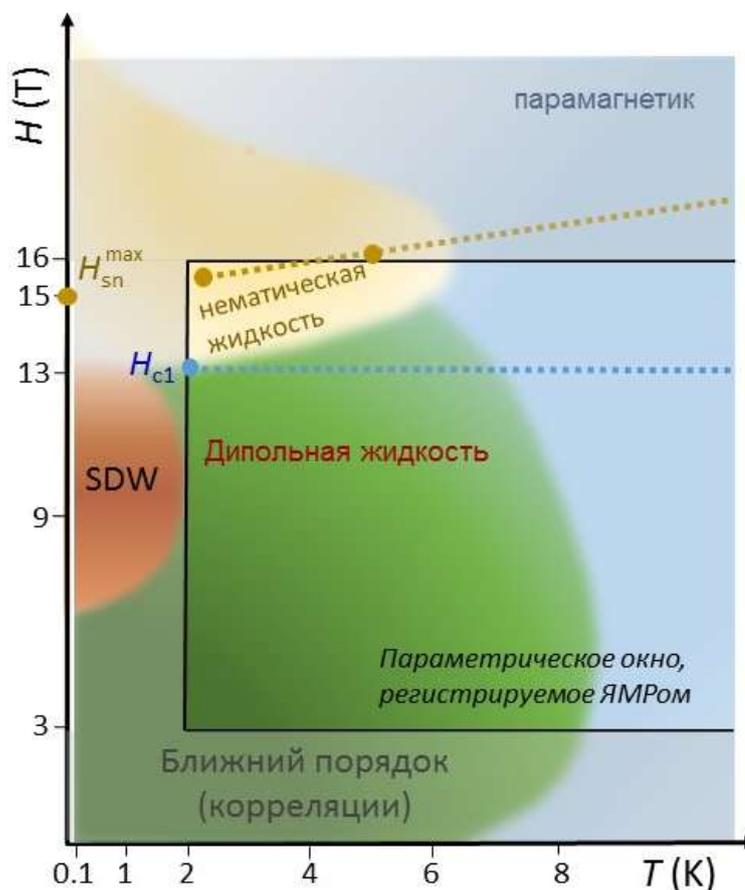


Рис.4.2.13. Схематическая фазовая диаграмма  $\text{LiCuSbO}_4$ . Синие, темно-зеленые и темно-красные области приблизительно воспроизводят диаграмму [248], построенную на основе анализа данных удельной теплоемкости и намагниченности. Предполагается, что темно-красная область представляет аномальную фазу волн спиновой плотности, тогда как темно-желтым обозначена возможная область стабильности предполагаемого нематического состояния. Область, измеренная с помощью ЯМР, отмечена черным прямоугольником. Синяя пунктирная линия обозначает изобестическое поле  $H_{c1}$ . Коричневым замкнутым кругом, обозначенным  $H_{sn}^{\max}$ , обозначено поле максимума спин-нематической корреляционной функции, найденное в анализе ренормализационной группы матрицы плотности [A7].

И в завершение этого параграфа хотелось бы обратить внимание, что, помимо нетривиальной магнитной подсистемы  $\text{LiCuSbO}_4$  содержит также и электрическую подсистему, включающую потенциально подвижные ионы лития и, вследствие этого, это соединение представляет интерес как катодный материал. Сложная фазовая диаграмма  $\text{LiCuSbO}_4$

базируется на тонком балансе обменных взаимодействий и симметрии системы. При этом можно ожидать, что дефекты различного типа, нарушив этот баланс, могут оказывать существенное влияние на его магнитные и решеточные характеристики. Более того, поскольку структура низкоразмерного соединения подразумевает наличие 1D каналов для диффузии ионов лития, такой тип дефектов, как вакансии в позиции лития, снижая локальный кулоновский барьер для перескока иона, может изменять еще и энергию активации и подвижность ионов, как это наблюдалось в ряде других соединений [259], [260]. Мы инициировали изготовление таких образцов (др. Стурца, IFW-Dresden) и провели исследования ионной подвижности в соединении  $\text{Li}_{1-x}\text{CuSbO}_4$  с различной степенью дефицита лития  $x = 0:02; 0:05; 0:07$  and  $0.1$ . Линия ядерного магнитного резонанса  ${}^7\text{Li}$  в содержащей дефекты решетке при комнатной температуре теряют асимметрию за счет отличия компонент сверхтонкого тензора у разных позиций лития, имевшуюся в стехиометрическом образце, зато приобретают довольно широкий пьедестал, по-видимому, обусловленный более сильным разбросом квадрупольных частот и дипольных сверхтонких сдвигов вблизи дефектов. Для всех четырех образцов линия имела гауссову форму при комнатной температуре, но меняла ее на лоренцеву с повышением температуры (см.рис. 4.2.14.). Ширина линии демонстрирует усиленный рост выше  $\sim 350$  К и выходит на плато к  $\sim 450$  К. В  $\text{LiCuSbO}_4$  неоднородная ширина линии, отражающая распределение локальных полей, создаваемых спинами ионов меди на позиции лития, в чисто парамагнитной области определяется температурной зависимостью магнитной восприимчивости. Как видно из данных о сдвиге линии представленных выше, объемная и локальная (сдвиг Найта) восприимчивости возрастают с понижением температуры ниже 300 К. Измерения спектров всех четырех образцов с дефицитом лития показывают, что выше 300 К изменения положения линии сравнимы с погрешностью прибора. Поскольку, как отмечалось выше, сдвиг линии также отражает локальную восприимчивость электронной подсистемы в месте расположения ядра, можно заключить, что при  $T > 300$  К этот вклад в ширину линии не должен существенно меняться. Таким образом, ширина линии при температуре примерно 320 К является так называемой шириной линии жесткой решетки. Дальнейшее сужение линии с ростом температуры должно быть связано с другим фактором, в первую очередь с возникающей ионной подвижностью лития (см. параграф 2.1.1.), что отражается как на изменении формы линии, так и ее ширины. Аппроксимация температурной зависимости по формуле 2.1.11 позволяет сделать оценку энергии активации прыжкового движения ионов лития в зависимости от степени дефектности образца. Заметим, что эта энергия на полтора порядка больше соответствующей величины, определенной для прыжкового движения лития в расщепленной позиции в близком по структуре соединении  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$  (см. параграф 3.1). Такое различие в энергии однозначно указывает на то, что в данном случае мы наблюдаем прыжковое движение

ионов из одной кристаллографической позиции в другую, разделенных гораздо более высоким потенциальным барьером. Рисунок 4.2.15. демонстрирует, что несмотря на наличие в структуре  $\text{LiCuSbO}_4$  каналов для движения лития, направленных вдоль оси  $a$  кристалла, существенный рост энергии активации происходит только при 10% дефиците ионов лития, что, учитывая необходимое для поддержания электронейтральности пропорциональное увеличение содержания ионов сурьмы, приводит к значительным искажениям кристаллической структуры. В то же время, представляют интерес ЯМР исследования процессов заряда-разряда *in-situ*, что исключает компенсацию недостатка лития дополнительными ионами сурьмы.

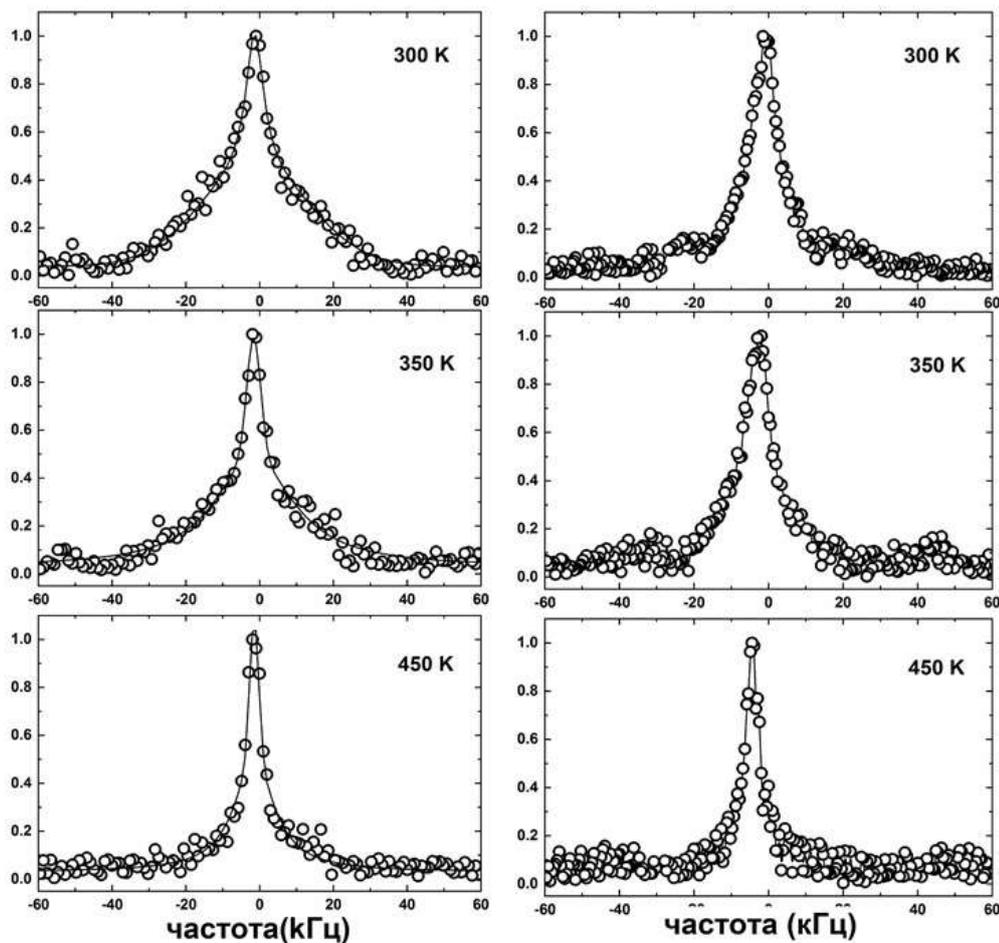


Рис. 4.2.14. Нормализованные спектры  $^7\text{Li}$  ЯМР  $\text{Li}_{1-x}\text{CuSbO}_4$ ,  $x = 0.02$  (левая панель) и  $x = 0.1$  (правая панель), полученные на частоте 11,985 МГц при трех температурах 300, 350 и 450 К. Сплошные линии показаны для удобства восприятия. Модифицированный рисунок из [A8].

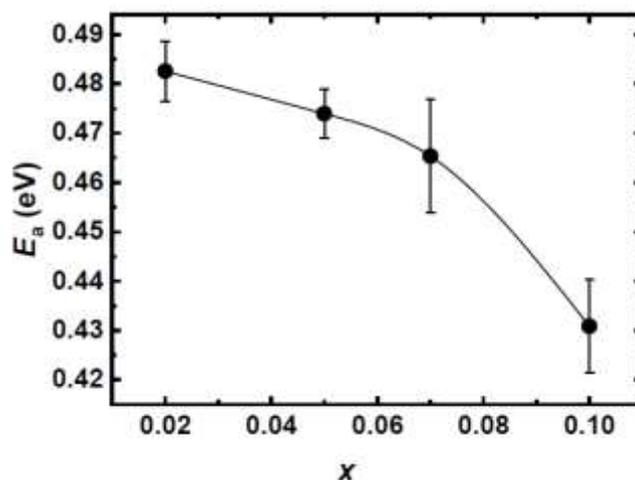


Рис. 4.2.15. Зависимость энергии активации ионов лития  $E_a$  от дефицита лития. Сплошная линия проведена для удобства восприятия. [A8]

#### Выводы главы 4.

1. В соединении с сильно фрустрированными спиновыми цепочками  $\text{LiCuSbO}_4$  с ферромагнитным обменом между ближайшими соседями установлены явные признаки возникновения нематической жидкости, индуцированной магнитным полем при поле выше  $\sim 13$  Тл. Анализ результатов  $^7\text{Li}$  ЯМР-исследований указывает на достаточно широкий диапазон устойчивости спин-нематического жидкостного состояния в  $\text{LiCuSbO}_4$  выше поля кроссовера из фазы волн спиновой плотности. Это состояние можно рассматривать как предвестник предполагаемой упорядоченной спин-нематической фазы, которая возникнет в  $\text{LiCuSbO}_4$  при еще более низких температурах. Определена зависимость спиновой щели от магнитного поля, свидетельствующая о ее одномагнетонном характере.

2. В сложном оксиде  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$  наблюдается нетривиальный эффект взаимодействия подрешетки фрустрированных квантовых спиновых цепочек ( $S=1/2$ ) и подрешетки псевдоспиновых центров  $1/2$  (квантовых электрических диполей). Квантовые диполи, образованные ионами  $\text{Li}$ , находящимися в расщепленной кристаллографической позиции, переходят в фазу дипольного стекла при 70 К. Таким образом они создают случайный потенциал электрического поля на позициях меди, который возмущает и пиннингует обусловленные взаимодействием Дзялошинского-Мория зачатки мультиферроидного поведения в системе коррелированных спинов  $\text{Cu}$ . В результате в цепочках меди образуется спиновая структура типа «буравчик» и мультиферроичность ниже магнитного упорядочения при  $T_N$  не наблюдается. При этом к стеклообразному застыванию подрешетки электрических диполей лития приводит именно развитие спиральных корреляций спинов меди в цепочках, внося беспорядок и в кулоновский рельеф на позициях  $\text{Li}$ .

3. В спин-цепочечном соединении  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$  прыжковое движение лития в пределах одной расщепленной позиции характеризуется энергией активации, которая на полтора порядка меньше, чем аналогичная величина для прыжкового движения лития с одной позиции на другую, наблюдаемого в схожем по структуре соединении  $\text{LiCuSbO}_4$  при температурах выше 350 К при дефиците лития около 10%.

## ГЛАВА 5. ДВУМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.

В главе 5 будут рассмотрены двумерные фрустрированные магнитные решетки. 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, в которых располагаются магнитные ионы, перемежаются плоскостями, заполненными немагнитными ионами, ядра которых удобны для наблюдения ЯМР и ЯКР. Для компактности изложения здесь не будут рассматриваться системы с треугольными решетками. В фокусе данной главы находятся магнетики с решеткой типа пчелиных сот (хоникомб). Заметим, что, как было показано в главе 3, кристаллическая структура, определяющая расположение магнитных ионов в плоскости в виде шестиугольной решетки, не всегда означает, что магнитная решетка будет двумерной сотовой. Размерность магнитной решетки может понижаться за счет сочетания взаимодействия с третьим соседом и фрустрации определенных связей с ближайшим соседом, как в соединении  $A_3Cu_2SbO_6$  ( $A = Li, Na$ ), родственном двум рассматриваемым в этой главе, что делает исходно двумерную систему одномерной. Мы рассмотрим в этой главе, как тип иона и тип лигандного окружения (т.е. симметрия кристаллического поля) отражаются на смене состояний при понижении температуры и на основном состоянии и возбуждениях системы.

### 5.1. Зигзагообразное антиферромагнитное квантовое основное состояние в моноклинных сотовых решетках антимоноватов $A_3Ni_2SbO_6$ ( $A = Li, Na$ )

Рассматриваемые в этом параграфе соединения принадлежат к обширному семейству слоистых сложных оксидов металлов с сотовой магнитной решеткой и общей формулой  $A^+_3M^{2+}_2X^{5+}O_6$  и  $A^+_2M^{2+}_2Te^{6+}O_6$  ( $A = Li, Na, K, Cu, Ag, \dots$ ;  $X = Bi, Sb$ ;  $M$  — переходный металл), где упорядоченные смешанные слои магнитных катионов  $M^{2+}$  и  $X^{5+}$  (или  $M^{2+}$  и  $Te^{6+}$ ) чередуются с немагнитными слоями щелочных (или 3d) металлов. Физические характеристики вещества очень чувствительны к деталям кристаллической структуры, и даже небольшая модификация, например, в режиме укладки чередующихся слоев, приводит к резкому изменению магнитных свойств. Порошковые образцы новых на момент исследования соединений были синтезированы и их структура охарактеризована группой В.Б. Налбандяна (ЮФУ). Кристаллическая структура

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  соответствует в пространственной группе  $C2/m$  [261]. Структура исследуемого образца  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  содержит множественные дефекты упаковки, приводящими к суперпозиции различных типов сверхструктуры:  $C2/m$ ,  $C2/c$  и  $P3_112$  [262]. Тем не менее было однозначно показано, что общая схема структуры такая же, как и в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [262], [263] (см. Рис. 5.1.1.). Магнитные и термодинамические свойства обоих соединений были исследованы в группе др. Е.А. Зверевой и проф. А.Н. Васильева (МГУ) Результаты исследований свидетельствуют об установлении дальнего антиферромагнитного порядка при температурах  $T_N = 14$  К для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  и 16 К для  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Намагниченность демонстрирует индуцированный магнитным полем спин-флоп переход ниже температуры Нееля при  $B_{SF} = 9.8$  Тл и 5.5 Тл соответственно, который объясняется в рамках одноосной кристаллографической анизотропии [80].

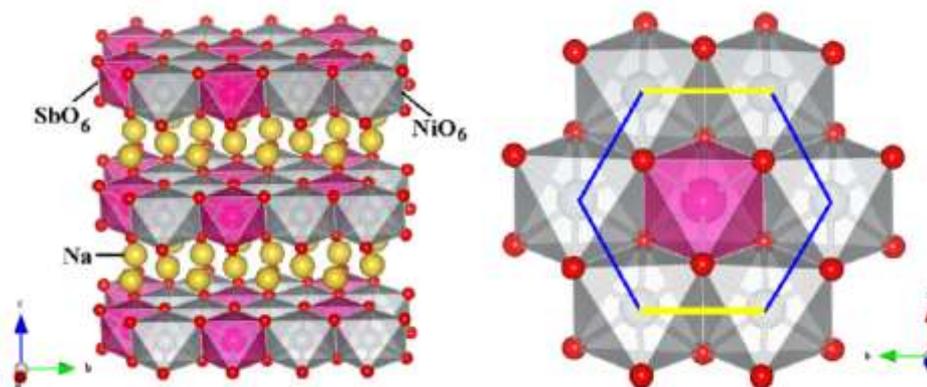


Рис. 5.1.1. Кристаллическая структура  $A_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ): октаэдры сурьмы показаны розовым цветом, октаэдры никеля — серым, ионы натрия (лития) — желтыми сферами, а ионы кислорода — маленькими красными сферами. Справа — вид сверху на магнитную сотовую плоскость  $ab$ , показывающий обменный связи между ближайшими соседями в магнитной решетке. [A9]

Типичные спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$   $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре содержит узкую основную линию и квадрупольные сателлиты (рис. 5.1.2. левая панель). При понижении температуры спектр заметно уширяется и смещается в сторону меньших полей. Температурное поведение спектра  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  аналогично данным для  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (рис. 5.1.2. правая панель), однако квадрупольный момент ядер  $^7\text{Li}$  меньше, чем у  $^{23}\text{Na}$  [264], так что квадрупольные сателлиты в спектре  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре не разрешены. Спектры обоих соединений неоднородно уширены и асимметричны, что можно отнести как к порошковой форме линии, так и к двум кристаллографически и магнитно неэквивалентным позициям ионов щелочных металлов в кристаллической решетке. Для наглядности линии были аппроксимированы двумя гауссовыми компонентами, температурные зависимости сдвига и ширины которых представлены на рис. 5.1.3. Очевидно, их поведение хорошо согласуется с соответствующей эволюцией магнитной восприимчивости, как и она, существенно отклоняясь

от закона Кюри-Вейса при температурах, значительно превышающих  $T_N$ , что указывает на существование сильных низкоразмерных (короткодействующих) корреляций в магнитной подсистеме. При самых низких температурах для литиевого образца согласие локальной восприимчивости и полученной в нулевом поле объемной восприимчивости нарушается. Более того, из рис. 5.1.3. видно, что при температурах вблизи антиферромагнитного перехода анизотропия линии  ${}^7\text{Li}$  ЯМР резко увеличивается, чего не наблюдается для аналогичного спектра  ${}^{23}\text{Na}$ . Это, по-видимому, можно объяснить существенно разной геометрией магнитных корреляций в этих системах и, соответственно, компонент сверхтонкого поля, порождаемого спинами никеля в ситуации критического замедления спиновых флуктуаций в этом температурном диапазоне: поле ЯМР-эксперимента для литиевого образца относится к области спин-флоп перехода, в то время как для натриевого образца эта фазовая граница находится в более высоких полях.

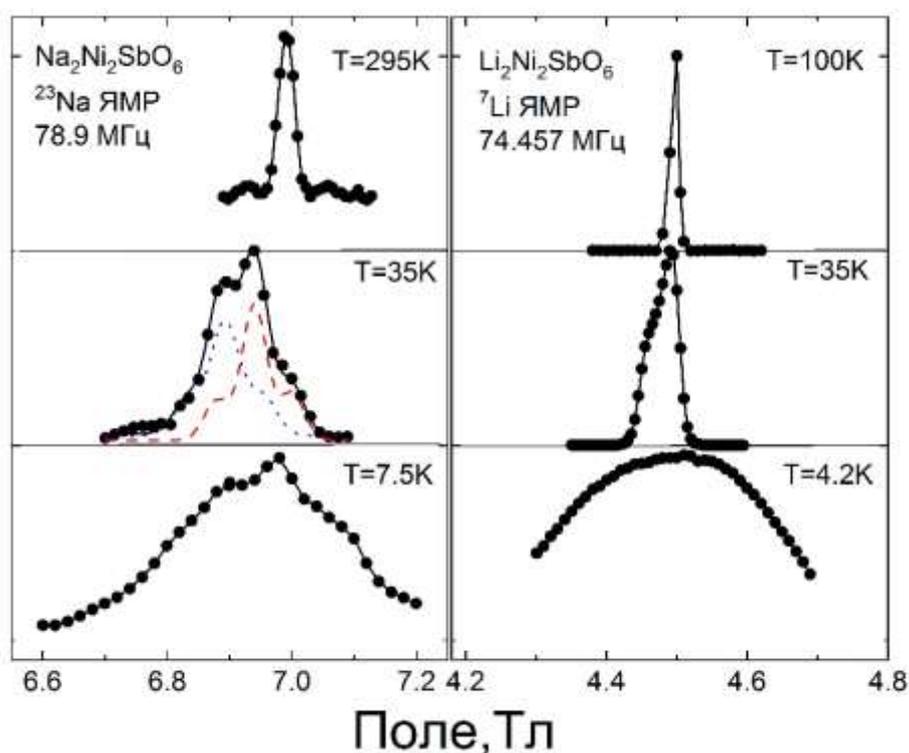


Рис. 5.1.2. Спектр ЯМР  ${}^{23}\text{Na}$  и  ${}^7\text{Li}$  при различных температурах. Штриховые линии — вклады двух позиций Na. Рисунок частично взят из [A9].

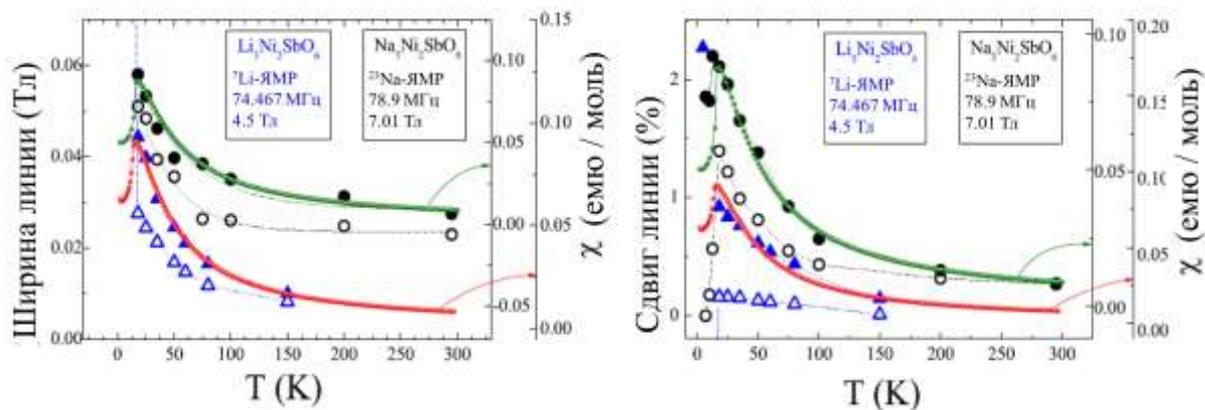


Рис. 5.1.3. Температурные зависимости ширины линии (слева) и сдвига линии (справа) двух компонент сигналов ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (синие треугольники) и  ${}^{23}\text{Na}$  (черные кружки). Пунктирные линии проведены для удобства восприятия. Маленькие красные и зеленые точки — кривые макроскопической магнитной восприимчивости. [A9]

Особенности температурного поведения динамической восприимчивости, полученной из исследования ядерной спин-решеточной релаксации будут изложены в главе 6. Здесь же, однозначно установив, что особенности спектров ЯМР определяются взаимодействием со спиновой подсистемой никеля, продемонстрируем, как с помощью спектроскопии ЯМР можно решать задачу определения магнитной структуры в упорядоченной фазе антиферромагнетика. В веществах с сотовой геометрией плоскостей магнитной решетки, образованной гейзенберговскими спинами, в зависимости от различия в длинах и знаке между ближайшими соседями и от наличия взаимодействия с более дальними соседями могут реализовываться несколько типов магнитных структур (см. рис. 1.2.14 параграф 1.2). Для того, чтобы сделать выбор в пользу одной из них и определить ее конкретные параметры обычно используют дифракцию нейтронов, но доступность этого метода существенно ограничена, а стоимость исследований весьма высока. В то же время, ядерный магнитный резонанс, являясь локальным методом исследований, чувствителен к внутренним полям, порождаемым магнитной подсистемой вещества в упорядоченном состоянии, и также может быть использован для определения магнитной структуры.

Ниже температуры Нееля форма спектров ЯМР как для  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , так и для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  претерпевает значительные изменения, что свидетельствует о возникновении дальнего магнитного порядка, когда подрешетка магнитных ионов Ni создает статическое локальное поле в позициях щелочных металлов. Позиции Na в силу некоторого наклона оси  $c$  кристаллической структуры по отношению к плоскостям несимметрична, что предполагает нескомпенсированные локальные поля, наводимые упорядоченными спинами никеля, находящимися в плоскостях выше и ниже позиций натрия. Определяемая этими полями ширина спектра ЯМР типична для слоистых соединений с подобной структурой [A10], но ввиду

упомянутых выше дефектов структуры и нарушений стэкинга, спектр  $^{23}\text{Na}$  при низких температурах заведомо не соответствует идеальной форме линии ЯМР в антиферромагнетике [265] и содержит дополнительные вклады, поэтому корректно определить магнитную структуру на основании этих спектров не представляется возможным, хотя спекулятивно в форме спектра можно выделить трапециевидный мотив. Положения Li более симметричны относительно двух магнитных сотовых плоскостей, а структура образца более однородна, но диапазон внешнего магнитного поля соответствует началу развития спин-флоп фазы, поэтому чтобы получить информацию о характере магнитного упорядочения без влияния внешнего поля, понадобилось провести измерения в более низком поле магнита спектрометра. Различия в распределении и величине внутреннего поля при разных магнитных полях иллюстрирует спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  (рис. 5.1.4.), полученный в относительно больших (4,5 Тл) и малых (0,95 Тл) внешних полях.

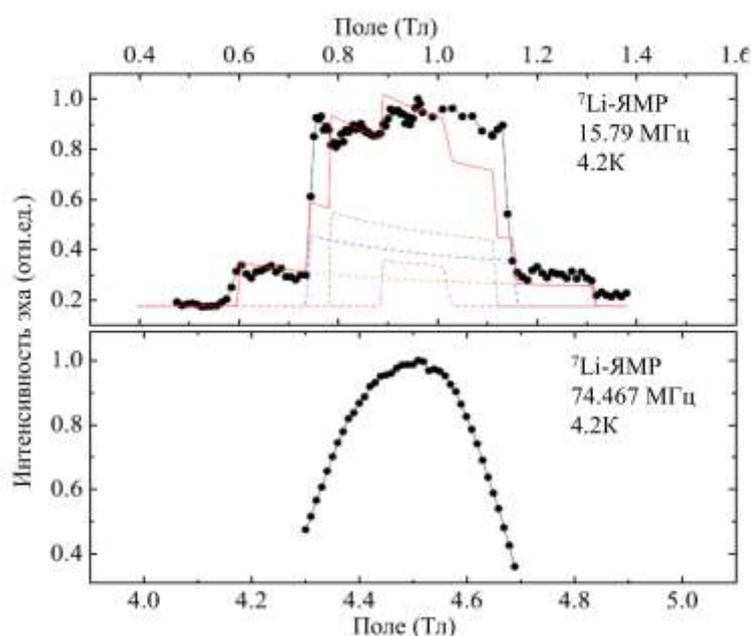


Рис.5.1.4. Спектр  $^7\text{Li}$  для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при 4,2 К в антиферромагнитной фазе в различных магнитных полях: 0,95 Тл для верхней панели и 4,5 Тл для нижней панели. Красная линия — результат диполь-дипольных расчетов; штриховые линии — расчетные вклады различных магнитно-неэквивалентных положений Li в рамках порошкового усреднения зигзагообразной модели. [A9]

Локальные поля на позициях Li при внешнем поле  $B = 0,95$  Тл рассчитывались в рамках дипольной модели. Квадрупольное расщепление и неоднородное уширение линий не учитывались. В расчет включалось 16 ближайших ионов Ni в сфере радиусом  $5,2 \text{ \AA}$ , а порошковое усреднение внутреннего магнитного поля производилось согласно [265]. Подобный подход успешно применялся ранее для моделирования спектров ЯМР в других низкоразмерных системах (см., например, [266], [267]). Расчеты в рамках различных моделей спиновой конфигурации, приведенных на рис. 1.2.14 параграф 1.2, показали, что наиболее

приемлемо соответствует экспериментальным данным модельный спектр, полученный в предположении зигзагообразной спиновой структуры со спинами, ориентированными перпендикулярно плоскости (как показано красной сплошной линией на рис. 5.1.4.). Для этой спиновой структуры расчеты в пределе малого внешнего поля дают четыре магнитно-неэквивалентных позиции  $L_i$  (при двух кристаллографически неэквивалентных позициях), дающие вклады в спектр в антиферромагнитной фазе соответствующие четырем различным значениям внутреннего магнитного поля. Расчеты показывают, что позиции  $L_i$  с минимальным внутренним (локальным) полем (самый узкий вклад на рис. 5.1.4.), по-видимому, в наибольшей степени подвержены влиянию малых изменений спиновой конфигурации. Поскольку внешнее поле ( $\sim 1$  Тл), приложенное в эксперименте, составляло около  $1/5$  значения  $B_{SF}$ , можно было ожидать, что спины  $Ni$  в подрешетках AF уже слегка скошены в его направлении, что создает на этих позициях лития заметно большее локальное поле, чем дают расчеты в пределе малого внешнего поля. Таким образом, этот спектральный вклад должен быть шире, чем предполагается в настоящем моделировании, а его центр тяжести слегка сдвинут в большие поля, что дало бы лучшее соответствие с экспериментальной формой спектра. Диполь-дипольное моделирование предела малого внешнего поля довольно упрощено, мы не имели возможности перебрать все возможные ориентации спинов, углы их скоса и так далее, рассматривая только основные конфигурации; тем не менее моделирование указывает на то, что именно зигзагообразная спиновая структура является наиболее предпочтительным упорядоченным состоянием в  $Li_3Ni_2SbO_6$  при малых полях. Примечательно, что эксперименты методом нейтронной дифракции, выполненные на этих же образцах позднее [81], подтвердили сделанный нами вывод о типе магнитной структуры в упорядоченном состоянии  $Li_3Ni_2SbO_6$ .

## **5.2. Магнитная фазовая диаграмма и возможное Китаевское поведение антимоноата с сотовой решеткой $Na_3Co_2SbO_6$**

В этом параграфе рассмотрено еще одно вещество из семейства  $Na_3M_2SbO_6$ , где в качестве 3d- металла выступает кобальт. Отличительной чертой иона  $Co^{2+}$  является достаточно сильное по сравнению с  $Ni$  и  $Cu$  спин-орбитальное взаимодействие, которое, как будет показано в этом параграфе, в значительной степени определяет нетривиальную фазовую диаграмму этого соединения. Антимоноат с сотовой структурой, магнитная подсистема образована ионами кобальта,  $Na_3Co_2SbO_6$ , был впервые синтезирован и подробно охарактеризован в 2009 году [268], его кристаллическая структура, так же, как и у соединения с никелем, относится к пространственной группе  $C2/m$ .  $Na_3Co_2SbO_6$  В нулевом поле магнитная подсистема этого вещества упорядочивается с антиферромагнитной зигзагообразной структурой [269].

Температура упорядочения  $T_N$  варьирует от 4,4 до 8,3 К в зависимости от качества образцов [268], [269], [270], [271]. Эффективный магнитный момент 5,2–5,5  $\mu_B$  убедительно свидетельствует о большом орбитальном вкладе в магнетизм иона кобальта. Методом ДС-магнитометрии в этом материале наблюдался целый каскад переходов спин-флоп типа в пределах полутора тесла. Недавно  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  был предложен в качестве одного из наиболее многообещающих кандидатов на обнаружение спин-жидкостной Китаевской фазы в 3d материалах [119]. Эти теоретические расчеты привели к буму экспериментальных работ в последние три года. Результаты недавних измерений неупругого рассеяния нейтронов предполагают значительный [272] или даже доминирующий [273], [274] вклад Китаевского взаимодействия в этом материале, в то время как теоретические расчеты, напротив, предполагают небольшой терм Китаева и большие изотропные обмены как для первых, так и для третьих ближайших соседей [275]. Такое соотношение вкладов, в принципе, ставит под сомнение возможность реализации модели Китаева и, по-видимому, отвечает за магнитное упорядочение в нулевом поле, но магнитное поле, как предполагается, может стабилизировать Китаевскую жидкость [276], [277], как это происходит в  $\text{RuCl}_3$ . Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных публикаций, посвященных этой  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , проявление китаевской физики в этом материале не было однозначно подтверждено или опровергнуто. Причин такой ситуации просматривается несколько: в каждой из публикаций представлены результаты, как правило, полученные в узких отдельных областях фазовой диаграммы, и сравнение данных показывает сильную зависимость от образца. Это, в принципе, не удивительно, т.к., помимо очевидной важности стехиометрии, в данном случае соединение очень склонно к деградации поверхности (а часто и объема) за счет химических реакций с газами воздуха и водяным конденсатом, неизбежно проходящими при систематических экспериментальных исследованиях, подразумевающих многократное охлаждение и последующий нагрев образцов, перемещение их в разные контейнеры, измерения без контейнеров и так далее. При этом монокристаллических образцов достаточного размера и качества, делающих их пригодными для комплексных исследований разными физическими методами пока изготовить не удастся. Во-вторых, для Китаевского поведения очень важна взаимная ориентация решетки и внешнего поля, но ввиду вышеупомянутой недоступности крупных монокристаллов для всесторонних исследований в широком диапазоне полей и температур, большинство исследований делается на порошках. Тем временем, как и наблюдалось в 4d и 5d соединениях, китаевское поведение наиболее ярко выражено в достаточно узкой области фазовой диаграммы, где АФМ-порядок уже подавлен полем, а насыщение еще не достигнуто – и в порошковых образцах границы этих областей размываются и перекрываются, не позволяя точно атрибутировать наблюдаемые экспериментальные

эффекты. В то же время необходимо отметить, что, судя по суммарным уже опубликованным данным именно в  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  предполагаемый диапазон полей, в которых имеет смысл искать Китаевское поведение, находится в наиболее комфортной для экспериментатора области  $B > 1.5$  Тл, что выгодно отличает его как от родственного соединения  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , где искомая область находится выше 9 Тл [276], так и от другого кандидата на наблюдение Китаевского поведения в 3d-материалах  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , где магнитное насыщение начинается уже в полях 0.5 Тл [278].

Имеющиеся у нас образцы (В.Налбандян, ЮФУ, Д.Михайлова, IFW-Dresden, Германия) также были порошковыми., поэтому мы не ставили задачи однозначно подтвердить Китаевское поведение в этой системе. Мы, тем не менее, впервые провели комплексное поэтапное исследование магнитного поведения этого материала в широком диапазоне полей и температур, охватив все предполагаемые области фазовой диаграммы. Далее, применив формализм, используемый для «классических» Китаевских соединений и сравнивая наши результаты с данными для таких соединений, в первую очередь для  $\text{RuCl}_3$ , мы выделяем границы областей, где возможно такое описание, и оцениваем соответствующие параметры, чтобы открыть путь для дальнейших более детальных исследований монокристаллов, которые могут дать однозначно правильные количественные результаты. В свете указанных выше проблем с возможной деградацией материала, мы применили специальные усилия, чтобы ее предотвратить. Сразу после приготовления образец был разделен на порции, одна из которых использовалась для контроля и характеризации кристаллической структуры, а остальные были в аргоновой атмосфере запаяны в герметичные контейнеры, необходимые для использования в каждой из экспериментальных установок. Это позволяет уверенно сопоставлять данные, полученные каждым из экспериментальных методов.

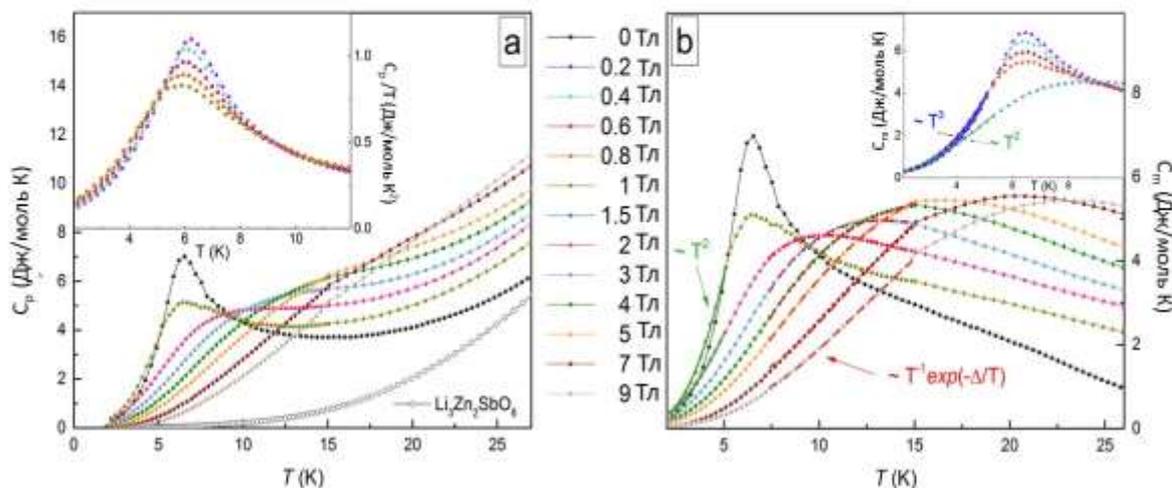


Рис. 5.2.1. (а) Температурная зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  в приложенных магнитных полях для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (темные кружки) и немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$  (светлые кружки). На вставке показано значение  $C_p/T$  в малых магнитных полях. (б) Магнитный вклад в теплоемкость  $C_m(T)$ ; пунктирные красные линии соответствуют щелевому поведению (уравнение 5.2.2.); на вставке  $C_m(T)$  при  $B < 1$  Тл сплошные синие и зеленые линии — аппроксимация в рамках теории спиновых волн (уравнение 5.2.1.). [A11]

Эксперименты по исследованию теплоемкости были проведены Т. Васильчиковой (МГУ) и интерпретированы совместно с нею и проф. А.Н. Васильевым (МГУ). Полученные результаты представлены на рис. 5.2.1. Как и было известно ранее [271], на температурной зависимости  $C_p(T)$  в нулевом магнитном поле наблюдается аномалия  $\lambda$ -типа, соответствующая температуре Нееля  $T_N = 6.7$  К. С увеличением внешнего поля ( $B \leq 1$  Тл) эта особенность несколько уширяется, смещается в область более низких температур (вставка на рис. 5.2.1. а) и в конце концов исчезает, обозначая подавление АФМ порядка внешним полем. Дальнейший рост поля приводит к выявлению широкого горба на температурной зависимости теплоемкости, чье положение смещается в сторону более высоких температур с полем. Магнитный вклад в теплоемкость  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (рис. 5.2.1. б) определялся вычитанием решеточного вклада, полученного для его немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$  с введением поправки, учитывающей разницу молярных масс атомов (Na-Li и Co-Zn) [279]. Анализ низкотемпературной части  $C_m(T)$  выполнен в рамках спин-волновой (SW) теории [4]

$$C_{SW} \propto T^{\frac{D}{n}}, \quad (5.2.1.)$$

где  $C_{sw}$  — низкотемпературная теплоемкость за счет возбуждения спиновых волн,  $D$  — размерность магнитной решетки,  $n$  — показатель степени в дисперсионном соотношении  $\omega(q) \sim q^n$ , равный 1 для антиферромагнетиков. Аппроксимация данных в разных полях показала, что ниже  $T_N$  зависимость  $C_m(T)$  следует  $T^3$  – закону при малых полях  $B < 1$  Тл (см. вставку на рис. 3б). Этот результат подразумевает наличие антиферромагнитных магнетиков, т.е. трехмерный антиферромагнитный порядок при низких температурах в этом диапазоне полей. Та же процедура для полей  $1 \text{ Тл} < B \leq 2 \text{ Тл}$  лучше соответствует значению  $D = 2$ , что указывает на преобладание 2D АФМ-обменов. Примечательно, что  $B \approx 1$  Тл соответствует метамагнитному переходу, наблюдавшемуся в [270], [271]. Квадратичный закон также соответствует поведению теплоемкости вблизи квантовой критической точки в Китаевском соединении  $\text{RuCl}_3$  [112]. В полях  $B \geq 2$  Тл магнитная теплоемкость  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при низких температурах также может быть описана применявшейся для  $\alpha\text{-RuCl}_3$  [112] моделью со спиновой щелью  $\Delta$ :

$$C_m \propto \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{T}. \quad (5.2.2.)$$

Статическая восприимчивость  $\chi = M/B$   $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (рис. 5.2.2.) в низких полях демонстрирует типичное для антиферромагнетика поведение, температура Вейсса соответствует полученной в [271]  $\Theta \approx -10$  К. В малых внешних полях  $B < 1,5$  Тл магнитная восприимчивость проходит через максимум с понижением температуры, соответствующий температуре Нееля  $T_N = 7.6$  К при 0.05 Тл, который смещается в низкие температуры с увеличением магнитного поля. Аппроксимация полевой зависимости  $T_N$  (вставка к рис. 5.2.2.) выражением  $T_N \sim (1 - B/B_C)^{zv}$  с  $zv = 0,25 \pm 0,013$  позволяет определить величину поля подавления 3D АФМ порядка  $B_C = 1,33 \pm 0,002$  Тл. Полученный показатель степени  $zv$  согласуется с данными по намагниченности и рассеянию нейтронов для  $\alpha\text{-RuCl}_3$  [280]. В то же время данные ЯМР (см. ниже) указывают на некоторые особенности, характерные для АФМ-перехода даже выше 1.3 Тл до  $B^* \approx 2$  Тл. По-видимому, сильная анизотропия магнитных свойств влечет за собой различие в поле подавления АФМ-порядка для разных ориентаций кристаллитов в порошке. Отметим, данные  $M/B(T)$  для выделенных направлений монокристаллов [269], [281] показывают, что величина пика этой зависимости в поле, параллельном плоскости, значительно больше, чем в перпендикулярном направлении. Поэтому температура Нееля, полученная по данным восприимчивости в порошковом образце определяется в основном кристаллитами этой ориентации, а интенсивность аномалии в ЯМР данных определяется иными механизмами (см. ниже). Кроме того, даже в плоскости существует сильная анизотропия [281] интенсивности пика  $M/B(T)$ . Таким образом, ниже мы будем предполагать, что в области  $1.3 \text{ Тл} < B \leq 2 \text{ Тл}$  АФМ-порядок в большинстве образца подавлен, но может существовать в кристаллитах с определенной ориентацией кристаллических осей по отношению к внешнему полю. Данные

$M/B(T)$ , полученные при  $B \approx 2.7$  Тл, указывают на развивающееся в исследуемом образце насыщение.

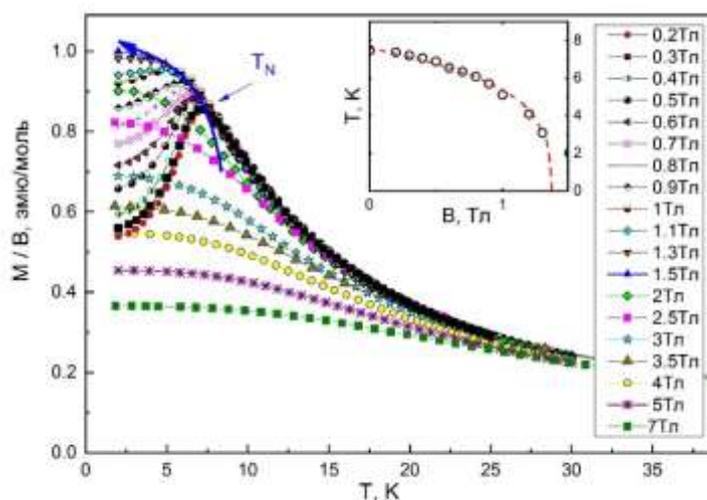


Рис.5.2.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = M/B$  при различных внешних полях для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . Вставка: Полевая зависимость температуры Нееля, соответствующая критическому сценарию (см. текст). [A11]

Исследование локальной спиновой динамики дает ключевую информацию для обнаружения Китаевского состояния [282], [283], поэтому нами были проведены измерения ЯМР на ядрах  $^{23}\text{Na}$ . Температурные зависимости параметров ЯМР регистрировались на нескольких частотах 10,7, 13,512, 22,52, 30,33, 45,04 и 86,714 МГц в соответствующих диапазонах полей, поскольку особый интерес представляет влияние внешнего поля на локальные магнитные характеристики. Температурная трансформация спектров ЯМР в некоторых диапазонах полей представлена на рис. 5.2.3. Спектр, имеющий при высоких температурах классическую порошковую форму с квадрупольными плечами, уширяется и смещается в сторону низких полей при понижении температуры. При самых низких температурах спектр при  $B < B^*$  имеет плоскую вершину, но не имеет ступенчатой трапециевидной формы, характерной для антиферромагнетиков и наблюдавшейся у изоструктурного соединения с никелем (см. предыдущий параграф и [A11]). Это объясняется тем, что общая ширина спектра при низких  $T$  сравнима с квадрупольным расщеплением, а перекрытие основной линии и квадрупольных сателлитов размывает форму спектра. По той же причине невозможно разрешить при температурах выше упорядочения положения спектральных вкладов от параллельной и перпендикулярной ориентации кристаллитов и измерять соответствующие динамические характеристики отдельно для каждой ориентации. Температурно-зависимая часть сдвига линии  $K = ((B_L - B_{\text{res}})/B_L) \times 100\%$  (где  $B_{\text{res}}$  — поле максимума спектральной амплитуды, а  $B_L = \omega_{\text{Larmor}}/\gamma_n$ ) в парамагнитном состоянии пропорциональна объемной восприимчивости:  $K = A \chi_{\text{bulk}}$ , где  $A$  — сверхтонкий тензор (см. рис.

5.2.4.). Из этой линейной зависимости можно определить константы сверхтонкого взаимодействия  $A_{hf}$ , в каждом внешнем поле, которые слабо различаются, и их среднее значение  $A_{hf} = 0,25 \pm 0,014 \text{ кЭ}/\mu_B$ , что сравнимо с наблюдаемым в  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [284] и значительно меньше, чем в для медных [26] и никелевых [285] сотовых соединений. Различие в электронных конфигурациях и заполненности орбит ионов переходных металлов, по-видимому, является причиной различного перекрытия орбит и трансфера спиновой плотности ионам натрия. В результате, несмотря на большую объемную восприимчивость в соединениях кобальта по сравнению с соединениями никеля или меди (см. также [286] для теллуратов), увеличение локального сверхтонкого поля на ядрах натрия незначительно. Это приводит к значительно большей развязке сотовых плоскостей и, как следствие, к более выраженной двумерности магнитной решетки в сотовых кобальтатах. Отклонение температурной зависимости сдвига линии от объемной восприимчивости, как указано в главе 1, может служить индикатором увеличения времени магнитных корреляций до масштаба, сравнимого с обратной частотой ЯМР, то есть определять границы сильнокоррелированных областей фазовой диаграммы. в полях  $B < B^*$  при низких температурах наблюдается некоторое отклонение температурной зависимости локальной восприимчивости (сдвига линии) в меньшую сторону от глобальной, что свидетельствует о развитии антиферромагнитных корреляций в системе кобальта, в результате которых среднее на масштабах ЯМР локальное поле на позиции натрия уменьшается. При  $B > B^*$  расхождений сдвига и объемной статической восприимчивости не наблюдается.

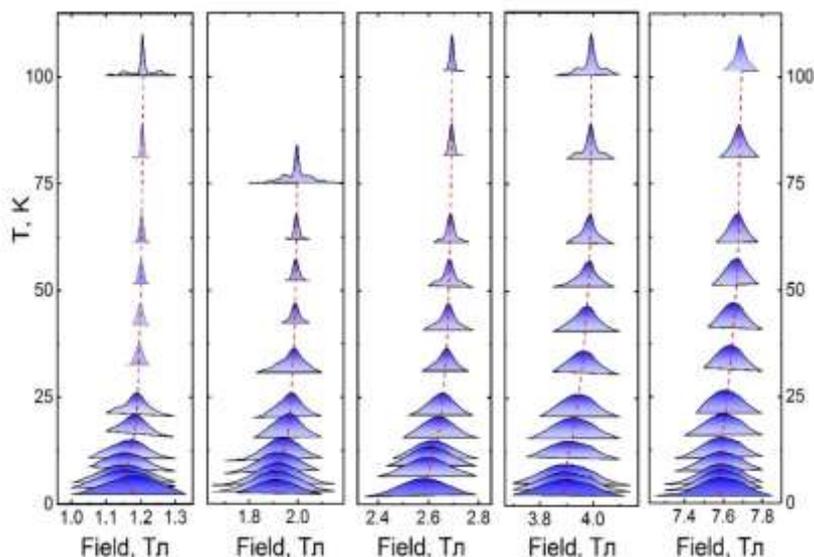


Рис.5.2.3. Спектры ЯМР порошка  $^{23}\text{Na}$  для разных частот и диапазонов полей. [A11]

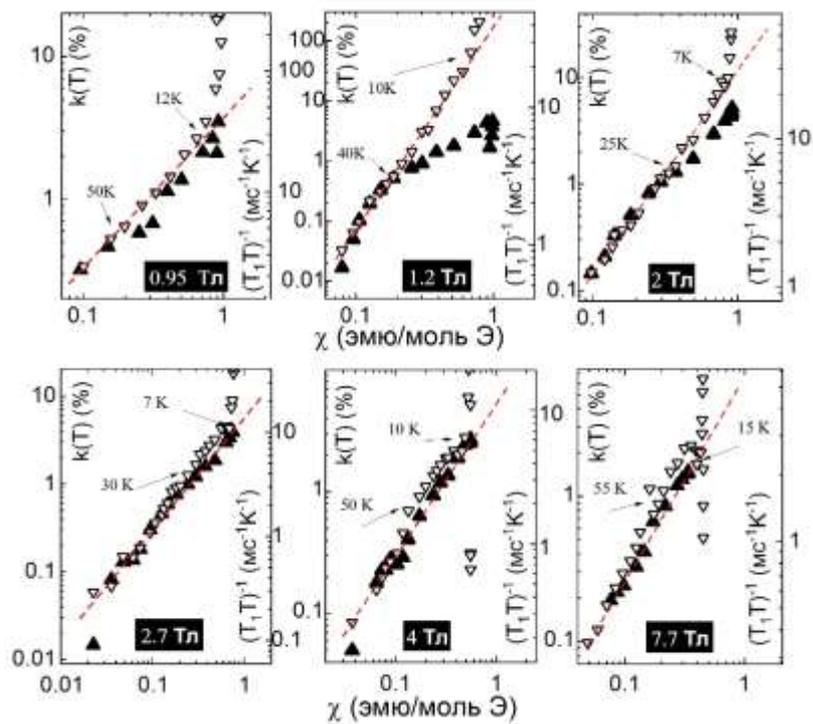


Рис. 5.2.4. Зависимости локальной статической восприимчивости  $K$  (сплошные треугольники) и динамической восприимчивости  $(T_1T)^{-1}$  (светлые треугольники) от макроскопической статической восприимчивости при различных магнитных полях. [A11]

Для исследования динамики электронной спиновой подсистемы мы измеряем температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации. В парамагнитном режиме  $(T_1T)^{-1} = \text{const} \cdot \chi''(\mathbf{q}, \omega_L)$  пропорциональна статической объемной восприимчивости (см. параграф 2.1.2.). Резкое отклонение локальной динамической восприимчивости от объемной статической происходит ниже 10 К во всем диапазоне полей (см. рис. 5.2.4.), что является типичным при критическом замедлении электронных спиновых флуктуаций в окрестности перехода в статическое состояние. В полях выше 2.7 Тл локальная динамическая восприимчивость отклоняется от статической уже при 20 - 50 К, что свидетельствует о развитии динамических корреляций в относительно низкочастотной части спектра спиновых флуктуаций. В полях  $B \leq B^*$  температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации (здесь и далее см. рис. 5.2.5.) имеет резкий пик при  $T < 6$  К, свидетельствующий о магнитном фазовом переходе  $T_N$ . С ростом поля этот пик сдвигается в более низкие температуры аналогично температуре Нееля, определенной из данных статической магнитной восприимчивости. Критическое поведение релаксации в ближайшей верхней окрестности  $T_N$  может быть описано по закону

$$\frac{T_1^{-1}}{T_{1\infty}^{-1}} \propto \left( \frac{T - T_N}{T_N} \right)^{-p}, \quad (5.2.3.)$$

где  $p = \nu(z-\eta)$  [220]. Критические параметры для 2 Тл определяются из аппроксимации температурной зависимости скорости релаксации как  $p = 0,328 \pm 0,013$ ,  $T_N = 5,51 \pm 0,08$  К для 1,2 Тл и  $p = 0,319 \pm 0,031$ ,  $T_N = 2,57 \pm 0,07$  К. Такое небольшое значение  $p$  характерно для ХУ-треугольных и сотовых решеток [A10], [285] и близко к расчетному  $p = 0,32$ , полученному при  $\nu \approx 0,5$  [287] и  $z = 0,64$  [288], то есть для двумерного случая. Это подтверждает выводы, полученные по данным теплоемкости: при  $B > 1$ Тл ключевую роль в магнетизме  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  играют 2D-спиновые корреляции. Как было сказано выше, АФМ порядок сохраняется в поле 2 Тл лишь для некоторых ориентаций кристаллитов, но особенность ЯМР релаксометрии заключается в том, что резкое увеличение скорости релаксации в них становится доминирующим в общей релаксации сигнала от порошкового образца и, таким образом, определяет наличие пика. При дальнейшем увеличении поля острый пик на температурной зависимости скорости релаксации пропадает, но примерно в том же температурном диапазоне появляется менее выраженный и более плавный максимум. Его положение с ростом поля смещается в более высокие температуры и в целом коррелирует с температурой выхода на плато снятой в тех же полях температурной зависимости статической магнитной восприимчивости. Происхождение этого максимума легко понять, если иметь ввиду зависимость скорости спин-решеточной релаксации от времени спиновых корреляций [170]:

$$T_1^{-1} \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2}, \quad (5.2.4.)$$

где  $\tau_c$  — время корреляции,  $\omega_L$  — ларморовская частота. Ниже максимума этой зависимости  $\tau_c > 1/\omega_L$ . Это позволяет связать этот максимум  $T_{\text{sat}}$  с установлением индуцированной внешним полем квазистатической насыщенной фазы. Ниже этой температуры в индуцированном полем состоянии насыщения ядерная спин-решеточная релаксация определяется магннными возбуждениями электронной спиновой подсистемы и ее можно описать стандартным щелевым законом [289]:

$$T_1^{-1} \propto T^n \exp\left(-\frac{\Delta_m}{T}\right), \quad (5.2.5.)$$

где  $n = 2$ . Магنونная щель  $\Delta_m$ , таким образом, открывается в полях больше 2.7 Тл и линейно растет с полем, а ее величина в рассматриваемых полях варьируется от 1 до 9 К. Надо отметить, что в принципе в упорядоченной АФМ фазе (в полях ниже  $B^*$ ) тоже можно ожидать щелевой характер релаксации, но соответствующие аппроксимации дают чрезвычайно маленькое значение щели и данные можно неплохо описать степенным законом  $T_1^{-1} \sim T^3$

характерным для трехмагнонного рассеяния в антиферромагнетиках при температурах выше энергетической щели в спектре спиновых возбуждений. Это согласуется с небольшой величиной щели анизотропии  $< 2$  К, определенной из величины поля метамагнитного перехода [270], [271]. В любом случае количество экспериментальных точек ниже  $T_N$  недостаточно для достоверного определения количественных параметров, так что в данном случае речь идет скорее о качественной оценке параметров релаксации в АФМ фазе.

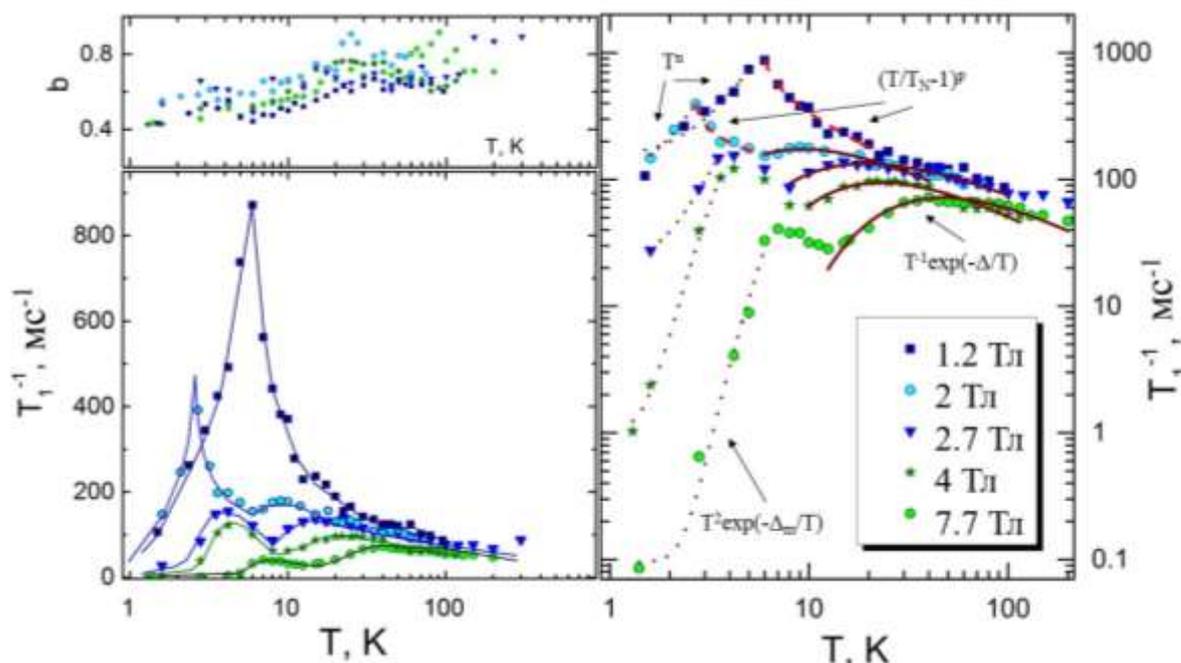


Рис. 5.2.5. Левая панель: Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$ , полученная в различных внешних полях. Линии проведены для удобства восприятия. На верхней панели представлены стретч-коэффициенты из уравнения 4.2.1. Правая панель:  $T_1^{-1}(T)$  в логарифмическом масштабе. Сплошные коричневые линии соответствуют уравнению 5.2.6.  $T_1^{-1} \sim T^n \exp(-\Delta/T)$ , где  $n = 1$ . Красные пунктирные линии описывают критическое поведение релаксации (уравнение 5.2.3.). Коричневые пунктирные линии соответствуют уравнению (5.2.5.) с  $n = 2$  для  $B > 2,5$  Тл и  $T_1^{-1} \sim T^n$  для  $B < 2,5$  Тл. Жирными серыми стрелками отмечены температуры перехода в упорядоченное АФМ состояние. [A11]

Наиболее интересной чертой температурной зависимости  $T_1^{-1}$  в полях  $B \gtrsim B^*$  является широкий продолжительный максимум при температурах заметно выше статического региона. Эту особенность можно интерпретировать как часто наблюдающийся в низкоразмерных соединениях так называемый «низкоразмерный максимум», относящийся к замедлению низкоразмерных спиновых корреляций в данном случае в 2D-магнитной подрешетке. Учитывая возможную физику Китаева-Гейзенберга в исследуемом соединении, заманчиво применить в качестве рабочей гипотезы подход, разработанный для описания поведения ядерной спин-решеточной релаксации для  $\alpha\text{-RuCl}_3$  [116], [115]. Теоретическая модель [290] связывает

границы широкого максимума в спин-решеточной релаксации с величиной обмена Китаева и предлагает для ее описания расширенную экспоненциальную функцию

$$T_1^{-1} \sim T^{-n} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right). \quad (5.2.6.)$$

Оценки, сделанные в предположении  $n = 1$  дают  $\Delta \sim 8$  К при 2 Тл и  $\Delta \sim 45$  К при 7.7 Тл, что хорошо согласуется с величиной щели, полученной из теплоемкости и сравнимо со значениями, полученными для  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>.

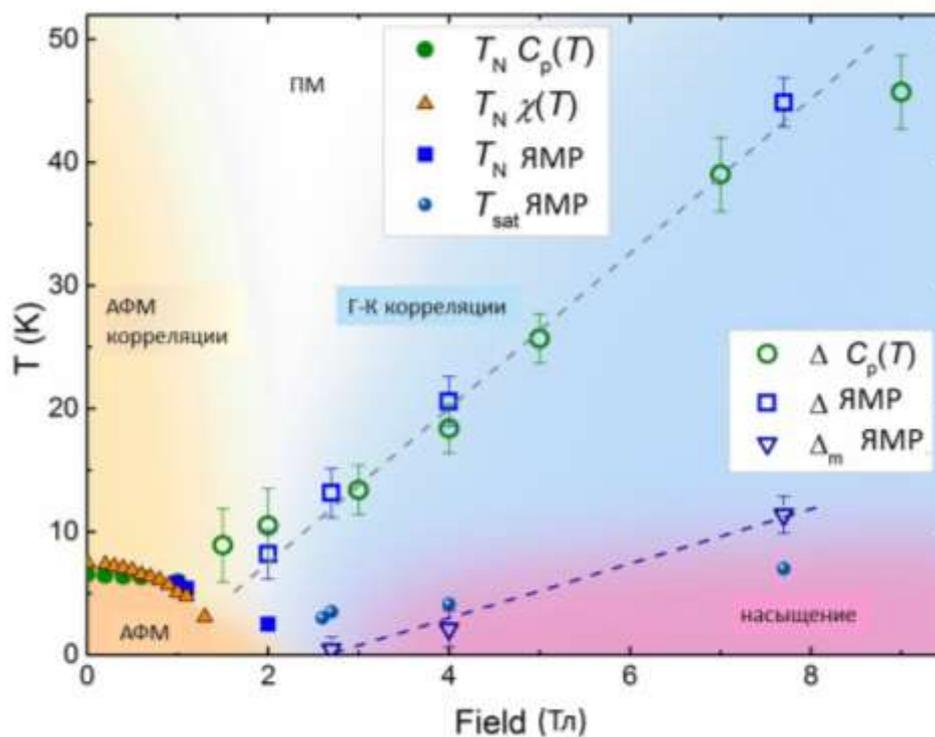


Рис.5.2.6. Магнитная фазовая диаграмма Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>.  $\Delta$  обозначает спиновую щель, определенную по удельной теплоемкости с использованием (5.2.2.) или измерениями ЯМР с использованием (5.2.6.).  $\Delta_m$  — щель в спектре магнонов, если  $T_1^{-1}(T)$  аппроксимируется (5.2.5.) при  $n = 2$ . [A11]

На основании полученных данных была построена  $T$ - $H$  диаграмма (см. рис. 5.2.6.). На ней в первую очередь можно отметить статические области: АФМ-упорядоченную фазу при  $B_c \leq 1.3$  Тл и область насыщения при  $B \geq 2.7$  Тл, чьи температурные границы лежат не выше 7 – 9 К. Некоторые следы АФМ-упорядочения наблюдаются вплоть до 2 Тл из-за разной ориентации кристаллов в образце (см. также [281]). В области насыщения наблюдаются щелевые спиновые возбуждения – ферромагноны, Наклон зависимости щели  $\Delta_m/B = g\beta S/k_B$  составляет около 2.19 К/Тл (синие треугольники на рис. 5.2.6.) что согласуется с зеемановской энергией одиночного переворота спина, т. е. одномагнонного возбуждения, которая при  $g$ -факторе  $g = 3.3$  [271] составила бы 2.21 К/Тл. Действительно, для XXZ-модели, типичной для физики Китаева, было показано [291], что одномагнонные возбуждения имеют наименьшую

энергию в такой динамике вблизи насыщения, если отношение одноионной анизотропии к  $z$ -компоненте тензора обмена выше 1.33. ЯМР, как локальный метод, чувствителен к возбуждениям преимущественно на длинноволновых векторах. Поэтому, используя результаты DFT-расчетов одноионной анизотропии и компонент обмена в  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  [269], можно ожидать наблюдения одномагнного процесса для области насыщения.

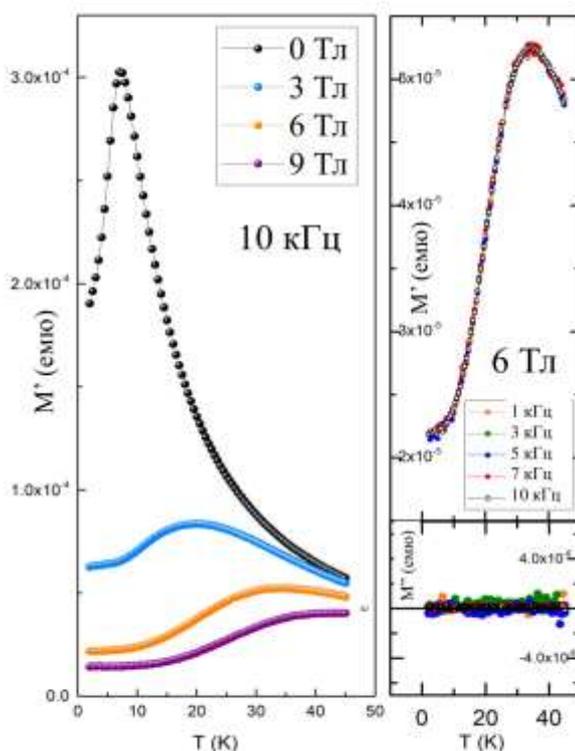


Рис.5.2.7. Левая панель: Действительная часть  $\chi'$  магнитной восприимчивости на переменном токе при различных внешних полях. Правая панель: Действительная часть  $\chi'$  (вверху) и мнимая часть  $\chi''$  (внизу) магнитной восприимчивости на переменном токе в 6 Тл при различных частотах переменного тока. [A11]

Выше по температуре в низких полях можно выделить область развитых АФМ-корреляций. С повышением поля характер корреляций меняется: появляется широкая область с щелевым спин-жидкостным поведением, которая характеризуется широким максимумом температурной зависимости параметров, регистрируемых экспериментальными методами с очень разными временными масштабами (ЯМР, АС-восприимчивость - см. рис. 5.2.7., теплоемкость). Такой максимум, в принципе, характерен для низкоразмерных систем и в слоистых магнетиках связан с развитием двумерных магнитных корреляций. При этом отметим, что увеличение температуры этого максимума с полем определенно исключает АФМ-природу этих корреляций. Альтернативный сценарий развития этой щели за счет ферромагнетизма представляется сомнительным с учетом данных АС восприимчивости (измерения и интерпретации Т.Васильчикова, МГУ): максимум  $\chi'$  не сопровождается аномалией  $\chi''$  и,

следовательно, его нельзя отнести к кроссоверу в индуцированное полем ферромагнитное коррелированное состояние с медленной динамикой, так как при ферро- или ферримагнитном переходе или кроссовере присутствует мнимая составляющая АС восприимчивости [292]. Также коррелированное состояние не носит спин-стекольный характер ввиду отсутствия зависимости положения максимума от частоты.

Как уже было сказано, щелевой характер спиновых возбуждений в этой области подтверждается различными методами и примечательно, что значения щели, полученные статическим (тепловая, зеленые открытые символы на рис. 5.2.6.) и динамическим (ЯМР, синие квадраты на рис. 5.2.6.) методами, близки друг к другу. Полевое поведение щели почти линейно, при этом и величина щели, и ее наклон, и область наблюдения существенно отличаются от магнетонной щели в спектре спиновых возбуждений фазы насыщения. В модели Китаева [97] майорановская фермионная щель пропорциональна кубу внешнего поля, но наличие не Китаевских взаимодействий приводит к появлению индуцированной полем щели в разных ориентациях поля и делает ее линейно зависимой от поля [293]. Полученная нами величина щели сравнима с энергией пика спектра спиновых волн в области  $E = 1 - 3$  мэВ, наблюдаемой в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов и описанной в рамках модели Китаева–Гейзенберга [274]. В то же время необходимо понимать, что исследования порошкового образца в любом случае содержат некоторую погрешность в определении величины и полевой зависимости Китаевской щели в спектре спиновых возбуждений. Поэтому здесь мы в первую очередь проверяем применимость описания Китаева–Гейзенберга для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , тогда как точные значения спиновой щели могут быть получены в дальнейших измерениях на монокристаллах.

### **5.3. Низкотемпературный магнетизм и эффекты низкоразмерности при ограничении длины корреляции в $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ .**

В этом параграфе рассматривается слоистое соединение с сотовой структурой магнитной подрешетки, составленной из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ). Основное состояние этой системы составляло почти 15 лет определенную интригу, т.к. данные, полученные разными методами, противоречили друг другу, указывая на две разные температуры упорядочения, или на отсутствие такой температуры вовсе. Мне представляется, что температурная трансформация магнетизма  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  является собой очень яркую демонстрацию того, как игра размерности магнитной решетки, размерности спина, фрустрации и связанного с дефектами ограничения длины корреляции приводят к весьма небанальной смене состояний и любопытным физическим эффектам.

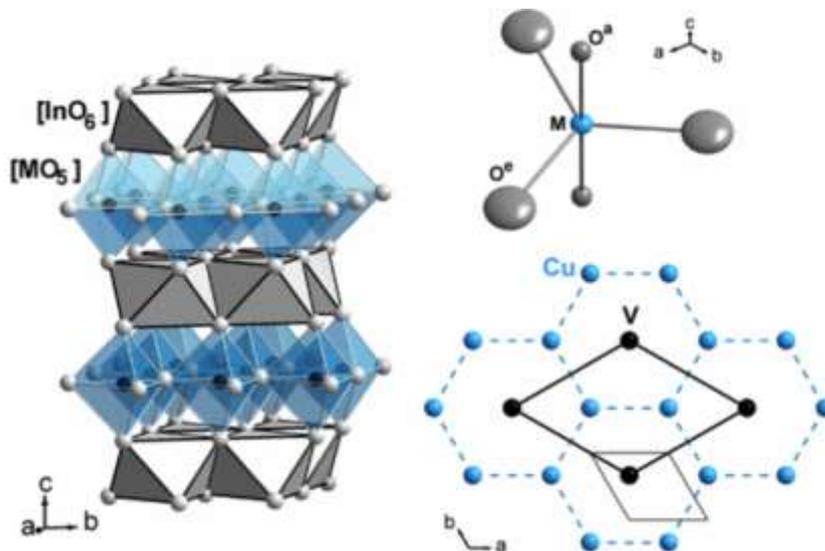


Рис. 5.3.1. Кристаллическая структура  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  с полиэдрами  $[\text{InO}_6]$  и  $[\text{CuO}_5]$  (слева). Справа (вверху) показано кислородное лигандное окружение иона меди. Ниже расположение катионов Cu/V в плоскости, представляющий сотовую структуру (штриховые линии) без атомов кислорода. [294]

В его слоистой гексагональной структуре  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  (см. рис. 5.3.1.) ионы меди расположены в виде двумерной сети шестиугольников с немагнитными ионами  $\text{V}^{5+}$  ( $3d^0$ ) в центре каждого шестиугольника. Сотовые плоскости разделены слоями многогранников  $\text{InO}_6$ , при этом межслоевое взаимодействие очень сильно фрустрировано из-за сдвига плоскостей друг относительно друга. Необходимо также отметить необычное пятикратное лигандное окружение ионов меди, вызывающее анизотропию  $g$ -фактора, при которой  $g_{ab} > g_c$ . Анализ статической восприимчивости  $\chi(T)$  дает обменный интеграл спиновой сотовой решетки  $J_{\text{afm}} \approx 140$  К [295]. Нейтронографическое исследование показало, что из-за небольшого количества инверсии позиций меди и ванадия структурный порядок в гексагональных плоскостях имеет конечную корреляционную длину  $\xi_{\text{st}} \approx 300$  Å и что эти структурные домены расположены вдоль оси  $c$  случайным образом [294]. Как было указано в [294], этот структурный беспорядок, приводящий к конечным значениям спин-спиновой корреляционной длины  $\xi_{\text{st}}$  в сочетании с существенной развязкой сотовых плоскостей и низким спиновым координационным числом в плоскостях, может препятствовать возникновению трехмерного Неелевского порядка. В этой же работе представлены данные измерения температурной зависимости теплоемкости, демонстрирующие максимум при температурах ниже 40 К, но не показывающие выраженной лямбда-аномалии. В свете предыдущего замечания эти результаты были интерпретированы как отсутствие состояния с дальним порядком в этой системе. В то же время измерения X-бэнд ЭПР [295] показывают исчезновение сигнала при температурах около 50 К, что является типичным признаком близости АФМ перехода, при котором из-за открытия щели в спектре спиновых возбуждений частота резонанса резко смещается вверх и выходит из диапазона измерений.

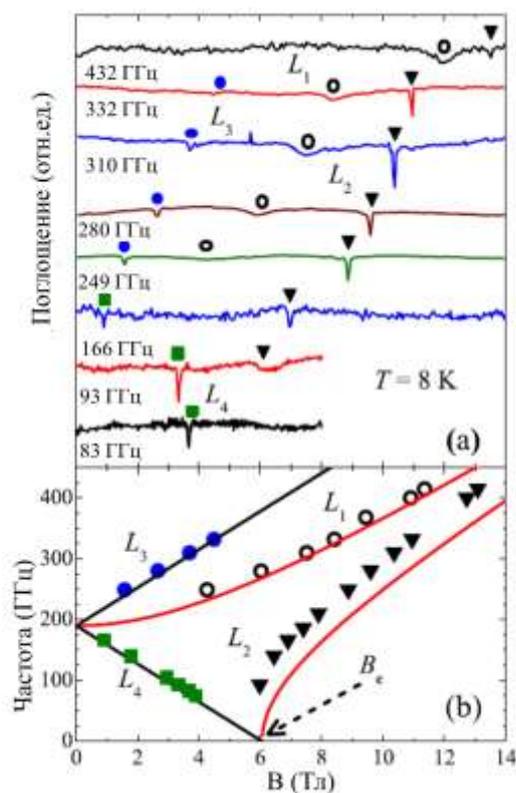


Рис. 5.3.2. Частотно-полевая зависимость сигналов ЭСР при  $T = 8$  К: (а) спектры при разных частотах измерения. Светлые кружки, сплошные кружки, треугольники и квадраты обозначают резонансное поле  $B_{\text{res}}$  линий  $L_1$ – $L_4$ ; (б) Частотно-полевая диаграмма резонансных мод. Символы обозначают максимумы линий  $L_i$  на панели а, сплошные линии -- модельные кривые, см. текст. [A12]

Для однозначного ответа на вопрос об основном состоянии системы порошок, использовавшийся в работе [294] (образцы сделаны А.Мёллер, Майнц, Германия), был ориентирован в магнитном поле и зафиксирован в эпоксидной смоле. При этом, в силу существующей анизотропии  $g$ -фактора, ось ориентации (в дальнейшем  $o$  ось) лежит в сотовой плоскости, а ось  $c$  кристаллитов может занимать любое перпендикулярное оси ориентации направление, что подтверждено данными рентгеновской дифракции. На этих образцах были проведены низкотемпературные исследования ЭПР/ЭСР в широком диапазоне полей (направленных вдоль оси  $o$  квазикристалла) и частот при низких температурах (измерение и интерпретация М.Йехья, В.Катаев, IFW-Dresden, Германия). Сигнал в низких полях действительно обнаружился при более высокой, чем в X-бэнд ЭПР, частоте  $\approx 190$  ГГц. При этом частотно-полевая зависимость сигнала характерна для антиферромагнитного резонанса (АФМР) для одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика и хорошо описывается в рамках этой модели (см. рис. 5.3.2.). Поскольку поле было направлено вдоль гексогональной плоскости  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , то должно быть какое-то легкое направление в плоскости, которое определяет АФМ-вектор двух подрешеток. Очевидно, что направление этой легкой оси в

плоскости каждой частицы порошка в образце является случайным (исходя из симметрии решетки, таких равнозначных направлений должно быть три), поскольку конкретные кристаллографические направления в плоскости в нашем образце не определены. Поэтому присутствуют как «легкие», так и «трудные» моды АФМР, причем направление вдоль оси  $c$  – «трудное». Эта зависимость позволяет найти поле, в котором происходит смягчение «легкой» моды, соответствующее полю спин-флопа. Оно связано с величиной щели соотношением  $V_c = (h/g\mu_B)\Delta$ , из которого, взяв  $\Delta \approx 190$  ГГц, получаем  $V_c \approx 6$  Тл. Дальнейшие доказательства существования АФМ-подрешеток и связанной с ними стаггерд намагниченности были получены из измерений ЯМР ядер  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) и  $^{114}\text{In}$  ( $I = 9/2$ ). При высоких температурах спектры обоих ядер состоят из основной линии и пьедестала, образованного квадрупольными сателлитами в частично упорядоченном порошке (рис. 5.3.3.). Позиция ядра индия расположена за пределами гексагональной  $\text{Cu-V}$ -плоскости асимметрично относительно гексагонов меди, следовательно, в упорядоченном состоянии можно было ожидать некомпенсированного поля в этой позиции. Действительно, при низких температурах линия расщепляется, демонстрируя наличие на ядре индия внутреннего поля, параллельного внешнему, т.е. оси  $o$ . При этом в полях выше 6 Тл существенных изменений в форме линии не наблюдается, что явно показывает изменение направления намагниченности подрешеток АФМ-упорядоченной меди. Характерно, что для спектров ванадия, находящегося в симметричной позиции в центре шестигранника из ионов меди, никакой трансформации центральной линии в низких полях при понижении температуры не наблюдается. В сильных полях можно увидеть только некоторое уширение, связанное, по-видимому, с тем, что поле измерения в этом эксперименте уже существенно выше  $V_c$  и присутствует небольшой подворот спинов меди вдоль поля. Скорость спин-решеточной релаксации ядер ванадия, чувствительная к флуктуациям перпендикулярной оси  $o$  компоненты внутреннего поля, имеет выраженный максимум при  $T \approx 15$  К (см. рис. 5.3.4.), что можно рассматривать как температуру перехода к трехмерному порядку. Для подтверждения локальных данных, полученных из ЭСР и ЯМР были выполнены измерения намагниченности ориентированного порошкового образца  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  в магнитном поле, приложенном параллельно оси  $o$ . Полевая зависимость намагниченности  $M(B)$  при различных температурах представлена на рис. 5.3.5. Кривизна  $M(B)$  при малых полях, вероятно, связана с небольшим количеством свободных спинов, которые также дают хвост Кюри в температурную зависимость восприимчивости [294]. Зависимость  $M(B)$  при самой низкой температуре  $T = 2$  К демонстрирует выраженный ступенчатый рост  $M$  при  $B \approx 5.7$  Тл. Это можно прямо интерпретировать как критическое поле  $V_c$  переориентации спинов, что хорошо согласуется с данными ЭСР и ЯМР. При увеличении температуры ступенька постепенно уширяется, немного смещается в сторону больших полей и, наконец, плавно исчезает выше 20 К (рис. 5.3.5., врезки

а, б.). Таким образом, приведенные выше данные говорят в пользу установления трехмерного АФМ порядка при температурах около 15-20 К. Отсутствие же выраженной аномалии в теплоемкости  $C_p$  в низкоразмерном соединении, в принципе может иметь следующее объяснение: если температура упорядочения  $T_N$  существенно меньше, чем  $J_{afm} / k_B$ , большая часть магнитной энтропии  $S_{mag}$  уже уходит при  $T \sim J_{afm} / k_B$  из-за развивающихся двумерных корреляций АФМ в плоскости. Таким образом, дополнительное изменение  $S_{mag}$  при  $T_N$  может быть небольшим и не видимым в  $C_p$  из-за значительного фонового фона.

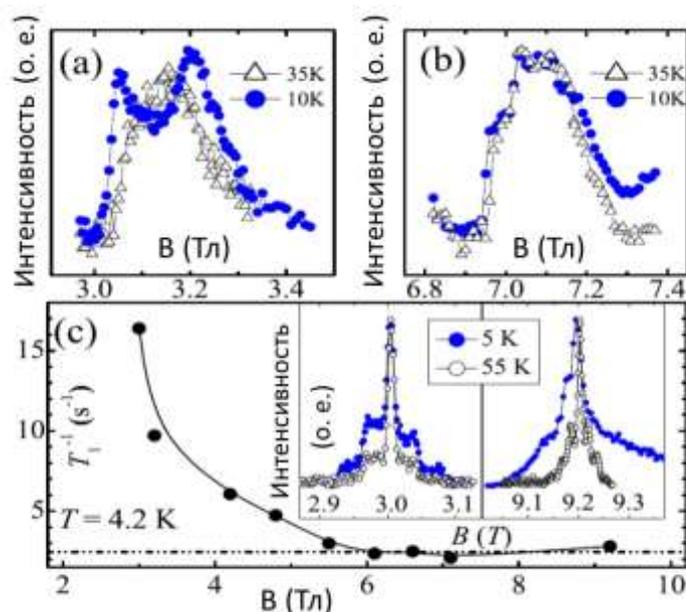


Рис. 5.3.3. Линия ЯМР  $^{114}\text{In}$  при 35 и 10 К во внешнем поле (а) меньше и (б) больше  $B_c \sim 6$  Тл; (с) Скорость спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  ядер  $^{51}\text{V}$  как функция  $B$  при  $T = 4.2$  К. Линии проведены для удобства восприятия. Вставка: спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  в полях меньше (слева) и больше (справа), чем  $B_c$  при 55 и 5 К. [A12]

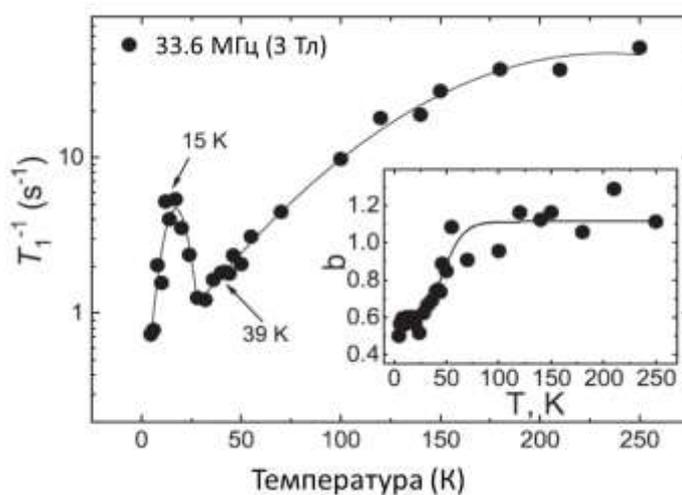


Рис. 5.3.4. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{51}\text{V}$ , измеренная в магнитном поле 3 Тл. Характерные температуры  $T^* = 15$  К и  $T^{**} = 39$  К указаны стрелками. Вставка: температурная зависимость стретч-параметра  $b$ . Сплошные линии служат ориентирами для глаз (подробности см. в тексте). [A13]

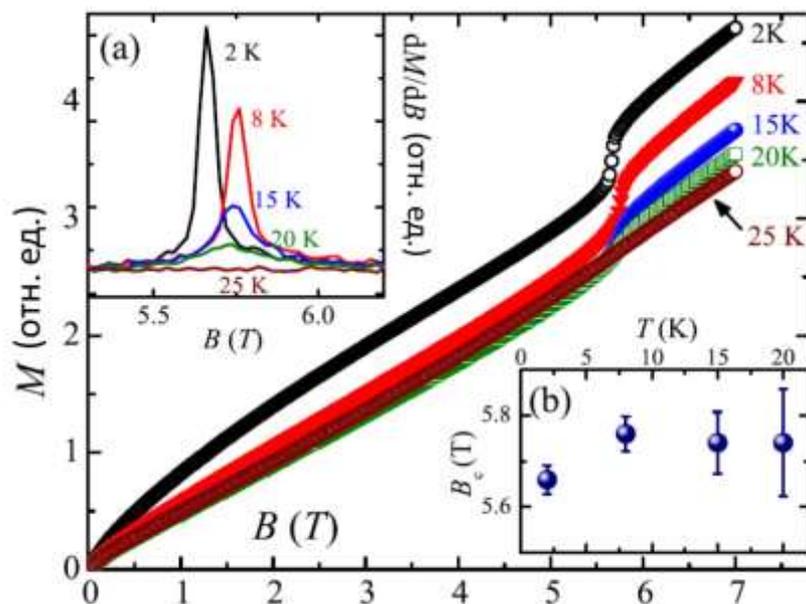


Рис.5.3.5. Полевая зависимость намагниченности  $M(B)$  при разных температурах для  $B \parallel o$ . Вставка сверху: полевая производная от  $M(B)$ ; вставка снизу: температурная зависимость поля переориентации. [A12]

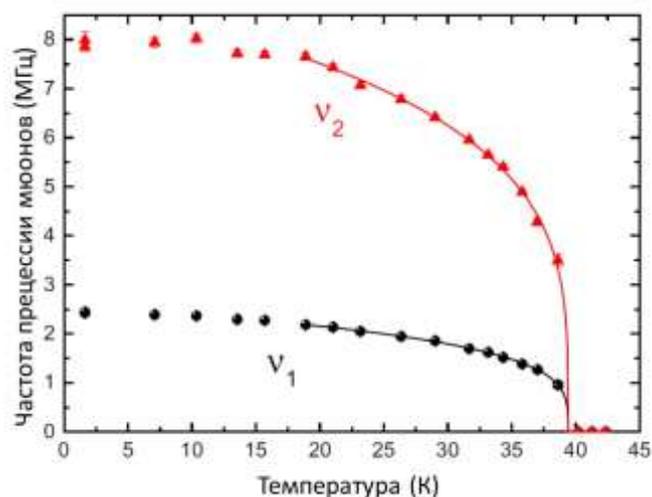


Рис.5.3.6. Температурная зависимость частот спонтанной прецессии спина мюона  $v_1$  (черные точки) и  $v_2$  (красные треугольники) в магнитоупорядоченной фазе  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  ниже 40 K. [A13]

Резким контрастом с вышеприведенными экспериментальными данными служат результаты измерений мюонного спинового вращения в нулевом поле (измерения выполнены группой проф. Клаусса, TU-Dresden, Германия в Институте Поля Шеррера в Виллигене, Швейцария). Температурная зависимость частот прецессии, соответствующих двум разным позициям мюонов, однозначно показывает появление внутреннего статического магнитного поля уже при  $T^{**} = 39$  K (см. рис. 5.3.6.). Этот результат заставил вернуться к исследованиям методом ядерного резонанса при минимизации внешних факторов, в первую очередь –

магнитного поля, которое, в принципе, может подавлять антиферромагнитный порядок. Чтобы избежать влияния внешнего магнитного поля был выбран ядерный квадрупольный резонанс, сочетающий ряд важных преимуществ: он не требует внешнего поля, как локальный метод, он может детектировать не только дальний, но и ближний магнитный порядок, он очень чувствителен к локальным флуктуирующим магнитным полям, а также к градиенту кристаллического электрического поля, т.е. зарядовому окружению ядра. Ядро  $^{115}\text{In}$  со спином  $I = 9/2$  окружено шестью ионами кислорода, образующими асимметричный октаэдр. Из-за этой асимметрии на ядре возникает градиент кристаллического поля и вырождение ЯКР-переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ,  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  и  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$  снимается. Как следствие, в спектре ЯКР  $^{115}\text{In}$  ожидаются четыре линии с разными частотами  $\nu_{Q1} : \nu_{Q2} : \nu_{Q3} : \nu_{Q4}$ , связанными соотношением 1:2:3:4 в единицах  $\nu_Q = 3e^2qQ / 2I(2I-1)$ , если параметр асимметрии ГЭП  $\eta = 0$ . Однако в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  соотношение между частотами переходов несколько иное, т.к.  $\eta \neq 0$ . На рис. 5.3.7. представлен полный спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$ , измеренный при высокой температуре  $T = 100$  К, амплитуды линий на каждом переходе нормированы на 1. Количество линий не равно четырем, что свидетельствует о наличии нескольких позиций индия, неидентичных по кристаллографическому окружению. Действительно, из-за сдвига соседних плоскостей друг относительно друга в кристаллической решетке возникает две различные позиции индия (см. рис. 5.3.8.): более симметричная позиция In1, которой должен соответствовать меньший параметр асимметрии ГЭП, и менее симметричная позиция In2. Было проведено моделирование полного спектра ЯКР на основе гамильтониана 2.1.17, используя два набора параметров  $\nu_Q$  и  $\eta$ , и фиксируя соотношение интенсивностей двух вкладов примерно как 1:1 (разница амплитуд двух вкладов компенсируется немного разной шириной линий). Полученные значения  $\nu_Q = 8.58$  МГц и  $8.66$  МГц, а  $\eta = 0.05$  и  $0.1$  для In1 и In2 соответственно, выглядят вполне разумными.

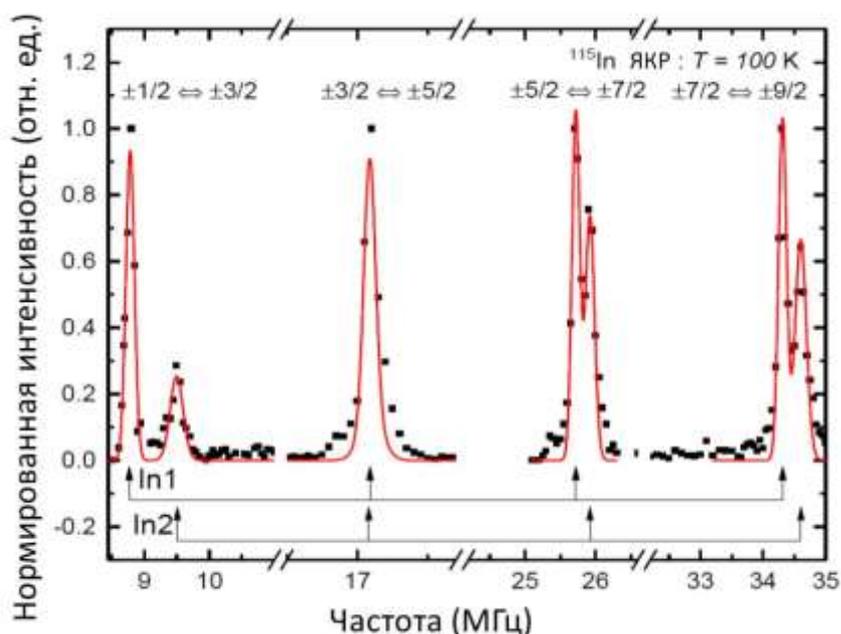


Рис. 5.3.7. Высокотемпературный спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . Красная линия является результатом моделирования (подробности см. в тексте). [A13]

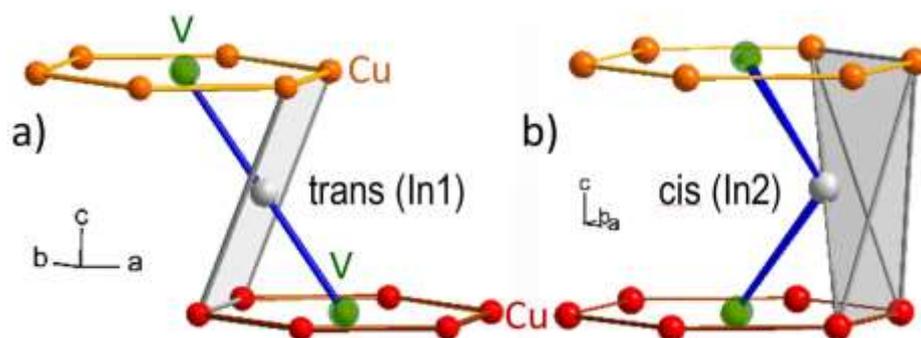


Рис. 5.3.8. Две разные кристаллографические позиции In1 и In2 в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  с высокой (а) и низкой (б) симметрией локального окружения соответственно. [A13]

Далее рассмотрим часть спектра, соответствующую переходу  $(\pm 3/2; \pm 5/2)$ , которая представлена в увеличенном масштабе на рис. 5.3.9. для двух выбранных температур 100 К и 37 К. Спектр, полученный при 100 К в заведомо парамагнитной фазе, состоит из одной узкой линии на частоте примерно 17,1 МГц из-за почти полного перекрытия сигналов от позиций In1 и In2 для перехода  $\langle \pm 3/2; \pm 5/2 \rangle$ : по расчетам 17.09 и 17.08 МГц соответственно. Спектр, зарегистрированный чуть ниже температуры упорядочения  $T^{**} = 39$  К, наблюдаемой на мюонных экспериментах, значительно шире и расщеплен на четыре линии. Как видно на рис. 5.3.10, при дальнейшем понижении температуры расщепление спектра растет и линии становятся более разрешенными. Расщепление линии ЯКР магнитного материала является признаком упорядоченного состояния. Если исследуемые ядра расположены в несимметричных позициях относительно АФМ подрешеток, на них наводятся локальные статические магнитные

поля, вызывающие зеемановское расщепление ядерных крамеровских дублетов. Появление нескольких пар линий на переходе  $\langle \pm 3/2; \pm 5/2 \rangle$  означает появление магнитно неэквивалентных позиций индия в магнитном рельефе, образованном АФМ упорядочением подсистемы спинов меди. Те ядра  $\text{In}$ , которые находятся в более сильном локальном поле, дают вклад в линии с большим расщеплением, обозначенным на рис. 5.3.10 стрелками как  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ , тогда как ядра, находящиеся в более слабых полях, дают вклад в слабо расщепленные линии, близкие к центральной. частоте 17 МГц. ). Расщепление линий ЯКР  $^{115}\text{In}$  позволяет проследить температурную зависимость регистрируемого ядрами внутреннего поля  $H_{\text{int}}$ , пропорционального намагниченности подрешеток в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . Такая зависимость показана на рис. 5.3.11. вместе с температурной зависимостью частоты мюонной прецессии, и они идеально совпадают друг с другом. Заметим, что оба параметра отражают локальное внутреннее поле, статическое на временной шкале экспериментов ЯКР и МюСР, т.е. в мегагерцовом диапазоне. Аппроксимация в рамках теории среднего поля

$$v_i(T) = v_{i0}(1 - T/T_N)^\beta \quad (i = 1, 2) \quad (5.3.1.)$$

для обоих наборов данных дает критическую экспоненту  $\beta = 0,254 \pm 0,005$  и температуру упорядочения  $T_N = 39,4 \pm 0,1$  К. Теоретически ожидаемые значения критического индекса  $\beta$  составляют  $\beta = 0,367$  для трехмерной гейзенберговской спиновой системы,  $\beta = 0,345$  для трехмерной XY модели,  $\beta = 0,326$  для трехмерной системы Изинга,  $\beta = 0,231$  для двумерной XY модели и  $\beta = 0,125$  для двумерной системы Изинга [2], [296], [297]. Экспериментально полученное значение  $\beta = 0,254$  неожиданно близко к предсказанию для 2D XY-модели [296], что говорит о двумерном критическом поведении коррелированных спинов меди в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . Отсюда следует, что корреляции развиваются преимущественно в плоскостях, тогда как межплоскостная корреляционная длина увеличивается значительно медленнее. хотя возникновение внутреннего поля может быть связано и с развитием трехмерных квазистатических корреляций — как это следует из квантовых расчетов методом Монте-Карло в [A12] Как было показано в работе [296], 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 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 междоуслового обмена [298] внутрислойный обмен, значительно больший, чем между слоями, не

фрустрирован, Это стабилизирует квазистатическое двумерное состояние спиновой системы  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  ниже  $T^{**} = 39$  К.

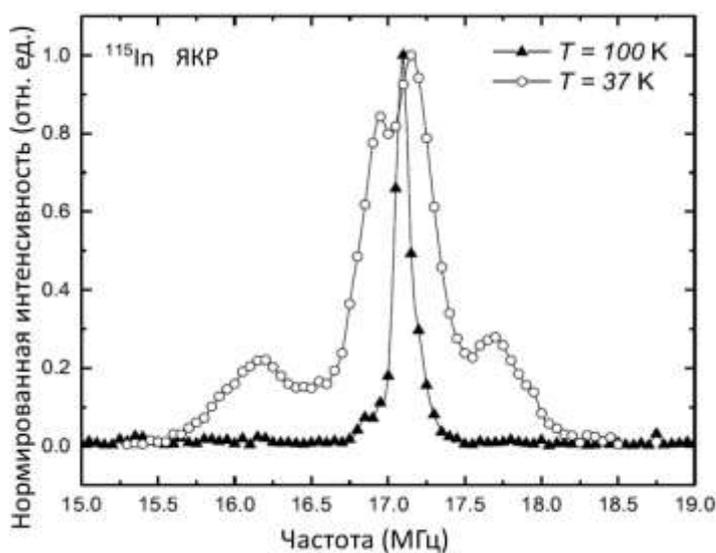


Рис. 5.3.9. Спектры ЯКР  $^{115}\text{In}$ , полученные при температурах 100 К (треугольники) и 37 К (круги). [A13]

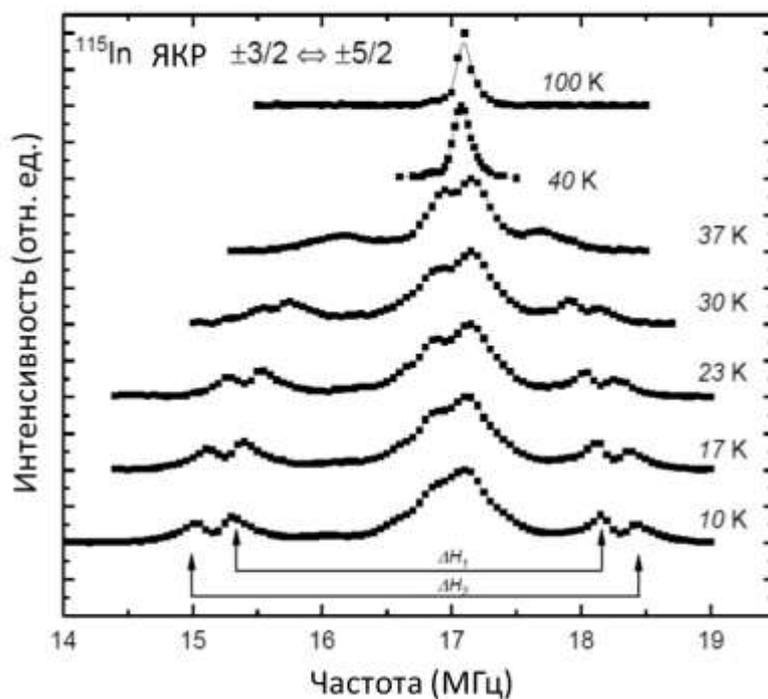
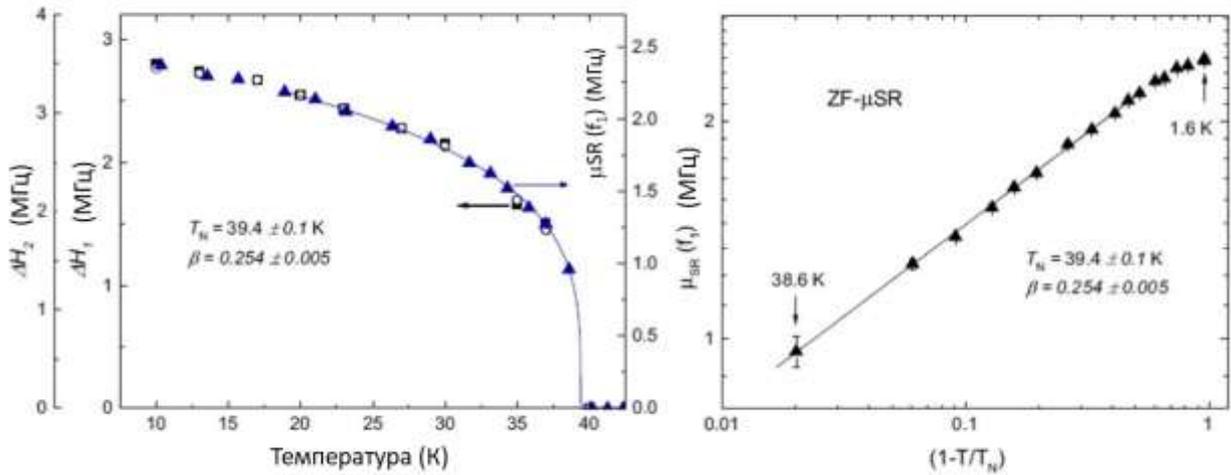


Рис. 5.3.10. Температурная трансформация спектров ЯКР  $^{115}\text{In}$ , соответствующих переходу  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2)$ . Стрелки с обозначениями  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  указывают на пары линий, расщепленных сильным внутренним магнитным полем (подробности см. в тексте). [A13]



5.3.11. Слева: 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  $\Delta H_2$  (см. рис. 5.3.10.)) и частоты  $\mu\text{SR}$  (треугольники, правая шкала) в зависимости от температуры. Справа: частота  $\mu\text{SR}$  как функция приведенной температуры  $(1 - T/T_N)$ . Сплошные линии соответствуют степенной функции, заданной уравнением 5.3.1. [A13]

На первый взгляд кажется удивительным, что замедление плоскостной спиновой динамики в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  при понижении температуры в окрестности  $T^{**} = 39 \text{ K}$  не приводит к характерному пику на температурной зависимости скорости релаксации  $^{51}\text{V}$   $T_1^{-1}$ . Однако следует иметь в виду, что немагнитные ионы V располагаются в плоскости в симметричном положении по отношению к ионам Cu. Поэтому рост плоскостных АФМ-корреляций между спинами Cu приводит постепенной взаимной компенсации эффективного локального поля окружающих ионов меди, действующего на ядра V, в конечном итоге до нуля. Это приводит к замедлению скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$ , несмотря на уменьшение частоты спиновых флуктуаций. Эта плоская динамика может быть в явном виде обнаружена только ядрами ванадия, находящимися на дефектных несимметричных кристаллографических позициях (связанных с инверсией V-Cu), количество которых невелико. Тем не менее переход в квазидвумерное статическое состояние ниже  $T^{**}$  отражается в релаксационных измерениях в уменьшении стретч-параметра  $b$  (параграф 2.1.2) с 1 до 0,5, что характерно для двумерной ситуации [299] (рис. 5.3.4.). Ядра  $^{115}\text{In}$  находятся в несимметричном положении относительно спинов Cu в плоскости, и характерный пик при  $T^{**}$  в температурной зависимости скорости их спин-решеточной релаксации присутствует, параметр  $b$  тут также падает до 0,5, при  $T^{**}$  (рис. 5.3.12). Точно так же мюоны при этой температуре демонстрируют резкий пик скорости продольной релаксации (рис. 5.3.13.).

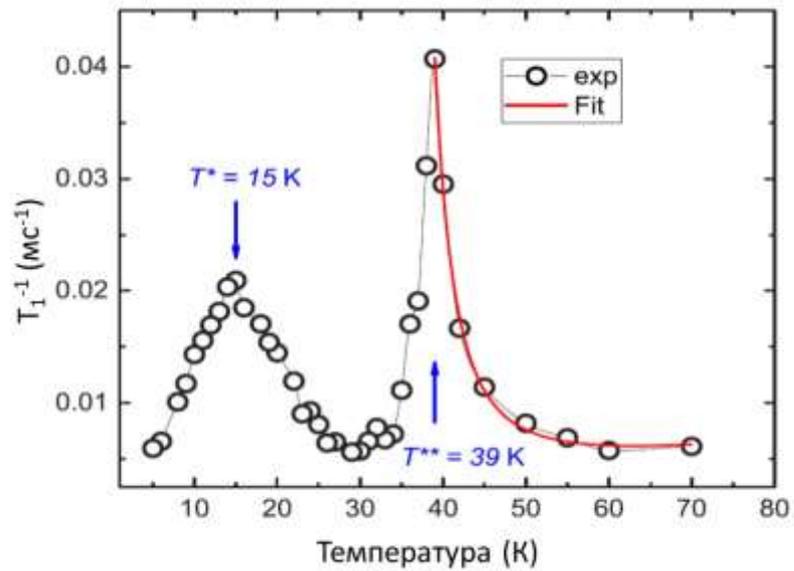


Рис. 5.3.12. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{115}\text{In}$   $T_1^{-1}$ , измеренная на переходе  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Красная линия соответствует уравнению 5.3.4 (см. текст). [A13]

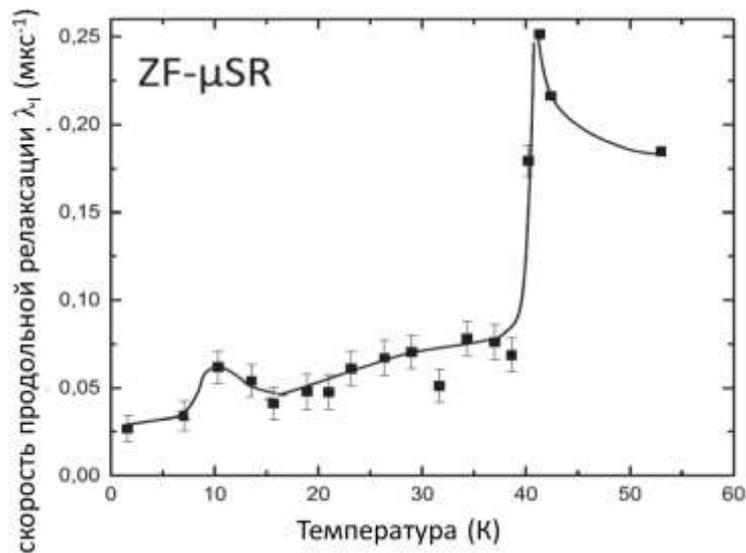


Рис. 5.3.13. Температурная зависимость скорости продольной релаксации  $\lambda_1$  в  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ . В магнитоупорядоченной фазе ниже 40 К в целом наблюдается слабое монотонное уменьшение  $\lambda_1$ , на которое накладывается небольшой пик при  $T \approx 12$  К. Линии проведены для удобства восприятия. [A13]

Тем не менее, полностью развитый 3D порядок возникает только при температурах ниже  $\sim 20$  К, о чем однозначно свидетельствует начало регистрации метамгнитного перехода на полевой зависимости намагниченности. Из-за смещения сотового рисунка плоскостей от

одной к другой вдоль оси  $c$  в трехмерном упорядоченном состоянии локальные поля становятся отличными от нуля и на узлах  $V$ , т.к. в 3D случае необходимо принимать во внимание и спины меди в соседних плоскостях. В связи с этим на зависимостях скорости  $T^{-1}$  обоих типов ядер, а также скорости релаксации имплантированных мюонов от  $T$  наблюдается уширенный максимум при  $T^* \approx 15$  К (рис. 5.3.4, 5.3.12 и 5.3.13). Ширина этого максимума указывает на довольно постепенную трансформацию магнитного состояния. По-видимому, сильная фрустрация межплоскостного взаимодействия, вызванная особенностями стэкинга, способствует остаточной межслоевой спиновой динамике, которая медленно подавляется с понижением температуры. Замедление динамики, рост межплоскостных корреляций и установление трехмерного порядка приводит к более однородному распределению локальных полей. Как следствие, ширина линии ЯКР, которая непрерывно увеличивалась ниже 39 К, выходит на насыщение и даже сужается ниже  $\sim 20$  К (рис. 5.3.14.). По-видимому, кроссоверу из 2D в 3D порядок способствуют также дефекты структуры, т.к. в локальной окрестности инверсии позиций меди и ванадия снимается фрустрация межплоскостного взаимодействия. Аналогичное влияние дефектов на увеличение размерности магнитной системы при низких температурах мы наблюдали на другом сложном оксиде меди с сотовой решеткой –  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  (см. главу 3.3). В пользу кроссовера говорит также некоторый разброс температуры максимума в различных экспериментах, связанный, по-видимому, как с различной чувствительностью методов к геометрии обменов в системе, так и с разной временной шкалой экспериментов. Кроссовер также объясняет и наблюдаемый размытый максимум при этих температурах на температурной зависимости теплоемкости, а  $\lambda$ -пик при  $T^{**}$  подавляется за счет ярко выраженной двумерности спиновой системы при магнитном фазовом переходе [300].

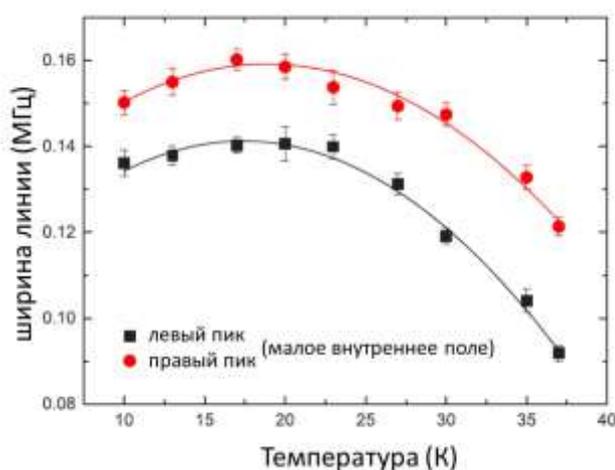


Рис.5.3.14. Зависимости ширины левого и правого пиков в центральной части спектра ЯКР  $^{115}\text{In}$  (рис. 5.3.10.), соответствующих позициям  $\text{In}$ , находящимся в небольших по величине внутренних полях. (Сплошные линии проведены для удобства восприятия.) [A13]

Эти экспериментальные результаты подтверждаются в рамках микроскопической спиновой модели (О.Янсон, IFW-Dresden, Германия), основанной на расчетах теории функционала плотности (DFT). Её ключевыми особенностями являются (i) преобладание обмена между ближайшими соседями  $J_1$  и незначительность других обменов в сотых плоскостях, (ii) XXZ анизотропия обмена между ближайшими соседями, сопровождаемая исчезающе малой антисимметричной анизотропией (Дзялошинского-Мория), и (iii) наличие единственного фрустрированного антиферромагнитного обмена между плоскостями. Двумерность системы в достаточно большом температурном диапазоне и плоскостная анизотропия спинов и обменов наводит на мысль о возможной реализации физики Березинского-Костерлица-Таулюса. Следует отметить, что для возникновения БКТ-перехода при конечной температуре спины не обязательно должны иметь сторго XY характер. Как было показано Cuscoli et al. В работе [301] с использованием квантового моделирования методом Монте-Карло, даже очень небольшое (порядка  $10^{-3}$ ) отклонение от гейзенберговского изотропного случая в сторону плоскостной анизотропии может приводить к переходу БКТ при конечной температуре. Как обсуждалось, например, в [302], наличие неелевского порядка маскирует, но не обязательно полностью исключает физику БКТ. Изучая критическое поведение системы электронных спинов выше температуры  $T^{**}$ , можно попытаться оценить, проявляется ли в этом диапазоне ожидаемое БКТ-поведение. Корреляционная длина  $\xi(T)_{\text{BKT}}$  в этом случае должна подчиняться экспоненциальной зависимости, предсказанной Костерлицем [303]:

$$\xi(T)_{\text{BKT}} = \xi_0 \exp\left(\frac{\rho}{\sqrt{\frac{T}{T_{\text{BKT}}} - 1}}\right), \quad (5.3.2.)$$

где  $\xi_0 \sim 1 \text{ \AA}$  и  $\rho = \pi/2$ .  $T_{\text{BKT}}$  – температура фазового перехода БКТ в парное состояние вихрь-антивихрь. Это поведение можно отследить путем анализа температурной зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации. Как показали Vogsa и соавторы в работе [220], скорость спин-решеточной релаксации в двумерной антиферромагнитной системе пропорциональна квадрату корреляционной длины  $\xi(T)$ :

$$T_1^{-1} = \gamma_n^2 \frac{h_{\text{eff}}^2}{\omega_e} (\xi(T)/\xi_0)^2 \quad (5.3.3.)$$

Где  $\omega_e = \frac{Jk_B}{\hbar} \sqrt{\frac{2zS(S+1)}{3}}$  – обменная частота, а  $h_{\text{eff}}$  – эффективное флуктуирующее сверхтонкое поле [171]. Следуя той же процедуре, которую использовали Waibel et al. для

релаксации ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [91] магнитную спин-решеточную релаксацию ЯКР можно аппроксимировать следующей функцией:

$$T_1^{-1} = A[\xi(T)/\xi_0]^2 + kT, \quad (5.3.4)$$

где  $\xi(T) = \xi(T)_{\text{ВКТ}}$ , а линейное по температуре слагаемое учитывает фононную релаксацию. Аппроксимация дает  $T_{\text{ВКТ}} = 32.5 \pm 1.8$  К и  $\rho = 1.2 \pm 0.5$ , что близко к теоретическому значению  $\rho \approx 1.6$  в пределах погрешности. Соответствующая кривая показана на рисунке 5.3.15. Такая оценка  $T_{\text{ВКТ}}$  согласуется с теоретическими результатами в [296], где температура возникновения альтернированной намагниченности (в нашем случае  $T_N = 39$  К) двумерного спинового кластера большого размера несколько выше температуры перехода БКТ.

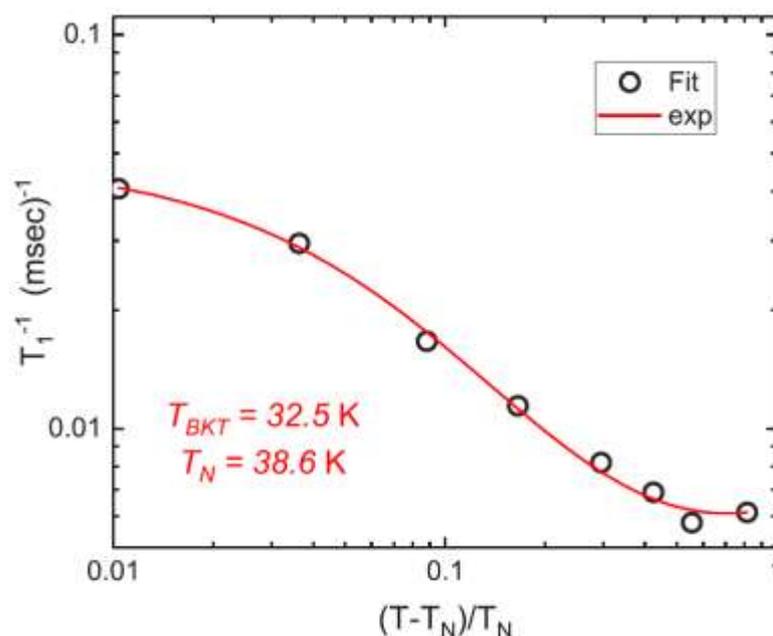


Рис. 5.3.15. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{115}\text{V}$  от приведенной температуры  $(T - T_N)/T_N$  (окружности) и аппроксимация согласно уравнению (5.3.4.) (сплошная линия). [A13]

## Выводы главы 5.

1. Моделирование полученных экспериментально  $^7\text{Li}$  ЯМР спектров в квази-двумерном магнетике  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  с магнитной решеткой типа пчелиных сот позволяет определить основное состояние в упорядоченной фазе как зигзагообразную антиферромагнитную спиновую структуру.

2. По данным  $^{23}\text{Na}$  ЯМР, дополненным исследованиями теплоемкости и магнитометрии, построена фазовая диаграмма квази-двумерного сотового магнетика

$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , в котором теоретические расчеты предполагают наличие китаевского взаимодействия. Экспериментальные данные демонстрируют трансформацию антиферромагнитной структуры под действием внешнего магнитного поля, подавление магнитного порядка, постепенное развитие фазы насыщения. Определены области сильных спиновых корреляций, а также выявлены признаки щелевого китаевского поведения в области значений полей, где магнитный порядок подавлен, а насыщение еще не наблюдается.

3. Комплексные исследования методами  $^{51}\text{V}$  ЯМР и  $^{115}\text{In}$  ЯКР, дополненными данными магнитометрии и МюСР, квази-двумерного сотового магнетика  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , характеризующегося сильной фрустрацией межплоскостного взаимодействия и небольшой степенью инверсии позиций Cu/V, указывают на нетривиальную ступенчатую температурную трансформацию магнитной подсистемы. Регистрируется двумерное спиновое состояние ниже 39 К, характеризующееся статической альтернированной («стаггерд») намагниченностью, температурная эволюция которой согласуется с предсказаниями двумерной модели XY. При дальнейшем понижении температуры около 18 К происходит кроссовер в упорядоченное 3D-состояние. Результаты исследований ядерной спин-решеточной релаксации указывают на поведение типа Березинского-Костерлица-Таулесса и близость топологического перехода в квазидвумерном статическом состоянии.

## **ГЛАВА 6. ДВУМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИСУТСТВИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И БЕСПОРЯДКА.**

В этой главе будет рассмотрено влияние дефектов и беспорядка на двумерные спиновые системы с фрустрацией. В принципе, достаточно очевидно, что большое количество дефектов в концентрированном магнетике независимо от исходной размерности магнитной подсистемы, как правило, приводит к основному состоянию типа спинового стекла, где длина корреляции ограничена ближайшими или следующими за ближайшими соседями. На другом полюсе находятся магнитные системы с малым количеством дефектов (когда последние существенно не ограничивают длину корреляции и не влияют на размерность системы). В таких системах либо можно вообще пренебречь влиянием дефектов, либо они порождают специфические состояния и температурные трансформации низкоразмерной фрустрированной магнитной решетки, как было показано, например, в параграфе 3 главы 5. В этой главе мы рассмотрим 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). Такое содержание дефектов/примесей довольно часто встречается в реальных образцах. Несмотря на то, что основное состояние системы в таких случаях, как правило, имеет характерные черты спинового стекла, ниже будет показано, что такой случай существенно отличается от случая большого количества дефектов. При этом, как и в ситуации, описанной в параграфе 5.3., интерес представляет и температурная трансформации магнитной системы.

### **6.1. Магнитно-резонансная спектроскопия фрустрированного магнетика с кагоме-решеткой $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$**

В этом параграфе будет рассмотрено соединение с двумерной магнитной кагоме-решеткой. Геометрия типа кагоме рассматривается во многих теоретических моделях фрустрированного магнетизма, но экспериментальных реализаций существует крайне мало [304], [305]. Сведенборгиты, к которым относится  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ , являются, вероятно, единственным классом среди соединений с кагоме-решеткой антиферромагнитно связанных спинов, где кристаллографическая пространственная группа нецентросимметрична ( $R\bar{3}m$ ), что

позволяет ожидать многообразия основных магнитных состояний в этом классе соединений. В то время как в некоторых соединениях, таких как  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [306],  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  [307] и  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  [308], наблюдается дальний спиновый порядок, для других, таких как  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  ( $x = 0-3$ ) [309] и  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  [310], проявляют свойства спинового стекла или спиновой жидкости соответственно. Из исследований  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  известно, что это соединение содержит АФМ-связанные магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ,  $S = 3/2$ ), но не проявляет никакого дальнего порядка даже при низких температурах [311]. Измерения DC и AC восприимчивости говорят в пользу сильно вырожденного спинового состояния с температурой замерзания  $T_f = 16,8$  К. Поэтому было высказано предположение, что основное состояние  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  представляет собой спиновое стекло [312].

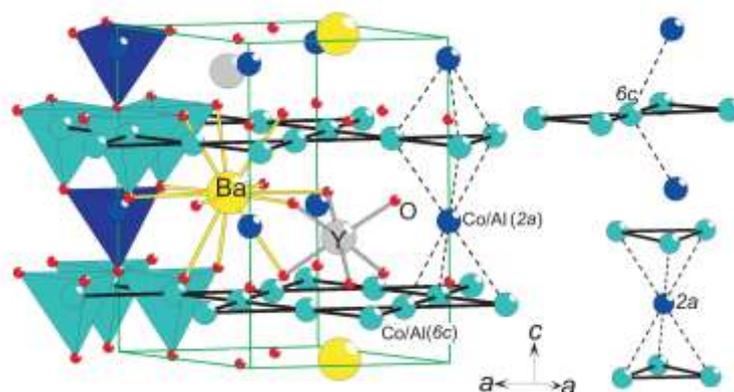


Рис. 6.1.1. Структура соединения  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ . Регулярная позиция кобальта обозначена бирюзовым цветом, регулярная позиция алюминия – синим, иттрия – серым, барий – желтым, кислород – красным. Плоскость кагоме выделена толстыми линиями между бирюзовыми участками  $6c$ . Элементарная кристаллическая ячейка отмечена тонкой зеленой линией. Справа - ближайшее окружение ионами  $\text{Co/Al}$  для обеих кристаллографических позиций  $2a$  и  $6c$ . [A14]

Подрешетка  $\text{Co-Al-O}$  в исследуемом соединении состоит из кагоме плоскостей ( $6c$ , сплошные линии на рис. 6.1.1), образованных преимущественно ионами кобальта и тригональными межплоскостными узлами ( $2a$ , штриховые линии на рис. 6.1.1), которые должны быть заняты немагнитными ионами алюминия. В реальном соединении имеется инверсия позиций  $\text{Co}$  и  $\text{Al}$ , и их относительное содержание составляет  $0,56(4) / 0,44(4)$  в позиции ( $2a$ ) и  $0,81(2) / 0,19(2)$  в позиции ( $6c$ ). В эксперименте использовались крупные монокристаллы  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ , которые были синтезированы методом зонной плавки, подробности приготовления и характеристики описаны в работе [312]. В этой же работе представлены результаты измерений объемной статической восприимчивости, но поскольку для сравнения с ЯМР-данными требуются температурные зависимости восприимчивости, полученные в тех же

внешних полях, мы провели измерения в ориентации внешнего поля параллельно оси с кристалла в 3 и 7 Тл в диапазоне температур 1,8 – 300 К. Полученные температурные зависимости представлены на рис. 6.1.2. Восприимчивость непрерывно увеличивается с понижением температуры и при приближении к температуре замерзания  $T_f = 16,8$  К достигает максимального значения. Дальнейшее понижение температуры приводит к небольшому снижению восприимчивости. Результаты измерений при 3 и 7 Тл. ниже 30 К немного отличаются. Обратная восприимчивость также показана на рис. 6.1.2. Из формы кривой видно, что  $\chi^{-1}$  сильно нелинейна, и следует быть осторожным при использовании закона Кюри-Вейсса. Из попыток аппроксимировать высокотемпературную часть (150 ÷ 300 К) данных уравнением  $\chi = C/(T + \theta_{CW})$  получено  $\theta_{CW} = 430$  К (что ниже оценок, данных в работе [312]) и магнитный момент  $\mu = 2.86 \mu_B$  на ион Co. Это число меньше ожидаемого для  $Co^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) значения  $3,87 \mu_B$ . Однако следует иметь в виду, что подгонка под закон Кюри-Вейсса проводилась в относительно узком диапазоне температур 150 К, тогда как значение  $\theta_{CW}$  в три раза больше. Таким образом, все оценки очень приблизительны.

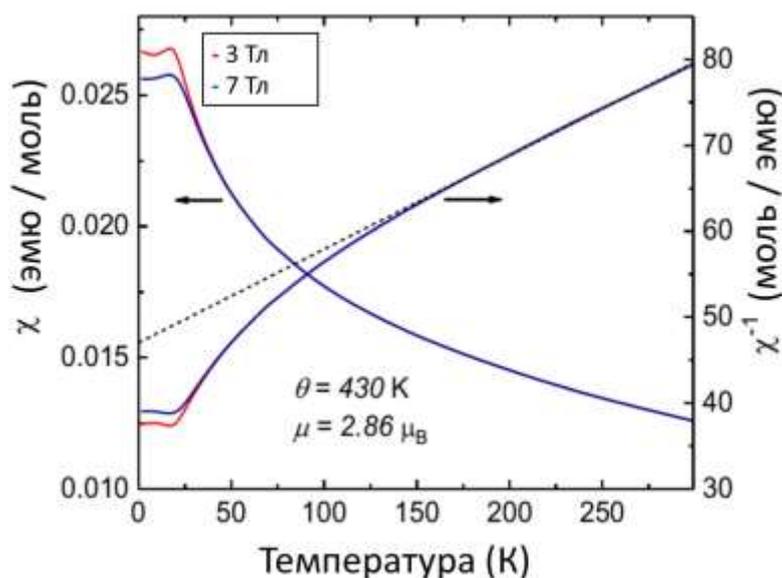


Рис.6.1.2. Макроскопическая магнитная восприимчивость  $\chi$  (левая шкала) и  $\chi^{-1}$  (правая шкала), измеренная в полях 3 Тл (красная сплошная линия) и 7 Тл (синяя сплошная линия). Черная пунктирная линия соответствует линейной аппроксимации по закону Кюри-Вейсса.

ЯМР измерялся на ядрах  $^{27}Al$  (спин  $I = 5/2$ , естественное содержание 100%, квадрупольный момент  $Q = 0,149$  барн и гиромангнитное отношение  $\gamma_n = 11,094$  МГц /Тл) на постоянных частотах 85,42 МГц и 33,28 МГц. в диапазоне температур 6 – 300 К. Спектры ЯМР  $^{27}Al$  монокристаллического образца  $YBaCo_3AlO_7$  были получены путем протяжки внешнего

магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$ . Поскольку  $^{27}\text{Al}$  обладает квадрупольным моментом, соответствующий гамильтониан состоит из двух членов, возникающих в результате взаимодействия ядра с его магнитным и зарядовым окружением соответственно (см. формулу 2.1.14). Так как  $^{27}\text{Al}$  имеет спин  $I = 5/2$ , то в присутствии ГЭП можно ожидать появления в спектре ЯМР пяти линий, соответствующих центральному переходу  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  и сателлитам  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  и  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ . Положение этих квадрупольных сателлитов зависит от локального зарядового окружения. Поскольку в  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  имеются две структурные позиции  $^{27}\text{Al}$ , половина ионов алюминия ( $\text{Al}_R$ ) занимает правильные высокосимметричные позиции (2a) между плоскостями кагоме, окруженные вытянутым тетраэдром, образованным ионами кислорода. Остальные ионы алюминия являются дефектами ( $\text{Al}_D$ ), находящимися в плоскости кагоме (6c). Для позиций  $\text{Al}_R$  параметр асимметрии ГЭП  $\eta$  практически равен нулю. Кислородное окружение  $\text{Al}_D$  представляет собой искаженный тетраэдр низкой симметрии с разной длиной связей, что определяет как отличную от позиции  $\text{Al}_R$  квадрупольную частоту  $\nu_Q$ , так и ненулевой параметр асимметрии  $\eta$ . Эти два параметра были рассчитаны с использованием модели точечных зарядов [313], а полученные значения приведены в таблице 6.1.1. Как показано на рис. 6.1.3., спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , используя формулу 2.1.17, можно достаточно хорошо смоделировать двумя вкладками, состоящими из пяти гауссовых линий, каждый из которых относится двум различным позициям алюминия. Для подгонки спектров использовались рассчитанные квадрупольные частоты  $\nu_Q$  (табл. 6.1.1.). Ширину всех линий брали одинаковой, эта ширина и положение максимумов были свободными параметрами подгонки. Относительные интенсивности обоих вкладов при подгонке принимались соответствующими степени занятия позиций по рентгеноструктурным данным. Небольшие отклонения модели от эксперимента, вероятно, связаны с распределением квадрупольных частот, возникающим из-за случайного распределения дефектов.

	$\text{Al}_D$ (6c)	$\text{Al}_R$ (2a)
$\eta$	0.6	0
$\nu_Q$	0.12 МГц	0.46 МГц

Таблица 6.1.1. Параметр асимметрии и квадрупольная частота для двух позиций алюминия, рассчитанная в модели точечных зарядов (см. текст).

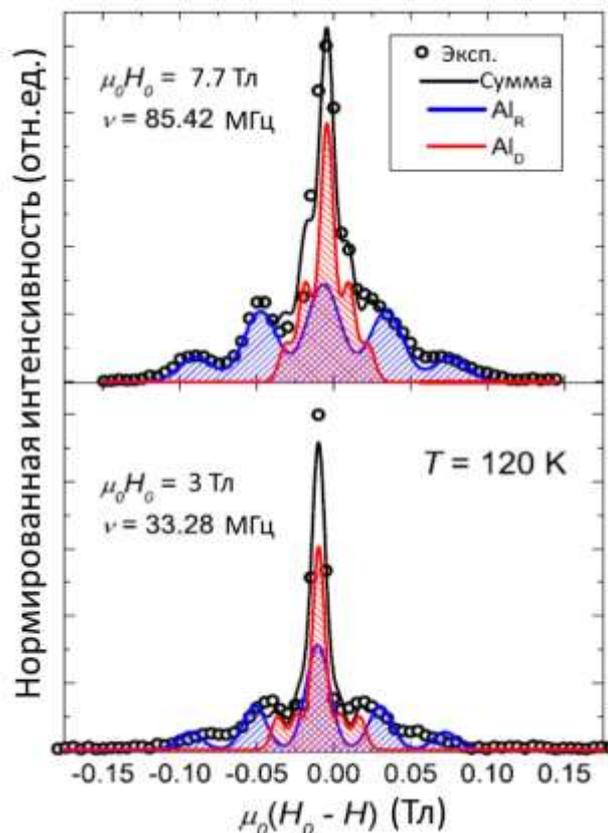


Рис. 6.1.3. Экспериментальный спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в полях  $\mu_0 H = 3$  Тл (вверху) и 7,7 Тл (внизу) в парамагнитном состоянии при  $T = 120$  К (символы). Спектры смоделированы суммой двух вкладов: сигнал синего цвета (штриховки вправо) соответствует сигналу  $^{27}\text{Al}$  в регулярном положении ( $\text{Al}_R$ ), а сигнал красного цвета (штриховки влево) соответствует сигналу  $^{27}\text{Al}$  в кагоме-плоскости ( $\text{Al}_D$ ) соответственно. Черная сплошная линия представляет собой сумму двух вкладов. [A14]

С понижением температуры форма спектра существенно меняется. Из-за сильного уширения линии ниже 30 К квадрупольные сателлиты для  $\text{Al}_R$  перекрываются, и квадрупольная структура больше не наблюдается (рис. 6.1.4.). При приближении к температуре  $T = 40$  К время поперечной релаксации  $T_2$ , измеренное на максимуме основной линии становится на порядок меньше, чем при высоких температурах, и затухание сигнала эха начинает отклоняться от моноэкспоненциальной функции. Это указывает на то, что при понижении температур времена  $T_2$  для ядер  $\text{Al}_D$  и  $\text{Al}_R$  начинают отличаться друг от друга и, следовательно, вклады ядер в позициях  $\text{Al}_D$  и  $\text{Al}_R$  в общий ЯМР-спектр, измеренный при фиксированной раздвижке между импульсами, становятся неодинаковыми. Спектры, представленные на рисунках 6.1.3. и 6.1.4., не были нормированы на  $T_2$  ввиду сложности точного определения времени поперечной релаксации для каждого из вкладов, поэтому представленное разложение может содержать некоторую погрешность.

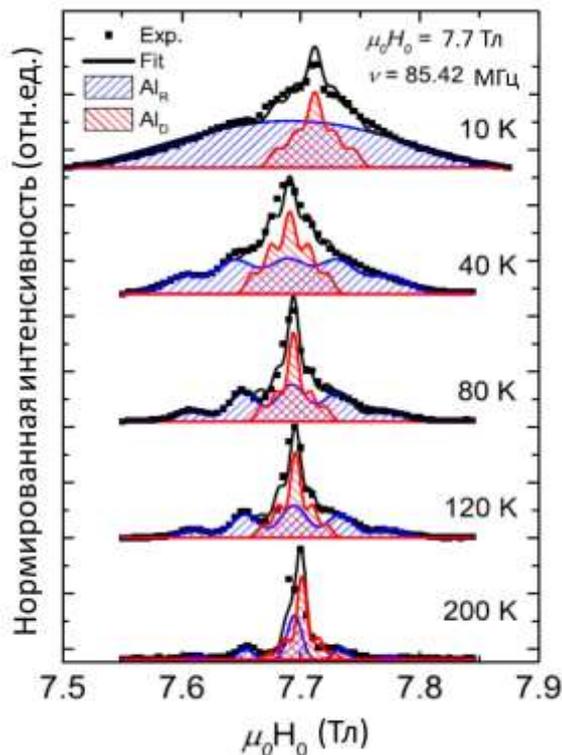


Рис. 6.1.4. Экспериментальный спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в поле  $\mu_0 H = 7,7$  Тл при различных выбранных температурах (символы). Смоделированные вклады  $^{27}\text{Al}$  в регулярной межплоскостной позиции ( $\text{Al}_R$ ) и в дефектной позиции в плоскости кагоме ( $\text{Al}_D$ ) показаны синими линиями и красными линиями соответственно. Черная сплошная линия представляет собой сумму двух вкладов. [A14]

Локальные магнитные поля  $H_{\text{loc}}$  вызывают сдвиг линии ЯМР от ларморовской частоты  $\nu_L = (\gamma_n/2\pi)H_0$ , таким образом, локальная электронная спиновая восприимчивость может быть непосредственно извлечена из этого смещения. Сдвиг линии  $K$  определяется как  $K = (H_0 - H_{\text{loc}})/H_0$  и состоит из двух членов  $K(T) = K_{\text{sp}}(T) + K_0$ , где  $K_0$  — не зависящая от температуры часть сдвига, связанная с восприимчивостью Ван-Флека и квадрупольными эффектами второго порядка. В общем случае квадрупольный сдвиг второго порядка обратно пропорционален внешнему магнитному полю (см. формулу 2.х.у). Для позиций  $\text{Al}_R$  поле приложено вдоль направления главной оси ГЭП, угол  $\phi$  между внешним полем и главной осью тензора ГЭП равен нулю, поэтому квадрупольный сдвиг второго порядка равен нулю. Для  $\text{Al}_D$  угол  $\phi$  близок к  $60^\circ$  и зависимость квадрупольного сдвига линии второго порядка от поля следует учитывать. Спиновая часть сдвига ЯМР  $K_{\text{sp}}$  обоих вкладов ( $\text{Al}_D$  и  $\text{Al}_R$ ) представлена как функция объемной статической восприимчивости  $\chi$  (измеренной в полях 3 Тл и 7 Тл) на рис. 6.1.5., при этом температура выступает как неявный параметр. Основываясь на этих графиках, можно заключить, что  $K_{\text{sp}}$  для обоих позиций алюминия достаточно хорошо следует объемной восприимчивости при высоких температурах. Из линейной зависимости  $K_{\text{sp}}$  от

макроскопической восприимчивости  $\chi(T)$  были определены значения сверхтонких констант  $A_{\text{hf}}$  для обеих позиций (см. Таблицу 6.1.2.). Примечательно, что для  $\text{Al}_D$  в плоскости кагоме зависимость  $K_{\text{sp}}(\chi)$  начинает сильно отклоняться от высокотемпературной линейной зависимости при  $T \approx 40$  К для обоих полей (рис. 6.1.5., вставка). Такое отклонение от линейности указывает на то, что при этой температуре в кагоме-плоскостях устанавливается короткодействующий спин-коррелированный режим и происходит сильное замедление спиновых флуктуаций, поэтому локальная спиновая восприимчивость, фиксируемая ядрами  $^{27}\text{Al}_D$  на частоте ЯМР, отличается от статической объемной восприимчивости  $\chi$ . Оценка константы обменного взаимодействия  $J$  из данных о восприимчивости, а также из аппроксимации  $T_1^{-1}$  на  $T \rightarrow \infty$  для позиций  $\text{Al}_D$  (см. ниже) дает  $J \sim 120$  К, что означает, что максимум  $K$  для  $\text{Al}_D$  в плоскости кагоме приходится на  $T \sim 0,3J$ . Такой максимум  $K(T)$  часто наблюдается в соединениях типа кагоме и соответствует температуре около  $0,2 - 0,5 J$  (см., например, [314], [315], [316], [317]). Для позиций  $\text{Al}_R$  сдвиг линии следует за объемной восприимчивостью  $\chi$  до  $T \approx 20$  К (рисунок 6.1.5.), что близко к температуре замерзания  $T_f = 16,8$  К, обнаруженной при измерении намагниченности. Ниже 20 К зависимость  $K_{\text{sp}}(\chi)$  для этого узла также отклоняется от линейности, но в сторону, противоположную сдвигу линии  $\text{Al}_D$ .

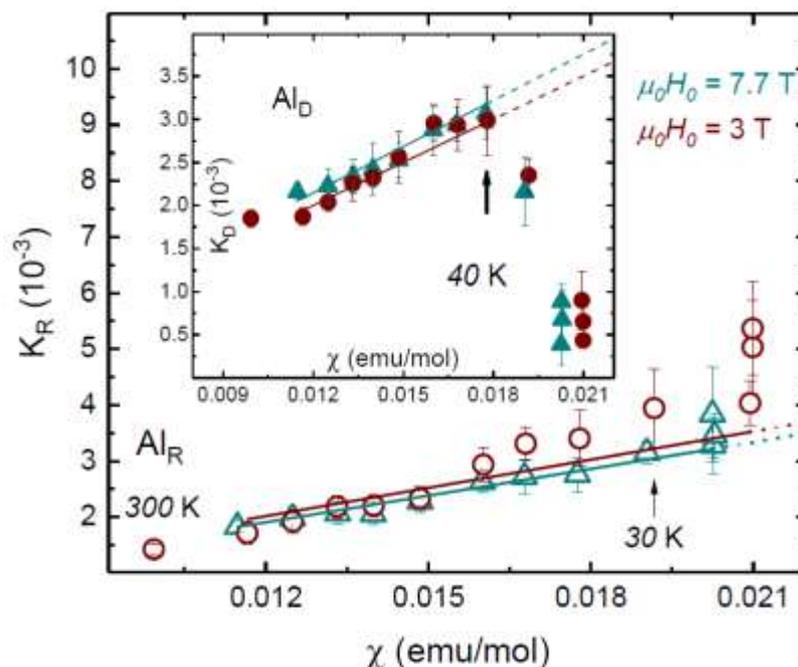


Рис. 6.1.5. Сдвиги линий ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в зависимости от объемной статической восприимчивости в полях 3 Тл (кружки) и 7,7 Тл (треугольники) для ядер  $^{27}\text{Al}$  в регулярном положении  $\text{Al}_R$  (основная панель, открытые символы) и в дефектном положении  $\text{Al}_D$  (врезка, закрытые символы). Линии — линейные аппроксимации (см. текст). Сдвиг линии при 7,7 Тл был масштабирован с восприимчивостью, измеренной при 7 Тл. Модифицированный рисунок из [A14]

Поле (Тл)	Al <sub>D</sub> (кЭ/μВ)	Al <sub>R</sub> (кЭ/μВ)
3	0.91 ± 0.02	0.92 ± 0.01
7.7	0.94 ± 0.03	0.89 ± 0.03

Таблица 6.1.2. Значения сверхтонких констант  $A_{hf}$  для обеих позиций алюминия, определенные из сдвига линии ЯМР в полях 3 и 7 Тл

Как сказано выше, помимо смещения линий с понижением температуры наблюдается и их уширение. Хорошо известно, что неоднородное уширение линии ЯМР в парамагнетиках возникает из-за распределения локальных полей, создаваемых магнитной (в нашем случае  $Co^{2+}$ ) подсистемой. Эти поля, статичные на временной шкале ЯМР, дают зависящий от температуры вклад в общую ширину  $\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H(T)$ . Как и сдвиг линии К, ширина линии  $\Delta H(T)$  в чисто парамагнитном режиме пропорциональна статической намагниченности  $M = \chi H$ . Однако в коррелированном режиме необходимо учитывать дополнительный вклад, связанный с критическим замедлением спиновых флуктуаций кобальта, что приводит к дополнительному росту статических на временной шкале ЯМР локальных полей. Для дальнейшего рассмотрения вычтем из данных не зависящую от температуры часть  $\Delta H_0$ , которая возникает из-за квадрупольного взаимодействия второго порядка и возможной неоднородности локальных электрического и магнитного полей из-за структурных искажений [318], и обсудим только зависящий от  $T$  вклад  $\Delta H(T)$ . На рис. 6.1.6. приведены значения ширины линий ЯМР, нормализованные на поле измерения, в зависимости от макроскопической восприимчивости  $\chi$ , измеренные в соответствующих полях 3 Тл и 7 Тл. Для ядер  $^{27}Al_D$  в плоскости кагоме ширина линии начинает сильно отклоняться от линейной -зависимости от  $\chi$  уже при 100 К, затем, как и для сдвига линии, следует особенность при 40 К и небольшой рост ширины линии ниже этой температуры. Для ядер  $^{27}Al_R$ , расположенных между плоскостями кагоме, сильное отклонение от линейности наблюдается, как и для сдвига линии, в низкотемпературной области  $T \leq 20$  К.

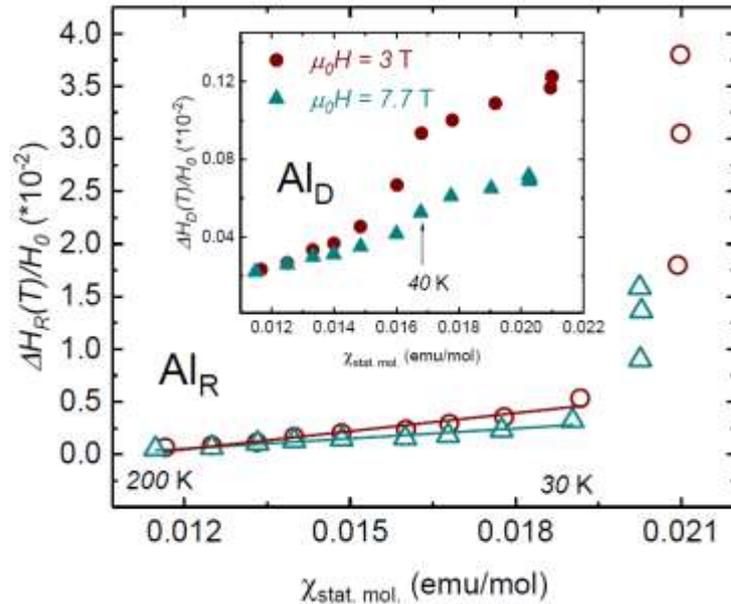


Рис. 6.1.6. Ширина линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , нормированная на поле измерения, в зависимости от макроскопической восприимчивости  $\chi(T)$  в полях 3 Тл (окружности) и 7.7 Тл (треугольники). Незакрашенные символы (основная панель) соответствуют позициям  $\text{Al}_R$  между плоскостями кагоме, закрашенные символы (врезка) — позициям  $\text{Al}_D$  в кагоме-плоскостях соответственно. Линии представляют собой линейные аппроксимации. Модифицированный рисунок из [A14]

На рис. 6.1.7. показана температурная зависимость ширины линии  $^{27}\text{Al}$  ЯМР  $\Delta H(T)$  для обеих позиций алюминия в полях 3 и 7,7 Тл. Из наблюдаемого уширения линий видно, что, в то время как для ядер  $^{27}\text{Al}$  в узлах  $\text{Al}_R$  между плоскостями магнитные корреляции становятся заметными при температурах  $T < 60$  К, ситуация, фиксируемая ядрами в кагоме-плоскости, иная. Из-за сильного магнитного обмена в кагоме-плоскостях короткодействующие корреляции, к которым чувствительны ядра на позициях  $\text{Al}_D$ , начинают развиваться уже при  $T \sim 100$  К. Вблизи 40 К ширина линии  $\text{Al}_D$  не зависит от магнитного поля и ее температурная зависимость выходит на плато ниже 40 К, что указывает на развитие ближнего порядка, статического по крайней мере на временных масштабах ЯМР, в магнитной системе плоскостей. При этом радикальное изменение формы линии, характерное для дальнего трехмерного магнитного порядка, не наблюдается. Попробуем проанализировать поведение ширины обеих компонент спектра вблизи температурных особенностей. Как обсуждалось выше, ширина линии ЯМР пропорциональна локальной статической спиновой восприимчивости  $\Delta H \sim A_{\text{hf}} \chi_{\text{loc}}$ . Следовательно,  $T$ -зависимость  $\Delta H$  в критическом режиме отражает критическое температурное поведение  $\chi_{\text{loc}}$ . Последняя может быть описана степенным законом  $\varepsilon^\gamma$  с критическим показателем  $\gamma$ , где  $\varepsilon = (T - T_f)/T_f$  и  $T_f$  - критическая температура. Действительно, аппроксимация данных в соответствующих достаточно узких температурных границах (см. рис. 6.1.7.)

выражением  $\Delta H(T) \propto \varepsilon^\gamma$  дает хорошее согласие с экспериментом. Зависимость  $\Delta H(T)$  для дефектных узлов  $Al_D$ , фиксирующих магнитные корреляции в плоскостях кагоме может быть хорошо описана с критическим показателем  $\gamma = -1.75$  при  $T_{f1} = 40$  К, тогда как описание зависимости  $\Delta H(T)$  для регулярных позиций  $Al_R$  между плоскостями дает  $\gamma = -1.387$  и  $T_{f2} = 20$  К. Эти значения близки к критическим показателям в 2D модели Изинга [319] и 3D модели Гейзенберга [320] соответственно.

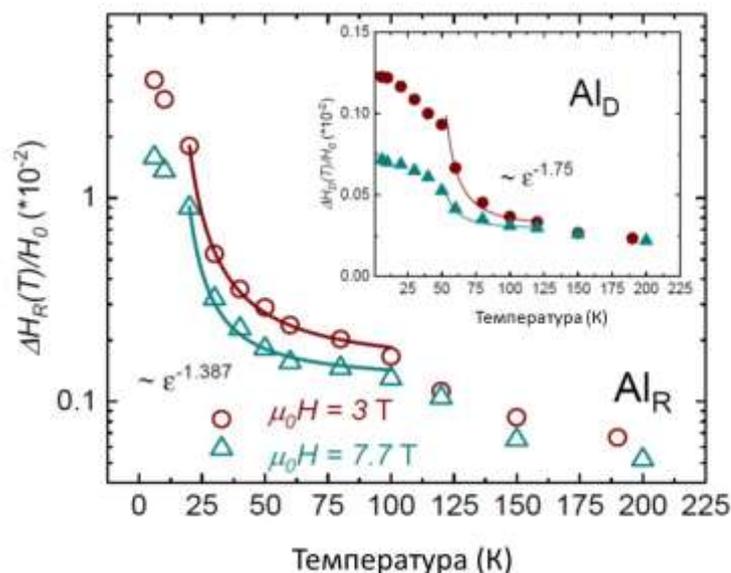


Рис. 6.1.7. Температурная зависимость ширины линий ЯМР  $^{27}Al$   $\Delta H(T)$ , нормированная на поле измерений, в полях 3 Тл (кружки) и 7.7 Тл (треугольники). Незакрашенные символы соответствуют сигналу от ядер  $^{27}Al_R$  в регулярных межплоскостных позициях (основная панель), а закрытые символы — сигналу от ядер  $^{27}Al_D$  в кагомэ-плоскостях (вставка). Сплошные линии — соответствующие приближения  $\Delta H \sim \varepsilon^\gamma$  (см. текст). Модифицированный рисунок из [A14]

Причина изинговского критического поведения в кагомэ-плоскостях может быть связана с сильно искаженным низкосимметричным лигандным окружением ионов  $Co^{2+}$  в кагомэ-плоскостях (рис. 6.1.1.). В этом случае низкосимметричная составляющая кристаллического поля из-за эффектов спин-орбитальной связи второго порядка расщепляет 4-кратно вырожденное спиновое состояние  $S = 3/2$   $Co^{2+}$  на два Крамерсовых дублета  $|\pm 1/2\rangle$  и  $|\pm 3/2\rangle$ , разделенных конечной энергией. Это так называемое расщепление спиновых уровней в нулевом поле приводит к одноионной магнитной анизотропии [196], что может привести к изинговскому характеру спинов кобальта в плоскости. Этот эффект наблюдался в ряде квантовых магнетиков на основе кобальта (см., например, [321], [322]). Напротив, межплоскостные ионы  $Co^{2+}$  имеют более симметричное лигандное окружение, что делает их гейзенбергоподобными. Действительно, как будет показано ниже, их гейзенберговский

характер проявляется и в динамике. Гейзенберговское критическое поведение  $\Delta H(T)$   $^{27}\text{Al}$  в межплоскостных позициях, которое характеризует трехмерное застывание/упорядочение спинов кобальта при  $T_{f2} = 20$  К, свидетельствует о том, что при низких температурах они, вероятно, эффективно развязаны с изинговскими спинами Со в плоскостях, которые уже заморожены в статическом стеклоподобном состоянии ниже  $T_{f1} = 40$  К.

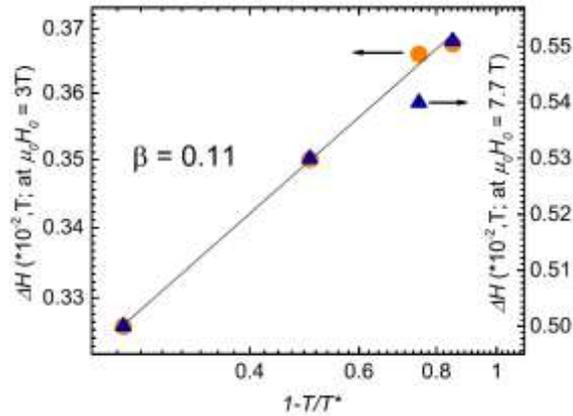


Рис. 6.1.8. Зависимость ширины линии ЯМР  $^{27}\text{Al}_D$  в полях 3 Тл (левая шкала, оранжевые кружки) и 7.7 Тл (правая шкала, синие треугольники) для позиции  $\text{Al}_D$  в кагоме-плоскостях в зависимости от приведенной температуры  $(T_{f1} - T)/T_{f1}$  при  $T_{f1} = 40$  К. Сплошная линия соответствует формуле 6.1.1.  $\Delta H \sim [(T_{f1} - T)/T_{f1}]^\beta$  (см. текст).[A14]

Если же мы рассмотрим поведение ширины сигнала от плоскостей ниже температуры замораживания  $T_{f1} = 40$  К, то следует ожидать, что в этом режиме температурная зависимость ширины линии ЯМР должна определяться развитием параметра порядка, связанного с намагниченностью подрешеток, следуя закону [323] (рис. 6.1.8.):

$$M \sim \left( \frac{T_{f1} - T}{T_{f1}} \right)^\beta \quad (6.1.1.)$$

Полученный критический индекс  $\beta = 0.11$  значительно меньше, чем для трехмерной модели Гейзенберга ( $\beta = 0.30$  [324]), и близок к значению для двумерной системы Изинга  $\beta = 0.125$  [2], [319]. Даже учитывая, что конкретная геометрия спиновой решетки, симметрия обменных взаимодействий и степень фрустрации могут немного изменять значения критических показателей [324], [325], на качественном уровне приведенные выше наблюдения убедительно подтверждают наш сценарий 2D-природы ближнего упорядочения в кагоме-плоскостях при температуре  $\sim 40$  К с последующим трехмерным стекловидным замерзанием ниже  $\sim 20$  К.

Этот сценарий подтверждается и исследованием динамики системы электронных спинов, которая отражается на ядерной спин-решеточной релаксации. Скорость продольной спин-решеточной релаксации ядер  $^{27}\text{Al}$   $T_1^{-1}$  в  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  измерялась в полях  $\mu_0 H_0 = 3$  Тл и 7,7 Тл, приложенных параллельно оси  $c$  кристалла. Выше 50 К эволюция ядерной намагниченности  $M(\tau)$  со временем может быть описана с одним временем спин-решеточной релаксации  $T_1$  следующей функцией для центрального перехода для ядерного спина  $I = 5/2$  [174]:

$$M(\tau) = M_0 \left\{ 1 - f \left[ \frac{50}{63} \exp\left(-\frac{15\tau}{T_1}\right) + \frac{8}{45} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1}\right) + \frac{1}{35} \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \right\} \quad (6.1.2.)$$

Здесь  $\tau$  — временная задержка между,  $f$  — префактор,  $M_0$  — равновесная намагниченность. Однако ниже 50 К процесс релаксации усложняется. В распаде стимулированного спинового эха отчетливо выделяются два вклада с медленным и быстрым временем релаксации (см. рис. 6.1.9.). Затухание эха можно представить как сумму двух функций, определенных согласно уравнению. (6.1.2) с примерно равными весами и с двумя разными временами релаксации:

$$M(\tau) = M_f(\tau, T_{1f}) + M_s(\tau, T_{1s}). \quad (6.1.3)$$

Здесь  $T_{1f}$  и  $T_{1s}$  — времена быстрой и медленной релаксации, а  $M_f$  и  $M_s$  — соответственно быстрая и медленная компоненты релаксационной намагниченности. Наличие двух вкладов именно при низких температурах легко понять, если учесть, что в парамагнитном режиме сверхтонкие константы  $A_{\text{R}}$  и  $A_{\text{D}}$  почти одинаковы (см. Таблицу 6.1.2), что дает одинаковые скорости релаксации для обоих центров алюминия. Различие локальных полей в разных структурных позициях, развивающееся в коррелированном режиме, приводит к различию скоростей релаксации ядер  $A_{\text{R}}$  и  $A_{\text{D}}$ . Температурная зависимость  $T_1^{-1}$  для обеих релаксационных составляющих показана на рис. 6.1.10. В высокотемпературном режиме  $T_1^{-1}(T)$  почти не зависит от  $T$ . Согласно [171] из значения  $T_1^{-1}$  в чисто парамагнитном режиме по формуле 2.1.15 можно определить параметр обменного взаимодействия  $J \approx 225$  К. Температурная зависимость скорости релаксации  $T_1^{-1}$  не выявляет аномалии при  $T_{\text{fl}} = 40$  К для обеих компонент. С понижением температуры скорость релаксации обеих компонент возрастает и достигает максимума около 22 К, что является признаком критического замедления антиферромагнитных спиновых флуктуаций и развития спиновых корреляций. Скорость релаксации пропорциональна квадрату корреляционной длины  $T_1^{-1} \sim \xi \sim \varepsilon^{2\nu}$ . В этом интервале температур поведение скорости релаксации хорошо согласуется с критическим степенным законом  $\varepsilon^p$  с  $T_{f2} = 17$  К и  $p = -1,33$  (рис. 6.1.10.), что близко к теоретически

предсказанному значению  $p = 2\nu = -4/3$  для гейзенберговских 3D-антиферромагнетиков [226]. Это трехмерное критическое поведение наблюдается для обеих компонент, что указывает на одинаковую природу релаксации. Заметим, что как показатель критической экспоненты, так и острота пика при  $T_{f2}$  не характерна для классического спинового стекла.

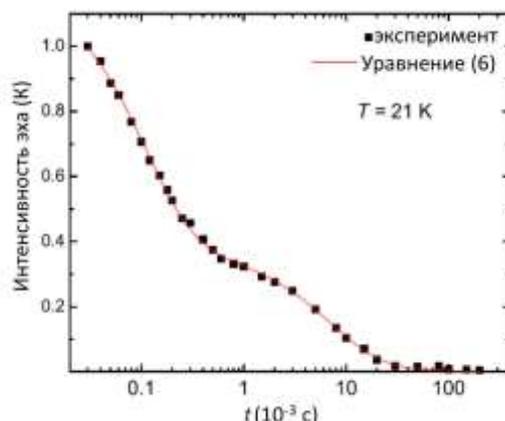


Рис. 6.1.9. Временная зависимость затухания стимулированного спинового эха  $^{27}\text{Al}$  при  $T = 21$  К (символы). Сплошная линия соответствует уравнениям (6.1.3. в сочетании с 6.1.2.). [A14]

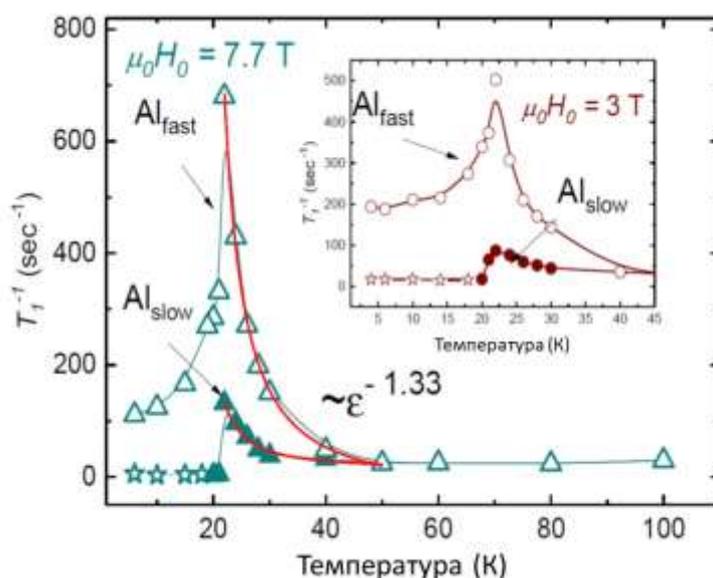


Рис. 6.1.10. Скорость продольной релаксации  $T_1^{-1}$  ядер  $^{27}\text{Al}$  в зависимости от температуры, измеренная в полях 7.7 Тл (основная панель) и 3 Тл (вставка). Незакрашенные символы соответствуют быстрой релаксационной компоненте  $T_1^{-1}$ , а закрашенные символы обозначают медленно-релаксирующую компоненту соответственно. Красные сплошные линии соответствуют аппроксимации критического поведения. Из-за технических ограничений было трудно измерить длительное время релаксации. Верхний предел соответствующих скоростей медленной релаксации отмечен звездочками. Линии, соединяющие точки данных, проведены для удобства восприятия. Модифицированный рисунок из [A14]

Отсутствие релаксационного пика в районе  $T_{f1} = 40$  К для одного из компонентов на первый взгляд вызывает недоумение. Однако это можно понять, учитывая, что, в отличие от ширины линии, которая чувствительна к квазистатическому локальному полю, параллельному направлению внешнего поля, продольная релаксация исследует только флуктуирующее поле, перпендикулярное внешнему. Высокая планарная симметрия положения иона металла в плоскости кагоме делает сумму плоскостных компонент полей, создаваемых локальным окружением немагнитных дефектов  $Al_D$  в кагоме-плоскости, почти нулевой в коррелированном состоянии. Таким образом, вклады спинов плоскостных ионов кобальта в  $T_1^{-1}$  ядер  $Al_D$  могут компенсироваться из-за возникновения ближнего порядка. Исследования ядерной спин-решеточной релаксации в чистых соединениях кагоме [315], [316] [326], где причиной релаксации является взаимодействие с магнитными ионами в плоскости, демонстрируют резкое уменьшение скорости релаксации при низких температурах как в спин-жидкостном, так и в упорядоченном состояниях. В отличие от этих соединений, в  $YBaCo_3AlO_7$  существует более эффективный низкотемпературный релаксационный канал для всех ядер  $^{27}Al$  через взаимодействие с межплоскостными ионами кобальта. Этот канал, по-видимому, и доминирует ниже 40 К, где магнитная подсистема кагоме "выключается" из процесса релаксации за счет двумерного ближнего порядка. Таким образом, критическое поведение межплоскостной подсистемы кобальта отражается на температурной зависимости  $T_1^{-1}$  ядер  $^{27}Al$  в обеих позициях.

Итак, в  $YBaCo_3AlO_7$  идентифицированы две отдельные взаимодействующие спиновые подсистемы, которые не удавалось разрешить объемными методами. При помощи локального метода ЯМР можно четко наблюдать развитие двумерных корреляций в кагоме-плоскостях, демонстрирующих изинговское критическое поведение в расширенном диапазоне температур, что в конечном итоге приводит к состоянию ближнего порядка в кагоме-плоскостях при  $T_{f1} \approx 40$  К. Кроме того, удастся различить развитие магнитных корреляций между межплоскостными позициями  $Co$ , которые оказываются скорее гейзенберговскими и дают статическое состояние ниже  $T_{f2} \approx 20$  К, при этом, судя по структуре спектра при низких температурах, это состояние не является классическим коллинеарным дальним порядком. В то же время, отсутствие так называемого БПП-подобного поведения релаксационного пика [170], ожидаемого для классических спиновых стекол, и четко наблюдаемая полевая зависимость скоростей релаксации в сочетании с выраженной частотной зависимостью положения пика в АС восприимчивости при температуре, близкой к  $T_{f2}$ , и определенному из нее значению критического показателя  $z\nu = 5.6$  [312], позволяет предложить следующий сценарий температурной трансформации. Изинговские спины кобальта кагоме-плоскостей при температуре  $T_{f1} \approx 40$  К образуют кластеры с ближним квазистатическим порядком, которые 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, где размер двумерных кластеров определяется плотностью немагнитных дефектов (ионов алюминия) в кагоме-плоскости. Структурный беспорядок, по-видимому, играет многогранную роль: инверсия позиций препятствует состоянию спиновой жидкости в плоскостях кагоме, так как немагнитные дефекты ослабляют фрустрацию. С другой стороны, дефектность также не дает развиваться трехмерному дальнему магнитному порядку, но способствуют ближнему порядку в плоскости кагоме и образованию кластерного стекла.

## **6.2. Влияние нестехиометрии на основное состояние фрустрированной системы $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$**

В этом параграфе будет рассмотрено комплексное соединение оксида никеля  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ . Это литий-дефицитное производное рассмотренного в главе 5 антиферромагнетика с зигзагообразной магнитной структурой  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , в котором магнитные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ) образуют двумерную сотовую решетку с немагнитным ионом Sb в середине, а слои сот разделены ионами Li. Как уже отмечалось выше, наличие структурных дефектов в сотовых и кагоме оксидах 3d металлов, в том числе вызванные катионным замещением, радикально изменяют основное состояние магнитной системы. Влияние дефицита лития на свойства уже изученного соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  было исследовано комплексом методов, включающих ЯМР, АС и DC восприимчивость, теплоемкость, рентгеноструктурный анализ.

Порошковые образцы были приготовлены В.Б. Налбандяном, рентгеноструктурные исследования проведены им совместно с И.Ю. Шукаевым (ЮФУ, Ростов-на-Дону). Анализ порошковой рентгеновской дифрактограммы стехиометрического соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [261] показал отчетливые суперструктурные рефлексы, характерные для сотового упорядочения Ni и Sb. Напротив, его варинат с дефицитом лития,  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ , демонстрирует только повышенный фон вместо пиков суперструктуры при  $2\theta \approx 19\text{--}24^\circ$ . Поэтому его кристаллическая структура была идентифицирована как истинно тригональная (ромбоэдрическая) с неупорядоченным распределением Ni/Sb по одной и той же позиции Вайкоффа. Кроме того, была обнаружена 8% инверсия позиций Li/Ni, аналогичная Li/Cu инверсии в  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . В то же время из-за значительной разницы в степенях окисления и ионных радиусах между  $\text{Ni}^{2+}$  и

$\text{Sb}^{5+}$  предполагается, что должен существовать их локальный порядок, о чем свидетельствует упомянутый выше повышенный фон. Дефицит катионов приводит к примерно 1% объемному расширению, это типичная особенность слоистых фаз. Однако обычно это происходит только за счет увеличения межслоевого расстояния, тогда как жесткие октаэдрические слои сжимаются из-за уменьшения среднего радиуса октаэдрических катионов, когда  $\text{Sb}^{5+}$  замещает  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако в данном случае решетка расширяется во всех направлениях. Предположительно, это связано с одновременным замещением  $\text{Ni}^{2+}$  на  $\text{Li}^{1+}$ . Детали рентгеноструктурного исследования и особенности приготовления изложены в работах [A15], [A16]. Для последующего обсуждения существенно то, что в литий-дефицитном соединении наблюдается не только собственно недостаток межслоевого лития, но и трансформация никелевой сотовой решетки, которая теперь содержит некоторое количество инверсий позиций типа никель-сурьма и никель-литий, соответственно структурная длина корреляции недеформированной сотовой структуры в плоскости ограничена несколькими постоянными решетки. Небольшое количество никеля в силу частичной инверсии позиций  $\text{Li}/\text{Ni}$  присутствует теперь и между регулярными слоями. Всё это вносит значимый беспорядок в магнитную подсистему и не позволяет ожидать установления дальнего АФМ порядка, как в исходном соединении  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Заметим также, что несмотря на то, что с точки зрения кристаллографии корректная формула соединения  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$ , далее будет также использована утроенная формула  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  для более наглядного количественного сравнения с исходным соединением.

Зависимость макроскопической статической магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  от температуры, измеренная при  $B = 0,7$  Тл, представлена на рис. 6.2.1. Измерения выполнены Е.Зверевой (МГУ). Аппроксимация высокотемпературной части формулой Кюри-Вейсса  $\chi = C / (T - \Theta)$  ( $C$  - константа Кюри) дает температуру Вейсса  $\Theta = -4$  К, которая сравнима по величине с данными для стехиометрического соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [A9], где  $\Theta = 8$  К, но положительна. Полученное значение температуры Вейсса указывает на то, что наиболее сильные взаимодействия в соединении  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  с дефицитом лития носят преимущественно антиферромагнитный характер. Примечательно, что магнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса при температурах ниже 75 К, что свидетельствует о появлении сильных спиновых корреляций. Кроме того, в области низких температур можно выделить несколько особенностей, где кривая резко меняет форму (см.  $d\chi/dT$  на рис. 6.2.1., правая панель): это температуры  $T^* \approx 12$  К,  $T_{\text{SG}} \approx 8$  К и широкий максимум при  $T_{\text{max}} = 4$  К. Острый пик, характерный для магнитного перехода в дальний АФМ-порядок, не наблюдается. Примечательно, что расхождение между ветвями, полученными при охлаждении в нулевом поле (ZFC) и охлаждении в присутствии внешнего поля (FC), появляется ниже 8 К хотя и становится ярко выраженным вблизи 4 К. Это расхождение режимов FC и ZFC является

характерным признаком спиновых стекол — магнитно-фрустрированных систем с мультивырожденным основным состоянием [144] и возникает в точке замерзания — при температуре, когда спиновая система становится статической на частотном масштабе эксперимента, который для DC восприимчивости стремится к бесконечности. Дело в том, что охлаждение во внешнем поле нарушает случайное распределение направления локальной намагниченности и способствует замораживанию спинов преимущественно в заданной внешним полем ориентации, что приводит к увеличению объемной намагниченности при понижении температуры. В нашем эксперименте даже в режиме ZFC полная намагниченность продолжает расти ниже точки расхожимости, показывая ярко выраженный максимум только при половинной температуре замерзания, что необычно для классических спиновых стекол и свидетельствует о существенной остаточной спиновой динамике ниже точки замерзания.

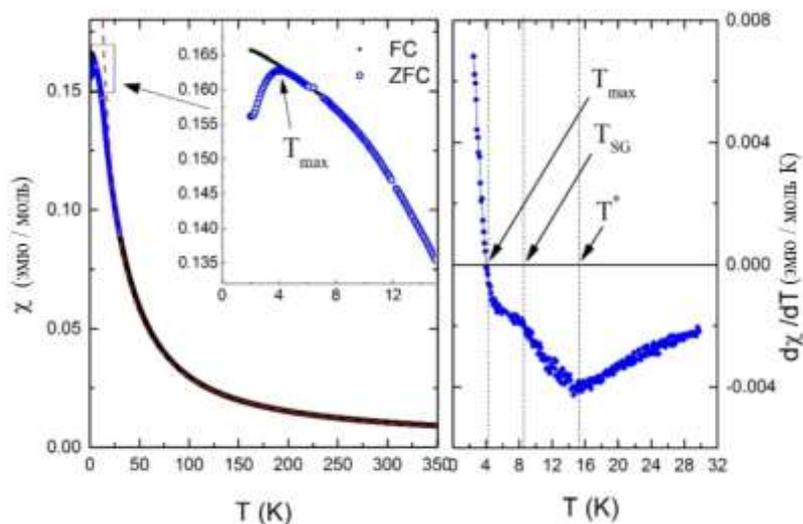


Рис. 6.2.1. (Слева) Статическая макроскопическая восприимчивость  $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$  в зависимости от температуры: охлаждение в поле (сплошные черные кружки) и охлаждение в нулевом поле (светлые синие кружки) при внешнем поле 0.7 Тл. Аппроксимация законом Кюри-Вейсса показана красной пунктирной кривой. (Справа) производная низкотемпературной части статической восприимчивости при охлаждении в нулевом поле. Модифицированный рисунок из [A15]

Динамическая восприимчивость измерялась на четырех различных частотах в малом внешнем поле  $H_{AC} = 5$  Э. Реальная часть AC-восприимчивости  $\chi'$  (дисперсия) демонстрирует резкий излом при температурах около 9 К, как показано на рис. 6.2.2. (этот максимум называется температурой замерзания  $T_f$ ). Отметим, что кривые имеют также явно выраженное плечо в районе 4 - 5 К. В то же время мнимая часть  $\chi''$  (поглощение) ступенчато растет при понижении температуры ниже точки замерзания, что характерно для спинового стекла (нижняя вставка на рис. 6.2.2.) и исключает случай статических неупорядоченных систем, где значение  $\chi''$  постоянно и остается близким к нулю ниже температуры перехода [327]. Как и ожидалось для систем типа спинового стекла, положение максимума  $\chi'(T)$ , смещается в сторону более высоких

температур с ростом частоты наблюдений. Этот сдвиг можно описать с помощью различных эмпирических моделей, а именно подхода критического масштабирования (i) и закона Фогеля-Фульхера (ii):

$$(i) \tau = \tau_0 \left[ \frac{T_f}{T_{SG}} - 1 \right]^{-z\nu} \quad (ii) \tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{E_A}{k_B(T_f - T_0)} \right] \quad (6.2.1.)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана; подгоночными параметрами являются время спиновой релаксации  $\tau_0$ , энергия активации  $E_A$ , температура замерзания спинов в статическом пределе  $T_{SG}$ , характерная температура межспиновых или межкластерных взаимодействий  $T_0$  и динамический критический индекс  $z\nu$ . Температура замерзания  $T_f$  и время релаксации  $\tau$  (обратная АС частота) определяются из эксперимента. Обе модели достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 6.2.3.) с параметрами, приведенными в табл. 6.3. Полученные времена корреляции спинов имеют порядок  $10^{-11}$  с, это значение находится на границе диапазона величин, характерных для канонического спина. стекла ( $10^{-10}$ – $10^{-14}$  с [328]) и кластерного спинового стекла, демонстрирующего более медленную коллективную спиновую динамику. Типичные значения энергии активации, найденные для канонического спинового стекла CuMn [329],  $E_A/k_B \sim 2 T_0$ , для геометрически фрустрированной системы CaBaFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>  $E_A/k_B \sim 1,25 T_0$  [330], однако для кластерных систем  $E_A/k_B$  довольно велико:  $\sim 12 T_0$  для CaBaFe<sub>4-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, легированного литием ( $x = 0,4$ ) [330],  $\sim 3,1 T_0$  для U<sub>2</sub>CuSi<sub>3</sub> [331] и  $\sim 7 T_0$  для La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub> [332]. В нашем случае  $E_A/k_B \sim 4 T_0$ , и отсюда можно сделать вывод, что Li<sub>2,4</sub>Ni<sub>1,8</sub>Sb<sub>1,2</sub>O<sub>6</sub> близок к кластерному спиновому стеклу. Значение критического индекса  $z\nu$ , полученное для критического скейлинга, составляет  $8,13 \pm 0,33$  и относится к диапазону от 4 до 13, обычно наблюдаемому в спиновых стеклах [328]. Более того, оно очень близко к теоретически предсказанному значению 9,3 для трехмерного спинового стекла [333], [334].

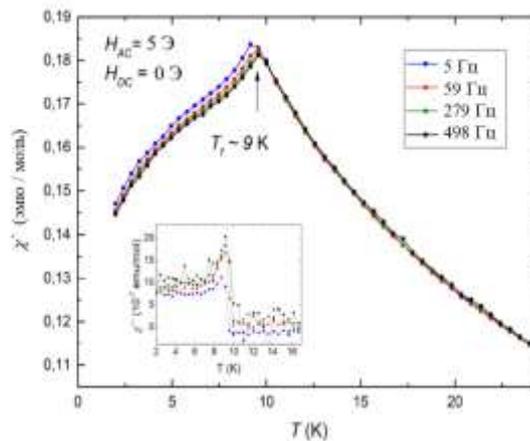


Рис. 6.2.2. Температурная зависимость реальной части АС восприимчивости, измеренной на различных частотах в нулевом внешнем DC поле. Вставка: температурная зависимость мнимой части АС восприимчивости. Модифицированный рисунок из [A15]

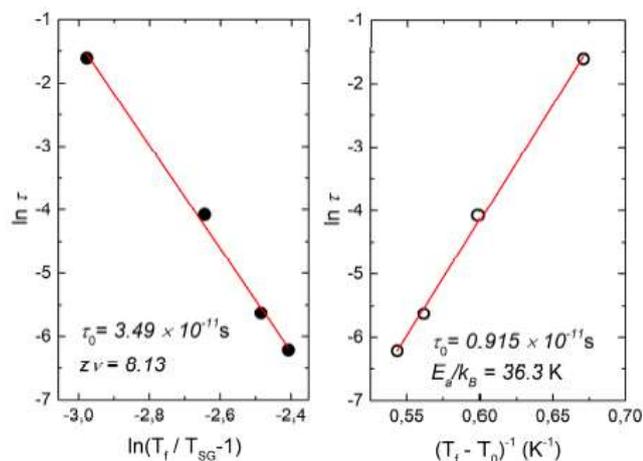


Рис. 6.2.3. (Слева) Аппроксимация смещения  $T_f$  критическим масштабированием и (справа) Законом Фогеля-Фульхера (формула 6.2.1.) Модифицированный рисунок из [A15]

Параметр	Критическое масштабирование	Закон Фогеля-Фульхера
$\tau_0$ [с]	$(3.49 \pm 0.61) \times 10^{-11}$	$(1.92 \pm 0.23) \times 10^{-11}$
$E_A/k_B$ [К]	-	$36.3 \pm 1.1$
$T_{SG}$ и $T_0$ [К]	8.9	7.9
$z\nu$	$8.13 \pm 0.33$	-

Таблица 6.2.1. Основные параметры спин-стекольного состояния  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ , определенные из экспериментов.

Температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  систем  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  представлены на рис. 6.2.4. (измерения Т.Васильчикова, интерпретация совместно с Т.Васильчиковой и А.Н.Васильевым, МГУ). Для исходного соединения в нулевом магнитном поле  $C_p(T)$  демонстрирует отчетливую  $\lambda$ -образную аномалию при  $T_N \approx 14$  К, что связано с дальним трехмерным магнитным порядком нейлевского типа [261]. Напротив, в  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  нет явного пика теплоемкости, но в области, где измерения магнитной восприимчивости обнаруживают признаки спинового стекла вблизи 8 К, наблюдается широкий максимум. Отсутствие  $\lambda$ -точки в  $C_p(T)$  является одной из особенностей фазового перехода в спин-стекольное состояние [144]. Магнитный вклад в теплоемкость  $C_m(T)$  определялся вычитанием решеточного вклада используя данные для немагнитного  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ , предполагая, что это соединение достаточно изоструктурно  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  и может быть использовано для оценки

чистого решеточного вклада  $C_{lat}(T)$  теплоемкости. Кроме того, к данным  $C_p(T)$  для  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  и  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$  была применена стандартная процедура масштабирования [335]. Полученная магнитная теплоемкость  $C_m(T)$  (вставка на рис. 6.2.4.) демонстрирует широкий горб с центром при  $T \approx 10$  К. Однако его амплитуда значительно ниже  $\Delta C_{\text{theor}} = 29,9$  Дж/моль·К, ожидаемой из теории среднего поля. для  $n = 1,8$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ) [336]:

$$\Delta C_{\text{theor}} = n \cdot 5R \frac{S(S+1)}{S^2 + (S+1)^2} \quad (6.2.2.)$$

Кроме того, около  $T^* = 14$  К видно небольшое плечо, что неплохо совпадает с аномалией на данных восприимчивости (см. рис. 6.2.1.). Магнитная энтропия  $S_m(T)$  также ниже, чем теоретическая оценка  $\Delta S_{\text{theor}} = nR \ln(2S+1) = 16,4$  Дж/моль К [336], что подтверждает, что большая часть имеющейся энтропии теряется уже выше  $T_f$ . Стоит отметить, что в  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  низкотемпературная зависимость  $C_m$  носит линейный характер, что может рассматриваться как признак спин-стекольного поведения [81], [337], [338].

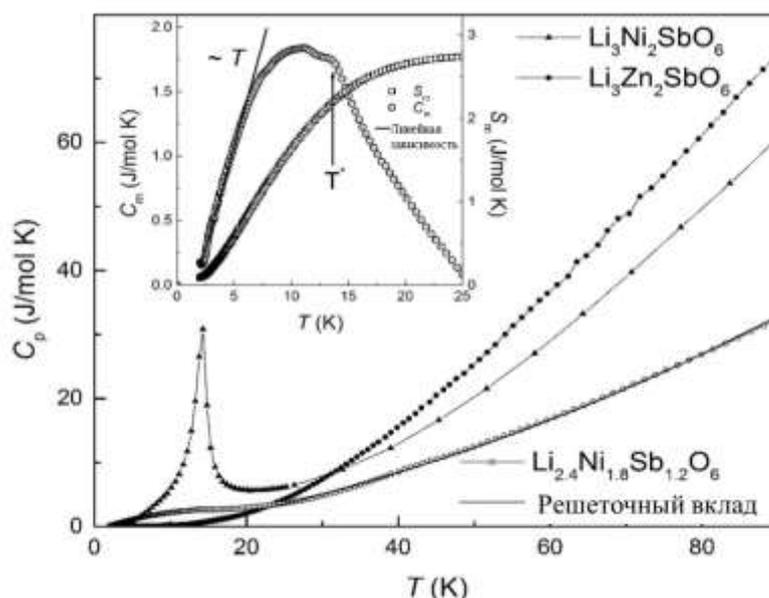


Рис. 6.2.4. Температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_p(T)$  в нулевом магнитном поле для  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  (светлые символы) в сравнении с нелегированным  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (треугольные символы) и его изоструктурным немагнитным аналогом  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$  (темные символы). Сплошная линия представляет решеточный вклад удельной теплоемкости. Вставка: магнитная теплоемкость  $C_m(T)$  (светлые кружки) и магнитная энтропия  $S_m(T)$  (светлые квадраты). Модифицированный рисунок из [A15]

Температурные зависимости теплоемкости  $C_p/T(T)$  во внешнем магнитном поле наглядно демонстрируют наличие особенности при  $T^*$  (рис. 6.2.5.). Эта аномалия чувствительна к полю, что указывает на ее антиферромагнитную природу. Широкий максимум на  $C_p(T)$ , расположенный около 7 К, вероятно, можно отнести к фазовому переходу в состояние спинового стекла. Для более точного анализа положения  $T_f$  был использован подход,

предложенный Brodale et al. [339]. Из последовательной параболической аппроксимации  $C_p(H) = A + BH^2$  теплоемкости в диапазоне температур от 2 К до 10 К можно получить температурную зависимость параметра  $B$  (вставка на рис. 6.2.5.). Найденный минимум при  $T \sim 7$  К указывает на это как на температуру спин-стекольного перехода  $T_{SG}$  в  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ .

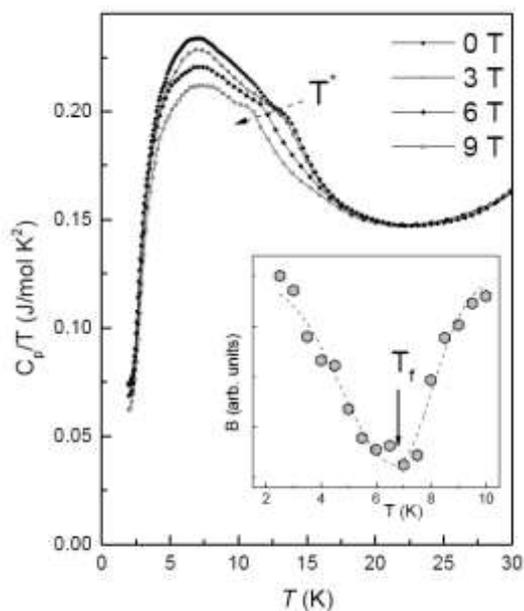


Рис. 6.2.5. Температурные зависимости теплоемкости  $C_p/T(T)$  при различных магнитных полях. На вставке — зависимость параметра  $B$  от температуры (см. в тексте). Модифицированный рисунок из [A15]

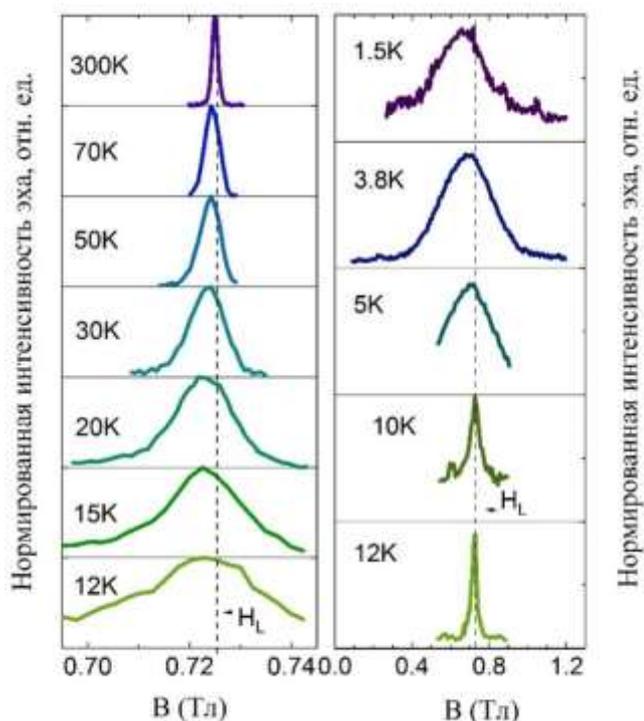


Рис. 6.2.6. Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при выбранных температурах, полученные в поле 0,724 Тл. Шкала оси абсцисс справа увеличена по сравнению со шкалой слева. Модифицированный рисунок из [A15]

Поскольку данные объемных методов исследования содержат несколько специфических температур и предполагают существования состояния более сложного, чем обычное спиновое стекло, важной является информации о локальных свойствах магнитной подсистемы соединения  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ . Для получения такой информации были проведены исследования ЯМР на ядре  ${}^7\text{Li}$ . Магнитные свойства спиновых стекол сильно зависят от поля и частоты, поэтому для экспериментов было выбрано относительно небольшое внешнее магнитное поле  $B_0 = 0,724$  Тл. На рис. 6.2.6. показана температурная эволюция спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Квадрупольные сателлиты в порошковой линии ЯМР не наблюдаются даже при достаточно высоких температурах; следовательно, квадрупольное расщепление меньше общей неоднородной ширины линии. С понижением температуры линия постепенно уширяется, сохраняя гауссову форму, и только при самой низкой температуре форма становится более сложной. Температурная зависимость полной ширины линии на полувысоте пика представлена на рис. 6.2.7. Ширина линии  $\omega$  определяется распределением локальных магнитных полей и может быть записана как  $\omega = \omega_0 + \omega(T)$ , где ширина на высокотемпературном пределе  $\omega_0 = 0,67$  мТл. При  $T > 25$  К температурно-зависящая часть ширины линии  $\omega(T)$  следует статической объемной восприимчивости и может быть аппроксимирована законом Кюри-Вейсса с  $\Theta = -4,72 \pm 0,06$  К (сплошная линия на рис. 6.2.7.). Ниже 12 К ширина линии резко увеличивается, что свидетельствует о появлении чрезвычайно сильного распределения локальных полей. Статическая часть локальной восприимчивости представлена сдвигом линии ЯМР  $K(T) = K_{\text{sp}}(T) + K_0$ , где  $K_{\text{sp}}$  — спиновая часть сдвига, обусловленная сверхтонкими взаимодействиями между ядерными и электронными спинами (см. формулу 2.1.9.). Как показано на рис. 6.2.8., спиновая часть сдвига линии следует статической макроскопической восприимчивости вплоть до 20 К, затем отклоняется, а при температуре ниже 10 К сильно отклоняется вверх (см. вставку на правой панели рис. 6.2.8.), что говорит о резком замедлении динамики коррелированных спинов никеля при этой температуре до величин, сравнимых с обратной частотой ЯМР. В температурной зависимости локальной восприимчивости ниже 20К можно отметить две особенности. Они характеризуются изменением наклона ниже  $T \approx 12$  К и  $T \approx 4$  К, особенности при близких температурах также наблюдаются и на кривой объемной магнитной восприимчивости.

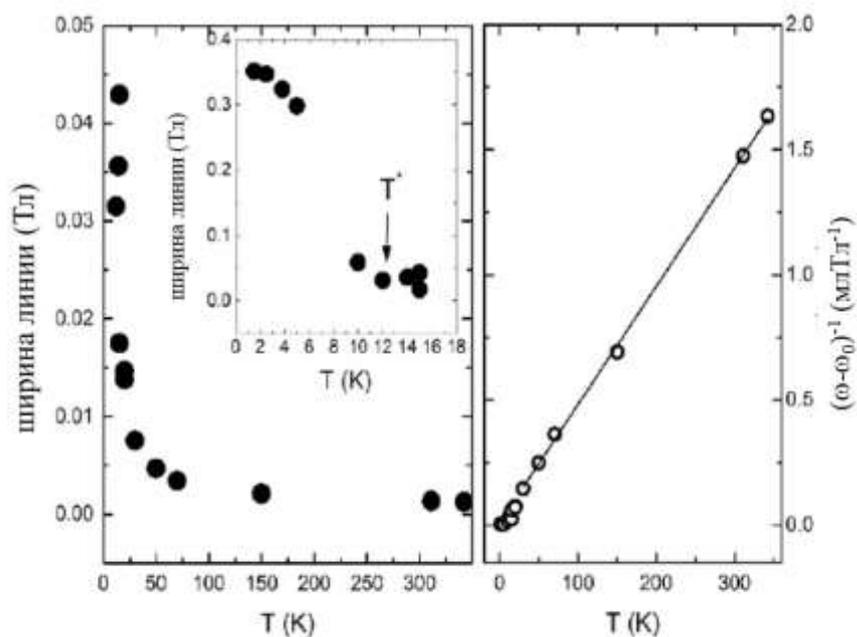


Рис. 6.2.7. (слева) температурная зависимость ширины линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$   $\omega(T)$  На вставке представлена низкотемпературная часть зависимости  $\omega(T)$ . (Справа) зависимость обратной ширины линии от температуры (см. текст). Модифицированный рисунок из [A15]

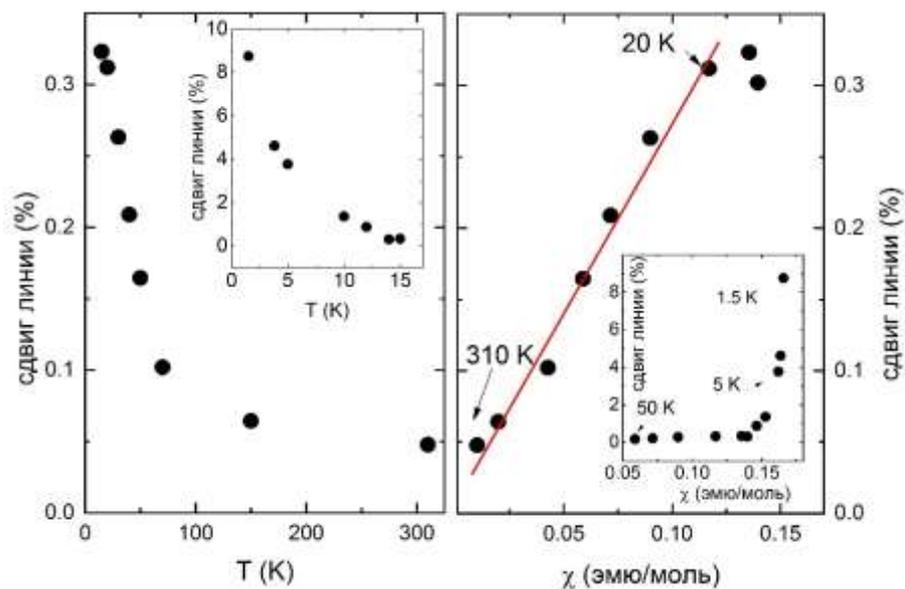


Рис. 6.2.8. Слева: Температурная зависимость сдвига линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Вставка: низкотемпературная часть  $K(T)$ . Справа: Зависимость локальной спиновой восприимчивости от макроскопической статической восприимчивости. На вставке показана низкотемпературная область. Модифицированный рисунок из [A15]

Динамические свойства магнитной подсистемы на локальном уровне были исследованы путем измерения скоростей продольной и поперечной релаксации  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$ . Из-за наличия неразрешенной квадрупольной структуры и неоднородной геометрии магнитной

решетки кривая интенсивности сигнала от раздвижки между импульсами не подчиняется чистому двухэкспоненциальному закону, характерному для ядерного спина  $3/2$  (см. формулу 2.1.16), и  $T_1^{-1}$  была получена путем аппроксимации этой кривой стретч-экспоненциальной функцией (пример см. на рис. 6.2.9.). Скорость спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  в концентрированном магнетике  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  в основном определяется взаимодействием с электронными спинами магнитных ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Она практически не зависит от температуры в диапазоне температур 70–300 К и быстро возрастает ниже 70 К (см. рис. 6.2.10). Стретч-параметр при самых низких температурах существенно отклоняется от 1 и приближается к значению 0,7. Причиной такого поведения является распределение времен релаксации  $T_1$ , что прямо указывает на неоднородность распределения внутренних магнитных полей и скоростей их флуктуаций, присутствующую в системе из-за эффектов беспорядка. Зависимость скорости поперечной релаксации  $T_2^{-1}$  от температуры, измеренная при  $T < 150$  К, повторяет температурную зависимость продольной релаксации  $T_1^{-1}$  (см. рис. 6.2.10.). Ниже 15 К оба времени становятся критически короткими, что ниже 8 К приводит к вайп-аут эффекту, т.е. уменьшению интенсивности наблюдаемого на фиксированных раздвижках сигнала ЯМР. В силу технических особенностей метода (время  $T_2$ , определяющее момент появления эха, становится сравнимо с длительностью так называемого аппаратного «звона» измерительной цепи и «мертвым временем» спектрометра) и физических причин (скорость релаксации  $T_1^{-1}$  становится сравнимой с частотой магнитного резонанса) корректное измерение скоростей релаксации и спектров ЯМР в такой ситуации затруднено. Вайп-аут эффект наблюдается в диапазоне 4–15 К. Принимая во внимание эти соображения, можно указать, что резкий максимум температурной зависимости скорости релаксации наблюдается в нижней окрестности  $T_{SG} \approx 8$  К.

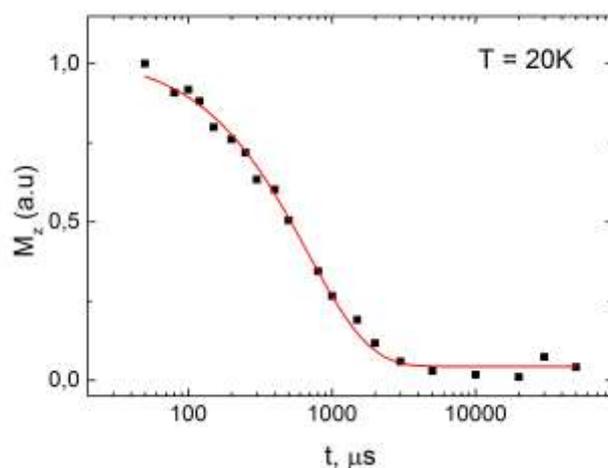


Рис. 6.2.9. Спад интенсивности сигнала стимулированного эха. Красная линия – аппроксимация стретч-экспоненциальной функцией.

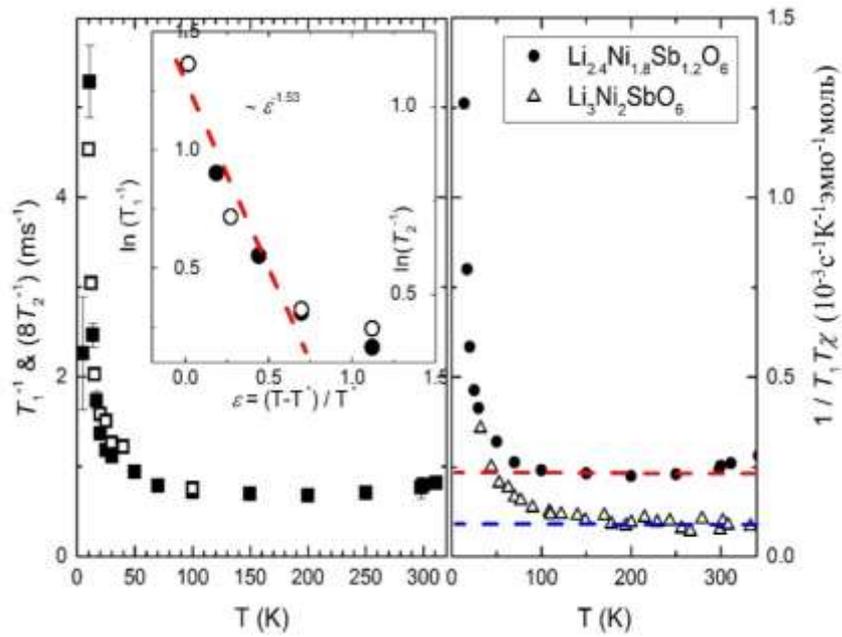


Рис. 6.2.10. (Слева) Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$   $T_1^{-1}$  (черные квадраты) и скорости поперечной релаксации  $T_2^{-1}$  (светлые квадраты) для  $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$  при  $B = 0.724$  Тл. На вставке показан логарифмический график зависимости скорости релаксации от приведенной температуры  $\varepsilon = |T - T_{\text{crit}}|/T_{\text{crit}}$  ( $T_{\text{crit}} = 11,7$  К). Пунктирная линия соответствует критической степени согласно уравнению (9). Справа)  $1/(T_1 T \chi)$  в зависимости от температуры для стехиометрического образца (светлые треугольники) и образцов с дефицитом лития (черные круги). Пунктирные линии показывают постоянный уровень для  $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$  (красный) и  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (синий). Модифицированный рисунок из [A15]

Процессы роста спиновых корреляций и замедления флуктуаций можно исследовать по локальной динамической восприимчивости в месте расположения ядра, поскольку в парамагнитной области  $\chi''(\mathbf{q}, \omega_L) \sim (T_1 T)^{-1}$  (см. формулу 2.1.14). Поскольку в этой области можно считать, что  $\chi''(\mathbf{q}, \omega_L) \approx \chi_{\text{bulk}}$ , то величина  $(T_1 T \chi)^{-1}$  существенно не зависит от температуры. Появление выраженной температурной зависимости говорит о развивающихся спиновых корреляциях. Из сравнения данных для стехиометрического и нестехиометрического соединений видно, что спиновые корреляции в  $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$  начинают развиваться при температурах ниже 70 К, что значительно ниже, чем для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Более того, в среднем интервале температур значение  $1/(T_1 T)$  в нестехиометрическом соединении больше, несмотря на то, что константа сверхтонкого взаимодействия с легированием существенно не меняется, как это было установлено из измерений сдвига линии. По-видимому, из-за присутствия дефектов спектр электронных флуктуаций в образце  $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$  имеет более высокую интенсивность в низкочастотной области, чем в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , что делает релаксацию более эффективной. Энергию локальных спиновых флуктуаций можно оценить с использованием

формализма, предложенного Takeya et al. [161]. Для спина  $I = 3/2$  скорости релаксации  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$  равны [170]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \gamma_n^2 [\langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle] \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (6.2.3.)$$

$$\frac{1}{T_2} \propto \gamma_n^2 \left( \frac{5}{2} [\langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle] \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{1}{2} \langle h_z^2 \rangle \tau_c \right) \quad (6.2.4.)$$

где  $\tau_c$  — время корреляции,  $\langle h_i^2 \rangle$  — составляющая флуктуирующего поля на позиции ядра,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение ядра. Так как  $T_1^{-1}$  и  $T_2^{-1}$  в области  $25 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$  имеют одинаковую температурную зависимость (см. рис. 6.2.10.), то флуктуации локального поля изотропны и  $\omega \tau_c \ll 1$ . Тогда при температурах, значительно превышающих  $T_{SG}$  можно записать:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B^2} \chi \tau_c \quad (6.2.5.)$$

и характеристическая энергия спиновых флуктуаций

$$\frac{\Gamma}{k_B} = \frac{\hbar}{\tau_c(T) k_B} \propto \frac{\hbar (\gamma_n A_{hf})^2}{\mu_B} \chi T_1 T \quad (6.2.6.)$$

В температурном диапазоне, соответствующем развитию корреляций, величина  $\Gamma \sim \chi T_1 T$  демонстрирует активационное поведение:

$$\Gamma \propto \chi T_1 T \propto A \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \quad (6.2.7.)$$

где  $U$  соответствует локальной энергии связи, т. е. величине спинового обмена и числу связей (ближайших соседей) в системе электронных спинов никеля (рис. 6.2.11.). Значение энергии связи в стехиометрическом образце составляет  $U = 54,25 \pm 4,51 \text{ К}$ . Учитывая, что число соседей в сотовой решетке равно трем, величина обменного взаимодействия хорошо согласуется с полученной в термодинамических исследованиях [A9]. В  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  величина  $U = 21,47 \pm 0,59 \text{ К}$ . Очевидно, структурные изменения, связанные с разрушением сотовой решетки ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в образце с дефицитом лития, приводят к меньшему количеству и меньшей величине обменных связей спинов в сотовой плоскости, в результате электронные корреляции подавляются.

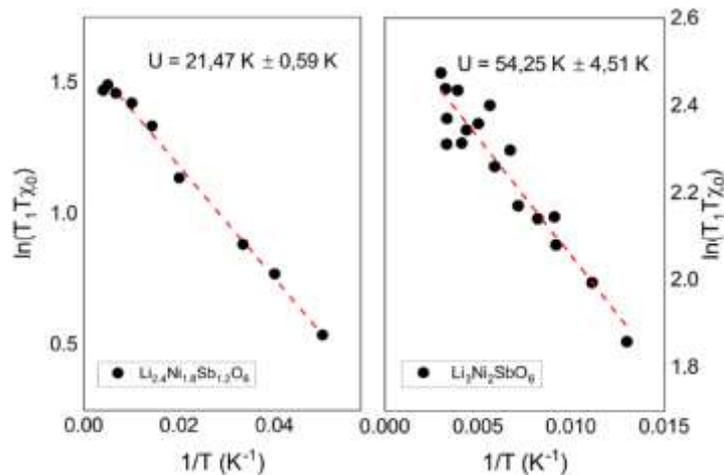


Рис.6.2.11. Кривая  $\ln(\chi T_1 T)$  как функция обратной зависимости от температуры для литий-дефицитного (слева) и стехиометрического (справа) образцов. Красные пунктирные линии соответствуют уравнению (6.2.7.). [A15]

Критическое поведение системы при низких температурах, как было сказано выше, исследовалось на основании данных АС восприимчивости. Его также можно изучать с помощью исследования процессов ядерной релаксации. Температурная зависимость скорости релаксации в критическом режиме чуть выше  $T_{\text{crit}}$  может быть описана формулой:

$$T_1^{-1} = (T_1^{-1})_0 + c\varepsilon^{-p} \quad (6.2.8.)$$

Здесь  $\varepsilon = |T - T_{\text{crit}}|/T_{\text{crit}}$  — приведенная температура,  $c$  — префактор,  $T_{\text{crit}}$  — критическая температура, а  $p$  — критический показатель степени (см. рис. 6.2.10., вставка слева). Полученные значения резко отличаются от определенных из измерений АС-восприимчивости. Величина критического индекса  $p = 1,67$  близко к 2D модели Изинга ( $p = 1,5-1,95$  [50–52]),  $T_{\text{crit}} \approx 12$  К, что соответствует  $T^*$ , а не к  $T_{\text{SG}}$ . Заметим, что эта температура близка к температуре Нееля в стехиометрическом соединении. Полученные результаты позволяют предложить для  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  модель кластерного спинового стекла, где ядерная магнитная релаксация как локальная методика выявляет внутрикластерную двумерную критическую спиновую динамику, замедляющуюся при  $T^*$ , а из данных АС восприимчивости мы получаем информацию о трехмерном стекловидном замерзании объемной системы таких кластеров.

Точка стеклования, однако, не является последней особенностью, наблюдаемой при понижении температуры. Как было сказано выше, в низких температурах наблюдается резкое увеличение скоростей ядерной релаксации и, как следствие, существенная потеря интенсивности сигнала ЯМР. Вайп-аут эффект в необычно широком диапазоне температур свидетельствует о существовании расширенной критической области 4–15 К, где происходит целый каскад фазовых превращений магнитной системы. Ниже  $T_{\text{max}} = 4$  К спектр ЯМР резко смещается, и его форма меняется, переставая быть чисто гауссовой. Интересно, что в нем можно

выделить некоторые трапециевидные компоненты, аналогичные наблюдаемым в стехиометрическом соединении  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [A9] (напомним, что трапециевидная структура спектра, как было обсуждено в параграфе 2.1.4, характерна для порошкового образца, содержащего области с трехмерным антиферромагнитным порядком, а ширина трапеции определяется величиной внутреннего поля в месте расположения резонирующего ядра). Спектр ЯМР содержит неплохо разрешенные трапециевидные компоненты, говорящие о наличии как минимум двух типов позиций  $\text{Li}$  с однородным локальным полем, соответствующим зигзагообразной АФМ структуре (а не страйп-структуре, как можно было бы ожидать, исходя из знака максимального обмена, определенного из макроскопической восприимчивости). В то же время основная интенсивность спектра приходится на центральную гауссоподобную часть, и здесь модель принципиально не соответствует экспериментальной форме линии (см. рис. 6.2.12., нижняя панель). Наличие элементов трапециевидной структуры спектра ниже  $T_{\text{max}} = 4$  К можно интерпретировать как появление трехмерных статически упорядоченных кластеров конечного размера с ближним АФМ порядком, где межплоскостной обмен может связывать двумерные зигзаг-АФМ-коррелированные области. В то же время большая часть образца содержит локально неупорядоченные спиновые конфигурации, что в итоге образует структуру кластерного спинового стекла на основе квазитреугольной решетки никеля разбавленной ионами сурьмы.

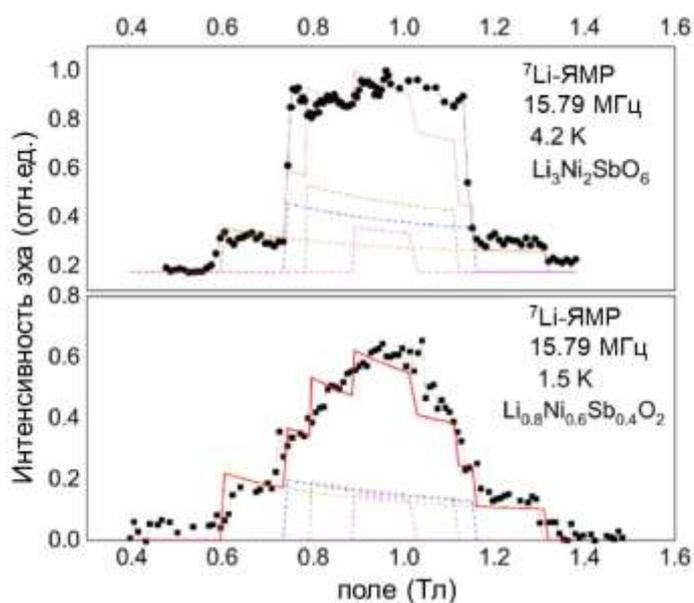


Рис. 6.2.12. Верхняя панель: спектр  $^7\text{Li}$  для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при 4.2 К. Нижняя панель: спектр для  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$  при 1.5 К. Спектры получены на частоте 15.79 МГц. Красная линия — результат диполь-дипольных расчетов; пунктирные линии представляют расчетный вклад различных магнитно-неэквивалентных позиций  $^7\text{Li}$  в рамках порошкового усреднения зигзаг-АФМ модели. Модифицированный рисунок из [A15]

Итак, по результатам комплексных исследований предлагается следующий сценарий 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 АФМ-коррелированных двумерных кластеров. Это проявляется в температурной зависимости теплоемкости и статической намагниченности, а также в параметрах спектра ЯМР и критическом поведении ядерной релаксации при температуре  $T^* = 12$  К, близкой к  $T_N$  в стехиометрическом соединении. Спиновая динамика таких кластеров характеризуется ограниченной корреляционной длиной и достаточно большим временем корреляции. В то же время спины в тех частях Ni-Sb плоскостей, где нарушена регулярная кристаллическая структура, а также спины никеля на межплоскостных позициях составляют сильно разупорядоченную систему, которая характеризуется меньшей величиной и большим разбросом корреляционной длины, а также большим разбросом величины и количества обменных связей. Система таких спинов выступает в роли постепенно замерзающей матрицы, разделяющей двумерные кластеры, в которых спины уже скоррелированы антиферромагнитно. Замерзание такой трехмерной матрицы по типу спинового стекла происходит при температуре  $T_{SG} = 8$  К. При этом рост межплоскостных корреляций из-за обменного взаимодействия  $J_{\text{interplane}} \ll J_{\text{intraplane}}$  объединяет двумерные кластеры в соседних плоскостях при температуре ниже  $T_{SG}$ . В результате при  $T_{\text{max}} = 4$  К формируются трехмерные кластеры с локальным статическим порядком и конечной длиной корреляции, спиновая структура которых близка к зигзаг упорядочению в недопированном соединении. Хотя в некоторых сотовых магнитных структурах с дефектами при низких температурах система кластеров трансформируется в дальний магнитный порядок (см. например, параграф 5.3.), основное состояние магнитной системы  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  – трехмерное кластерное спиновое стекло. Температурная трансформация спиновой системы  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$ , как и эволюция спиновой системы кагоме-соединения, описанная в параграфе 6.1., может рассматриваться в контексте модели смены флуктуационных режимов [340], [341] которые качественно отличаются друг от друга характерными временами, длинами и геометрией корреляций, имеют достаточно узкие температурные зоны кроссовера и не связаны непосредственно с образованием фаз с дальним магнитным порядком.

Итак, в  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$  промежуточный уровень инверсии позиций Li-Ni привел к ряду нетривиальных магнитных свойств. Изменения параметров решетки способствуют подавлению спиновых корреляций и вызывают изменение баланса антиферромагнитных и ферромагнитных обменных взаимодействий в плоскости, приводя к антиферромагнитному знаку наибольшего взаимодействия. Переход в АФМ-состояние с дальним порядком не наблюдается, но реализуется нетривиальное состояние кластерного спинового стекла. Для него характерна

ступенчатая трансформация магнитной системы при низких температурах как следствие баланса между ростом внутрикластерных и межкластерных корреляций.

### 6.3. Ионная подвижность в литий-дефицитном $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ .

Литий-дефицитная структура  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ , помимо воздействия на магнитные свойства, создает возможность для увеличения прыжковой подвижности ионов за счет наличия вакансий на позициях лития. В этом смысле исследуемое соединение относится к наиболее изучаемому классу потенциальных катодных материалов – слоистым оксидам переходных металлов. В то же время, как было указано выше, дефицит лития при приготовлении образцов приводит к существенному изменению структуры, которое включает не только нарушение периодичности катионов в Ni-Sb плоскостях, что нарушает кулоновский рельеф в межплоскостном пространстве, но и появление в этом пространстве некоторого количества неподвижных катионов никеля. Чтобы выяснить, способствует ли новая структура большей ионной подвижности, в первую очередь была исследована ширина линии ЯМР при высоких температурах аналогично исследованию литий-дефицитного  $\text{Li}_{1-x}\text{CuSbO}_4$  (см. параграф 4.2).

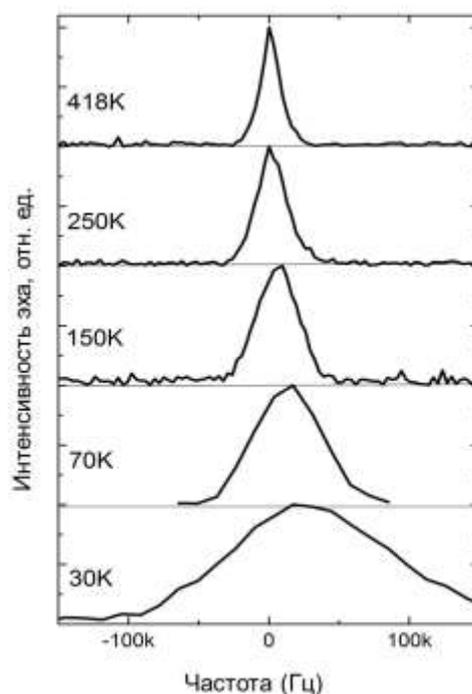


Рис. 6.3.1. Температурная зависимость высокотемпературных спектров  ${}^7\text{Li}$  на частоте 12 МГц. Модифицированный рисунок из [A16]

При комнатной температуре и до 450 К спектры имеют лоренцеву форму и их положение очень близко к ларморовской частоте (см. рис. 6.3.1.). Сдвиг линии выше 250К сравним по порядку величины с неоднородностью внешнего магнитного поля спектрометра

( $10^{-4}$ ), поэтому надежным параметром в данном случае является только ширина линии, но не ее положение. Как было указано ранее, ниже 250 К температурная зависимость ширины линии (6.3.2.) повторяет температурную зависимость статической восприимчивости, т.к. основной причиной спектрального уширения в этой области температур является сверхтонкое взаимодействие ядер  ${}^7\text{Li}$  с парамагнитными ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . Выше 250 К наблюдается дополнительное сужение линии. При этом в образце  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  дополнительного сужения линии не наблюдается вплоть до 450 К, поэтому логично предположить, что это сужение в нестехиометрическом соединении связано с наличием вакансий на позиции лития и возникающей при повышении температуры прыжковой подвижностью ионов лития. Для описания температурной зависимости ширины линии была использована рекуррентная формула 2.1.11 (см. параграф 2.1.1.), которая была модифицирована с учетом присутствия температурно-зависимого вклада Кюри-Вейсса,

$$\Delta\nu = \left( k \left( \frac{1}{T} \right) + \nu\Delta_R \right) \left[ 1 + \left( \frac{k \left( \frac{1}{T} \right) + \nu\Delta_R}{B} - 1 \right) \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} \right\} \right]^{-1} + C \quad (6.3.1.)$$

где  $\Delta\nu$  — ширина линии центрального перехода при температуре  $T$ , принимаемая за  $1/3$  от общей ширины линии,  $\nu\Delta_R$  и  $B$  — параметры, отнесенные к ширинам линий жесткой решетки.  $C$  — дополнительная ширина линии, обусловленная неоднородностью внешнего статического магнитного поля, практически не зависящая от температуры. Аппроксимация зависимости ширины линии от температуры, показанная на рис. 6.3.3., дает значение энергии активации около 0,49 эВ.

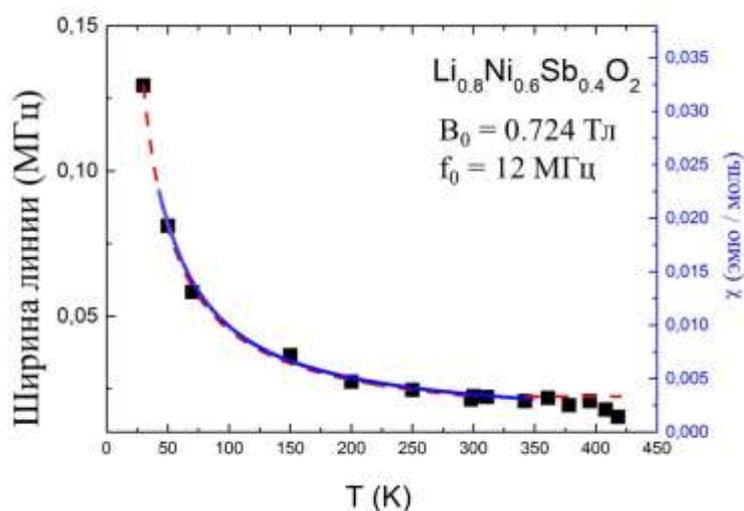


Рис. 6.3.2. Температурная зависимость ширины линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (квадраты), данные статической восприимчивости (синяя линия) и аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (красная линия). Модифицированный рисунок из [A16]

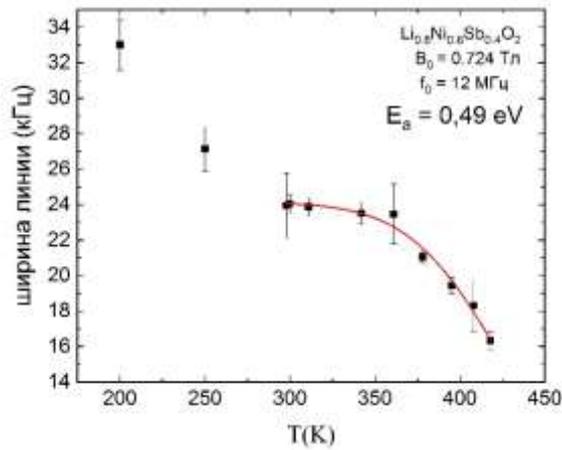


Рис. 6.3.3. Ширина линии ЯМР в зависимости от температуры. Сплошная линия соответствует уравнению 6.3.1.

Другим способом оценки  $E_a$  является эмпирическое выражение Во–Федина [29]:

$$E_a = 1.617 \times 10^{-3} \times T_C, \quad (6.3.2.)$$

здесь  $E_a$  – энергия активации в эВ,  $T_C$  – температура начала сужения движением в кельвинах. Принимая  $T_C = 280$  К, можно получить  $E_a = 0,452$  эВ, что сравнимо со значением энергии активации, полученным из выражения 6.3.1.

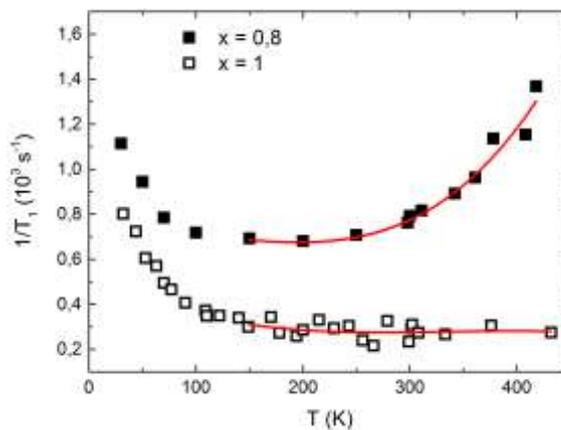


Рис. 6.3.4. Высокотемпературная часть температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$  для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (светлые квадраты) и  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$  (черные квадраты) на частоте 12 МГц. Сплошные линии проведены для удобства восприятия. Модифицированный рисунок из [A16]

Измерения спин-решеточной релаксации проведенные на максимуме интенсивности линии, показали, что в рассматриваемом температурном диапазоне релаксационный процесс экспоненциален, поэтому стретч-коэффициент везде принимался за 1. Наличие ионной подвижности должно давать дополнительный вклад в скорость спин-решеточной релаксации,

увеличивая ее. Действительно, сравнение высокотемпературной части температурных зависимостей  $T_1^{-1}(T)$  стехиометрического и литий-дефицитного образцов показывает резкий рост релаксации в последнем, в то время как обусловленная только взаимодействием с парамагнитными ионами никеля ядерная спин-решеточная релаксация  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ожидаемо выходит на плато при высоких температурах. (см. рис. 6.3.4.). Спин-решеточная релаксация за счет ионной подвижности может быть описана теорией Бломбергера-Перселла-Паунда (BPP) [170] и достигает своего максимума при температуре, когда время корреляции  $\tau_0$  равно  $1/\omega_L$ , где  $\omega_L$  — ларморовская частота. Обратное время корреляции, определяемое как частота перескоков ионов, подчиняется закону Аррениуса, соответственно скорость спин-решеточной релаксации можно описать формулой [342] :

$$\frac{1}{T_{1,diff}} = \omega_L^2 \left( \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} \right\} \right) \quad (6.3.3.)$$

где  $E_a$  — энергия активации. Полная скорость релаксации представляет собой сумму диффузионного и магнитного вкладов

$$T_1^{-1} = T_{1,diff}^{-1} + T_{1,mag}^{-1} \quad (6.3.4.)$$

Скорость релаксации за счет взаимодействия с магнитными моментами ионов, согласно 2.1.14, пропорциональна температуре и восприимчивости ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , которая подчиняется закону Кюри-Вейсса. Поэтому при температурах намного выше параметра Вейсса, можно принять  $T_{1,mag}^{-1} = \text{const}$ . Тогда суммарная скорость релаксации описывается выражением:

$$\frac{1}{T_1} = \omega_L^2 \left( \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} \right\} \right) + \text{const} \quad (6.3.4.)$$

где значение константы можно оценить как  $T_1^{-1}$  при  $T \approx 200$  К. Аналогичная процедура была предложена Sugiyama et al. при интерпретации данных МюСР при исследовании диффузии лития в парамагнитном  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [343]. Значение энергии активации, которое можно получить из аппроксимации наших экспериментальных данных, равно  $E_a = 0,25$  эВ (рис. 6.3.5.). Максимум скорости релаксации, где  $\tau_0 = 1/\omega_L$ , находится вне температурного диапазона измерения, поэтому мы не можем получить значения времени корреляции и коэффициента диффузии. Эту проблему обычно решают при помощи измерения релаксации во вращающейся системе отсчета, т.к. при этом эффективная частота измерения находится в килогерцовом диапазоне, и температура максимума соответственно снижается. Однако в концентрированных магнетиках значения времен поперечной релаксации слишком малы для этого измерительного протокола и провести такие измерения не удастся. Полученная же на 12 МГц величина энергии активации меньше значений, найденных из анализа ширины линии. Авторы работ [344], [169], [345] отмечают, что феноменологическое уравнение (6.3.1.) и эмпирическое выражение Во-

Федина (6.3.2.) обычно дают более высокое значение энергии активации, чем анализ зависимости скоростей релаксации. Это указывает на то, что исследования формы линии могут дать правильный порядок величины энергии активации, но подходят только для грубой оценки параметров диффузии в парамагнитных твердых телах с подвижными ионами.

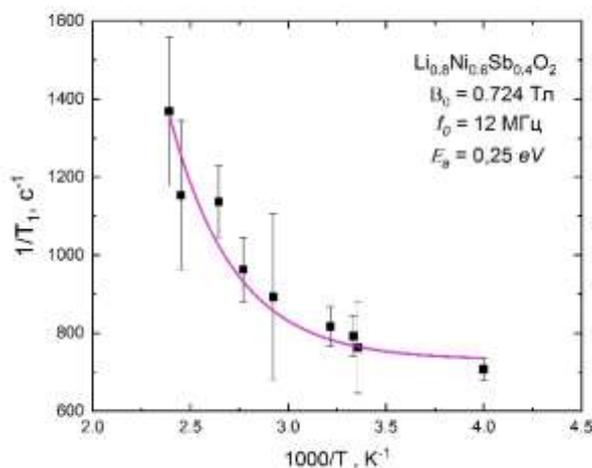


Рис. 6.3.5. Скорость спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошная линия показывает результат аппроксимации по уравнению 6.3.4. [A16]

С учетом этих результатов можно заключить, что вакансии на позициях лития, образующиеся в  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ , действительно способствуют инициации и росту подвижности ионов в системе уже при комнатной температуре. Значение энергии активации, полученное из температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации и ширины линии ЯМР, сравнимо с результатами, полученными другими методами для слоистых литийсодержащих соединений [346], [347].

## Выводы главы 6.

1. Исследования методом  ${}^{27}\text{Al}$  ЯМР установили, что в квазидвумерном когоме-соединении  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  с частичной инверсией позиций Al/Co изинговские спины кобальта, находящиеся в кагOME-плоскостях, при температуре  $T_{\text{fl}} \approx 40$  К образуют кластеры с ближним квазистатическим порядком/очень медленной динамикой коррелированных спинов, которые при понижении температуры связываются в трехмерную сеть через своеобразные мостики – гейзенберговские спины кобальта, находящегося на позициях алюминия между кагOME-плоскостями. Нерегулярность расположения и небольшое количество таких «мостиков» не позволяет развиваться трехмерному дальнему порядку, но приводит при  $T_{\text{f}} \approx 20$  К к образованию

кластерного спинового стекла, где размер двумерных кластеров определяется степенью инверсии позиций Al/Co.

2. Как показали данные DC и AC магнитометрии, теплоемкости и  $^7\text{Li}$  ЯМР, для 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 характерна ступенчатая трансформация магнитной системы при понижении температуры. Такая трансформация является следствием баланса между ростом внутрикластерных (в областях с неискаженной сотовой структурой) и межкластерных корреляций. Обнаружено, что при понижении температуры возникающая система двумерных кластеров с медленной спиновой динамикой замерзает по типу кластерного спинового стекла. В этом статическом состоянии рост межплоскостной длины корреляции способствует формированию статических трехмерных областей с ближним статическим АФМ порядком, сосуществующих с окружающей спин-стекольной матрицей.

3. Вакансии на позициях лития, образующиеся в  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$ , способствуют инициации и росту подвижности ионов в системе. Полученное из ЯМР спектроскопии и релаксометрии значение энергии активации прыжковой подвижности ионов лития сравнимо с результатами, полученными другими методами для слоистых литийсодержащих соединений.

## ГЛАВА 7. ТРЕХМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СИСТЕМЫ С ФРУСТРАЦИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИСУТСТВИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ: ОТ 3D к 0D.

В этой главе представлены результаты исследований соединений с трехмерной магнитной решеткой. Мы покажем, как точечные дефекты в таких 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. Под нульмерными объектами мы будем подразумевать такие объекты, размер которых существенно меньше размеров кристаллов в образце и которые можно в первом приближении рассматривать как точечные.

### 7.1. Спиновый полярон в слабо допированном $\text{LaCoO}_3$ .

Легированные дырками кобальтиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  в зависимости от уровня допирования демонстрируют большое разнообразие магнитных свойств, имея богатую фазовую диаграмму [348], [349], [350]. С практической точки зрения интерес к этим соединениям подогревается тем, что материалы на их основе, как предполагается, могут выступать природным аналогом искусственно созданных гетероструктур, т.к. обладают собственными наноразмерными неоднородностями, т.е. возможностью осуществления пространственного сосуществования магнитных кластеров в немагнитной матрице.  $\text{LaCoO}_3$ , легированный дырками путем замены Sr на La, имеет псевдокубическую структуру (рис. 7.1.1 верхняя панель) с тригональным искажением вдоль одной из диагоналей куба, что делает эту диагональ осью симметрии. [001]. Замена  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  воздействует на систему двояко: во-первых, она порождает зарядовую дырку за счет разной валентности этих ионов, а во-вторых, создает локальное искажение кристаллического поля из-за разности ионных радиусов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  [348], [351]. Оба эти фактора оказывают влияние на магнитные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , которые определяются спиновыми состояниями  $\text{Co}^{3+}$  и образующегося акцептированием дырки  $\text{Co}^{4+}$ , зависящими от кристаллического поля и температуры. В случае  $\text{Co}^{3+}$  в слабом октаэдрическом кристаллическом поле 6  $3d$ -электронов занимают как уровни  $e_g$ , так и  $t_{2g}$ , образуя высокоспиновое состояние со значением спина  $S = 2$ . Частичное замораживание орбитального момента приводит в этом случае к  $L = 1$ . Сильное кристаллическое поле может расщепить уровни  $e_g$  и  $t_{2g}$  так, что энергии Хунда будет недостаточно для преодоления этой щели. В этом

случае все 6 электронов остаются на  $t_{2g}$ -уровнях, что приводит к низкоспиновому состоянию со спином  $S = 0$  и полностью замороженным орбитальным моментом  $L = 0$ . Таким образом, это состояние немагнитно. Искажение октаэдрической симметрии кристаллического поля приводит к расщеплению самих уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$ . Здесь, в зависимости от силы искажения, можно стабилизировать промежуточное спиновое состояние иона Co со значением спина  $S = 1$  и орбитальным моментом  $L = 0$  (рис. 7.1.1. нижняя панель). Случай  $\text{Co}^{4+}$  очень похож на  $\text{Co}^{3+}$ . с той разницей, что в  $3d$ -оболочке на один электрон меньше. Это дает  $S = 5/2$  и  $L = 0$  для высокоспинового состояния,  $S = 1/2$  и  $L = 1$  для низкоспинового состояния и  $S = 3/2$  и  $L = 1/2$  для состояния с промежуточным спином.

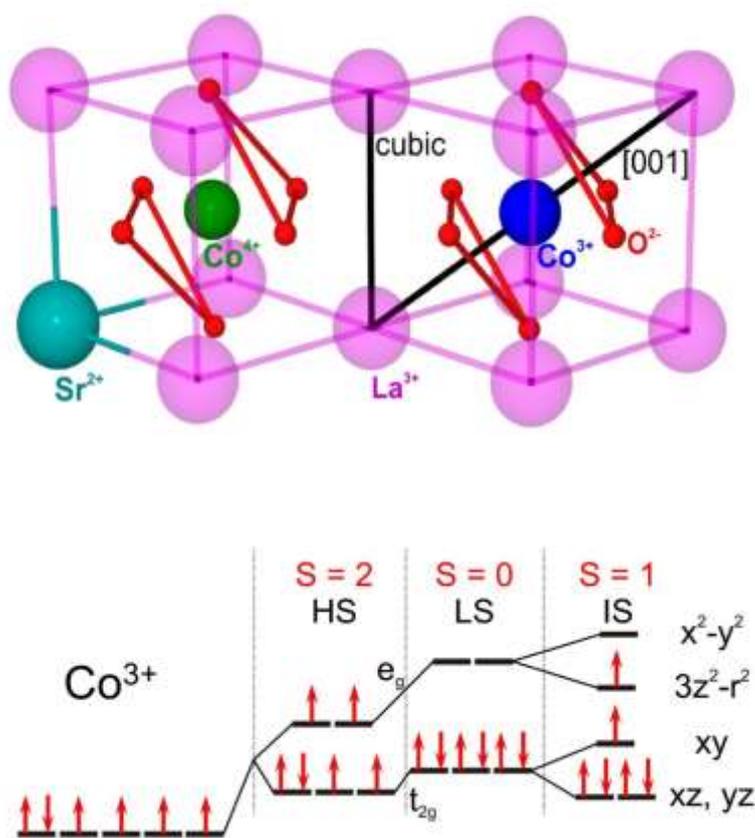


Рис. 7.1.1. Верхняя панель: Псевдокубическая структура  $\text{LaCoO}_3$ . Ионы кислорода образуют вокруг каждого иона кобальта октаэдр с небольшим тригональным искажением. Диагональ куба  $[001]$  — ось симметрии системы. Слева показано изменение степени окисления одного из ионов кобальта при замене одного иона  $^{3+}\text{La}$  на  $^{2+}\text{Sr}$ . Нижняя панель: схема спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  в слабом октаэдрическом кристаллическом поле, сильном октаэдрическом кристаллическом поле и искаженном октаэдрическом кристаллическом поле.

Такой набор возможных спиновых состояний ионов кобальта и возможность трансформации из одного в другое за счет изменения температуры и/или содержания примеси приводит к богатой фазовой диаграмме, впервые построенной Дж. Б. Гуденафом (см. рис. 7.1.2.) [348]. Большинство исследований  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  сосредоточены на относительно высоких концентрациях Sr ( $x > 0.1$ ). Подразумевается, что при замене иона  $\text{La}^{3+}$  двухвалентным ионом, например,  $\text{Sr}^{2+}$ , добавление каждой дырки в исходный  $\text{LaCoO}_3$  создает в решетке ион  $\text{Co}^{4+}$ , который обладает ненулевым спином в любом спиновом состоянии, что порождает магнитный момент.

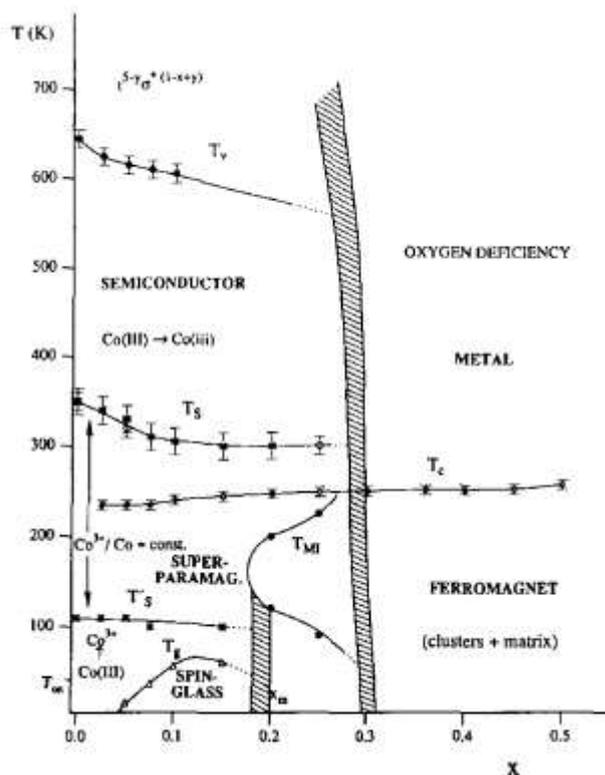


Рис. 7.1.2. Фазовая диаграмма  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.50$ ) [348]

В 1996 г. в работе [352] был отмечен парадоксальный факт: уже слабо легированный материал с  $x = 0.002$  (т.е. с оценочной концентрацией всего две дырки на тысячу ионов  $\text{Co}^{3+}$ ) проявляет необычные парамагнитные свойства при низких температурах, демонстрируя на порядок большую магнитную восприимчивость, чем ожидалось. Было высказано предположение, что легированная дырка в спин-синглетном основном состоянии  $\text{LaCoO}_3$  ведет себя как локализованная магнитная примесь с необычно большим значением спина  $S = 10 \div 16$  [352] за счет образования магнитного полярона [353], природа которого, однако, оставалась неясной. Этот факт долгое время оставался без внимания, не имея ни экспериментального подтверждения, ни удовлетворительной верифицированной модели, его описывающей. Существовала и альтернативная модель, предполагающая, что существенную роль в

возникновении магнетизма играет разница в ионных радиусах лантана и замещающего его стронция, что приводит к сильному искажению геометрии лигандного окружения и, соответственно, кристаллического поля на многих окружающих ионах кобальта. В результате меняется структура спиновых уровней, что может существенно менять спиновое состояние и его зависимость от температуры. Для проверки этих моделей было решено исследовать влияние разных типов замещения: помимо иона стронция, использовать также замещение ионами кальция, обладающего близким к лантану ионным радиусом, и иттрия, чей ионный радиус значительно отличается от радиуса лантана, но при этом это замещение изовалентно (см. таблицу 7.1.1.)

Ион	La <sup>3+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>
Ионный радиус	1.36 Å	1.44 Å	1.34 Å	1.08 Å

Таблица 7.1.1. Ионные радиусы ионов допантов по сравнению с ионом La<sup>3+</sup>

Для исследований использовались синтезированные и охарактеризованные др. Е. Помякушиной (Поль Шерер Институт, Виллинген, Швейцария) высокостехиометрические порошковые образцы LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>0,998</sub>Sr<sub>0,002</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>0,998</sub>Ca<sub>0,002</sub>CoO<sub>3</sub> и La<sub>0,998</sub>Y<sub>0,002</sub>CoO<sub>3</sub>. В ряде экспериментов использовался также монокристаллический образец La<sub>0,998</sub>Sr<sub>0,002</sub>CoO<sub>3</sub>. Данные статической магнитометрии для образцов, легированных Ca и Sr, очень похожи на данные, измеренные Yamaguchi et al. [354]. В отличие от исходного образца LaCoO<sub>3</sub> температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов, легированных 0,2% Ca и Sr (рис.7.1.3. левая панель), показывает аномально сильный подъем при температурах ниже ~ 30К. Напротив, образец LaCoO<sub>3</sub>, легированный 0,2% Y, ведет себя так же, как исходное соединение, с лишь немного более высокой восприимчивостью. При повышении температуры выше ~ 30 К восприимчивость возрастает во всех четырех образцах аналогичным образом. Причиной этого является температурная активация высокоспинового состояния всех ионов Co<sup>3+</sup>, приводящая к изменению эффективного спина кобальта от S=0 до S=2.

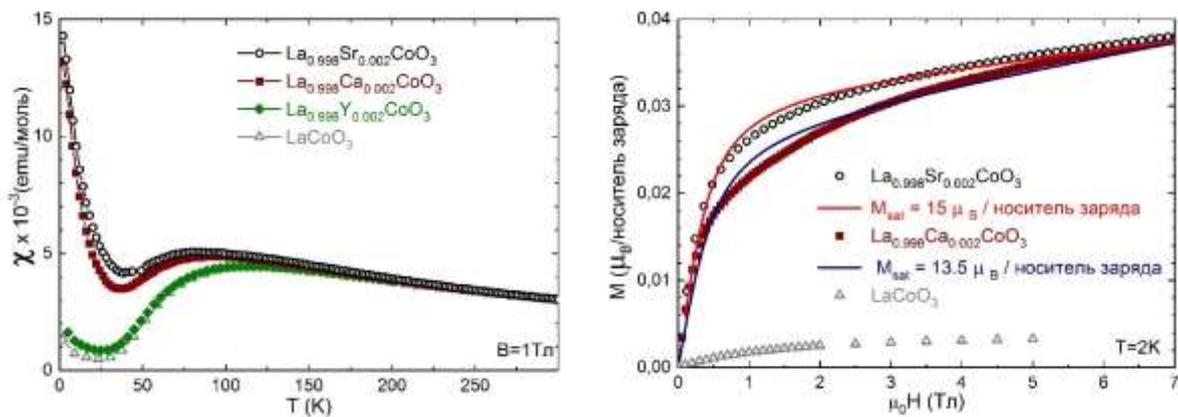


Рис. 7.1.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в поле 1 Тл стехиометрического образца и образцов с замещением (слева). Полевая зависимость намагниченности при  $T = 2$  К для образцов с замещением кальцием и стронцием.

Аппроксимация полевой зависимости намагниченности, (рис. 7.1.3. – правая панель), с помощью обычного выражения, содержащего функцию Бриллюэна  $B_S(y)$  [6] и линейное по полю слагаемое

$$M(H) = N\mu_B g S B_S(y) + \chi_0 H, \quad y = \frac{g\mu_B S H}{k_B T}, \quad (7.1.1.)$$

дает магнитный момент  $\sim 15 \mu_B$ /носитель заряда для образца со стронцием и  $\sim 13.5 \mu_B$ /носитель заряда для образца с кальцием при условии, что мы принимаем уровень допирования  $N = 0.002$ . Эти значения магнитных моментов существенно больше, чем те, что соответствуют высокоспиновому состоянию и для  $\text{Co}^{3+}$  и для  $\text{Co}^{4+}$ .

Спектры ЯМР во всех образцах были получены на ядрах кобальта и лантана. Спектры  $^{59}\text{Co}$  имеют достаточную для измерений интенсивность при низких температурах, но уже выше  $\sim 80$  К их эффективная интенсивность падает до уровня шума. Это легко понять, учитывая данные температурной зависимости макроскопической восприимчивости, указывающие на то, что выше этих температур ионы кобальта находятся преимущественно в высокоспиновом состоянии. Большой магнитный момент на собственном парамагнитном ионе резко увеличивает скорость релаксации ядра и при измерении импульсным методом сигнал ЯМР невозможно регистрировать ввиду аппаратных помех на очень коротких временах. Сигнал на ядрах  $^{139}\text{La}$ , хотя и теряет в интенсивности из-за также увеличивающейся скорости релаксации, но остается наблюдаемым до более высоких температур. Следует отметить, что в образцах с замещением мы наблюдаем в основном сигнал от ядер ионов, не расположенных в ближайшем окружении иона-допанта. Доказательством этому может служить сравнение спектров ЯМР при низких температурах как на ядрах кобальта, так и на ядрах лантана в образцах, допированных кальцием и иттрием (рис. 7.1.4.): Несмотря на небольшое отличие в сдвиге линии, квадрупольные

сателлиты порошкового спектра ЯМР для обоих образцов находятся на одинаковых позициях, хотя сильное отличие в радиусе замещающих ионов должно вносить существенно разные искажения в кристаллическую решетку, изменяя градиент кристаллического электрического поля на ядрах ближайших ионов. То, что такие ядра не вносят существенного вклада в сигнал ЯМР, объясняется в первую очередь незначительным уровнем замещения, а также очень быстрой релаксацией ядер вблизи локального электронного момента, генерируемого неизовалентным замещением.

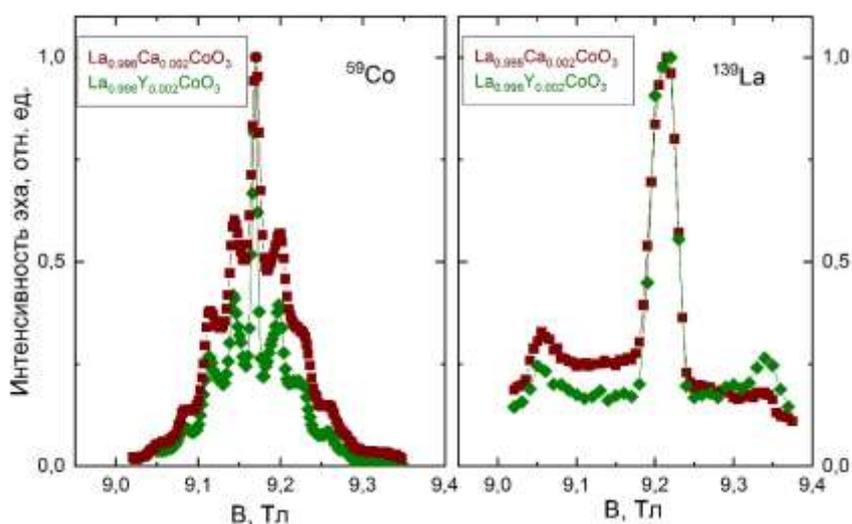


Рис. 7.1.4.: Спектры ЯМР  $^{59}\text{Co}$  (слева) и  $^{139}\text{La}$  (справа) образцов, допированных кальцием и иттрием при 6 К.

Спиновая динамика также отражает в первую очередь переход  $\text{Co}^{3+}$  из немагнитного низкоспинового в высокоспиновое состояние. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации для недопированного образца выглядит аналогично данным предыдущих исследований [355], [356], [357] (значения скорости релаксации в разных источниках отличаются, в первую очередь в силу разных способов обработки первичных спадов сигнала): скорость релаксации резко возрастает в интервале 20 – 50 К, демонстрируя при этих температурах щелевое поведение (рис. 7.1.5.):  $T_1^{-1} \sim \exp(-\Delta/T)$ . Величина щели, определяемая из данных релаксации  $^{59}\text{Co}$  составляет примерно 125 К, по данным релаксации  $^{139}\text{La}$  - около 110 К. Это несколько меньше значения  $\Delta = 180$  К, полученного в [355]. Скорость релаксации в образце с 0.2% замещения стронцием при высоких температурах практически равна скорости в недопированном образце, но существенно превышает таковую в низкотемпературной области. Заметим, что это соотношение скоростей в допированном и стехиометрическом образцах в разных температурных регионах качественно отличается от наблюдаемого для более высокого уровня замещения (порядка 2%), когда ненулевые при низкой температуре спины  $\text{Co}^{4+}$  проявляют коллективное коррелированное/упорядоченное поведение [357].

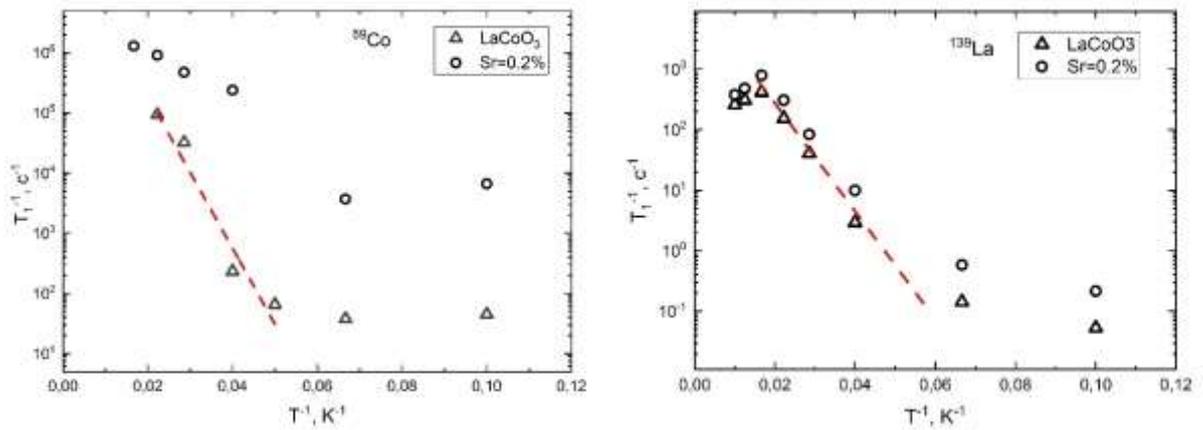


Рис. 7.1.5. Зависимость скорости релаксации  $^{59}\text{Co}$  (слева) и  $^{139}\text{La}$  (справа) в стехиометрическом (треугольники) и допированном стронцием (круги) образцах от обратной температуры. Пунктирная линия соответствует области щелевого поведения.

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{59}\text{Co}$   $T_1^{-1}$  в образцах  $\text{LaCoO}_3$ , с замещением Ca и Y, показана на рис.7.1.6 вместе с данными для легированных Sr и нелегированных образцов для сравнения. Образец, с замещением кальцием подобно стронциевому замещению, демонстрирует значительно более высокую, примерно в 5 раз, скорость релаксации при низких температурах, тогда как образец, с иттриевым замещением показывает при низких температурах почти такую же скорость релаксации, как и стехиометрический  $\text{LaCoO}_3$ . Измерения скорости релаксации  $^{139}\text{La}$  при низкой температуре демонстрируют еще более резкие различия между образцами, легированными кальцием и иттрием (рис. 7.1.6). Как видно, релаксация образца с иттриевым замещением ведет себя аналогично стехиометрическому образцу, что означает отсутствие магнетизма при низких температурах в образце с иттрием. Напротив, образец  $\text{La}_{0,998}\text{Ca}_{0,002}\text{CoO}_3$  при низкой температуре демонстрирует поведение, аналогичное поведению образца, допированного Sr, но с немного сниженной скоростью релаксации. Это указывает на то, что замещение кальцием также приводит к образованию неоднородных областей с большой намагниченностью, как и в случае стронциевого замещения. Обобщая результаты, можно сказать, что температурные зависимости ядерной магнитной релаксации подтверждают данные статической макроскопической восприимчивости, что появление аномально высокого низкотемпературного магнетизма в  $\text{LaCoO}_3$  с мизерным (доли процента) замещением примесными ионами обязано своим происхождением не изменению симметрии локального лигандного окружения ионов кобальта, приводящего к искажению кристаллического поля и иной структуре и заполнению электронных уровней, а зарядовому дисбалансу, возникающему из-за неизовалентного замещения. При этом, ЯМР как локальный метод позволяет заключить, что к флуктуирующему полю образующихся магнитных объектов оказываются чувствительными все ионы в образце, а не только непосредственное окружение замещающего иона.

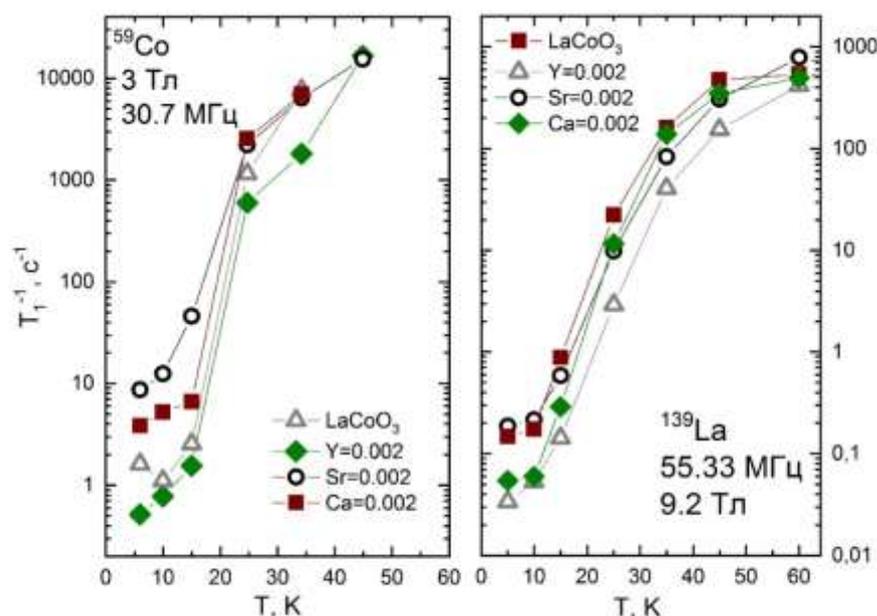


Рис. 7.1.6. Температурная зависимость ядерной спин-решеточной релаксации  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  в стехиометрическом  $\text{LaCoO}_3$  и образцах с замещением.

Эксперименты ЯМР позволяют предположить наличие в образце областей с большой намагниченностью, неравномерно распределенных по объему образца, т. е. наличие магнитных объектов, образовавшихся после замещения лантана стронцием или кальцием. Для более подробного исследования этих магнитных объектов др. А. Альфонсовым и др. В. Катаевым (ИФВ-Дрезден, Германия) были предприняты эксперименты ЭПР в большом диапазоне полей и частот. Их результаты дали дополнительное доказательство существования магнитных кластеров, позволили др. А. Альфонсову сделать их количественное описание и получить ряд параметров ([A17], [A18], и ряд конференционных докладов), а именно: кластер имеет основное магнитное состояние с большим значением спина  $13/2$ , существенное спин-орбитальное взаимодействие, дающее  $g$ -фактор 2.6 и энергетическую щель в  $\sim 200$  ГГц ( $\sim 0.8$  мэВ) между нижним дублетом  $\pm 1/2$  и первым возбужденным триплетом  $\pm 3/2$  из-за аксиально-симметричного кристаллического поля. Также удалось смоделировать полученную А. Подлесняком (Национальная лаборатория Оак Ридж, США) зависимость интенсивности неупругой дифракции нейтронов от волнового вектора рассеяния (см. [A17]) и определить размер и форму магнитного кластера, который представляет собой гептамер из 7 ионов кобальта октаэдрической формы (рис. 7.1.7).

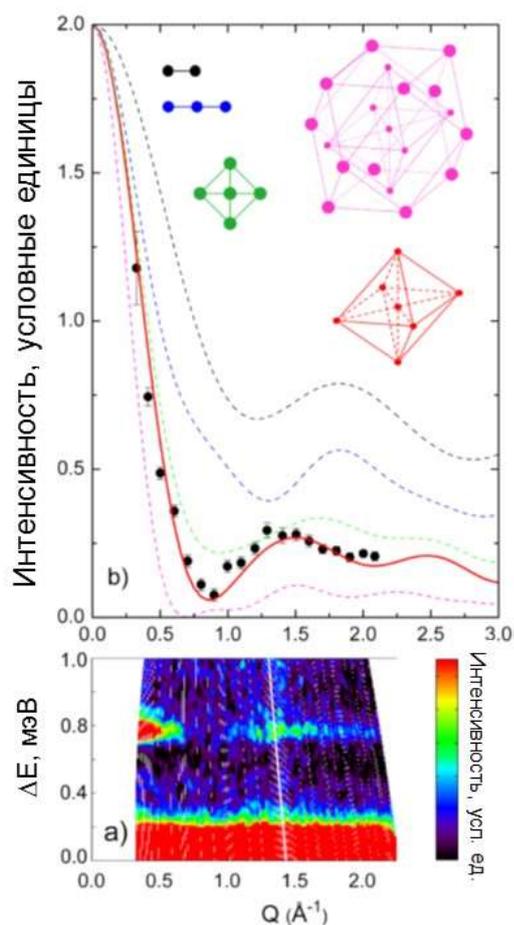


Рис. 7.1.7. (модифицированный рис. 3 [A17]) (a) Спектр неупругого рассеяния нейтронов, полученный от  $\text{La}_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{CoO}_3$  при  $T = 1.5$  К. (b) Кружки: экспериментальная  $Q$ -зависимость интенсивности пика, наблюдаемого при 0,75 мэВ. Линии: расчетная  $Q$ -зависимость нейтронного сечения для различных мультимеров Co (представленных на рисунке) в кубической решетке перовскита  $\text{LaCoO}_3$ . Расстояние Co-Co до ближайшего соседа было зафиксировано на уровне  $R_{\text{Co-Co}} = 3.9 \text{ \AA}$  [358].

Механизм образования магнитного кластера (спинового полярона) показан на рис.7.1.8. Дырка, введенная допированием Sr или Ca, изменяет степень окисления одного из Co с  $3+$  на  $4+$ . Меньшие ионные радиусы и более высокий положительный заряд  $\text{Co}^{4+}$  приводят к притяжению отрицательно заряженных ионов O к иону  $\text{Co}^{4+}$ . Смещение кислорода ослабляет кристаллическое поле и снижает его симметрию у 6 соседних ионов  $\text{Co}^{3+}$ , тем самым стабилизируя состояние с промежуточным значением спина с  $S = 1$ . Из-за повышенного кристаллического поля у центрального иона  $\text{Co}^{4+}$  он остается в низкоспиновом состоянии с  $S = 1/2$ . Т.к. результаты ЭПР показывают, что значение спина составляет  $13/2$ , то чтобы получить это значение, все задействованные спины Co должны быть ферромагнитно связаны. Разумный механизм связи был предложен Лукой и Саррао [358]. Соседние ионы  $\text{LS-Co}^{4+}$  и  $\text{IS-Co}^{3+}$  могут разделить  $e_g$ -электрон посредством процесса двойного обмена. Электрон  $e_g$  перемещается с одной позиции Co на другую через  $p$ -орбитали иона кислорода. По правилам Хунда непарный  $t_{2g}$ -электрон поляризован параллельно  $e_g$ -электрону, что приводит к ферромагнитной связи или,

иначе, параллельной ориентации спинов соседних взаимодействующих кобальтов (см. рис.7.1.8.). Поскольку равноправных ближайших соседей  $\text{Co}^{3+}$  у  $\text{Co}^{4+}$  шесть, то спины всех их, включая центральный  $\text{Co}^{4+}$  оказываются ориентированы параллельно (ферромагнитно связаны), что стабилизирует большой спин полярона  $S = 13/2$ . Таким образом, дырки, введенные в матрицу LS-  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$ , не остаются на одной позиции кобальта, соседнего с ионом допанта, а распространяются на соседние позиции Co, участвующие в спиновом поляроне

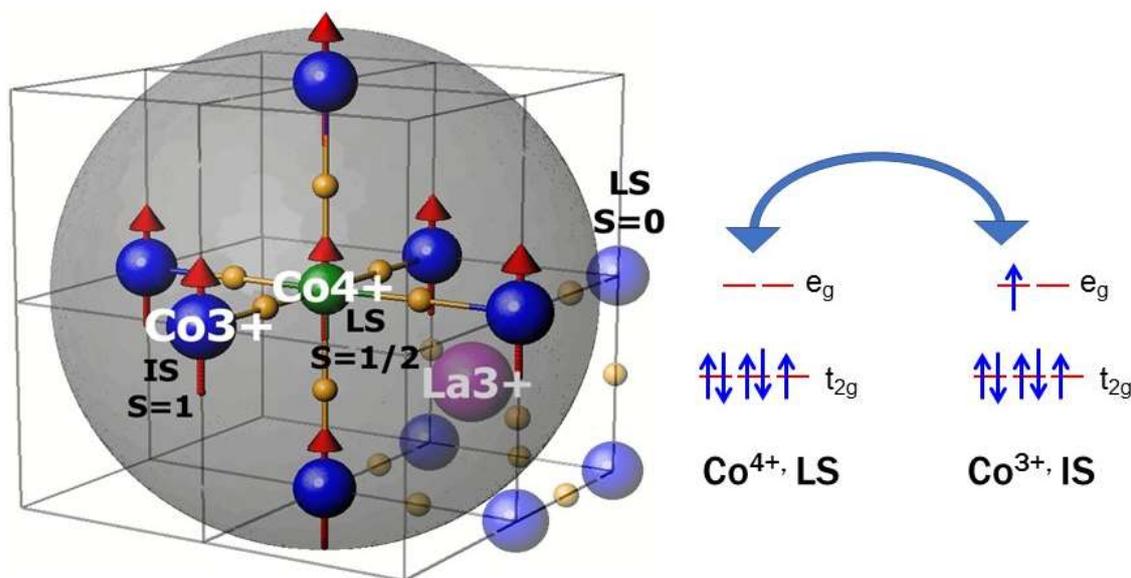


Рис. 7.1.8. Схематическое изображение спинового полярона в очень слабо допированном  $\text{LaCoO}_3$ .

Итак, экспериментально подтвержденная модель спинового полярона дает четкое микроскопическое объяснение того, почему дырочное допирование в концентрации всего 0,2% может резко повлиять на магнитные свойства всей системы. Комбинированные исследования ЭПР, намагниченности и ЯМР, дополненные измерениями ННС, позволили установить, что дырки, введенные в  $\text{LaCoO}_3$  путем замещения La на Sr или Ca, изменяют степень окисления одного из ионов  $\text{Co}^{3+}$  с 3+ на 4+ и трансформируют шесть ближайших ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состояние. Двойное обменное взаимодействие, вызванное легированной дыркой, ферромагнитно связывает 7 соседних ионов, образуя поляроны спинового состояния октаэдрической формы. Как показали измерения намагниченности и ЯМР, дополнительное искажение кристаллического поля, вносимое из-за отличного от La размера иона Sr, по-видимому, играет незначительную роль в формировании полярона, возможно, изменяя детали спин-орбитальной связи и локального кристаллического поля. Одного локального искажения кристаллического поля без дырочного легирования, как в образце, легированном Y, недостаточно для образования поляронов при низких температурах. ЯМР как локальный метод

позволяет заключить, что, несмотря на то что поляроны составляют ничтожную часть образца, к флуктуирующему полю образующихся магнитных объектов - поляронов оказываются чувствительными все ионы в образце, а не только непосредственное окружение замещающего иона.

## **7.2. Необычный магнитный отклик в допированных литием ванадий-оксидных нанотрубках**

В этом параграфе будет рассмотрен любопытный случай, когда в игру редуцированной размерности спиновой системы, фрустраций и дефектов включается кривизна двумерной решетки, вызванная наноразмерным радиусом объекта и смешанная валентность спинов, формирующих магнитный отклик системы. Ванадий-оксидные нанотрубки ( $\text{VO}_x\text{-NT}$ ) [359] принадлежат к классу самоорганизующихся наноразмерных материалов на основе низкоразмерных оксидов переходных металлов. В отличие от широко известных наноматериалов на основе графена (нанотрубки, фуллерены и т.п.) в этих материалах присутствуют сильные электронные корреляции, что открывает возможность воздействовать на спиновую и зарядовую систему внешним магнитным полем. Эти материалы также весьма перспективны для практического использования как сенсоры, катализаторы, модификаторы механических свойств и так далее (см. например, обзоры [360], [361]). 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 может колебаться от 1 до 2.8. Структура стенок  $\text{VO}_x\text{-NT}$  содержит ионы ванадия в искаженном октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении. Ванадии в октаэдрическом окружении соединены в зигзагообразные цепочки с общими ребрами. Две плоскости, состоящие из цепочек, чье направление в соседних плоскостях перпендикулярно, образуют двойной слой, связанный тетраэдрическими позициями ванадия, лежащими между двумя слоями. Такие двойные стенки трубок разделены молекулами додециламина,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$  [362], межстеночное расстояние составляет 26.1 Å [363] (см. рис. 7.2.1). Образцы  $\text{VO}_x\text{-NT}$  были синтезированы доктором. К. Тэшнер (IFW-Dresden, Германия) с использованием гидротермальной методики [359], высокое качество образцов было подтверждено характеристикой с использованием таких методов как аналитическая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция электронов, рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия и спектроскопия неупругого рассеяния электронов (EELS). Для большинства последующих экспериментов использовалась значительная масса трубок, чьи

ориентации были произвольными. При этом доля нано-спиралей в образцах была незначительной, кроме того, изучаемые трубки являются многослойными, поэтому можно ожидать, что различия в микроскопической топологии, приводящие к отсутствию или наличию открытых краевых участков, не должны заметно влиять на макроскопические магнитные свойства. Также необходимо отметить, что при температуре выше 370 К образцы деградируют, поэтому все измерения выполнены ниже этой температуры. Исследования неупругого рассеяния электронов (EELS) показали [363], что  $\text{VO}_x\text{-NT}$  можно отнести к классу соединений со смешанной валентностью катионов. Данные EELS дают 60% ионов  $\text{V}^{4+}$  и 40% ионов  $\text{V}^{5+}$  в исследуемых нами образцах. Таким образом, концентрация магнитных V-ионов со спином  $S = 1/2$  составляет 60%.

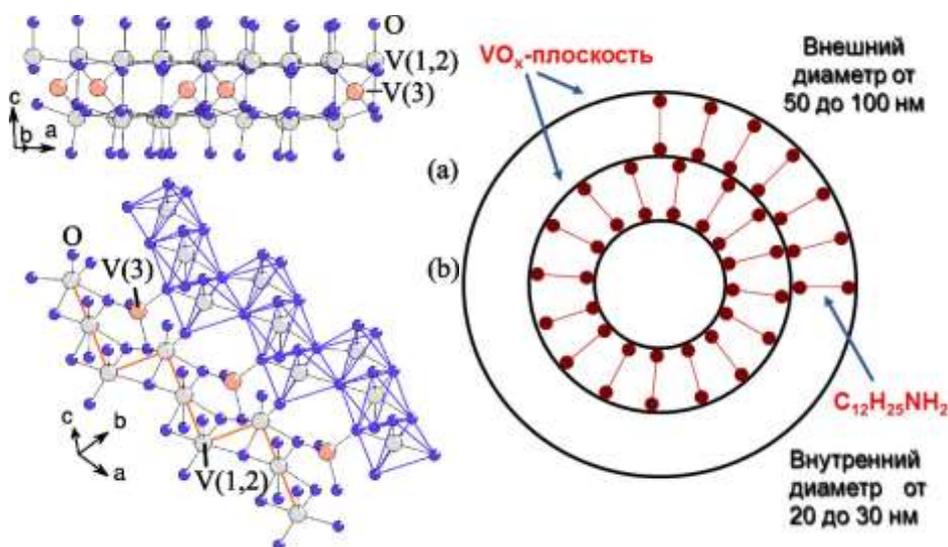


Рис.7.2.1. Левая панель: фрагмент стенки ванадий-оксидной трубки, на рисунке не учитывается кривизна стенки. Серым обозначены ионы ванадия в октаэдрическом окружении, оранжевым – в тетраэдрическом окружении, синим – ионы кислорода. Правая панель: схематическое изображение разреза многослойной ванадий-оксидной трубки, реальное число слоёв от 5 до 25. Использованы фрагменты рис. 1 из [A19].

Чтобы получить более глубокое представление о магнетизме  $\text{VO}_x\text{-NT}$ , были проведены исследования методами ядерного магнитного резонанса и магнитометрии. Магнитные измерения были выполнены И. Хельманом и др. Р. Клинггером (IFW Dresden, Германия). На рисунке 7.2.2. представлены результаты измерений температурной зависимости макроскопической восприимчивости в поле 1 Тл. Они аналогичны данным, представленным в [364]. В полученной температурной зависимости можно выделить низкотемпературную область ниже 120 К, характеризующуюся парамагнитным ходом, который удобно проследить на зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$ . При повышении температуры наблюдаются сильные отклонения от линейного поведения. Это можно объяснить, если предположить

существование дополнительного вклада в статическую спиновую восприимчивость  $\chi_d$ , проявляющегося при более высоких температурах. Этот дополнительный вклад  $\chi_d$  может быть получено путем вычитания из экспериментальной кривой восприимчивости Кюри-Вейсса  $\chi_{CW}$

$$\chi_d = \chi(T) - \chi_{CW} - \chi_0, \quad (7.2.1.)$$

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - \Theta}, \quad C = \frac{N_{CW} N_A \mu_B^2}{k_B},$$

учитывая, что спин ванадия  $V^{4+}$   $S = 1/2$ , а  $g$ -фактор равен 2. Здесь  $\Theta = -4$  К - температура Кюри-Вейсса,  $N_{CW} = 17\%$  - получившаяся из фиттинга доля ионов ванадия, дающая вклад в низкотемпературную восприимчивость, а  $\chi_0 = 7 \cdot 10^{-5}$  эмю/моль - небольшой независимый от температуры вклад, обусловленный ван-флекковским парамагнетизмом ионов V. Следуя подходу [364], можно объяснить получившийся вклад (см. рис. 7.2.3.) моделью невзаимодействующих антиферромагнитных димеров, восприимчивость которых экспоненциально снижается с понижением температуры:

$$\chi_d = \frac{\frac{N_d N_A \mu_B^2}{k_B}}{T \left[ 3 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right]}. \quad (7.2.2.)$$

Аппроксимация данных формулой 7.2.2. дает концентрацию спинов  $S = 1/2$ , связанных в димеры  $N_d = 28\%$  от всех ионов ванадия и димерную щель  $\Delta = 710$  К.

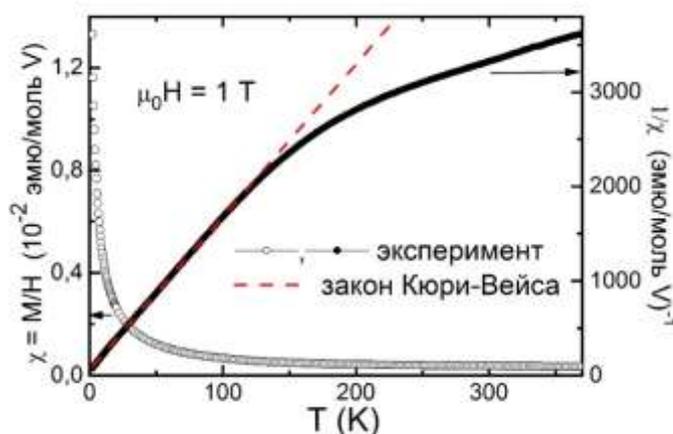


Рис. 7.2.2. Температурная зависимость статической макроскопической восприимчивости в поле 1 Тл (открытые круги). Обратная восприимчивость показана черными заполненными кругами, аппроксимация низкотемпературной части по закону Кюри-Вейсса – красная штриховая линия. Модифицированный рисунок из [A19]

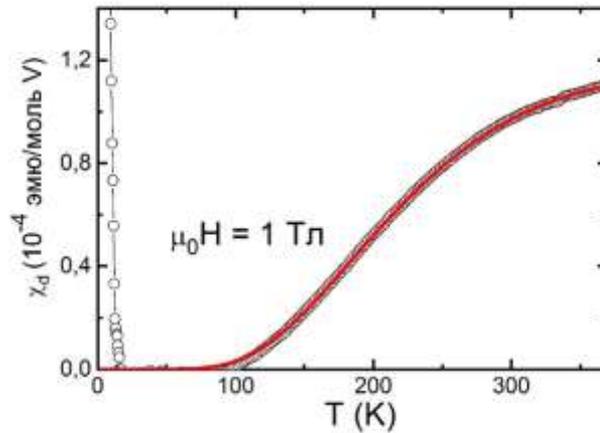


Рис. 7.2.3. Высокотемпературный вклад  $\chi_d$  в магнитную восприимчивость, полученный по формуле 7.2.1. Красная сплошная линия – аппроксимация в рамках димерной модели по уравнению 7.2.2. Модифицированный рисунок из [A19]

Из рис. 7.2.3. видно, что вклады, учтенные в выражении 7.2.1. не описывают часть температурной зависимости восприимчивости при  $T < 15$  К. Для выяснения природы низкотемпературного вклада были предприняты исследования полевой зависимости намагниченности при низкой температуре. Результат измерений представлен на рис. 7.2.4. и для описания экспериментальных данных предлагается выражение, состоящее из суммы двух вкладов:

$$M(H) = \chi_{lin}H + N_B N_A \mu_B B_S(x), \quad (7.2.3.)$$

где первая часть вызвана не зависящей от поля восприимчивостью  $\chi_{lin} = 1.8 \cdot 10^{-3}$  эмю/моль, а вторая часть учитывает нелинейность  $M(H)$  при низкой температуре из-за подворота спинов внешним полем. Здесь  $B_S(x)$  – функция Бриллюэна с  $x = H + \lambda M$ ,  $\lambda = 70$  моль/эмю – параметр теории среднего поля, полученный из фиттинга ( $g = 2$ ,  $S = 1/2$ ). Концентрация таких поляризованных полей спинов при 4.2 К  $N_B = 3\%$ .

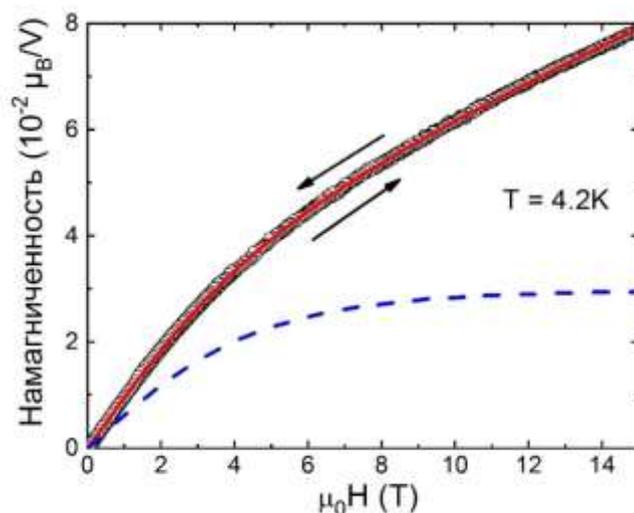


Рис. 7.2.4. Зависимость намагниченности от внешнего поля при  $T = 4.2$  К (открытые черные круги). Красная сплошная линия – аппроксимация по формуле 7.2.3. Синяя штриховая линия – второй член в выражении 7.2.3. Модифицированный рисунок из [A19]

Ядерный магнитный резонанс исследовался на ядре ванадия  $^{51}\text{V}$ , обладающим ядерным спином  $I = 7/2$  и квадрупольным моментом порядка 0.05 барн. Квадрупольное расщепление спектра ожидается для позиций ванадия V(1,2) в зигзагообразных цепочках ввиду несимметричного октаэдрического окружения и ожидается незначительным для позиций ванадия V(3) в тетраэдрическом окружении. Пример спектра приведен на рис. 7.2.5 (левая панель). При этом ширина центральной линии спектра достаточно большая даже при комнатной температуре, что свидетельствует о существенном влиянии магнитных ионов, обеспечивающих неоднородное уширение линии за счет разброса средних локальных полей на ядрах ванадия. По всей видимости, такая ширина линии. На максимуме спектра была измерена скорость спин-решеточной релаксации, при этом для описания спада намагниченности в зависимости от раздвижки между импульсами  $\tau$  наилучшее согласование с экспериментом достигалось при использовании выражения, представляющего собой сумму двух вкладов, каждый из которых соответствует описанию релаксации для центральной линии спектра со спином  $I = 7/2$  [174] (примеры описания для разных температур см. рис. 7.2.5. правая панель).

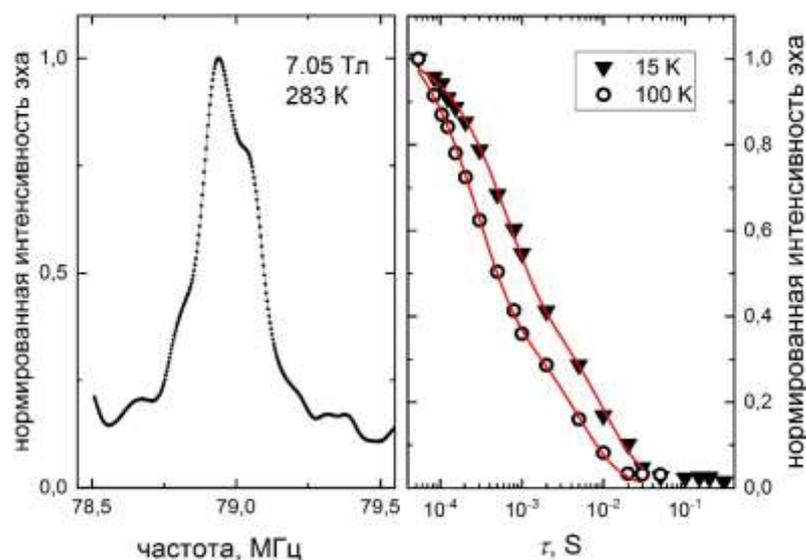


Рис. 7.2.5. Левая панель: пример спектра  $^{51}\text{V}$ , измеренного в поле 7.05 Тл при комнатной температуре. Правая панель: примеры зависимости интенсивности эха от времени раздвижки между импульсами при измерении скорости спин-решеточной релаксации при температурах 15К и 100К. Красная сплошная линия – аппроксимация суммой двух вкладов для спина  $7/2$ .

Температурная зависимость скоростей релаксации  $T_1^{-1}$ , соответствующих двум вкладам (далее «быстрый» и «медленный» вклады показана на рис. 7.2.6. Полученные скорости  $T_1^{-1}$  на порядок отличаются друг от друга и увеличиваются с ростом температуры. Отношение весов этих вкладов в релаксационный спад при  $T = 285$  К составляет  $A_{\text{быстр}} : A_{\text{медл}} \approx 2,5$ . Однако доля «быстрого» компонента уменьшается с понижением температуры, что дает  $A_{\text{быстр}} : A_{\text{медл}} \approx 0,7$  при  $T = 15$  К.

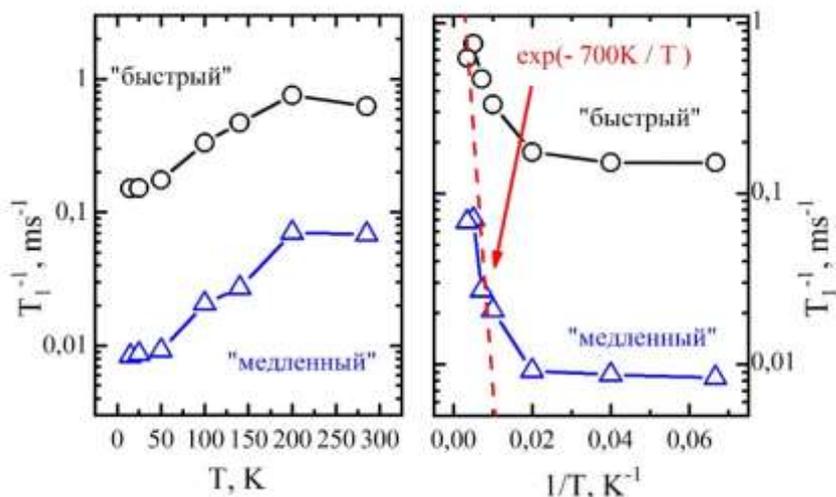


Рис. 7.2.6. Скорости «быстрого» и «медленного» вкладов в спин-решеточную релаксацию в зависимости от прямой (слева) и обратной (справа) температуры. Штриховой линией показан щелевой закон с  $\Delta = 700$  К. Модифицированный рисунок из [A19]

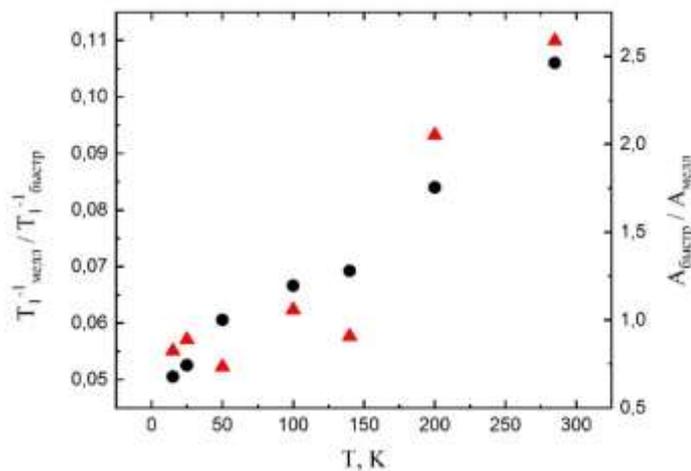


Рис. 7.2.7. Соотношение скоростей релаксации (черные круги, левая ось) и весов вкладов (красные треугольники, правая ось) в зависимости от температуры.

Как отмечалось выше, в  $\text{VO}_x$ -НТ присутствуют магнитные ионы ванадия  $\text{V}^{4+}$  и немагнитные  $\text{V}^{5+}$ . Магнитные ионы создают на ядрах флуктуирующее магнитное поле, что вызывает быструю ядерную релаксацию за счет локального сверхтонкого взаимодействия. Очевидно, что поскольку содержание  $\text{V}^{4+}$  к  $\text{V}^{5+}$  соотносится как 3:2, то все позиции немагнитных ионов находятся в одинаковом ближайшем окружении магнитных, поэтому «быстрый» сигнал, по-видимому, связан с ядрами ионов  $\text{V}^{4+}$ . Сверхтонкое поле на собственном ядре больше и обеспечивает более быструю релаксацию, чем косвенное сверхтонкое взаимодействие с ядром соседнего немагнитного иона. Когда часть ионов  $\text{V}^{4+}$  при понижении температуры образует димеры с немагнитным основным состоянием, эффективная доля быстро релаксирующих ядер уменьшается. Учитывая, что скорости релаксации для обоих вкладов уменьшаются с понижением температуры, можно сделать вывод о существенной доле косвенного сверхтонкого взаимодействия в релаксации ядер обеих позиций ванадия. Об этом же косвенно свидетельствует тот факт, что обратное соотношение скоростей следует за соотношением весов двух вкладов.

Напомню, что в структуре стенок ванадий-оксидной нанотрубки присутствуют две позиции ванадия. Расчёт суммы валентностей связей для родственного по локальной структуре материала  $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  показывает [362], [365], что ванадий в положении V(3) скорее всего имеет валентность, близкую к  $4+$  ( $d^1$ ,  $S=1/2$ ), тогда как ванадий в положениях V(1) и V(2) может иметь как валентность  $4+$ , так и  $5+$  ( $d^0$ ,  $S = 0$ ). Поскольку положение V(3) характеризуется достаточно сильной фрустрацией взаимодействий с соседями, логично предположить, что они выступают как квази-свободные спины и характеризуются Кюри-подобным вкладом в статическую восприимчивость [364]. Т.к. доля позиций V(3) в элементарной ячейке составляет  $1/7 \approx 14\%$ , а из данных восприимчивости следует большее значение  $N_{\text{CW}}=17\%$ , то, по-видимому,

квазисвободные спины находятся не только в межслоевых позициях V(3). Далее, если мы примем, что если определенных неупругим электронным рассеянием ионов  $V^{4+}$  - 60%, а позиций V(3) – 14%, то получается, что магнитными в зигзагообразных цепочках являются 46% от общего числа ионов ванадия, т.е. примерно столько же, сколько и немагнитных (40%). Если, как следует из данных восприимчивости, 28% ионов объединяются в димеры, то получается, что в цепочках находится около 18% (от общего числа) ионов  $V^{4+}$ , не входящих в димеры. Это легко понять, если предположить, что магнитные и немагнитные ионы в цепочках не чередуются строго однородно. С другой стороны, если бы эти 18% ионов являлись бы свободными спинами, то общая концентрация ионов, дающих вклад типа Кюри, была бы  $14\%+18\%=32\%$ , что явно больше, чем следует из аппроксимации той же статической восприимчивости.

Соотношение весов вкладов в скорость ядерной спин-решеточной релаксации при высоких температурах составляет примерно 70:30, что неплохо согласуется с данными EELS. При этом при низких температурах доля медленно релаксирующих ядер составляет около 60%, что означает, что доля ядер в немагнитных при низких температурах димерах составляет примерно 30%, что хорошо соответствует оценке, полученной из статической восприимчивости  $N_d = 28\%$ . Но при этом концентрация быстро релаксирующих ядер при низкой температуре составляет около 40%, что близко к полученным выше 32%, но существенно больше, чем наблюдаемое в макроскопической восприимчивости при низкой температуре  $N_{CW} = 17\%$ . Противоречие удастся разрешить, если учесть, что вследствие случайного чередования в цепочках ионов  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  в них могут образовываться не только димеры, но и тримеры и, с меньшей вероятностью, сегменты большего размера. Если в этой качественной модели мы ограничимся тримерами, то это будет означать, что при низких температурах тример имеет спин  $1/2$ , но при этом ядра всех трех ванадиев релаксируют достаточно быстро, т.е. число магнитных центров, наблюдаемых ЯМР в три раза больше, чем число спинов, следующее из анализа макроскопической восприимчивости. Таким образом, анализ результатов магнитометрии и ЯМР показывает, что в ванадий-оксидных нанотрубках реализуются различные комбинации спинов и спиновых агломератов с активационным температурным поведением. Общая картина схематически представлена на рис. 7.2.8.



Рис.7.2.8. Доля ионов ванадия в разных валентных состояниях и спиновых агломератах. Модифицированный рисунок из [A19]

В 2004 году др. Krusin-Elbaum с соавторами опубликовали [364] в журнале Nature статью, где сообщали, что они обнаружили, что легирование ионами йода или лития приводит к возникновению ферромагнитного поведения, которое сохраняется даже при температуре выше комнатной: «...нанотрубки превращаются из полупроводников с фрустрированным спином в ферромагнетики путем легирования электронами или дырками, что потенциально открывает путь к управлению спином 1/2 в гетероструктурах на основе нанотрубок» [364]. Обнаруженный высокотемпературный ферромагнетизм, хотя и открывает новые захватывающие возможности функционализации наноструктурированных оксидов, является крайне удивительным и неожиданным для оксида переходного металла со спином 1/2. С другой стороны, установленная выше величина димерной спиновой щели говорит о достаточно сильном обменном взаимодействии между соседними ионами ванадия. Вывод о наблюдении ферромагнетизма был сделан только на основании данных СКВИД-магнитометрии, что не исключает наличие отклика от возможных неконтролируемых ферромагнитных примесей. Чтобы проверить наличие или отсутствие высокотемпературного ферромагнетизма, получить представление о происхождении наблюдаемого отклика (если он будет обнаружен) и исключить по возможности влияние вышеупомянутых артефактов измерения за счет ферромагнитных примесей, было предпринято исследование с использованием комбинации различных экспериментальных методов – как глобальных (магнитометрия), так и локальных (ЯМР, ЭПР и мюонное рассеяние). Мы исследовали образцы, в которые внедрялся литий. Исходные нанотрубки, как и ранее, были изготовлены др. К. Тэшнер (IFW-Dresden, Германия). Чтобы исключить наличие ферромагнитных включений, образующихся в процессе приготовления образца, был применен совершенно другой метод интеркаляции лития -

электрохимический, который позволял более точно контролировать уровень легирования. Электрохимическое введение лития было осуществлено аспиранткой А. Попа (IFW-Dresden, Германия). Процесс введения лития и последующей характеристики образцов подробно описан в работах [A20] и [A21]. Были приготовлены образцы  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-НТ}$  с уровнем легирования  $0,05 \leq y \leq 0,6$ .

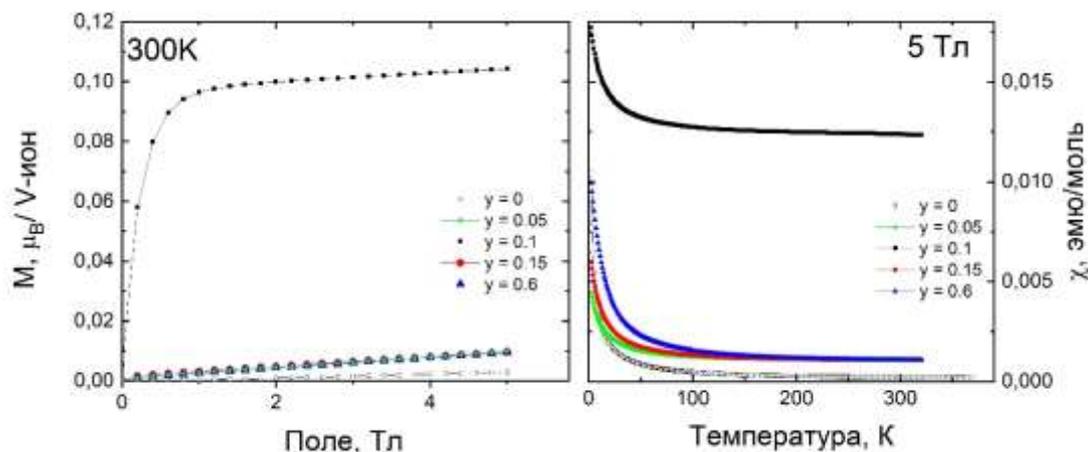


Рис. 7.2.9. Левая панель: зависимость намагниченности  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-НТ}$  от магнитного поля при 300 К при разных уровнях легирования литием. Правая панель: магнитная восприимчивость  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-НТ}$  в поле 5 Тл для разных уровней легирования литием. Открытые черные круги – недопированный образец, зеленые треугольники  $y = 0.05$ , черные квадраты  $y = 0.1$ , красные круги  $y = 0.15$ , синие треугольники  $y = 0.6$ .

Результаты измерения намагниченности легированных нанотрубок и их магнитной восприимчивости в поле 5 Тл представлены на рис. 7.2.9. В электрохимическом методе легирования, когда при приложении электрического напряжения литий внедряется в кристаллическую структуру, он отдает в систему один электрон, что изменяет валентность иона переходного металла. Поскольку изменение числа электронов в 3d-оболочке ионов ванадия означает и изменение его спина, то можно ожидать, что с легированием часть ионов  $\text{V}^{5+}$  ( $S = 0$ ) превратится в  $\text{V}^{4+}$  ( $S = 1/2$ ), т.е. число магнитных ионов увеличится. Действительно, данные магнитометрии показывают последовательный рост магнитного отклика с ростом легирования. Из этого ряда резко выделяется концентрация лития  $y = 0.1$ , при которой при комнатной температуре наблюдается выраженный ферромагнито-подобный отклик, температурная эволюция которого представлена на рис. 7.2.10. (левая панель). При этом зависимость намагниченности от поля носит выраженный гистерезисный характер (рис. 7.2.10. правая панель) с коэрцитивной силой  $2H_c \sim 23$  мТл. При этом в нелегированном материале зависимость намагниченности от поля имеет при высоких температурах линейный характер, как и ожидается для парамагнетика, хотя определенная нелинейность полевой зависимости намагниченности в полях до 0,2 Тл проявляется также при  $y = 0,05$  и при  $y = 0,15$ , но исчезает при более высоких уровнях легирования (эти измерения проводились также на образцах с  $y = 0.2$ ,  $y = 0.4$  и  $y = 0.6$ ).

Заметим, что картина для образца с  $y = 0.1$  выглядит сходно с результатами, полученными по сквид-магнитометрии в работе др. Krusin-Elbaum [364].

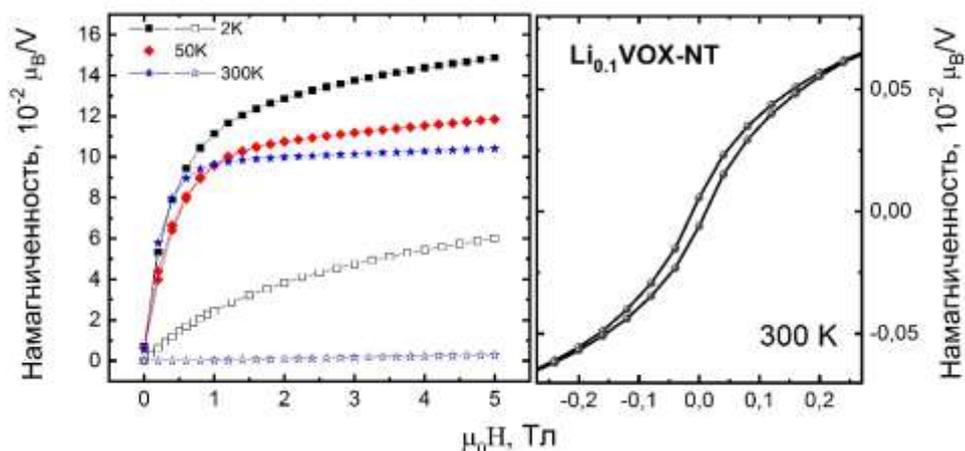


Рис. 7.2.10. Полевая зависимость намагниченности  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-NT}$  при различных температурах (левая панель). Закрытые символы – образец с  $y = 0.1$ , открытые символы –  $y = 0$ . Правая панель: гистерезис зависимости намагниченности от поля при 300 К для  $y = 0.1$ . Модифицированный рисунок из [A20]

Поскольку ферромагнитное поведение подразумевает наличие внутреннего поля в образце, для его детектирования были предприняты исследования образца с  $y = 0.1$  методом мюонного спинового вращения. В качестве референса использовался нелегированный образец с  $y = 0$ . Исследования проведены и интерпретация выполнена Х. Мэйтнером и проф. Х.-Х. Клауссом (Технический Университет Дрездена, Германия) при участии Х. Люткенса (Поль Шерер Институт, Швейцария). Полученные данные асимметрии в нулевом поле представлены на рис. 7.2.11. Видно, что как при низких, так и при высоких температурах нелегированный образец характеризуется достаточно медленной релаксацией сигнала, связанной с дипольным взаимодействием с ядерными и быстро флуктуирующими электронными моментами образца. При  $y = 0.1$  ситуация резко меняется и значительная часть сигнала асимметрии теряется на малых временах, включая мертвое время датчика. Это ясно указывает на то, что значительная часть мюонов находится в локальном квазистатическом магнитном поле. При этом примечательно отсутствие осцилляций сигнала, что свидетельствует о широком распределении значений статических полей, регистрируемых мюонами, что, вообще говоря, нехарактерно для дальнего магнитного порядка. Количественный анализ показывает, что около  $2/3$  мюонов «чувствуют» статическое поле той или иной величины, возникающее, видимо, из-за наличия магнито-упорядоченной фазы вблизи места остановки мюона. Таким образом, данные мюонного спинового вращения в нулевом поле однозначно свидетельствуют в пользу того, что магнетизм, обнаруживаемый магнитометрическими исследованиями в образцах с  $y = 0.1$ , носит

объемный, а не примесный характер, говоря в то же время в пользу микроскопического магнитного фазового расслоения. В то же время наличие дальнего магнитного порядка в нанотрубках вызывает определенные сомнения.

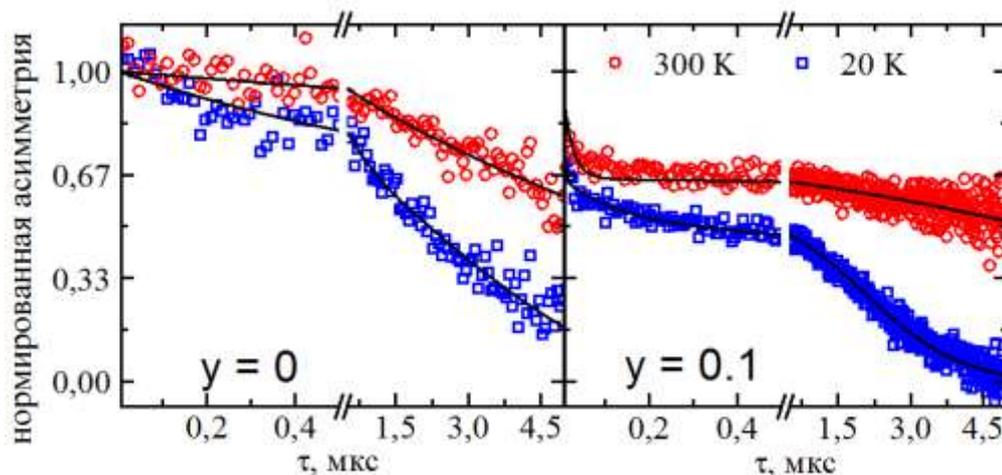


Рис. 7.2.11. Зависимость асимметрии от времени в исследованиях  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-HT}$  методом МюСР в нулевом поле для двух образцов с  $y = 0$  (левая панель) и  $y = 0.1$  (правая панель). Синим и красным показаны данные при 20 и 300 К соответственно. Черные сплошные линии показывают аппроксимацию данных с учетом быстро- и медленно релаксирующих вкладов. Использован модифицированный рисунок из работы [A20].

ЯМР-исследования  $^{51}\text{V}$  и  $^7\text{Li}$  проливают дополнительный свет на влияние легирования литием на локальные магнитные свойства. Пример спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  при температуре 15 К представлены на рис. 7.2.12. При низких температурах в спектрах различаются две компоненты, более широкая из которых смещена в низкие поля, т.е. на соответствующих ядрах присутствует локальное поле, сонаправленное внешнему. С ростом легирования относительная интенсивность низкополевой компоненты и ее ширина растут. Высокополевая более узкая компонента линии также уширяется, а ее относительная интенсивность падает. Отметим, что скорости релаксации в двух этих частях спектра отличаются, поэтому, чтобы уменьшить искажения спектра, измерения проводились на минимально возможных раздвижках между импульсами. Низкополевая линия спектра смещена за счет сверхтонкого взаимодействия по отношению к пику сигнала медленно релаксирующего ядра иона  $\text{V}^{5+}$  при  $\sim 9,22$  Тл и связана с откликом ядер магнитных ионов. Рост и уширение этого пика указывает на ожидаемое увеличение доли магнитных ионов ванадия при интеркаляции Li и подтверждает, что процесс легирования влияет на весь образец. Примечательно, что предполагаемое магнитное упорядочение в образце  $\text{Li}_{0.1}\text{VO}_x\text{-HT}$  не приводит к сдвигу или расщеплению линий наблюдаемого спектра ЯМР. Отсутствие этих изменений и существенной потери интенсивности низкополевой компоненты свидетельствует о том, что большая часть ионов V

ощущает рост магнетизма, связанный с зарядовым легированием, а не внутреннее статическое поле.

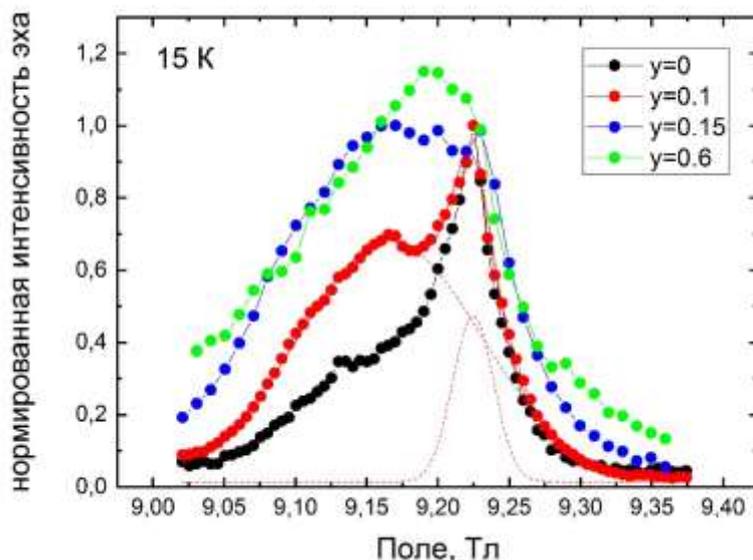


Рис. 7.2.12. Спектры  $^{51}\text{V}$  ЯМР при 15 К для разного уровня легирования литием. В качестве примера моделирования спектра двумя компонентами штриховыми линиями показаны компоненты спектра для  $y = 0.1$ . Сплошная линия, совпадающая с экспериментальными точками – сумма этих компонент.

ЯМР на ядре  $^7\text{Li}$  демонстрирует принципиально иное поведение: резонансное поле сигнала последовательно меняется при легировании, при этом изменение ширины линии не столь существенно. Это подтверждает, что ионы лития интеркалированы в нанотрубку, а не находятся возле ее поверхности. Сдвиг линии для  $y = 0.1$  выбивается из монотонного роста с легированием, он существенно больше, чем сдвиг при  $y = 0.05$  и  $y = 0.15$  (см. рис. 7.2.13.). Это означает, что сильное внутреннее поле присутствует на позициях лития только для сильномагнитного  $\text{Li}_{0.1}\text{VO}_x\text{-НТ}$ . При этом важно, что второй несмещенной линии  $^7\text{Li}$  не наблюдается в ожидаемом месте между положениями линий образцов  $\text{Li}_{0.05}\text{VO}_x\text{-НТ}$  и  $\text{Li}_{0.15}\text{VO}_x\text{-НТ}$ . Отсюда можно сделать однозначный вывод, что сильное внутреннее поле присутствует на всех ядрах лития.

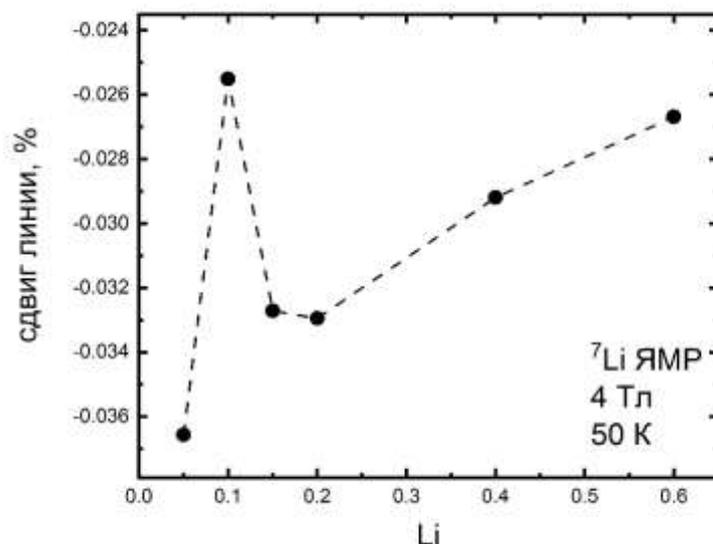


Рис. 7.2.13. Сдвиг линии  ${}^7\text{Li}$  ЯМР в зависимости от уровня легирования. Штриховая линия нанесена для удобства восприятия. Модифицированный рисунок из [A21]

ЭПР-исследование  $\text{VO}_x\text{-НТ}$  проводилось совместно с Ю. Аранго и др. В. Катаевым (IFW-Dresden, Германия) на частоте  $\nu = 9,5$  ГГц. Как и в работе [366] спектр нелегированного образца состоял из двух перекрывающихся резонансных линий с немного различающимися  $g$ -факторами  $\sim 2,0$  и  $\sim 1,97$  (см. рис. 7.2.14. левая панель), которые можно соотнести с вкладами квазисвободных спинов  $\text{V}^{4+}$  в тетраэдрическом окружении и спинов ионов  $\text{V}^{4+}$  в искаженной октаэдрической координации. Последние, будучи разделены немагнитными ионами ванадия, с понижением температуры формируют димеры и тримеры, и относительная интенсивность этого вклада падает. В легированных литием образцах систематическая эволюция спектра ЭПР в  $\text{Li}_y\text{VO}_x\text{-НТ}$  с ростом  $y$  свидетельствует об увеличении числа магнитных ионов  $\text{V}^{4+}$  и существенном уменьшении вклада, связанного с спиновыми димерами и тримерами. В образце  $\text{Li}_{0.1}\text{VO}_x\text{-НТ}$  наблюдается дополнительная узкая линия (см. рис. 7.2.14. правая панель), ширина которой  $\Delta H \sim 70$  Гс значительно меньше чем две другие компоненты спектра, тогда как  $g$ -фактор  $\sim 1,98$  близок к их  $g$ -факторам, причем оба параметра мало изменяются с температурой, за исключением низкотемпературных областей ниже  $\sim 40$  К (см. рис. 7.2.15.). Существенно, что обратная интенсивность этой линии линейна по температуре, т.е., иными словами, спиновая восприимчивость центров, дающих этот сигнал, подчиняется закону Кюри.

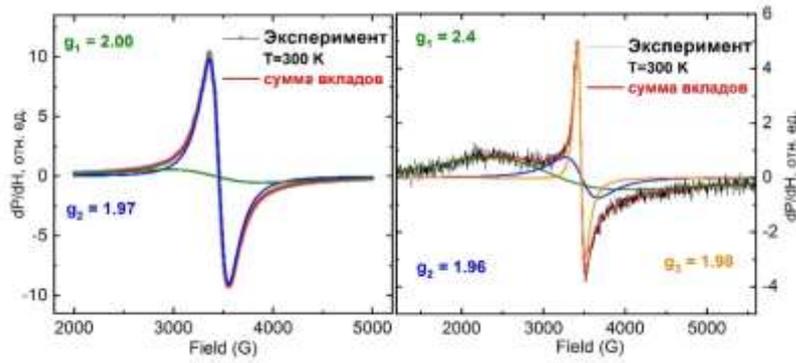


Рис. 7.2.14. Спектры ЭПР при комнатной температуре в нелегированном  $\text{VO}_x\text{-HT}$  (левая панель) и образце с содержанием лития  $y = 0.1$  (правая панель). Черным обозначены экспериментальные кривые, красным – результат моделирования несколькими вкладами. Зеленые, синие и оранжевая линии – компоненты спектра (см. текст).

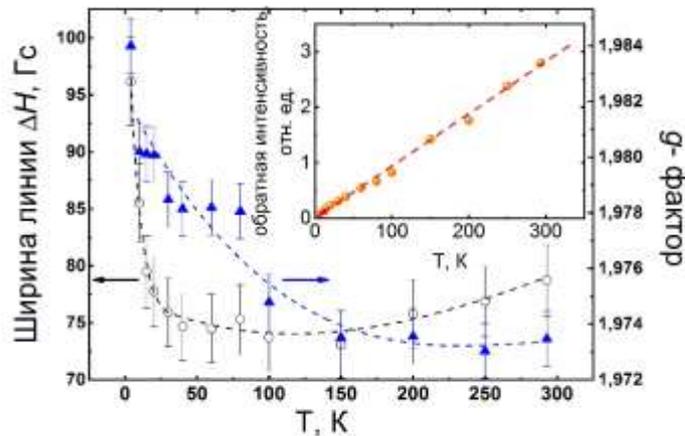


Рис. 7.2.15. Температурная зависимость ширины и  $g$ -фактора дополнительной узкой линии, наблюдающейся в  $\text{Li}_{0.1}\text{VO}_x\text{-HT}$ . Серая и синяя штриховые линии проведены для удобства восприятия. Вставка: обратная интенсивность этой линии. Красная штриховая линия – линейная аппроксимация от температуры. Модифицированный рисунок из [A20]

На основании вышеизложенных экспериментальных данных можно предложить кластерный сценарий, а не маловероятное для оксида 3d металла со спином 1/2 предположение о формировании дальнего магнитного порядка при комнатной температуре. Такие кластеры, имея суммарный спин порядка  $S = 5 \div 50$ , могут обеспечить большую величину магнитного отклика и в то же время, в силу ограничения длины спиновой корреляции размерами кластера и низкоразмерности спиновой решетки, они могут образовываться при гораздо более высоких температурах, чем трехмерный дальний порядок. По данным мюонного спинового вращения около 2/3 мюонов регистрируют внутреннее магнитное поле. Надо иметь ввиду, что, во-первых, при этом регистрируется довольно широкий разброс полей, а во-вторых, позиции, в которых останавливаются мюоны, не случайны, а определяются пространственным и кулоновским

рельефом в решетке. Поэтому цифра 2/3 не означает, что такова доля объема упорядоченной фазы, но означает, что значительное число мюонных позиций находятся вблизи магнитных кластеров.  ${}^7\text{Li}$ -ЯМР наглядно доказывает, что такие кластеры формируются вокруг/вблизи позиций лития. При этом отсутствие заметного сдвига сигнала  ${}^{51}\text{V}$ -ЯМР в ферромагнитном образце свидетельствует о том, что значительная доля как магнитных, так и немагнитных ионов ванадия не вовлечена в магнитный кластер (что, в принципе, ожидаемо, если учитывать соотношение  $y$  и  $x$ , примерно равное 0.1 к 2). Что же касается тех ионов ванадия, которые находятся внутри магнитупорядоченного кластера, сдвиг их сигнала должен быть сравним по порядку величины со сдвигом в магнитупорядоченных соединениях, что смещает сигнал за пределы области наблюдения из-за очень большого сверхтонкого поля, наведенного собственным ионом и ферромагнитно связанными с ним ближайшими соседями. В случае кластерной модели мы имеем дело не с ферромагнитным порядком, а с суперпарамагнетизмом ниже блокинг-температуры, о чем свидетельствует небольшой гистерезис полевой зависимости намагниченности. Действительно, данные по намагниченности довольно характерны для магнитного отклика суперпарамагнитных частиц с широким распределением по размерам (см., например, вариант ультрадисперсных частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [367]). При более высоких внешних полях намагниченность относительно больших кластеров уже насыщается, а наблюдаемый конечный наклон  $M(H)$  в основном определяется более мелкими суперпарамагнитными кластерами, температура блокировки которых  $T_B < 300$  К. Наблюдаемая в образце  $\text{Li}_{0.1}\text{VO}_x\text{-NT}$  дополнительная узкая линия ЭПР, характеризующаяся кюри-подобной зависимостью интенсивности, может быть прямо отнесена к резонансному отклику таких небольших незаблокированных кластеров: выше  $T_B$  поле анизотропии, которое обычно сдвигает и уширяет сигнал, усредняется за счет тепловых флуктуаций. Соответственно трансформации параметров спектра при низких температурах могут быть отнесены не только к росту корреляций магнитных ионов вне кластеров, но и постепенному переходу в заблокированное состояние кластеров небольшого размера. Известно [368], что спектр ЭПР при малых размерах частиц представляет из себя изотропную и несмещенную узкую линию. При большом размере частиц связанное с ними поле анизотропии значительно сильнее, поэтому тепловые флуктуации не могут преодолеть анизотропную ориентацию магнитных моментов даже при высоких температурах, поэтому спектр уширяется и смещается в сторону низких полей. Поэтому в случае разброса размеров кластеров ЭПР сигнал может стать размытым и даже ненаблюдаемым из-за большой суммарной ширины.

Вопрос о типе и природе упорядочения внутри кластеров остается открытым, так как, с одной стороны, смешанная валентность ванадия и возможность варьировать зарядовое состояние в больших пределах, чем набор из состояний  $d^0, S = 0$  и  $d^1, S = 1/2$ , создают простор

для моделей, с другой, квази-одномерность магнитной системы с сильной фрустрацией межцепочечных и межпланарных взаимодействий накладывает существенные ограничения на энергетический/температурный диапазон существования статического ближнего порядка. Спекулятивно можно предложить поляронный сценарий [369], [370], в том числе предположить формирование полярона аналогично рассмотренному в [A17], за счет двойного обмена ионов ванадия, связанных интеркалированным литием электроном в зоне кулоновского притяжения положительного иона лития. Взаимодействующие ферромагнитные поляроны могут образовываться за счет обменного взаимодействия локализованных зарядов с магнитными примесями, в частности, при наличии дефектов. Другой случай, достаточно сильно напоминающий рассматриваемый по экспериментальным характеристикам – это высокотемпературный ферромагнетизм с  $T_c > 300$  К, наблюдающийся в наноструктурированных разбавленных магнитных полупроводниках. В частности, интеркаляция небольшого количества магнитных ионов переходных металлов в нанокристаллы [371] немагнитного ZnO создает ферромагнитоподобный отклик, который не достигается в случае легирования объемного материала. Появление ферромагнетизма связывают с увеличением объемов доменов и образованием дефектов решетки, приводящих к локализации носителей заряда. Настраивая агрегацию нанокристаллов, можно получить магнитный отклик с не зависящим от температуры уровнем насыщения и малой коэрцитивной силой, что очень похоже на наши результаты. И, наконец, нельзя обойти вниманием серию сообщений о наблюдении ферромагнитного отклика при легировании оксидов переходных металлов с оболочкой  $d^0$  немагнитными металлами, в частности  $\text{TiO}_2\text{:K}$  [372],  $\text{SnO}_2\text{:Li}$  [373],  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Na}$ , [374],  $\text{ZnO:Li}$  [375] и других. В этих работах, появившихся уже позже наших публикаций, рассматривается теоретическая модель, включающая эффекты беспорядка и электронных корреляций, которая предполагает, что «катионная вакансия индуцирует локальные магнитные моменты на соседних атомах кислорода, которые затем взаимодействуют между собой путем расширенного обмена» [376], [377], [378]. В случае ванадий-оксидных нанотрубок определенную роль может также играть существенная кривизна поверхности, что может индуцировать электрическую или магнитную поляризацию, которая может способствовать локализации магнитных кластеров.

Обобщая изложенное в этом параграфе, можно сказать, что при помощи ЯМР в комплексе с магнитометрией, мюонным спиновым вращением и ЭПР были прояснены детали сложной магнитной системы ванадий-оксидных нанотрубок. Наличие переменной валентности ионов ванадия, в сочетании с пониженной размерностью и фрустрацией взаимодействий приводят к достаточно сложной комбинации спиновых конфигураций, составляющих магнитную систему. В частности, анализ данных позволил установить, что помимо отдельных

спинов и антиферромагнитных димеров, имеющих спиновую щель порядка 700 К, в образцах присутствует заметное количество спиновых тримеров. При исследовании ванадий-оксидных трубок с литиевой интеркалляцией, было установлено, что наблюдающийся при высоких температурах отклик ферромагнитного типа не является артефактом метода приготовления. Показано, что в веществе реализуется не макроскопический дальний порядок, а система кластеров, образующихся вокруг иона лития и включающих в себя небольшую часть ионов ванадия. Обнаружен широкий разброс температур блокировки образующегося суперпарамагнетика, свидетельствующий о разбросе размеров кластеров.

### **7.3. Влияние дефектов на спиновые возбуждения во фрустрированном магнетике $\text{Al}_2\text{CoO}_4$ .**

Как сказано в главе 1.2, близость магнитной решетки типа алмаза в  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  к критической точке делает его основное состояние чувствительным к даже небольшим возмущениям. В частности, как показали эксперименты, одним из факторов может служить частичная инверсия позиций Al и Co количественно определяющаяся параметром инверсии  $x$ , ( $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ). Исследования на порошковых образцах выявили признаки состояния спиновой жидкости для  $x < 0,0643$ , которое переходит в состояние спинового стекла для  $x \geq 0,101$  [130]. О коллинеарном порядке для малой инверсии  $x < 0,06$  сообщалось в работах [127], [129]. В присутствии инверсии позиций должен работать механизм упорядочения «порядок за счет квенч-беспорядка», который частично снимает вырождение состояний в спиновой жидкости за счет наличия случайных дефектов в спиновой решетке в дополнение к вышеупомянутому механизму «порядок через беспорядок». Ожидается, что примеси локально деформируют спиновую структуру и благоприятствуют определенным волновым векторам для спиральной 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. Для изучения основного состояния и спиновых возбуждений были исследованы резонансные свойства кристалла, который, в отличие от исследованных в публикациях, имеющих к началу работы, характеризовался достаточно малым, хотя и не нулевым параметром инверсии. Было важно получить кристалл, который обладает достаточной стехиометрией, чтобы основное состояние не было спиновым стеклом, но в то же время содержал точечные дефекты, порождающие локальные искажения структуры, что может оказаться важным возмущающим фактором, учитывая близость фазовой границы.

В представленном исследовании использовался монокристалл  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с параметром инверсии  $x \approx 8\%$ , изготовленный А. Малюком (Гельгольмц-центр Берлин, ФРГ). Часть этого кристалла ранее изучалась методами рассеяния нейтронов и термодинамическими методами [128], [126]. Макроскопические магнитные измерения показали, с одной стороны, наличие при температуре около  $T^* = 8 \text{ K}$  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 были не характерны для состояния спинового стекла (наблюдавшегося при более высоком значении параметра  $x$  в порошковых образцах [123], [125]), т.к. положение максимума не зависело от частоты измерения. В работе [128] такое магнитное поведение было отнесено к предположительному режиму спиновой жидкости при повышенных температурах и появлению нетрадиционного статического ближнего коллинеарного АФМ-порядка ниже характерной температуры  $T^* = 8 \text{ K}$ . Еще более интригующими представляются результаты исследований нейтронного рассеяния [126], [128], демонстрирующие 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. Такое обилие низколежащих уровней авторы связывают с близостью обменных параметров к критической точке. Надо отметить, что кроме модели спиральной спиновой жидкости, характеризующейся конечной корреляционной длиной и достаточно длинным временем корреляции при низких температурах, авторы не исключают и другую модель для описания квазистатического состояния: набор коллинеарных АФ доменов конечного размера, характеризующихся различным направлением магнитных подрешеток в разных доменах. В пользу этой модели свидетельствует рост интенсивности и уменьшение ширины брэгговских пиков при приложении внешнего поля вдоль соответствующих направлений в кристалле. Тем не менее, предположение о спиновых возбуждениях, характерных не только для коллинеарной, но и для спиральной фазы при конечных температурах, возможно и в рамках этой модели.

В двух направлениях внешнего поля  $\text{H} \parallel (001)$  и  $\text{H} \parallel (101)$  Ш. Циммерманом и др. В. Катаевым (ИФВ-Дрезден, ФРГ) были выполнены измерения высокополевого ЭПР, которые дали очень похожие результаты в обеих ориентациях поля. Спектр высокополевого ЭПР  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  содержит единственную линию лоренцевой формы во всем диапазоне температур исследования. По наклону частотно-полевой зависимости этой линии при комнатной

температуре можно точно определить  $g$ -фактор. Его значение  $g = 2,25$  характерно для иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации лиганда [379]. Отметим, что  $\text{Co}^{2+}$  в этой координации имеет спин  $S = 3/2$  и не обладает орбитальным угловым моментом в основном состоянии. Таким образом,  $g$ -фактор изотропен, и его отклонение от чисто спинового значения равного 2, связано с эффектами спин-орбитальной связи более высокого порядка. Ширина линии достаточно большая уже при высокой температуре, а при  $T < 100\text{K} \approx \Theta_{\text{CW}}$  ширина резко растет, а сама линия непрерывно смещается в сторону меньших полей, что свидетельствует о появлении короткодействующих квазистатических корреляций на временной шкале ЭПР значительно выше  $T^* = 8\text{K}$ . При  $T < T^*$  положении линии существенно отклоняется от высокотемпературной линейной зависимости, и её частотно-полевая характеристика напоминает резонансную ветвь двухподрешеточного антиферромагнетика в «жестком» направлении. Эта зависимость обнаруживает щель при  $H = 0$  (рис. 7.3.1.). Аппроксимация соотношением  $h\nu = (\Delta_{(H=0)} + (g\mu_B H)^2)^{0.5}$  [182] дает значение щели  $\Delta_{(H=0)} = 118 \pm 16\text{ ГГц}$  или  $0,48\text{ мэВ}$ . В ЭПР измеряются моды спинового возбуждения при нулевом волновом векторе  $q$ . Поэтому наблюдаемая щель при  $T < T^*$ , очевидно, соответствует щели спиновых волн в центре магнитной зоны ( $q = 0$ ), возникающей из-за магнитной анизотропии в антиферромагнетике, и хорошо согласуется с величиной щели, наблюдаемой в эксперименте по неупругому нейтронному рассеянию на том же кристалле [126]. Отметим, что отклонение частотно-полевой характеристики линии ЭПР от линейного хода сохраняется и при температурах значительно выше  $T^*$  (см. рис. 7.3.3.).

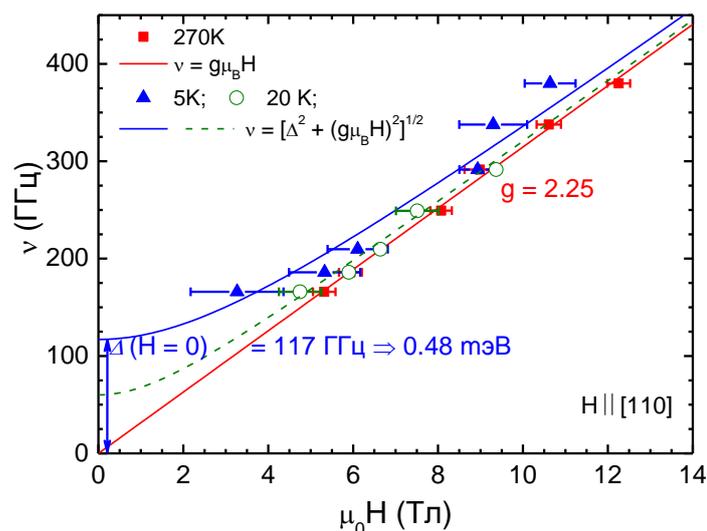


Рис. 7.3.1. Зависимость частоты линии ЭПР от резонансного поля при высокой ( $T = 270\text{ K}$ ) и низкой ( $T = 5$  и  $20\text{ K}$ ) температурах (красные, синие и зеленые символы соответственно). Сплошные линии соответствуют аппроксимации парамагнитной и АФМ-резонансной зависимости (см. текст). Штриховая линия – расчетная зависимость  $\nu(H_{\text{res}})$  при  $T = 20\text{ K}$  Модифицированный рисунок из [A22]

Измерения ЯМР на монокристалле  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  проводились на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (природное содержание 100%), которые имеют спин  $I = 5/2$ , квадрупольный момент  $Q = 0,149$  барн и гироманнитное отношение  $\gamma_n = 11,094$  МГц/Тл. Характерные спектры ЯМР при комнатной температуре показаны на рис. 7.3.2. Спектры состоят из основной линии и сателлитов, положение которых имеет выраженную угловую зависимость. Спектр коллапсирует в одну линию, когда направление внешнего поля приближается к кристаллической оси (101). Для дальнейших ЯМР-экспериментов были выбраны две ориентации: (001) наиболее разрешенная и (101) коллапсированная.

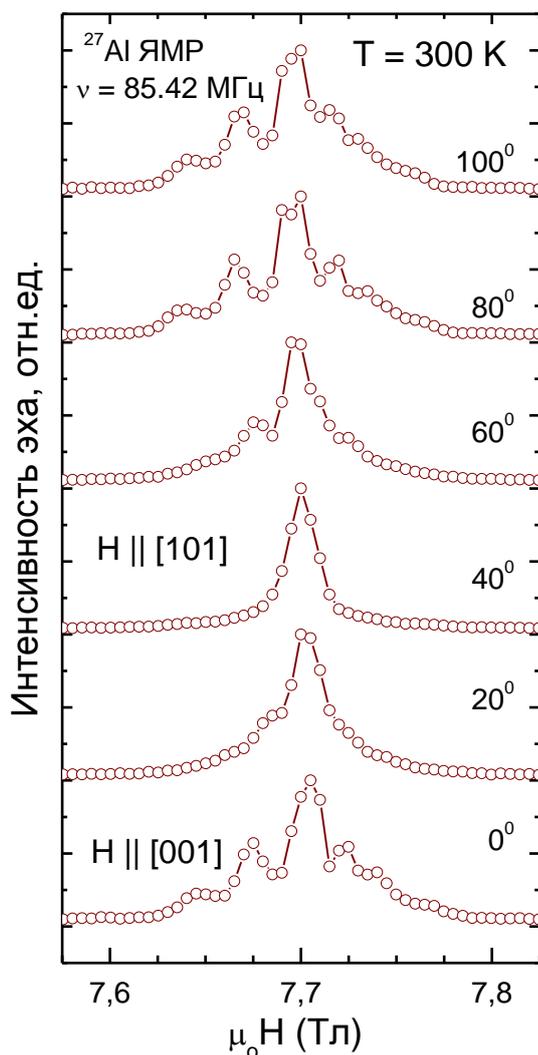


Рис. 7.3.2. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  при комнатной температуре для различных направлений приложенного магнитного поля  $H$ , полученные вращением  $H$  вокруг кристаллографической оси (010). На графике указаны углы, которые вектор поля образует с осью (100). Модифицированный рисунок из [A22]

Успешное моделирование квадрупольно расщепленного спектра ЯМР  $^{27}\text{Al}$  может быть достигнуто только за счет добавления второго вклада с другим весом  $p_0 \sim 10\%$  (рис.7.3.3.). Спектр можно достаточно хорошо смоделировать как сумму квадрупольно-расщепленного спектра с квадрупольными частотами  $[v_{Q1}, v_{Q2}, v_{Q3}, v_{Q4}] = [0,632, 0,332, 0,521, 0,798]$  МГц и с параметром асимметрии  $\eta = 0,253$  ( $\eta$  оценивалось с использованием модели точечных зарядов.), и дополнительной слабой линии без квадрупольных сателлитов. Появление дополнительной линии легко понять, если учесть инверсию позиций Al – Co, составляющую 8%. Ядро  $^{27}\text{Al}$  в инвертированном узле находится в центре правильного тетраэдра кислородных лигандов, где градиент электрического поля равен нулю.

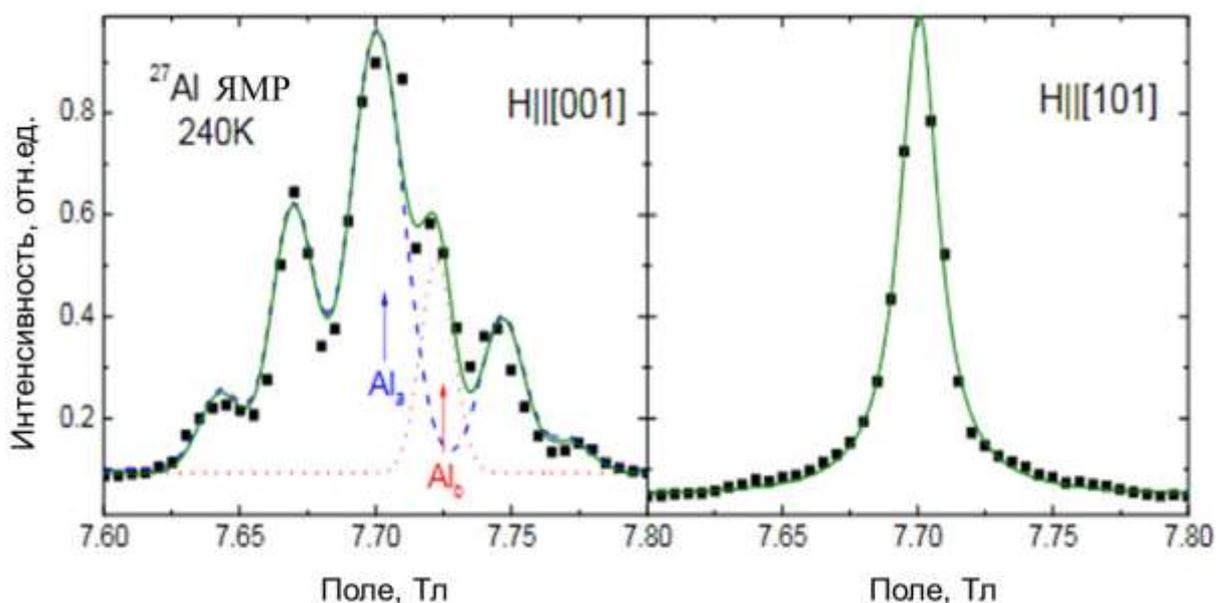


Рис. 7.3.3. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$   $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  при температуре 240 К для двух ориентаций магнитного поля. Синие пунктирные и красные пунктирные линии — это сигналы от Al в регулярном и инвертированном положениях соответственно. Зеленая линия - суммарная интенсивность. Модифицированный рисунок из [A23]

При  $T < 100$  К наблюдается существенная трансформация спектра ЯМР  $^{27}\text{Al}$  как для разрешенной (001), так и для сколлапсированной (101) ориентаций монокристалла (рис. 7.3.4.). Спектры сильно уширяются и для ориентации внешнего поля (101) приобретают гауссову форму без какой-либо видимой структуры. Примечательно, что и ниже  $T^* = 8$  К не появляется структура, которая обычно наблюдается в состоянии дальнего соразмерного антиферромагнитного порядка. Для определения температурной зависимости параметров, спектры были смоделированы двумя вкладками с относительными весами 9:1. Для ориентации поля (001) индивидуальная ширина квадрупольных линий для основного компонента и ширина

линии для второстепенной компоненты служили подгоночными параметрами. Для сколлапсированной (101) ориентации сигнал ЯМР моделировался двумя гауссианами с соотношением весов 9:1. Однако точность определения параметров менее интенсивной линии была низкой, поэтому для этой ориентации далее будут рассматриваться параметры только линии от регулярной позиции алюминия.

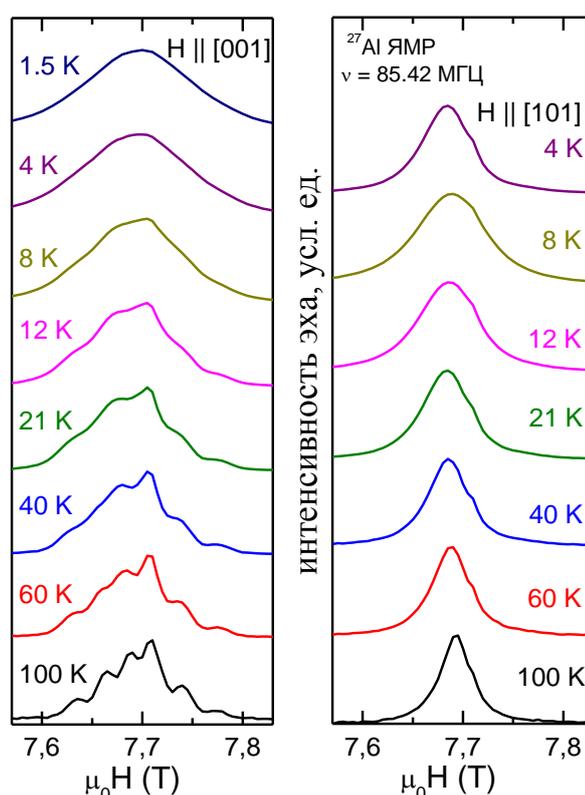


Рис. 7.3.4. Температурная трансформация спектров  $^{27}\text{Al}$  ЯМР в двух ориентациях поля. Модифицированный рисунок из [A22]

Сдвиг линии ЯМР характеризует локальную намагниченность на позиции ядер алюминия. Линейное соотношение  $K = K_{\text{orb}} + A\chi$  выполняется в расширенном диапазоне температур для обоих направлений внешнего поля как показано на рис. 7.3.5. Здесь  $K_{\text{orb}}$  — температурно-независимый вклад в сдвиг,  $A$  — константа сверхтонкой связи. Сверхтонкие константы для регулярных и инвертированных позиций Al отличаются по величине и слегка анизотропны:  $A^{[001]}_{\text{reg}} = -0,95 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $A^{[101]}_{\text{reg}} = -0,89 \text{ кЭ}/\mu_B$  и  $A^{[001]}_{\text{invert}} = -0,55 \text{ кЭ}/\mu_B$  соответственно. Поскольку расстояние от регулярных позиций алюминия до магнитных ионов кобальта меньше, чем в инвертированном, то соотношение величины констант сверхтонкого взаимодействия на двух позициях не вызывает удивления. Ниже  $T \sim 22 \text{ K}$  зависимость сдвига

от макроскопической восприимчивости существенно отклоняется от линейности, указывая на возникновении спин-коррелированного режима с большим временем корреляции.

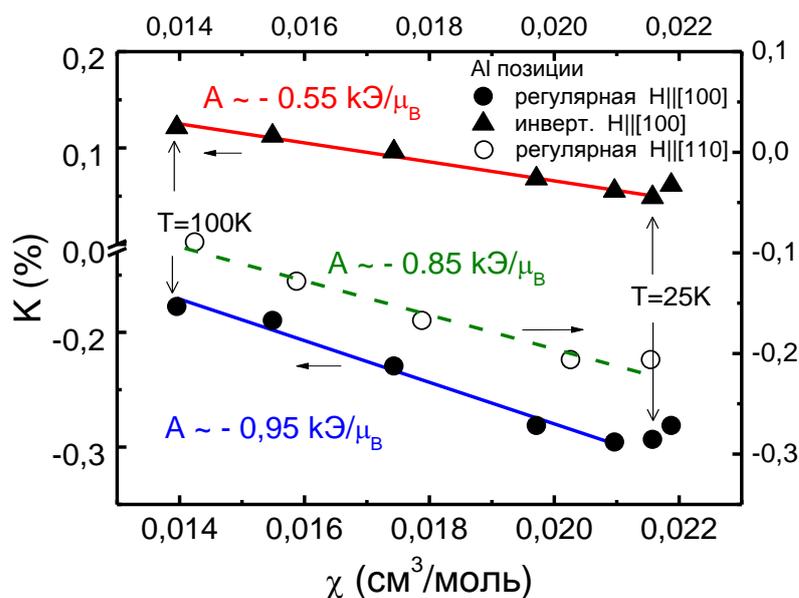


Рис. 7.3.5. Зависимость сдвига линии от макроскопической восприимчивости для регулярной (круги) и инвертированной (треугольники) позиций. [A22]

Ядерная релаксация измерялась на максимуме спектра и аппроксимировалась с учетом наличия вкладов от двух позиций алюминия. Поскольку ширина компонент линий значительна, особенно при низкой температуре, для аппроксимации использовалась стретч-экспоненциальная формула, где коэффициент  $\beta$  близок к 1 при высокой температуре и постепенно уменьшается с её понижением. Для определения скорости спин-решеточной релаксации использовалась формула, учитывающая, что ядерный спин равен 5/2:

$$M_b(t) = A_{reg}M_a + A_{irreg} \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{1i}}\right)^\beta\right), \quad \text{где} \quad (6.3.4.)$$

$$M_a = M_0 \left(1 - f \left(\frac{50}{63} \exp\left(-\left(\frac{15t}{T_1}\right)^\beta\right) + \frac{8}{45} \exp\left(-\left(\frac{6t}{T_1}\right)^\beta\right) + \frac{1}{35} \exp\left(-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right)\right)\right)$$

Пример такой аппроксимации представлен на рис. 7.3.6. (левая верхняя панель). Зависимость скоростей релаксации  $1/T_{1r}$  и  $1/T_{1i}$  от  $T$  представлена на рис. 7.3.6. (правая панель) для двух геометрий магнитного поля. Соотношение высокотемпературных значений скоростей релаксации примерно соответствует отношению квадратов соответствующих сверхтонких констант. В низкотемпературной области наблюдается пик релаксации при  $T^* = 8 \text{ K}$ , причем наличие острого пика, а не размытого максимума в данном случае удивительно: такая форма характерна для фазового перехода, а не постепенного роста времени корреляции. Чтобы оценить изменение времени корреляции с температурой, воспользуемся формулой Редфилда [170]:

$$T_1^{-1} = \gamma_n^2 [\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2}] \tau_0 / (1 + \omega_n^2 \tau_0^2) \quad (6.3.4.)$$

где  $H_x$  и  $H_y$  – величина компонент поля на позиции ядра,  $\omega_n$  – частота ЯМР,  $\tau_0$  – время корреляции. Температурное поведение времени корреляции (рис. 7.3.6. левая нижняя панель) одинаково для ядер алюминия на обеих позициях и для обеих ориентаций магнитного поля. Это означает, что мы имеем дело с единственной магнитной системой, проявляющей сложную динамику. В то же время в ближайшей верхней окрестности  $T^*$  температурное поведение скорости спин-решеточной релаксации для разных направлений поля несколько отличается (рис. 7.3.6. правая панель). Это объясняется различием в изменении эффективных сверхтонких констант при росте длины спиновых корреляций.

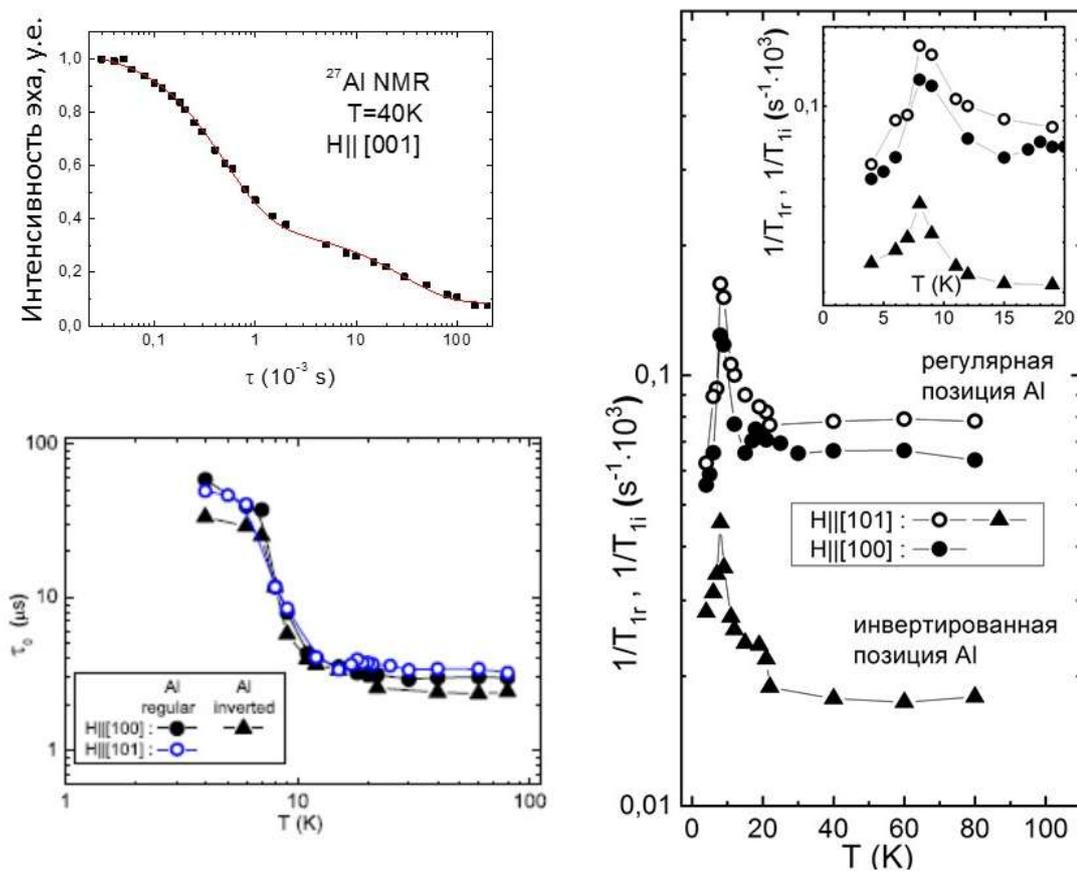


Рис. 7.3.6. Левая верхняя панель: пример спада интенсивности стимулированного эха от времени раздвижки между вторым и третьим импульсами. Красная линия – аппроксимация выражением 6.3.4. Левая нижняя панель: температурная зависимость времени корреляции для разных позиций алюминия и ориентаций внешнего поля. Правая панель: температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации для разных позиций и ориентации поля. Вставка показывает низкотемпературный регион. Модифицированный рисунок из [A22] и [A23]

Температурная зависимость ширины линии ЯМР для регулярной позиции Al, полученная при моделировании спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , представлена на рис. 7.3.7, левая панель. Ширина линии, характеризующая распределение локальных полей, слабо растет по закону Кюри-Вейса при высоких температурах, следуя макроскопической восприимчивости. При этом зависимость для  $H \parallel (101)$  имеет выраженную точку перегиба в районе  $T \sim 13$  К, т.е. ближайшей окрестности  $T^*$ , где рост ширины линии становится существенно более крутым (рис. 7.3.7., правая панель) и вплоть до самых низких температур ширина линии не становится константой, что ожидалось бы для дальнего порядка. Этот рост, очевидно, обусловлен развитием спиновых корреляций, причем примечательно, что он удовлетворительно соответствует увеличению интенсивности магнитного брэгговского пика в соразмерном положении в эксперименте нейтронного рассеяния (рис. 3. [126]). Его интенсивность приведена на вставке к рис. 7.3.7 для сравнения. Такое сходство позволяет предположить, что дополнительное уширение линий ЯМР связано с возникновением статического (ближнего) порядка при  $T^*$ . При внешнем поле, направленном вдоль оси (001) ширина линии отклоняется от зависимости  $\chi(T)$  при значительно более высоких температурах, чем в случае  $H \parallel (101)$ , а низкотемпературный рост более плавный (рис. 7.3.7. основная панель). Интересно, что рост ширины линии ЯМР в ориентации (001) близко следует за ростом интенсивности диффузных полос на нейтронограмме, соединяющих магнитные брэгговские пики (рис. 5. [126]). Как обсуждалось выше, эти полосы связаны с тепловым заселением несоизмеримых низкоэнергетических копланарных спиральных состояний в  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , которые, по-видимому, и вносят анизотропный вклад в ширину линии ЯМР.

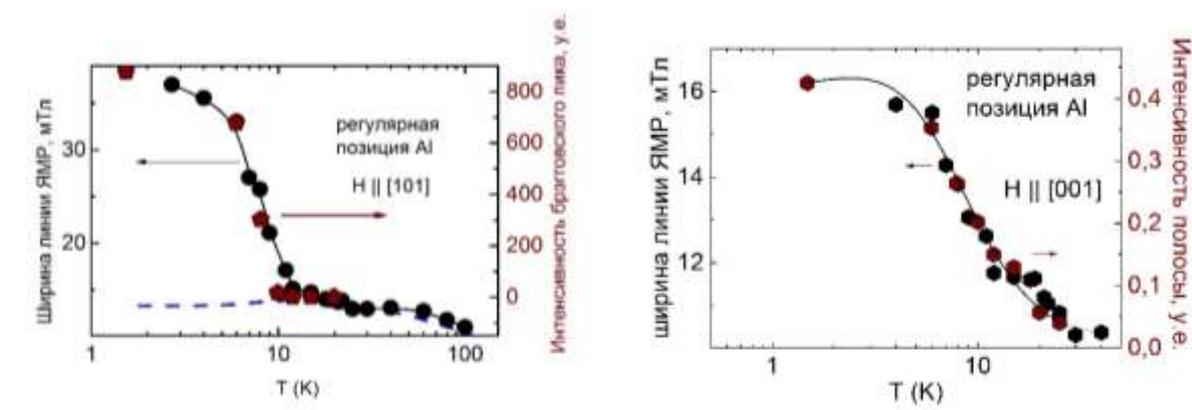


Рис. 7.3.7. Температурная зависимость ширины линии при  $H \parallel (101)$  (левая панель) и  $H \parallel (001)$  (правая панель) вместе с температурной зависимостью полученных из данных нейтронной дифракции интенсивности брэгговского пика и диффузной полосы соответственно. Синяя штриховая линия – макроскопическая восприимчивость в условных единицах. Модифицированный рисунок из [A22]

Для верификации предположения об установлении ближнего порядка ниже 8 К был применен еще один локальный метод исследования – мюонная спектроскопия (др. Х. Люткенс,

Поль Шерер институт, Виллингген, Швейцария). В установке  $\mu$ SR монокристалл  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  устанавливался в криостате на держателе с направлением (110) параллельно мюонному пучку, а спин мюона был наклонен вверх на  $45^\circ$ . Ниже  $T^*$  регистрируются сильно затухающие колебания поляризации мюона, что свидетельствует о статическом порядке и наличии достаточно большого количества магнитно-неэквивалентных мюонных позиций в магнитной структуре. Основные параметры, полученные после обработки эксперимента, представлены на рис. 7.3.8. На верхнем графике показано появление квазистатической магнитной фракции при  $T < T^* = 8$  К и соответствующее изменение частоты вращения спина мюона (вставка). очень хорошо согласуется с интенсивностью магнитного брэгговского пика, появляющегося на нейтронограмме при  $T^*$  [126], который показан на верхней вставке для сравнения. Нижние два графика характеризуют спиновую динамику, регистрируемую с помощью  $\mu$ SR. Максимум скорости динамической релаксации  $\lambda_L$  приходится на  $T^*$ . Стретч-параметр  $\beta$  падает ниже 1. Это, как и в ЯМР, указывает на большую неоднородность спиновой динамики, которая непрерывно замедляется по мере приближения к  $T^*$ . Примечательно, что ниже перехода скорость динамической релаксации  $\lambda_L$  остается относительно большой ( $0,4 \text{ мкс}^{-1}$ ), что говорит в пользу того, что низкотемпературный порядок лишь квазистатический.

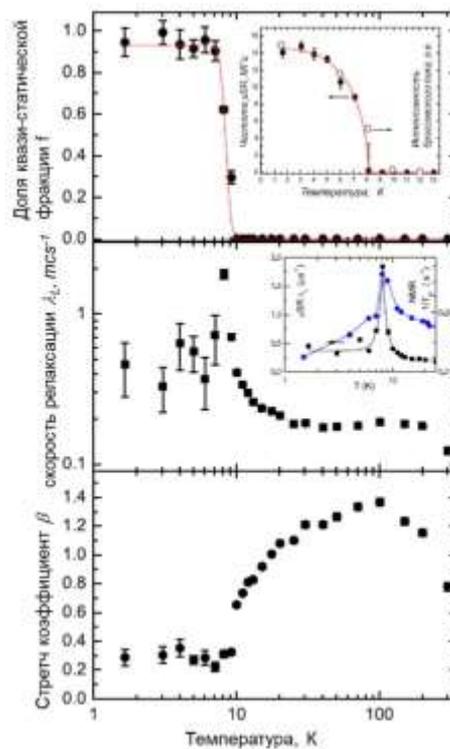


Рис. 7.3.8. Вверху: доля квазистатической магнитной фракции и частота вращения мюона по сравнению с интенсивностью магнитного брэгговского пика (вставка). В центре: скорость продольной релаксации мюона  $\lambda_L$  и ее сравнение со скоростью релаксации ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (вставка). Внизу: стретч-показатель  $\beta$ , иллюстрирующий увеличение распределения времен флуктуаций электронного спина ( $\beta < 1$ ) ниже 100 К (подробности см. в тексте) [A22]

Обобщим вышеизложенные экспериментальные факты. Несмотря на то, что  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  находится на фазовой диаграмме (рис. 1.2.24) в области, соответствующей дальнему Неелевскому порядку, в исследуемом монокристалле, в отличие от [129] и [127], наблюдается лишь ближний порядок. Отметим, что в данных ЭПР отсутствует какая-либо значимая аномалия при  $T^* = 8$  К, которая обычно маркирует магнитный фазовый переход к дальнему трехмерному АФМ порядку. Огромная ширина сигнала  $\Delta H \sim 12$  Тл при  $T = 5$  К отражает широкое распределение внутренних полей в основном состоянии, характерное только для ближнего порядка. Это согласуется с непрерывным уширением сигнала ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в том числе и ниже  $T^*$ . Спектр остается широким и бесструктурным даже при самых низких температурах, в то время как дальний коллинеарный АФМ порядок должен приводить к сужению и структурированию спектра ЯМР монокристалла. Таким образом,  $T^*$  можно рассматривать скорее как температуру кроссовера, а не как точку фазового перехода. Это особенно четко видно в экспериментах в магнитном поле, хотя в  $\mu\text{SR}$  в нулевом поле доля магнитной фракции развивается довольно резко при  $T^*$ , а температурное поведение сильно затухающей частоты вращения спина мюона, указывающей на довольно неоднородную магнитную систему, точно следует за интенсивностью магнитного брэгговского пика. Итак, упорядочение фрустрированной спиновой системы в рассматриваемом образце  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  является ближним, со спиновыми флуктуациями, сохраняющимися даже при  $T \ll T^*$ . При этом область медленной электронной спиновой динамики, обусловленной множественными квазивыврожденными низкоэнергетическими состояниями, гораздо шире, чем ближайшие окрестности  $T^*$ . Она вносит основной вклад в скорость спин-решеточной релаксации  $\mu\text{SR}$  и ЯМР при температурах вплоть до 40 К, а также в значительное расширение диапазона критического уширения и сдвига линии ЭПР. Проведенные эксперименты показали, что развивающиеся спиновые корреляции неоднородны и анизотропны. Любопытно то, что, судя по всему, ближний статический порядок является соразмерным (или даже коллинеарным антиферромагнитным, как предсказывает одна из моделей). При этом термически активированные возбуждения могут быть несоразмерными спиральными, что, по-видимому, и определяет анизотропию температурного поведения ряда полученных характеристик.

Анализ данных раскрывает интересный режим на фазовой диаграмме, где контролируемый привнесенный беспорядок оказывает нетривиальное влияние на магнетизм антиферромагнетика с фрустрированной спиновой решеткой типа алмаза. Как уже было отмечено во введении к гл. 6, известно, что сильный беспорядок обычно вызывает состояние спинового стекла, тогда как небольшой беспорядок в спиновых решетках с небольшими фрустрациями обычно просто снижает температуру упорядочения, например, за счет спинового разбавления. По-видимому, в трехмерных фрустрированных спиновых решетках

контролируемое увеличение беспорядка также может вызвать необычный эффект за рамками этих двух предельных случаев, особенно если спиновая решетка близка к критической нестабильности, как в  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . 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.

### **Выводы главы 7.**

1. Дырки, введенные в  $\text{LaCoO}_3$  путем замещения La на Sr или Ca, изменяют степень окисления одного из ионов  $\text{Co}^{3+}$  на  $4+$  и трансформируют шесть ближайших ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состояние. Двойное обменное взаимодействие, вызванное легирующей дыркой, ферромагнитно связывает 7 соседних ионов кобальта, порождая большой магнитный отклик. ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  как локальный метод позволяет заключить, что, дополнительное искажение кристаллического поля, вносимое из-за отличий размера ионов La и Sr, по-видимому, играет незначительную роль в формировании полярона.

2. Ванадий-оксидные нанотрубки демонстрируют сложную температурную зависимость статических и динамических магнитных свойств, т.к., помимо ярко выраженной двумерности структуры, их решетка содержит как магнитные ионы  $\text{V}^{4+}$ , так и немагнитные ионы  $\text{V}^{5+}$ , распределенные, по-видимому, почти случайным образом. Из анализа данных магнитометрии и  $^{51}\text{V}$  ЯМР недопированных  $\text{VO}_x\text{-NT}$  установлено сосуществование квази-свободных спинов, димеров, тримеров и немагнитных ионов ванадия. Допирование литием не просто привносит дополнительный заряд и магнетизм в систему, переводя часть  $\text{V}^{5+}$  в  $\text{V}^{4+}$ , но на определенном уровне допирования порождает суперпарамагнитные кластеры, состоящие из нескольких десятков ионов ванадия, дающие сильный магнитный отклик при температурах вплоть до комнатной.

3.  $^{27}\text{Al}$  ЯМР исследования фрустрированного магнетика  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  выявили четкие признаки неоднородной медленной спиновой динамики с последующим постепенным переходом в квазистатическое состояние при  $T^* = 8$  К. Скорее всего, порядок является ближним, при этом спиновые флуктуации сохраняются даже при  $T < T^*$ . Небольшой

структурный беспорядок (инверсия позиций Co/Al) за счет локальной модуляции конкурирующих обменных взаимодействий, размывающей фазовую границу, способствует сосуществованию фаз, разделенных критической точкой, и стимулирует одновременное проявление соответствующих обеим соседствующим фазам низкоэнергетических спиновых возбуждений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В представленной диссертации проведено систематическое экспериментальное исследование эффектов сочетания пониженной размерности, фрустрации спинового взаимодействия и различной степени беспорядка и типа дефектов в сложных оксидах 3d металлов. Методами ядерного магнитного и квадрупольного резонанса, дополненными другими комплементарными методами, получены данные об основном состоянии, спиновых возбуждениях и температурной эволюции систем с различной размерностью магнитной решетки, в присутствии или отсутствии фрустрации и дефектов. Обобщая полученные результаты, хочется в первую очередь отметить ряд черт, характеризующих не конкретные вещества, а, по-видимому, целые группы близких по строению систем.

В первую очередь отметим, что для квази-двумерных систем с фрустрациями внутривоскостных взаимодействий 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 наличия 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 вносит существенный вклад в магнитные характеристики вещества.

Информативность и достоверность 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 основным методом исследования был дополнен другими техниками изучения спиновой системы, глобальными и локальными, статическими и динамическими. Именно такой комплексный подход обеспечивает

разносторонний взгляд и достоверность при построении модели температурной эволюции, основного состояния и возбуждений спиновой системы рассматриваемых сложных соединений.

Ниже собраны основные выводы исследований, изложенных в экспериментальных главах диссертации.

1. Исследования методом ЯМР, дополненные данными ЭПР и магнитной восприимчивости подтверждают теоретические предсказания о наличии чередования ФМ- и АФМ-цепочек Cu(II) со спином  $S = 1/2$  в слоях BaAg<sub>2</sub>Cu[VO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Температурная зависимость сдвига компонент спектра <sup>51</sup>V ЯМР позволяет проследить за эволюцией локальной восприимчивости каждого типа цепочек по отдельности.

2. В Ni-гибридном соединении NiCl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> с дефектами в спиновых цепочках реализуется пространственно-неоднородное основное состояние. АФМ-кластеры, индуцируемые обрывами цепочек, при понижении температуры объединяются из-за роста антиферромагнитной корреляционной длины. Помимо упорядоченной фазы существуют мезоскопические области, характеризующиеся халдейновской спиновой щелью.

3. Благодаря наличию небольшой инверсии позиций литий – медь в соединении Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> с альтернированным обменом в спиновых цепочках, спиновые цепочки распадаются на сегменты разной длины с разным магнитным поведением. Эти подсистемы маскируют магнитный отклик друг друга и взаимно влияют друг на друга. <sup>7</sup>Li ЯМР как локальный метод позволяет однозначно доказать наличие ярко выраженного щелевого поведения основной части спиновой системы с наблюдаемой спиновой щелью около 90 К, а также наличие квазипарамагнитных объектов с бесщелевым поведением. При низких температурах наличие дефектов снимает межцепочечную фрустрацию и характер магнитной системы становится двумерным. Модель сегментов цепи позволяет описать данные различных экспериментальных методов.

4. В соединении с сильно фрустрированными спиновыми цепочками LiCuSbO<sub>4</sub> с ферромагнитным обменом между ближайшими соседями установлены явные признаки возникновения нематической жидкости, индуцированной магнитным полем при поле выше ~ 13 Тл. Анализ результатов <sup>7</sup>Li ЯМР-исследований указывает на достаточно широкий диапазон устойчивости спин-нематического жидкостного состояния в LiCuSbO<sub>4</sub> выше поля кроссовера из фазы волн спиновой плотности. Это состояние можно рассматривать как предвестник предполагаемой упорядоченной спин-нематической фазы, которая возникнет в LiCuSbO<sub>4</sub> при еще более низких температурах. Определена зависимость спиновой щели от магнитного поля, свидетельствующая о ее одномагнетонном характере.

5. В сложном оксиде  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub> наблюдается нетривиальный эффект взаимодействия подрешетки фрустрированных квантовых спиновых цепочек ( $S=1/2$ ) и подрешетки

псевдоспиновых центров  $1/2$  (квантовых электрических диполей). Квантовые диполи, образованные ионами  $\text{Li}_I$ , находящимися в расщепленной кристаллографической позиции, переходят в фазу дипольного стекла при 70 К. Таким образом они создают случайный потенциал электрического поля на позициях меди, который возмущает и пиннингует обусловленные взаимодействием Дзялошинского-Мория зачатки мультиферроидного поведения в системе коррелированных спинов  $\text{Cu}$ . В результате в цепочках меди образуется спиновая структура типа «буравчик» и мультиферроичность ниже магнитного упорядочения при  $T_N$  не наблюдается. При этом к стеклообразному застыванию подрешетки электрических диполей лития приводит именно развитие спиральных корреляций спинов меди в цепочках, внося беспорядок и в кулоновский рельеф на позициях  $\text{Li}_I$ .

6. В спин-цепочечном соединении  $\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$  прыжковое движение лития в пределах одной расщепленной позиции характеризуется энергией активации, которая на полтора порядка меньше, чем аналогичная величина для прыжкового движения лития с одной позиции на другую, наблюдаемого в схожем по структуре соединении  $\text{LiCuSbO}_4$  при температурах выше 350 К при дефиците лития около 10%.

7. Моделирование полученных экспериментально  $^7\text{Li}$  ЯМР спектров в квази-двумерном магнетике  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  с магнитной решеткой типа пчелиных сот позволяет определить основное состояние в упорядоченной фазе как зигзагообразную антиферромагнитную спиновую структуру.

8. По данным  $^{23}\text{Na}$  ЯМР, дополненным исследованиями теплоемкости и магнитометрии, построена фазовая диаграмма квази-двумерного сотового магнетика  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , в котором теоретические расчеты предполагают наличие китаевского взаимодействия. Экспериментальные данные демонстрируют трансформацию антиферромагнитной структуры под действием внешнего магнитного поля, подавление магнитного порядка, постепенное развитие фазы насыщения. Определены области сильных спиновых корреляций, а также выявлены признаки щелевого гейзенберг-китаевского поведения в области значений полей, где магнитный порядок подавлен, а насыщение еще не наблюдается.

9. Комплексные исследования методами  $^{51}\text{V}$  ЯМР и  $^{115}\text{In}$  ЯКР, дополненными данными магнитометрии и МюСР, квази-двумерного сотового магнетика  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ , характеризующегося сильной фрустрацией межплоскостного взаимодействия и небольшой степенью инверсии позиций  $\text{Cu}/\text{V}$ , указывают на нетривиальную ступенчатую температурную трансформацию магнитной подсистемы. Регистрируется двумерное спиновое состояние ниже 39 К, характеризующееся статической альтернированной («стаггерд») намагниченностью, температурная эволюция которой согласуется с предсказаниями двумерной модели ХУ. При дальнейшем понижении температуры около 18 К происходит кроссовер в упорядоченное

3D-состояние. Результаты исследований ядерной спин-решеточной релаксации указывают на поведение типа Березинского-Костерлица-Таулесса и близость топологического перехода в квазидвумерном статическом состоянии.

10. Исследования методом  $^{27}\text{Al}$  ЯМР установили, что в квазидвумерном когоме-соединении  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$  с частичной инверсией позиций Al/Co изинговские спины кобальта, находящиеся в кагоме-плоскостях, при температуре  $T_{\text{fl}} \approx 40$  К образуют кластеры с ближним квазистатическим порядком/очень медленной динамикой коррелированных спинов, которые при понижении температуры связываются в трехмерную сеть через своеобразные мостики – гейзенберговские спины кобальта, находящегося на позициях алюминия между кагоме-плоскостями. Нерегулярность расположения и небольшое количество таких «мостиков» не позволяет развиваться трехмерному дальнему порядку, но приводит при  $T_{\text{f}} = 20$  К к образованию кластерного спинового стекла, где размер двумерных кластеров определяется степенью инверсии позиций Al/Co.

11. Как показали данные DC и AC магнитометрии, теплоемкости и  $^7\text{Li}$  ЯМР, для 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 характерна ступенчатая трансформация магнитной системы при понижении температуры. Последовательная смена состояний является следствием баланса между ростом длины внутрикластерных и межкластерных корреляций. Обнаружено, что возникающая система двумерных кластеров с медленной спиновой динамикой замерзает по типу кластерного спинового стекла. В этом статическом состоянии рост длины межплоскостных АФМ корреляций способствует формированию статических трехмерных областей с ближним статическим АФМ порядком, сосуществующих с окружающей спин-стекольной матрицей.

12. Вакансии на позициях лития, образующиеся в  $\text{Li}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{O}_2$ , способствуют инициации и росту подвижности ионов в системе. Полученное из ЯМР спектроскопии и релаксометрии значение энергии активации прыжковой подвижности ионов лития сравнимо с результатами, полученными другими методами для слоистых литийсодержащих соединений.

13. Дырки, введенные в  $\text{LaCoO}_3$  путем замещения La на Sr или Ca, изменяют степень окисления одного из ионов  $\text{Co}^{3+}$  на  $4+$  и трансформируют шесть ближайших ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состояние. Двойное обменное взаимодействие, вызванное легирующей дыркой, ферромагнитно связывает 7 соседних ионов кобальта, порождая большой магнитный отклик. ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  как локальный метод позволяет заключить, что, дополнительное искажение кристаллического поля, вносимое из-за отличного от La размера иона Sr, по-видимому, играет незначительную роль в формировании полярона.

14. Ванадий-оксидные нанотрубки демонстрируют сложную температурную зависимость статических и динамических магнитных свойств, т.к., помимо ярко выраженной

двумерности структуры, их решетка содержит как магнитные ионы  $V^{4+}$ , так и немагнитные ионы  $V^{5+}$ , распределенные, по-видимому, почти случайным образом. Из анализа данных магнитометрии и  $^{51}V$  ЯМР недопированных  $VO_x$ -NT установлено сосуществование квазисвободных спинов, димеров, тримеров и немагнитных ионов ванадия. Допирование литием не просто привносит дополнительный заряд и магнетизм в систему, переводя часть  $V^{5+}$  в  $V^{4+}$ , но на определенном уровне допирования порождает суперпарамагнитные кластеры, состоящие из нескольких десятков ионов ванадия, дающие сильный магнитный отклик при температурах вплоть до комнатной.

15.  $^{27}Al$  ЯМР исследования фрустрированного магнетика  $CoAl_2O_4$  выявили четкие признаки неоднородной медленной спиновой динамики с последующим постепенным переходом в квазистатическое состояние при  $T^* = 8$  К. Скорее всего, порядок является ближним, при этом спиновые флуктуации сохраняются даже при  $T < T^*$ . Небольшой структурный беспорядок (инверсия позиций  $Co/Al$ ) за счет локальной модуляции конкурирующих обменных взаимодействий, размывающей фазовую границу, способствует сосуществованию фаз, разделенных критической точкой, и стимулирует одновременное проявление соответствующих обеим соседствующим фазам низкоэнергетических спиновых возбуждений.

## 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. Moskvin, 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. Moskvin, 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. Valentí, 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.*

## 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. *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds.* / Jongh L.D. - Netherlands: Springer, 1990
3. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. / Mermin H., Wagner N.D. // *Phys. Rev. Lett.* . - 1966. - Vol. 17. - P. 1133. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
4. Experiments on simple magnetic model systems. / Jongh L.J.D., Miedema A.R. // *Advances in Physics.* - 1974. - Vol. 23. - P. 1. - DOI: <https://doi.org/10.1080/00018739700101558>.
5. Critical phenomena and renormalization-group theory. / Pelissetto A., Vicari E. // *Physics Reports.* - 2002. - Vol. 368. - P. 549. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(02\)00219-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(02)00219-3).
6. Linear magnetic chains with anisotropic coupling. / Bonner J.C., Fisher M.E. // *Physical Review.* - 1964. - Vol. 135. - pp. A640-658. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A640>.
7. Thermodynamics of spin  $S=1/2$  antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. / Johnston D.C., Kremer R.K., Troyer M., Wang X., Klümper A., Bud'ko S.L., Panchula A.F., Canfield P.C. // *Physical Review B.* - Vol. 61. - pp. 9558-9606. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9558>.
8. Thermodynamics of the Spin-  $1/2$  Antiferromagnetic Uniform Heisenberg Chain. / Klümper A., Johnston D.C. // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. - Vol. 84. - P. 4701. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4701>.
9. Susceptibility of the spin  $1/2$  Heisenberg antiferromagnetic chain. / Eggert S., Affleck I., Takahashi M. // *Phys. Rev. Lett.* - 1994. - Vol. 73. - No. 332. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.332>.
10. Proton magnetic resonance in single crystals containing antiferromagnetic linear chains. I. / Klaassen S., T.O., Poulis, Wittekoek N.J. // *Physica.* - 1968. - Vol. 39. - pp. 293–312. - DOI: [doi:10.1016/0031-8914\(68\)90170-5](https://doi.org/10.1016/0031-8914(68)90170-5) .
11. Milestones of low-D quantum magnetism. / Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Markina M. // *npj Quant Mater.* - 2018. - Vol. 3. - P. 18. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0090-7>.
12. Study of one-dimensional nature of  $S=1/2$   $(\text{Ba,Sr})_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{BaCuP}_2\text{O}_7$  via  $31\text{P}$  NMR. / Nath R., Mahajan A.V., Büttgen N., Kögler C., Loidl A., Bobroff J. // *Phys. Rev. B.* - 2005. - Vol. 71. - P. 174436. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.174436>.
13. NMR relaxation in half-integer antiferromagnetic spin chains. / Sachdev S. // *Phys. Rev. B.* - 1994. - Vol. 50. - P. 13006. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.13006>.
14. Long-range magnetic ordering of quasi-one-dimensional  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ . / Belik A.A., Uji S., Terashima T., Takayama-Muromachi E. // *J. Solid State Chem.* - 2005. - Vol. 178. - pp. 3461–3463. - DOI: [doi:10.1016/j.jssc.2005.08.030](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.030).
15. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State. / Haldane F.D.M. // *Phys. Rev. Lett.* 50, 1153. - 1983. - Vol. 50. - P. 1153. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1153>.
16. Presumption for a Quantum Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional  $S = 1$  Heisenberg Antiferromagnet  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ . / Renard J.P., Verdaguer M., Regnault L.P., Erkelens

- W.A.C., Rossat-Mignod J., Stirling W.G. // *Europhysics Lett.* - 1987. - Vol. 3. - P. 945. - DOI: 10.1209/0295-5075/3/8/013.
17. Low-Frequency Fluctuations in  $S = 1$  Heisenberg Antiferromagnetic Chains: Nuclear Spin Relaxation in High Field in  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (NENP). / Gaveau P., Boucher J.P., Regnault L.P., Renard J.P. // *Europhys. Lett.* - 1990. - Vol. 12. - P. 647. - DOI: 10.1209/0295-5075/12/7/013.
  18. Experimental evidence for the lowest excitation mode in the  $s=1$  Haldane-gap system: High-field proton magnetic relaxation in  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ . / Fujiwara N., Goto T., Maegawa S., Kohmoto T. // *Phys. Rev. B.* - 1992. - Vol. 45. - P. 7837. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.7837>.
  19. Spin fluctuation and static properties of the local moments in the Haldane-gap system  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  studied by  $^1\text{H}$  NMR. / Fujiwara N., Goto T., Maegawa S., Kohmoto T. // *Phys. Rev. B.* - 1993. - Vol. 47. - P. 11860. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.11860>.
  20. NMR relaxation in the spin-1 Heisenberg chain. / Capponi S., Dupont M., Sandvik A.W., Sengupta P. // *Phys. Rev. B.* - 2019. - Vol. 100. - P. 094411. - DOI: 10.1103/PhysRevB.100.094411.
  21. Low Temperature Spin Diffusion in the One-Dimensional Quantum O3 Nonlinear sigma model. / Sachdev S., Damle K. // *Phys. Rev. Lett.* - 1997. - Vol. 78. - P. 943. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.943>.
  22. Exchange coupling in the alternating-chain compounds catena-di- $\mu$ -chloro-bis(4-methylpyridine)copper(ii), catena-di- $\mu$ -bromobis(n-methylimidazole)copper(ii), catena-[hexanedione]bis(thiosemicarbazonato)]copper(II). / Hall J.W., Marsh W.E., Weller R.R., Hatfield W.E. // *Inorg. Chem.* - 1981. - Vol. 20. - P. 1033. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50218a017>.
  23. Alternating chains with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions. theory and magnetic properties. / Borrás-Almenar J.J., Coronado E., Curely J., Georges R., Gianduzzo J.C. // *Inorg. Chem.* - 1994. - Vol. 33. - P. 5171. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00101a006>.
  24. Низкоразмерный магнетизм. / А. Н. Васильев, Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. - Москва: Физматлит, 2018. - 300 pp.
  25. Microscopic magnetic modeling for the  $s\ 1/2$  alternating-chain compounds  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ . / Schmitt M., Janson O., Golbs S., Schmidt M., Schnelle W., Richter J., Rosner H. // *Phys. Rev. B.* - 2014. - Vol. 89. - P. 174403. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174403>.
  26. Characterization of the spin gap nature in  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  using  $^{23}\text{Na}$  NMR. / Kuo C., Jian T., C. Lue. // *J. Alloys Compd.* - 2012. - Vol. 531. - P. 1. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.121>.
  27. The concept of frustration in spin glasses. / Anderson P.W. // *Journal of the Less Common Metals.* - 1978. - Vol. 62. - pp. 291-294. - DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90040-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90040-1).
  28. Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net. / Wannier G.H. // *Phys. Rev.* - 1950. - Vol. 79. - P. 357. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.357>.
  29. Spin liquids in frustrated magnets. / Balents L. // *Nature.* - 2010. - Vol. 464. - pp. 199–208. - DOI: <https://doi.org/10.1038/nature08917>.

30. Strongly Geometrically Frustrated Magnets. / Ramirez A.P. // Annual Review of Materials Science. - 1994. - Vol. 24. - pp. 453-480. - DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>.
31. Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory. / Lacroix C., Mendels P., Mila F. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. - XXVI, 682 pp.
32. Plaquette valence bond ordering in a J1–J2 Heisenberg antiferromagnet on a honeycomb lattice. / Mosadeq H., Shahbazi F., Jafari S.A. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2011. - Vol. 23. - P. 226006. - DOI: [doi:10.1088/0953-8984/23/22/226006](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/22/226006).
33. Honeycomb antiferromagnet with a triply degenerate dimer ground state. / Kumar R., Kumar D., Kumar B. // Phys.Rev.B. - 2009. - Vol. 80. - P. 214428. - DOI: [10.1103/PhysRevB.80.214428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214428).
34. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. / Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. - Москва: Физматлит, 2016. - 632 pp.
35. Chiral Order and Electromagnetic Dynamics in One-Dimensional Multiferroic Cuprates. / Furukawa S., Sato M., Onoda S. // Phys. Rev. Lett. - 2010. - Vol. 105. - P. 257205. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257205>.
36. Exact Solution of Ground State for Uniformly Distributed RVB in One-Dimensional Spin-1/2 Heisenberg Systems with Frustration. / T.Hamada, Kane J., Nakagawa S., Natsume Y. // J. Phys. Soc. Jpn. - 1988. - Vol. 57. - pp. 1891-1894. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.57.1891>.
37. Mean field theory on the incommensurate ground state of the zigzag spin chain. / Sun L., Dai J., Qin S., Zhang J. // Physics Letters A. - 2002. - Vol. 294. - P. 239. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(02\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(02)00063-4).
38. One-Dimensional Isotropic Spin-1/2 Heisenberg Magnet with Ferromagnetic Nearest-Neighbor and Antiferromagnetic Next-Nearest-Neighbor Interactions. / Tonegawa T., Harada I. // J. Phys. Soc. Jpn. - 1989. - Vol. 58. - pp. 2902-2915. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.58.2902>.
39. NMR in incommensurate systems: non-local effects. / Blinc R., Seliger J., Zumer S. // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1985. - Vol. 18. - pp. 231S-2330. - DOI: [DOI 10.1088/0022-3719/18/11/014](https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/11/014).
40. Spiral plane flops in frustrated helimagnets in external magnetic field. / Utesov O.I., Syromyatnikov A.V. // Phys. Rev. B. - 2018. - Vol. 98. - P. 184406. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.184406>.
41. Field induced changes in cycloidal spin ordering and coincidence between magnetic and electric anomalies in BiFeO3 multiferroic. / Andrzejewski B., A.Molak, B.Hilczer, A.Budziak, R.Bujakiewicz-Korońska. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2013. - Vol. 342. - pp. 17–26. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.059>.
42. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu2O2. / Gippius A.A., Morozova E.N., Moskvin A.S., Zalessky A.V., Bush A.A., Baenitz M., Rosner H., Drechsler S.L. // Phys. Rev.B. - 2004. - Vol. 70. - P. 020406. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.020406>.
43. Magnetic phase diagram of the frustrated S=12 chain magnet LiCu2O2. / Bush A.A., Glazkov V.N., Hagiwara M., Kashiwagi T., Kimura S., Omura K., Prozorova L.A., Svistov L.E., Vasiliev A.M., Zheludev A. // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 85. - P. 054421. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054421>.
44. Magnetic structure of low-dimensional LiCu2O2 multiferroic according to 63,65Cu and 7Li NMR studies. / Sadykov A.F., Gerashchenko A.P., Piskunov Y.V., Ogloblichev V.V., Smol'nikov A.G., Verkhovskii S.V., Yakubovskii A.Y., Tishchenko E.A., Bush A.A. // J. Exp.

- Theor. Phys. - 2012. - Vol. 115. - pp. 666–672. - DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776112090105>.
45. Exotic phases of frustrated antiferromagnet LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Bush A.A., Büttgen N., Gippius A.A., Horvatić M., Jeong M., Kraetschmer W., Marchenko V.I., Sakhratov Y.A., Svistov L.E. // Phys. Rev. B. - 2018. - Vol. 97. - P. 054428. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.054428>.
  46. Helical ground state and weak ferromagnetism in the edge-shared chain cuprate NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Drechsler S.L., Richter J., Gippius A.A., Vasiliev A., A. A. Bush. // Europhys. Lett.. - 2006. - Vol. 73. - pp. 83-89. - DOI: [10.1209/epl/i2005-10356-y](https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10356-y).
  47. NMR study of the paramagnetic state of low-dimensional magnets LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Ogloblichev V.V., Smol'nikov A.G., Verkhovskii S.V., Arapova I.Y., Volkova Z.N., Mikhalev K.N., Bush A.A. // J. Exp. Theor. Phys. - 2017. - Vol. 124. - pp. 286–294. - DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776117010071>.
  48. Spin polarization of the magnetic spiral in NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy. / Gippius A.A., Moskvin A.S., Drechsler S.L. // Phys. Rev. B. - 2008. - Vol. 77. - P. 180403(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.180403>.
  49. Magnetic resonance on LiCuVO<sub>4</sub>. / Kegler C., Büttgen N., Nidda H.A.K.V., Krimmel A., Svistov L., Kochelaev B.I., Loidl A., Prokofiev A., Aßmus W. // Eur. Phys. J. B. - 2001. - Vol. 22. - pp. 321–326. - DOI: <https://doi.org/10.1007/s100510170109>.
  50. NMR study of lineshifts and relaxation rates of the one-dimensional antiferromagnet LiCuVO<sub>4</sub>. / Kegler C., Büttgen N., Nidda H.A.K.V., Loidl A., Nath R., Mahajan A.V., Prokofiev A.V., Aßmus W. // Phys. Rev. B. - 2006. - Vol. 73. - P. 104418. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104418>.
  51. NMR studies of incommensurate quantum antiferromagnetic state of LiCuVO<sub>4</sub>. / Smith R., Reyes A.P., Ashey R., Caldwell T., Prokofiev A., Assmus W., Teitel'baum G. // Physica B: Condensed Matter. - 2006. - Vol. 378-380. - pp. 1060-1061. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.01.409>.
  52. Anisotropic Spin Fluctuations in the Quasi One-Dimensional Frustrated Magnet LiCuVO<sub>4</sub>. / Nawa K., Takigawa M., Yoshida M., Yoshimura K. // J. Phys. Soc. Jpn. - 2013. - Vol. 82. - P. 094709. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.094709>.
  53. High-field NMR of the quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO<sub>4</sub>. / Büttgen N., Kuhns P., Prokofiev A., Reyes A.P., Svistov L.E. // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 85. - P. 214421. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.214421>.
  54. Magnetic resonance in quantum spin chains. / Nidda H.A., Büttgen N., Loidl A. // Eur. Phys. J. Spec. Top. - 2009. - Vol. 180. - pp. 161–189. - DOI: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2010-01217-0>.
  55. Multiferroics with Spiral Spin Orders. / Y.Tokura, S.Seki. // Adv.Mater. - 2010. - Vol. 22. - pp. 1554-1565. - DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901961>.
  56. Ferroelectricity in an S = 1/2 Chain Cuprate. / Park S., Choi Y.J., Zhang C.L., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. - 2007. - Vol. 98. - P. 057601. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.057601>.
  57. Correlation between Spin Helicity and an Electric Polarization Vector in Quantum-Spin Chain Magnet LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Seki S., Yamasaki Y., Soda M., Matsuura M., Hirota K., Tokura Y. // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol. 100. - P. 127201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.127201>.

58. Nonrelativistic multiferrocity in the nonstoichiometric spin-1/2 spiral-chain cuprate LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Moskvina A.S., Panov Y.D., Drechsler S.L. // *Phys. Rev. B*. - 2009. - Vol. 79. - P. 104112. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104112>.
59. Does ferroelectric polarization in LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uniquely originate from spiral spin order? / Qin M.H., Guo Y.J., Dong S., Wang K.F., Liu J.M. // *Journal of Applied Physics*. - 2009. - Vol. 105. - P. 07D908. - DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3062823>.
60. Magnetic field control of ferroelectric polarization and magnetization of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compound. / Yan Q., An D. // *Chinese Phys. B*. - 2014. - Vol. 23. - P. 087502. - DOI: [10.1088/1674-1056/23/8/087502](https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/8/087502).
61. Magnetic structure of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Capogna L., Reehuis M., Maljuk A., Kremer R.K., Ouladdiaf B., Jansen M., Keimer B. // *Phys. Rev. B*. - 2010. - Vol. 82. - P. 014407. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.014407>.
62. Electronic structure, magnetic, and dielectric properties of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. / Leininger P., Rahlenbeck M., Raichle M., Bohnenbuck B., Maljuk A., Lin C.T., Keimer B., Weschke E., Schierle E., Seki S., Tokura Y., Freeland J.W. // *Phys. Rev. B*. - 2010. - Vol. 81. - P. 085111. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085111>.
63. Magnetic Structure and Ferroelectricity in Low-Dimensional Cuprates LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as Determined by NMR Spectroscopy. / Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Ogloblichev V.V., Geraschenko A.P., Smol'nikov A.G., Verkhovskii S.V., Arapova I.Y., Mikhalev K.N., Bush A.A. // *Phys. Metals Metallogr.* - 2019. - Vol. 120. - pp. 646–652. - DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X19050156>.
64. Dielectric properties and electrical switching behaviour of the spin-driven multiferroic LiCuVO<sub>4</sub>. / Ruff A., Krohns S., Lunkenheimer P., Prokofiev A., Loidl A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. - 2014. - Vol. 26. - P. 485901. - DOI: [10.1088/0953-8984/26/48/485901](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/48/485901).
65. Observation of chiral solitons in LiCuVO<sub>4</sub>. / Grams C.P., Brüning D., Kopatz S., Lorenz T., Becker P., Bohatý L., Hemberger J. // *Commun Phys*. - 2022. - Vol. 5. - P. 37. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00811-8>.
66. Chirality-driven ferroelectricity in LiCuVO<sub>4</sub>. / Ruff A., Lunkenheimer P., Nidda H.A., Widmann S., Prokofiev A., Svistov L., Loidl A., Krohns S. // *npj Quantum Mater.* - 2019. - Vol. 4. - P. 24. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0163-2>.
67. Emergent multipolar spin correlations in a fluctuating spiral: The frustrated ferromagnetic spin-1/2 Heisenberg chain in a magnetic field. / Sudan J., Lüscher A., Läuchli A.M. // *Phys. Rev. B*. - 2009. - Vol. 80. - P. 140402(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.140402>.
68. Theory of spin excitations in a quantum spin-nematic state. / Smerald A., Shannon N. // *Phys. Rev. B*. - 2013. - Vol. 88. - P. 184430. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.184430>.
69. Magnon pairing in quantum spin nematic. / Zhitomirsky M., Tsunetsugu H. // *EPL*. - 2010. - Vol. 92. - P. 37001. - DOI: [10.1209/0295-5075/92/37001](https://doi.org/10.1209/0295-5075/92/37001).
70. Search for a spin-nematic phase in the quasi-one-dimensional frustrated magnet LiCuVO<sub>4</sub>. / Buettgen N., Nawa K., Fujita T., Hagiwara M., Kuhns P., Prokofiev A., Reyes A.P., Svistov L.E., Yoshimura K., Takigawa M. // *Phys. Rev. B*. - 2014. - Vol. 90. - P. 134401. - DOI: [10.1103/PhysRevB.90.134401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134401).
71. Nuclear Magnetic Resonance Signature of the Spin-Nematic Phase in LiCuVO<sub>4</sub> at High Magnetic Fields. / Orlova A., Green E., Law J., Gorbunov D., Chanda G., Krämer S., Horvatić M., Kremer R., Wosnitza J., Rikken. // *Phys. Rev. Lett.* - 2017. - Vol. 118. - P. 247201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.247201>.

72. 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). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.060406>.
73. Field and temperature dependence of NMR relaxation rate in the magnetic quadrupolar liquid phase of spin-1/2 frustrated ferromagnetic chains. / Sato M., Hikihara T., Momoi T. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 83. - P. 064405. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.064405>.
74. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. / Manthiram A. // *Nat Commun.* - 2020. - Vol. 11. - P. 1550. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>.
75. Recent Progress on Honeycomb Layered Oxides as a Durable Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. / Yao H., Li H., Ke B., Chu S., Guo S., Zhou H. // *Small: methods.* - 2023. - Vol. 7. - P. 2201555. - DOI: <https://doi.org/10.1002/smt.202201555>.
76. Tantalum oxide honeycomb architectures for the development of a non-enzymatic glucose sensor with wide detection range. / Suneesh P.V., Chandhini K., Ramachandran T., Nair B.G., Babu T.G.S. // *Biosensors and Bioelectronics.* - 2013. - Vol. 50. - pp. 472-477. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.07.007>.
77. Spin waves in the two-dimensional honeycomb lattice XXZ-type van der Waals antiferromagnet CoPS<sub>3</sub>. / Kim C., Jeong J., Park P., Masuda T., Asai S., Itoh S., Kim H.S., Wildes A., Park J.G. // *Phys. Rev. B.* - 2020. - Vol. 102. - P. 184429. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.184429>.
78. Naturally occurring van der Waals materials. / Frisenda R., Niu Y., Gant P., Muñoz M., Castellanos-Gomez A. // *npj 2D Mater Appl.* - 2020. - Vol. 4. - P. 38. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00172-2>.
79. Honeycomb layered oxides: structure, energy storage, transport, topology and relevant insights. / Kanyolo G.M., Masese T., Matsubara N., Chen C.Y., Rizell J., Huang Z.D., Sassa Y., Månsson M., Senoh H., Matsumoto H. // *Chem. Soc. Rev.* - 2021. - Vol. 50. - P. 3990. - DOI: [10.1039/d0cs00320d](https://doi.org/10.1039/d0cs00320d).
80. Магнитные фазовые диаграммы и спиновая динамика квазидвумерных магнетиков, диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. / Зверева Е.А. - Москва : МГУ, 2016
81. Zigzag spin structure in layered honeycomb Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>: A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study. / Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.024417>.
82. Zigzag antiferromagnetic ground state with anisotropic correlation lengths in the quasi-two-dimensional honeycomb lattice compound Na<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>NeO<sub>6</sub>. / Bera A.K., Yusuf S.M., Kumar A., Ritter C. // *Phys. Rev. B.* - 2017. - Vol. 95. - P. 094424. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094424>.
83. Magnetic properties of the honeycomb oxide Na<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>NeO<sub>6</sub>. / Lefrançois E., Songvilay M., Robert J., Nataf G., Jordan E., Chaix L., Colin C.V., Lejay P., Hadj-Azzem A., Ballou R., Simonet V. // *Phys. Rev. B.* - 2016. - Vol. 94. - P. 214416. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214416>.
84. Evidence of Long-Range and Short-Range Magnetic Ordering in the Honeycomb Na<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> Oxide. / Yadav D.K., Zhang Q., Gofryk K., Nair H.S., Uma S. // *Inorganic Chemistry.* - 2023. - Vol. 62. - pp. 7403-7412. - DOI: [10.1021/acs.inorgchem.3c00666](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00666).

85. Magnetic Properties of  $A_2Ni_2TeO_6$  ( $A = K, Li$ ): Zigzag Order in the Honeycomb Layers of  $Ni^{2+}$  Ions Induced by First and Third Nearest-Neighbor Spin Exchanges. / Vasilchikova T., Vasiliev A., Evstigneeva M., Nalbandyan V., Lee J.S., Koo H.J., Whangbo M.H. // *Materials*. - 2022. - Vol. 15. - P. 2563. - DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15072563>.
86. Phase diagram of a frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice: The  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  model. / Li P.H.Y., Bishop R.F., Farnell D.J.J., Campbell C.E. // *Phys. Rev. B*. - 2012. - Vol. 86. - P. 144404. - DOI: [10.1103/PhysRevB.86.144404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.144404).
87. Phase diagram of a frustrated quantum antiferromagnet on the honeycomb lattice: Magnetic order versus valence-bond crystal formation. / Albuquerque A.F., Schwandt D., Hetenyi B., Capponi S., Mambrini M., Lauchli A.M. // *Phys. Rev. B*. - 2011. - Vol. 84. - P. 024406. - DOI: [10.1103/PhysRevB.84.024406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024406).
88. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии I. Классические системы. / Березинский В.Л. // *ЖЭТФ*. - 1970. - Vol. 59. - pp. 907–920.
89. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии II. Квантовые системы. / Березинский В.Л. // *ЖЭТФ*. - 1971. - Vol. 61. - pp. 1144–1156.
90. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. / Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. - 1973. - Vol. 6. - pp. 1181–1203. - DOI: [10.1088/0022-3719/6/7/010](https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/7/010).
91. Determining the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless coherence length in  $BaNi_2V_2O_8$  by 51V NMR. / D.Waibel, Fischer G., T.Wolf, Löhneysen H.V., Pilawa B. // *Phys. Rev. B*. - 2015. - Vol. 91. - P. 214412. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214412>.
92. Kosterlitz-Thouless melting of magnetic order in the triangular quantum Ising material  $TmMgGaO_4$ . / Li H., Liao Y.D., Chen B.B., Zeng X.T., Sheng X.L., Qi Y., Meng Z.Y., Li W. // *Nat Commun*. - 2020. - Vol. 11. - P. 1111. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14907-8>.
93. Magnetic correlations in the 2D  $S=5/2$  honeycomb antiferromagnet  $MnPS_3$ . / Rønnow H.M., Wildes A.R., Bramwell S.T. // *Physica B: Condensed Matter*. - 2000. - Vol. 276–278. - pp. 676–677. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01520-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01520-3).
94. Evidence of a field-induced Berezinskii–Kosterlitz–Thouless scenario in a two-dimensional spin-dimer system. / Tutsch U., Wolf B., Wessel S., Postulka L., Tsui Y., Jeschke H.O., Opahle I., Saha-Dasgupta T., Valentí R., Brühl A., et al. // *Nat Commun*. - 2014. - Vol. 4. - P. 5169. - DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms6169>.
95. J. Jarnestad. Пресс-релиз Нобелевского комитета 2016 // The Nobel Prize in Physics 2016. 2016. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/press-release/>
96. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов. / Кугель К.И., Хомский Д.И. // *УФН*. - 1982. - Vol. 136. - pp. 621–664. - DOI: [10.3367/UFNr.0136.198204c.0621](https://doi.org/10.3367/UFNr.0136.198204c.0621).
97. Anyons in an exactly solved model and beyond. / Kitaev A. // *Annals of Physics*. - 2006. - Vol. 321. - P. 2. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aop.2005.10.005>.
98. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции. / Стрельцов С.В., Хомский Д.И. // *УФН*. - 2017. - Vol. 187. - pp. 1205–1235. - DOI: [10.3367/UFNr.2017.08.038196](https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.08.038196).
99. Kitaev materials. / Trebst S., Hickey C. // *Physics Reports*. - 2022. - Vol. 950. - pp. 1–37. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.11.003>.

100. Concept and realization of Kitaev quantum spin liquids. / Takagi H., Takayama T., Jackeli G., Khaliullin G., Nagler S.E. // *Nat Rev Phys.* - 2019. - Vol. 1. - pp. 264–280. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0038-2>.
101. Zigzag Magnetic Order in the Iridium Oxide Na<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. / Chaloupka J., Jackeli G., Khaliullin G. // *Phys. Rev. Lett.* - 2013. - Vol. 110. - P. 097204. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.097204>.
102. Monoclinic crystal structure of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> and the zigzag antiferromagnetic ground state. / Johnson R.D., Williams S.C., Haghshirad A.A., Singleton J., Zapf V., Manuel P., Mazin I.I., Li Y., Jeschke H.O., Valentí R., Coldea R. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 92. - P. 235119. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.235119>.
103. Zigzag type magnetic structure of the spin  $J_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$  compound  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> as determined by neutron powder diffraction. / Ritter C. // *J. Phys.: Conf. Ser.* - 2016. - Vol. 746. - P. 012060. - DOI: [10.1088/1742-6596/746/1/012060](https://doi.org/10.1088/1742-6596/746/1/012060).
104. Neutron scattering in the proximate quantum spin liquid  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / Banerjee A., Yan J., Knolle J., Bridges C.A., Stone M.B., Lumsden M.D., Mandrus D.G., Tennant D.A., Moessner R., Nagler S.E. // *Science.* - 2017. - Vol. 356. - pp. 1055-1059. - DOI: [10.1126/science.aah6015](https://doi.org/10.1126/science.aah6015).
105. Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet. / Banerjee A., Bridges C.A., Yan J.Q., Aczel A.A., Li L., Stone M.B., Granroth G.E., Lumsden M.D., Yiu Y., Knolle J., et al. // *Nature Materials.* - 2016. - Vol. 15. - pp. 733–740. - DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4604>.
106. Scattering Continuum and Possible Fractionalized Excitations in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / Sandilands L.J., Tian Y., Plumb K.W., Kim Y.J., Burch K.S. // *Phys. Rev. Lett.* - Vol. 114. - P. 147201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.147201>.
107. Fermionic response from fractionalization in an insulating two-dimensional magnet. / Sandilands L.J., Tian Y., Plumb K.W., Kim Y.J., Burch K.S. // *Nature Physics.* - 2016. - Vol. 12. - pp. 912–915. - DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys3809>.
108. Anisotropic Ru<sup>3+</sup> 4d<sup>5</sup> magnetism in the  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> honeycomb system: Susceptibility, specific heat, and zero-field NMR. / Majumder M., Schmidt M., Rosner H., Tsirlin A.A., Yasuoka H., Baenitz M. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 91. - P. 180401(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.180401>.
109. Identification of magnetic interactions and high-field quantum spin liquid in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / 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. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24257-8>.
110. Anomalous and anisotropic nonlinear susceptibility in the proximate Kitaev magnet  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / Holleis L., Prestigiacomo J.C., Fan Z., Nishimoto S., Osofsky M., Chern G.W., Brink J.V.D., Shivaram B.S. // *npj Quantum Mater.* - 2021. - Vol. 6. - P. 66. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00364-z>.
111. Thermodynamic evidence of fractionalized excitations in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / Widmann S., Tsurkan V., Prishchenko D.A., Mazurenko V.G., Tsirlin A.A., Loidl A. // *Phys. Rev. B.* - 2019. - Vol. 99. - P. 094415. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094415>.
112. Field induced quantum criticality in the Kitaev system  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. / 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041405>.
113. Signatures of low-energy fractionalized excitations in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> from field-dependent microwave absorption. / Wellm C., Zeisner J., Alfonsov A., Wolter A.U.B., Roslova M., Isaeva

- A., Doert T., Vojta M., Büchner B., Kataev V. // *Phys. Rev. B.* - 2018. - Vol. 98. - P. 184408. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.184408>.
114. Gapless Spin Excitations in the Field-Induced Quantum Spin Liquid Phase of  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ . / Zheng J., Ran K., Li T., Wang J., Wang P., Liu B., Liu Z.X., Normand B., J.Wen, Yu W. // *Phys. Rev. Lett.* - 2017. - Vol. 119. - P. 227208. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.227208>.
  115. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.020414>.
  116. Observation of two types of fractional excitation in the Kitaev honeycomb magnet. / Jančša N., Zorko A., Gomilšek M., Pregelj M., Krämer K.W., Biner D., Biffin A., Rüegg C., Klanjšek M. // *Nature Physics.* - 2018. - Vol. 14. - pp. 786-790. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0129-5>.
  117. Evidence for a Field-Induced Quantum Spin Liquid in  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ . / Baek S.H., Do S.H., Choi K.Y., Kwon Y., Wolter A., Nishimoto S., Brink J.V.D., Büchner B. // *Phys. Rev. Lett.* - 2017. - Vol. 119. - P. 037201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.037201>.
  118. Pseudospin exchange interactions in  $d_7$  cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. / Liu H., Khaliullin G. // *Phys. Rev. B.* - 2018. - Vol. 97. - P. 014407. - DOI: [10.1103/PhysRevB.97.014407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014407).
  119. Kitaev spin liquid in 3d transition metal compounds. / Liu H., Chaloupka J., Khaliullin G. // *Phys. Rev. Lett.* - 2020. - Vol. 125. - P. 047201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.047201>.
  120. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. / Bramwell S.T., Gingras M.J.P. // *Science.* - 2001. - Vol. 294. - pp. 1495-1501. - DOI: [10.1126/science.1064761](https://doi.org/10.1126/science.1064761).
  121. The history of spin ice. / Bramwell S.T., Harris M.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2020. - Vol. 32. - P. 374010. - DOI: [DOI 10.1088/1361-648X/ab8423](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8423).
  122. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys622>.
  123. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174404>.
  124. Melting of antiferromagnetic ordering in spinel oxide  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . / Suzuki T., Nagai H., Nohara M., Takagi H. // *J. Phys. Condens. Matter.* - 2007. - Vol. 19. - P. 145265. - DOI: [10.1088/0953-8984/19/14/145265](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/14/145265).
  125. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.094412>.
  126. 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., Stühr U., Niedermayer C., Yokaichiya F., Argyriou D.N., Boehm M., Loidl A. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 84. - P. 094403. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.094403>.
  127. Experimental evidence of a collinear antiferromagnetic ordering in the frustrated  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel. / Roy B., Pandey A., Zhang Q., Heitmann T.W., Vaknin D., Johnston D.C., Furukawa Y. // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 88. - P. 174415. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.174415>.

128. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134416>.
129. Kinetically inhibited order in a diamond-lattice antiferromagnet. / MacDougall G.J., Gout D., Zarestky J.L., Ehlers G., Podlesnyak A., McGuire M.A., Mandrus D., Nagler S.E. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* - 2011. - Vol. 108. - P. 15693. - DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1107861108>.
130. Spin Glass Order by Antisite Disorder in the Highly Frustrated Spinel Oxide  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . / Hanashima K., Kodama Y., Akahoshi D., Kanadani C., Saito T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2013. - Vol. 82. - P. 024702. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.024702>.
131. Defects in correlated metals and superconductors. / Alloul H., Bobroff J., Gabay M., Hirschfeld P.J. // *Rev. Mod. Phys.* - 2009. - Vol. 81. - pp. 45–108. - DOI: [10.1103/RevModPhys.81.45](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.45).
132. Enhancement of antiferromagnetic correlations induced by nonmagnetic impurities: Origin and predictions for NMR experiments. / Laukamp M., Martins G.B., Gazza C., Malvezzi A.L., Dagotto E., Hansen P.M., López A.C., Riera J. // *Phys. Rev. B.* - 1998. - Vol. 57. - pp. 10755–10769. - DOI: [10.1103/PhysRevB.57.10755](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10755).
133. Impurity-induced magnetic order in low-dimensional spin-gapped materials. / Bobroff J., Laflorencie N., Alexander L.K., Mahajan A.V., Koteswararao B., Mendels P. // *Phys. Rev. Lett.* - 2009. - Vol. 103. - P. 047201. - DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.047201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.047201).
134. Effects of substitution of Zn for Cu in the spin-Peierls cuprate,  $\text{CuGeO}_3$ : The suppression of the spin-Peierls transition and the occurrence of a new spin-glass state. / Hase M., Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., Obara H. // *Phys. Rev. Lett.* - 1993. - Vol. 71. - pp. 4059–4062. - DOI: [10.1103/PhysRevLett.71.4059](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4059).
135. Switching of the gapped singlet spin-liquid state to an antiferromagnetically ordered state in  $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ . / Azuma M., Fujishiro Y., Takano M., Nohara M., Takagi H. // *Phys. Rev. B.* - 1997. - Vol. 55. - pp. R8658–R8661. - DOI: [10.1103/PhysRevB.55.R8658](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R8658).
136. Impurity-induced staggered polarization and antiferromagnetic order in spin-1/2 Heisenberg two-leg ladder compound  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ : Extensive Cu NMR and NQR studies. / Ohsugi S., Tokunaga Y., Ishida K., Kitaoka Y., Azuma M., Fujishiro Y., Takano M. // *Phys. Rev. B.* - 1999. - Vol. 60. - pp. 4181–4190. - DOI: [10.1103/PhysRevB.60.4181](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.4181).
137. NMR study of Zn doping effect in spin ladder system  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ . / Fujiwara N., Yasuoka H., Fujishiro Y., Azuma M., Takano M. // *Phys. Rev. Lett.* - 1998. - Vol. 80. - pp. 604–607. - DOI: [10.1103/PhysRevLett.80.604](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.604).
138. Impurities in  $S = 1/2$  Heisenberg antiferromagnetic chains: Consequences for neutron scattering and knight shift. / Eggert S., Affleck I. // *Phys. Rev. Lett.* - 1995. - Vol. 75. - pp. 934–937. - DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.934](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.934).
139. Field-induced staggered magnetization near impurities in the  $S = 1/2$  one-dimensional Heisenberg antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . / Takigawa M., Motoyama N., Eisaki H., Uchida S. // *Phys. Rev. B.* - 1997. - Vol. 55. - pp. 14129–14132. - DOI: [10.1103/PhysRevB.55.14129](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14129).
140. Spin gap in the single spin-1/2 chain cuprate  $\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CuO}_3$ . / Hammerath F., Brüning E.M., Sanna S., Utz Y., Beesetty N.S., Saint-Martin R., Revcolevschi A., Hess C., Büchner B., Grafe H.J. // *Phys. Rev. B.* - 2014. - Vol. 89. - P. 184410. - DOI: [10.1103/PhysRevB.89.184410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.184410).
141. Defect-induced ferromagnetism in a  $S = 1/2$  quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnetic chain compound. / Wang Z., Hu L., Lin L., Han Y., Hao N., Xu J., Chen Q., Qu Z. // *Scientific Reports.* - 2021. - Vol. 11. - P. 14442. - DOI: [10.1038/s41598-021-93930-1](https://doi.org/10.1038/s41598-021-93930-1).

142. Magnetic impurities in half-integer-spin Heisenberg antiferromagnetic chains. / Eggert S., Affleck I. // *Phys. Rev. B.* - 1992. - Vol. 45. - pp. 10866–10883. - DOI: 10.1103/PhysRevB.46.10866.
143. Suppression of the impurity-induced local magnetism by the opening of a spin pseudogap in Ni-doped Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>. / Utz Y., Hammerath F., Nishimoto S., Hess C., Beesetty N.S., Saint-Martin R., Revcolevschi A., Büchner B., Grafe H.J. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 92. - P. 60405(R). - DOI: 10.1103/PhysRevB.92.060405.
144. *Spin Glasses. An Experimental Introduction.* / Mydosh J.A. - London: CRC Press, 1993. - 280 pp.
145. Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys. / Cannella V., Mydosh J. // *Phys. Rev.* - 1972. - Vol. 6. - pp. 4220-4237. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4220>.
146. *Spin Glasses.* / Kawamura H., Taniguchi T. // *Handbook of Magnetic Materials.* - 2015. - Vol. 24. - pp. 1-137. - DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2015.08.001>.
147. Theory of spin glasses. / Edwards S.F., Anderson P.W. // *Journal of Physics F: Metal Physics.* - 1975. - Vol. 5. - pp. 965–974. - DOI: [doi:10.1088/0305-4608/5/5/017](https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/5/017).
148. Solvable model of a spin-glass. / Sherrington D., Kirkpatrick S. // *Phys. Rev. Lett.* - 1975. - Vol. 35. - pp. 1792–1796. - DOI: [doi:10.1103/PhysRevLett.35.1792](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.1792).
149. Состояние кластерного спинового стекла в разбавленных ферромагнетиках. / Ефимова Н.Н., Попков Ю.А., Ткаченко Н.В. // *ЖЭТФ.* - 1986. - Vol. 90. - pp. 413-420. - DOI: [http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e\\_063\\_04\\_0827.pdf](http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_063_04_0827.pdf).
150. Spin liquid and infinitesimal-disorder-driven cluster spin glass in the kagome lattice. / Schmidt M., Zimmer F.M., Magalhaes S.G. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2017. - Vol. 29. - P. 165801. - DOI: 10.1088/1361-648X/aa6060.
151. Fractionalized Charge Excitations in a Spin Liquid on Partially Filled Pyrochlore Lattices. / Chen G., Kee H.Y., Kim Y.B. // *Phys. Rev. Lett.* - Vol. 113. - P. 197202. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.197202>.
152. Cluster-Glass Phase in Pyrochlore XY Antiferromagnets with Quenched Disorder. / Andrade E.C., Hoyos J.A., Rachel S., Vojta M. // *Phys. Rev. Lett.* - 2018. - Vol. 120. - P. 097204. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.097204>.
153. Successive spin glass, cluster ferromagnetic, and superparamagnetic transitions in RuSr<sub>2</sub>Y<sub>1.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> complex magneto-superconductor. / Kumar A., Tandon R.P., Awana V.P.S. // *Eur. Phys. J. B.* - 2012. - Vol. 85. - P. 238. - DOI: 10.1140/epjb/e2012-30075-5.
154. Gapless quantum spin liquid ground state in the two-dimensional spin-1/2 triangular antiferromagnet YbMgGaO<sub>4</sub>. / Li Y., Liao H., Zhang Z., Li S., Jin F., Ling L., Zhang L., Zou Y., Pi L., Yang Z., et al. // *Sci Rep.* - 2015. - Vol. 5. - P. 16419. - DOI: <https://doi.org/10.1038/srep16419>.
155. Spin-Glass Ground State in a Triangular-Lattice Compound YbZnGaO<sub>4</sub>. / Ma Z., Wang J., Dong Z.Y., Zhang J., Li S., Zheng S.H., Yu Y., Wang W., Che L., Ran K., et al. // *Phys. Rev. Lett.* - 2018. - Vol. 120. - P. 087201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.087201>.
156. Valence Bonds in Random Quantum Magnets: Theory and Application to YbMgGaO<sub>4</sub>. / Kimchi I., Nahum A., Senthil T. // *Phys. Rev. X.* - 2018. - Vol. 8. - P. 031028. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.031028>.
157. Carretta A., Papinutto P., N. Rigamonti. Correlated Spin Dynamics and Phase Transitions in Pure and in Disordered 2D S = 1/2 Antiferromagnets: Insights from NMR-NQR // In: *Novel NMR and EPR techniques. Lecture Notes in Physics.* vol 684. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. pp. 351–382.

158. Magnetic resonance of spin clusters and triplet excitations in a spin-Peierls magnet with impurities. / Glazkov V.N., Smirnov A.I., Eremina R.M., Dhahenne G., Revcolevschi A. // *J. Exp. Theor. Phys.* - 2001. - Vol. 93. - pp. 143–152. - DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1391531>.
159. Coexistence of Cluster Spin Glass and Superconductivity in Ba(Fe<sub>1-x</sub>Cox)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> for
160. LiZn<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: a new geometrically frustrated cluster spin-glass. / Kundu S., Dey T., Mahajan A.V., Büttgen N. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2020. - Vol. 32. - P. 115601. - DOI: [10.1088/1361-648X/ab58dc](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab58dc).
161. Spin dynamics and spin freezing behavior in the two-dimensional antiferromagnet NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> revealed by Ga-NMR, NQR and muSR. / Takeya H., Ishida K., Kitagawa K., Ihara Y., Onuma K., Maeno Y., Nambu Y., Nakatsuji S., MacLaughlin D.E., Koda A., Kadono R. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 77. - P. 054429. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054429>.
162. Host and impurity NMR in a cluster spin glass. / Grover A.K., Gupta L.C., Radhakrishnamurty C., Malik S.K., Vijayaraghavan R.R., Matsumura M., Nakano M., Asayama K. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* - 1980. - Vol. 15-18. - No. 2. - pp. 663-664. - DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90710-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90710-6).
163. High-field NMR study of the spin correlations in the spin-cluster mineral Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. / Ma L., Li J.X., Ling L.S., Han Y.Y., Zhang L., Hu L., Tong W., Xi C.Y., Pi L. // *Phys. Rev. B.* - 2023. - Vol. 107. - P. 245134. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.245134>.
164. Charge Segregation, Cluster Spin Glass, and Superconductivity in La<sub>1.94</sub>Sr<sub>0.06</sub>CuO<sub>4</sub>. / Julien M.H., Borsa F., Carretta P., Horvatić M., Berthier C., Lin C.T. // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 83. - P. 604. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.604>.
165. Mean-field theory of nuclear-spin relaxation in the spin-glass phase. / Roshen W.A. // *Phys. Rev. B.* - 1983. - Vol. 27. - P. 364. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.364>.
166. Ядерный Магнетизм. / Абрагам А. - Москва: Изд. иностр. лит., 1963. - 551 pp.
167. Hyperfine interactions. / Narath A. - New York, London: Academic Press, 1967. - 758 pp.
168. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids. / Hendrickson J.R., Bray P.J. // *J. Magn. Res.* - 1973. - Vol. 9. - P. 341. - DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(73\)90176-5](https://doi.org/10.1016/0022-2364(73)90176-5).
169. Determination of hindered rotation barriers in solids. / Waugh J.S., Fedin E.I. // *Sov. Phys. Solid State.* - 1968. - Vol. 4. - pp. 1633-1636.
170. Principles of Magnetic Resonance. / Slichter C. - New York: Springer, 1989
171. Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics. / T. Moriya. // *Progress of Theoretical Physics.* - 1956. - Vol. 16. - pp. 23-44. - DOI: <https://doi.org/10.1143/PTP.16.23>.
172. Spin dynamics of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> as revealed by NMR. / Mila F., Rice T.M. // *Phys. Rev. B.* - 1989. - Vol. 40. - P. 11382(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11382>.
173. Temperature-dependent anisotropy of Cu(2) nuclear-relaxation rate in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> below T<sub>c</sub>. / Takigawa M., Reyes A.P., Hammel P.C., Thompson J.D., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C. // *Phys. Rev. B.* - 1991. - Vol. 44. - P. 7764(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7764>.
174. Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium. / Narath A. // *Physical Review.* - 1967. - Vol. 162(2). - pp. 320–332. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.162.320>.
175. Simulation of NMR powder line shapes of quadrupolar nuclei with half-integer spin at low-symmetry sites. / Power W.P., Wasylishen R.E., Mooibroek S., Pettitt B.A., Danchura W. // *The Journal of Physical Chemistry.* - 1990. - Vol. 94. - pp. 591-598. - DOI: <https://doi.org/10.1021/j100365a019>.

176. Theory of quadrupolar nuclear spin-lattice relaxation. / Kranendonk J.V. // *Physica*. - 1954. - Vol. 20. - pp. 781-800. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(54\)80191-1](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(54)80191-1).
177. Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static Zeeman Hamiltonian. / Suter A., Mal M., Roos, J., Brinkmann D. // *J. Phys.: Condens. Matter*. - 1998. - Vol. 10. - pp. 5977–5994. - DOI: [10.1088/0953-8984/10/26/022](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/26/022).
178. Magnetic spin-lattice relaxation in nuclear quadrupole resonance: the  $\eta \neq 0$  case. / Chepin J., Ross J.H. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1991. - Vol. 3. - pp. 8103–8112. - DOI: [doi:10.1088/0953-8984/3/41/009](https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/41/009).
179. An Analysis Method of Antiferromagnetic Powder Patterns in Spin-Echo NMR under External Fields. / Y.Yamada, Sakata A. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1986. - Vol. 55. - pp. 1751-1758. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.1751>.
180. Nuclear relaxation in antiferromagnetic crystals. / Kranendonk J.V., Bloom M. // *Physica*. - 1956. - Vol. 22. - pp. 545-560. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(56\)80065-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(56)80065-7).
181. Исследование различных типов фазового расслоения в купратах лантана методами ядерного квадрупольного резонанса и СКВИД магнетометрии. / Вавилова Е.Л. - Казань: КГУ, 2000
182. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. / Е. А. Туров. - Москва: Академия наук СССР, 1963. - 223 pp.
183. Hagiwara M., K. Katsumata. A complete frequency-field diagram for the antiferromagnetic resonance in MnF<sub>2</sub> // *RIKEN Review*. 1999. Vol. 24. pp. 13-14.
184. Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. / Mugiraneza S., Hallas A.M. // *COMMUNICATIONS PHYSICS*. - 2022. - Vol. 5. - P. 95. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>.
185. A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics. / Topping C.V., S. J. Blundell. // *J. Phys.: Condens. Matter*. - 2019. - Vol. 31. - P. 013001. - DOI: [10.1088/1361-648X/aaed96](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaed96).
186. Local probes of magnetism, NMR and  $\mu$ SR: A short introduction. / Bert F. // *JDN*. - 2014. - Vol. 13. - P. 03001. - DOI: <https://doi.org/10.1051/sfn/20141303001>.
187. Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of BaAg<sub>2</sub>Cu[VO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: A New Member of the S = 1/2 Triangular Lattice. / Amuneke N.E., Gheorghe D.E., Lorenz B., Möller A. // *Inorg. Chem.* - 2011. - Vol. 50. - pp. 2207-2214. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ic1018554>.
188. Superposition of ferromagnetic and antiferromagnetic spin chains in the quantum magnet BaAg<sub>2</sub>Cu(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. / Tsirlin A.A., Moeller A., Lorenz B., Skourski Y., Rosner H. // *Phys. Rev. B*. - 2012. - Vol. 85. - P. 014401. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014401>.
189. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. / Anderson P.W., Weiss P.R. // *Rev. Mod. Phys.* - 1953. - Vol. 25. - P. 269. - DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.269>.
190. Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds. / Benner J.P.H., Boucher B.H. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. - 323 pp.
191. Short Range Order Effects on EPR Frequencies in Heisenberg Linear Chain Antiferromagnets. / Nagata K., Tazuke Y. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1972. - Vol. 32. - P. 337. - DOI: [10.1143/JPSJ.32.337](https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.337).
192. Temperature Dependence of EPR Frequencies in Pure-and Pseudo-One Dimensional Heisenberg Magnets. / Karasudani T., Okamoto H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1977. - Vol. 43. - P. 1131. - DOI: [10.1143/JPSJ.43.1131](https://doi.org/10.1143/JPSJ.43.1131).
193. NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials. / Wasylshen R.E., Ashbrook S.E., Wimperis S.: Willey, 2012

194. The spin-1/2 Heisenberg chain: thermodynamics, quantum criticality and spin-Peierls exponents. / Klümper A. // *Eur. Phys. J. B.* - 1988. - Vol. 5. - P. 677. - DOI: <https://doi.org/10.1007/s100510050491>.
195. Magnetic-field induced gap and staggered susceptibility in the  $S = 1/2$  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. - DOI: [10.1088/0953-8984/12/39/312](https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/39/312).
196. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.* / Abragam A., Bleaney B. - Oxford: Oxford University Press, 1970
197. Two New One-Dimensional Antiferromagnetic Nickel(II) Complexes Bridged by Azido Ligands in Cis Positions. Effect of the Counteranion on the Magnetic Properties. / Ribas J., Monfort M., Diaz C., Bastos C., Mer C., Solans X. // *Inorg. Chem.* - 1995. - Vol. 34. - P. 4986. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00124a012>.
198. *Magnetism: Molecules to Materials — Models and Experiments.* / Renard M.V.J.P., Regnault L.P. - Weinheim: Wiley-VCH, 2001
199. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet. / Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I., Uchinokura K., Zheludev A., Hayashi T., Miura N., Böni P. // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 83. - P. 632. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.632>.
200. Impurity-induced antiferromagnetic phase in a doped Haldane system  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ . / Masuda T., Uchinokura K., Hayashi T., Miura N. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 66. - P. 174416. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174416>.
201. Field-Induced Disorder in a Gapped Spin System with Nonmagnetic Impurities. / Mikeska H.J., Ghosh A., Kolezhuk A.K. // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - Vol. 93. - P. 217204. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.217204>.
202. Paramagnetic and antiferromagnetic resonances in the diamagnetically diluted Haldane magnet  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . / Smirnov A.I., Glazkov V.N., Loidl A., Demianets L.N., Shapiro A.Y. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 65. - P. 174422. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.174422>.
203. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet. / Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I., Uchinokura K., Zheludev A., Hayashi T., Miura N., Böni P. // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 83. - P. 632. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.632>.
204. Magnetic versus non-magnetic doping effects in the Haldane chain compound  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . / Zorko A., Arcon D., Lappas A., Jaglicic Z. // *New J. Phys.* - 2005. - Vol. 8. - P. 60. - DOI: [10.1088/1367-2630/8/4/060](https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/4/060).
205. Dilution-Induced Order in Quasi-One-Dimensional Quantum Antiferromagnets. / Shender E.F., Kivelson S.A. // *Phys. Rev. Lett.* - 1991. - Vol. 66. - P. 2384. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2384>.
206. Synthesis, structure, and magnetic properties of the layered copper(ii) oxide  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ . / Xu J., Assoud A., Soheilnia N., Derakhshan S., Cuthbert H.L., Greedan J.E., Whangbo M.H., Kleinke H. // *Inorg. Chem.* - 2005. - Vol. 44. - P. 5042. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ic0502832>.
207. Subsolidus phase relations in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{Sb}_2\text{O}_n$  system and crystal structure of new sodium copper antimonate  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . / Smirnova O., Nalbandyan V., Petrenko A., Avdeev M. // *J. Solid State Chem.* - 2005. - Vol. 178. - P. 1165. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.02.002>.
208. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.084707>.

209. Electronic structures and low-dimensional magnetic properties of the ordered rocksalt oxides  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ . / Derakhshan S., Cuthbert H.L., Greedan J.E., Rahaman B., Saha-Dasgupta T. // *Phys. Rev. B.* - 2007. - Vol. 76. - P. 104403. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.104403>.
210. Crossover between the Haldane-gap phase and the dimer phase in the spin-1/2 alternating Heisenberg chain. / Hida K. // *Phys. Rev. B.* - 1992. - Vol. 45. - P. 2207. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2207>.
211. Transition from Haldane phase to spin liquid and incommensurate correlation in spin-1/2 Heisenberg chains. / Watanabe S., H. Yokoyama. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1999. - Vol. 68. - P. 2073. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.68.2073>.
212. Magnetic excitations of spin-gap system  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  with distorted honeycomb structure. / Miura Y., Yasui Y., Moyoshi T., Sato M., Kakurai K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2008. - Vol. 77. - P. 104709. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.104709>.
213. Hole doping effects on spin-gapped  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  via topochemical Na deficiency. / Morimoto K., Itoh Y., Yoshimura K., Kato M., Hirota K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2006. - Vol. 75. - P. 083709. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.083709>.
214. 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. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.084702>.
215. Synthesis of  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ , a new partially ordered rock salt structure. / Skakle J.M.S., Castellanos M.A., West A.R. // *J. Solid State Chem.* - 1997. - Vol. 131. - P. 115. - DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7356>.
216. Crystal structure of  $\text{Li}_4\text{ZnTeO}_6$  and revision of  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ . / Nalbandyan V., Avdeev M., Evstigneeva M. // *J. Solid State Chem.* - 2013. - Vol. 199. - P. 62. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.11.027>.
217. 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. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.084702>.
218. Mesoscopic spin clusters, phase separation, and induced order in spin-gap magnets: A review. / Smirnov A., Glazkov V. // *J. Exp. Theor. Phys.* - 2007. - Vol. 105. - P. 861. - DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776107100214>.
219. Spin- and charge-density oscillations in spin chains and quantum wires. / Rommer S., Eggert S. // *Phys. Rev. B.* - 2000. - Vol. 62. - P. 4370. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4370>.
220.  $^{35}\text{Cl}$  NMR study of spin dynamics in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . / Borsa F., Corti M., Goto T., Rigamonti A., Johnston D.C., Chou F.C. // *Phys. Rev. B.* - 1992. - Vol. 45. - P. 5756. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.5756>.
221. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. / Onsager L. // *Phys. Rev.* - 1944. - Vol. 65. - P. 117. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>.
222. Critical phenomena and renormalization-group theory. / Pelissetto A., Vicari E. // *Phys. Rep.* - 2002. - Vol. 368. - P. 549. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(02\)00219-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(02)00219-3).
223. Dynamic Scaling Theory for Anisotropic Magnetic Systems. / Riedel E., Wegner F. // *Phys. Rev. Lett.* - 1970. - Vol. 24. - P. 730. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.730>.

224. Critical exponents and equation of state of the threedimensional Heisenberg universality class. / Campostrini M., Hasenbusch M., Pelissetto A., Rossi P., Vicari E. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 65. - P. 144520. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144520>.
225. Theory of dynamic critical phenomena. / Hohenberg P.C., Halperin B.I. // *Rev. Mod. Phys.* - 1977. - Vol. 49. - P. 435. - DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.49.435>.
226. *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds.* / Benner H., Boucher J.: Springer, 1990. - 323–378 pp.
227. Impurity-Induced Magnetic Order in Low-Dimensional Spin-Gapped Materials. / Bobroff J., Laflorcencie N., Alexander L.K., Mahajan A.V., Koteswararao B., Mendels P. // *Phys. Rev. Lett.* - 2009. - Vol. 103. - P. 047201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.047201>.
228. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin-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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.077202>.
229. Revival of the magnetoelectric effect. / Fiebig M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2005. - Vol. 38. - P. R123. - DOI: [10.1088/0022-3727/38/8/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01).
230. Ferroelectric Transition Induced by the Incommensurate Magnetic Ordering in  $\text{LiCuVO}_4$ . / Naito Y., Sato K., Yasui Y., Kobayashi Y., Kobayashi Y., Sato M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2007. - Vol. 76. - P. 023708. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.023708>.
231. Ferroelectricity in an  $S=1/2$  Chain Cuprate. / Park S., Choi Y.J., Zhang C.L., Cheong S.W. // *Phys. Rev. Lett.* - 2007. - Vol. 98. - P. 057601. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.057601>.
232. On the Magnetic Structure of Quasi One Dimensional Spin 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. - DOI: [10.1143/JPSJ.77.043703](https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.043703).
233. Synthesis and Crystal Structures of  $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$  Polymorphs. / Dussarrat C., Mather G.C., Caignaert V., Domengès B., Fletcher J.G., West A.R. // *J. Solid State. Chem.* - 2002. - Vol. 166. - P. 311. - DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9593>.
234. New effective field theory for the transverse Ising model. / Barreto F.C.S., Fittipaldi I.P., Zeks B. // *Ferroelectrics.* - 1981. - Vol. 39. - pp. 1103-1106. - DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198108219575>.
235. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model;. / Wang C.L., Xin Y., Wang X.S., Zhong W.L. // *Phys. Rev. B.* - 2000. - Vol. 62. - P. 11423. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11423>.
236. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . / Gippius A.A., Morozova E.N., Moskvin A.S., Zalessky A.V., Bush A.A., Baenitz M., Rosner H., Drechsler S.L. // *Phys. Rev. B.* - 2004. - Vol. 70. - P. 020406. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.020406>.
237. Diffusion processes in the superionic conductor  $\text{Li}_3\text{N}$ : NMR study. / Brinkmann D., Mali M., Roos J., Messer R., Birli H. // *Phys. Rev. B.* - 1982. - Vol. 26. - P. 4810. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4810>.
238. Orientational Glasses. / Loidl A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 1989. - Vol. 40. - P. 29. - DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.40.100189.000333>.
239. Orientational glasses. / Höchli U.T., Knorr K., Loidl A. // *Advances in Physics.* - 1989. - Vol. 39. - P. 405. - DOI: [10.1080/00018739000101521](https://doi.org/10.1080/00018739000101521).

240. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. / Binder K., Young A.P. // *Rev. Mod. Phys.* - 1986. - Vol. 58. - P. 801. - DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.801>.
241. Critical behavior of three-dimensional Ising spin-glass model. / Ogielski A.T., Morgenstern I. // *Phys. Rev. Lett.* - 1985. - Vol. 54. - P. 928. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.928>.
242. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance. / Pilbrow J.R. - Oxford: Clarendon Press, 1990. - 717 pp.
243. Electronic structure and magnetic properties of Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub>: A spin-1/2 Heisenberg system close to a quantum critical point. / Schmitt M., Málek J., Drechsler S.L., Rosner H. // *Phys. Rev. B.* - 2009. - Vol. 80. - P. 205111. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205111>.
244. Thermodynamics of multiferroic spin chains. / Sirker J. // *Phys. Rev. B.* - 2010. - Vol. 81. - P. 014419. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014419>.
245. Spin polarization of the magnetic spiral in NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy. / Gippius A.A., Moskvin A.S., Drechsler S.L. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 77. - P. 180403. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.180403>.
246. On the Magnetic Structure of Quasi One Dimensional Spin 1/2 System of Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub>. / Tarui Y., Kobayashi Y., Sato M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2008. - Vol. 77. - P. 043703. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.043703>.
247. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках. / Кадомцева А.М., Звездин А.К., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Воробьев Г.П. // *Письма в ЖЭТФ.* - 2004. - Vol. 99. - pp. 705-716. - DOI: [http://jetpletters.ru/ps/357/article\\_5631.pdf](http://jetpletters.ru/ps/357/article_5631.pdf).
248. Quantum spin liquid in frustrated one-dimensional LiCuSbO<sub>4</sub>. / 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. - DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.187206](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.187206).
249. Magnetization Curve at Zero Temperature for the Antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain. / Griffiths R.B. // *Phys. Rev.* - 1964. - Vol. 133. - P. A768. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A768>.
250. Critical properties of gapped spin-chains and ladders in a magnetic field. / Chitra R., Giamarchi T. // *Phys. Rev. B.* - 1997. - Vol. 55. - pp. 5816–5826. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.5816>.
251. Possible quadrupolar nematic phase in the frustrated spin chain LiCuSbO<sub>4</sub>: An NMR investigation. / Bosiočić M., Bert F., Dutton S.E., Cava R.J., Baker P.J., Požek M., Mendels P. // *Phys. Rev. B.* - 2017. - Vol. 96. - P. 224424. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224424>.
252. Isosbestic points: How a narrow crossing region of curves determines their leading parameter dependence. / Greger M., Kollar M., Vollhardt D. // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 87. - P. 195140. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195140>.
253. *Journal of Physics: Conference Series.* / Sato M., T.Hikihara, T.Momoi. // 2011. - Vol. 320. - P. 012014. - DOI: [10.1088/1742-6596/320/1/012014](https://doi.org/10.1088/1742-6596/320/1/012014).
254. Dr. Hannes Kühne, частное сообщение.
255. Low-temperature electron spin resonance theory for half-integer spin antiferromagnetic chains.. / Oshikawa M., Affleck I. // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 82. - P. 5136. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.5136>.

256. Electron spin resonance in  $s = 1/2$  antiferromagnetic chains. / Oshikawa M., Affleck I. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 65. - P. 134410. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.134410>.
257. Modes of magnetic resonance in the spin-liquid phase of  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . / Povarov K.Y., Smirnov A.I., Starykh O.A., Petrov S.V., Shapiro A.Y. // *Phys. Rev. Lett.* - 2011. - Vol. 107. - P. 037204. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.037204>.
258. High-field magnetic resonance of spinons and magnons in the triangular lattice  $s = 1/2$  antiferromagnet  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . / Smirnov A.I., Soldatov T.A., Povarov K.Y., Shapiro A.Y. // *Phys. Rev. B.* - 2015. - Vol. 91. - P. 174412. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174412>.
259. Tuning Li-enrichment in high-Ni layered oxide cathodes to optimize electrochemical performance for Li-ion battery. / Wang R., Qian G., Liu T., Li M., Liu J., Zhang B., Zhu W., Li S., Zhao W., Yang W., et al. // *Nano Energy.* - 2019. - Vol. 62. - P. 709. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.089>.
260. Defects, Lithium Mobility and Tetravalent Dopants in the  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  Cathode Material. / Kuganathan N., Kordatos A., Kelaidis N., Chroneos A. // *Scient. Rep.* - 2019. - Vol. 9. - P. 2192. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37466-x>.
261. Monoclinic honeycomb-layered compound  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : preparation, crystal structure and magnetic properties. / Zvereva E.A., Evstigneeva M.A., Nalbandyan V.B., Savelieva O.A., Ibragimov S.A., Volkova O.S., Medvedeva L.I., Vasiliev A.N., Klingeler R., Buechner B. // *Dalton Trans.* - 2012. - Vol. 41. - P. 572. - DOI: <https://doi.org/10.1039/C1DT11322D>.
262. Mixed oxides of sodium, antimony (5+) and divalent metals (Ni, Co, Zn or Mg). / Politaev V.V., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A., Shukaev I.L., Volotchaev V.A., Medvedev B.S. // *J. Solid State Chem.* - 2010. - Vol. 183. - P. 684. - DOI: [10.1016/j.jssc.2009.12.002](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.12.002).
263. Solid solution studies of layered honeycomb-ordered phases  $\text{O}_3\text{-Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$  (M=Cu, Mg, Ni, Zn). / Schmidt W., Berthelot R., Sleight A.W., Subramanian M.A. // *J. Solid State Chem.* - 2013. - Vol. 201. - P. 178. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.035>.
264. The Nuclear Quadrupole Moments of the 20 First Elements: High-Precision Calculations on Atoms and Small Molecules. / Pyykkö P. // *Zeitschrift für Naturforschung A.* - 1992. - Vol. 47a. - pp. 189-196. - DOI: [10.1515/zna-1992-1-233](https://doi.org/10.1515/zna-1992-1-233).
265. An analysis method of antiferromagnetic powder patterns in spin-echo NMR under external fields. / Yamada Y., Sakata A. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1986. - Vol. 55. - P. 1751. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.1751>.
266. High-field magnetization and  $^1\text{H-NMR}$  study of the dimer compound  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . / Fujii Y., Kikuchi H., Arai T., Tanabe Y., Kindo K., A.Matsuo. // *J. Phys.: Conf. Series.* - 2010. - Vol. 200. - P. 022009. - DOI: [10.1088/1742-6596/200/2/022009](https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/2/022009).
267.  $^51\text{V}$  NMR study of antiferromagnetic state and spin dynamics in quasi-one-dimensional  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . / Ideta Y., Kawasaki Y., Kishimoto Y., Ohno T., Michihiro Y., Z.He, Ueda Y., Itoh M. // *Phys. Rev. B.* - 2012. - Vol. 86. - P. 094433. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094433>.
268. Structure and basic magnetic properties of the honeycomb lattice compounds  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  and  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / Viciu L., Huang Q., Morosan E., Zandbergen H.W., Greenbaum N.I., Mcqueen T.M., Cava R. // *Journal of Solid State Chemistry.* - 2007. - Vol. 180. - P. 1060. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.002>.
269. Magnetic order in single crystals of  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  with a honeycomb arrangement of  $3d^7$   $\text{Co}^{2+}$  ions. / Yan J.Q., Okamoto S., Wu Y., Zheng Q., Zhou H.D., Cao H.B., McGuire M.A. // *Phys. Rev. Materials* 3, 074405 (2019). - 2019. - Vol. 3. - P. 074405. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.074405>.

270. Zig-zag magnetic ordering in honeycomb-layered  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / Wong C., Avdeev M., Ling C.D. // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2016. - Vol. 243. - P. 18. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.07.032>.
271. Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  with new data on its sodium precursor,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / Stratan M.I., Shukaev I.L., Vasilchikova T.M., Vasiliev A.N., Korshunov A.N., Kurbakov A.I., Nalbandyan V.B., Zvereva E.A. // *New J. Chem.* - 2019. - Vol. 43. - P. 13545. - DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NJ03627J>.
272. Dominant Kitaev interactions in the honeycomb materials  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ . / Sanders A.L., Mole R.A., Liu J., Brown A.J., Yu D., Ling C.D., Rachel S. // *Phys. Rev. B*. - 2022. - Vol. 106. - P. 014413. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.014413>.
273. Kitaev interactions in the co honeycomb antiferromagnets  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  and  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / Songvilay M., Robert J., Petit S., Rodriguez-Rivera J., Ratcliff W., Damay F., Bal'edent V., Jim'enez-Ruiz M., Lejay P., Pachoud E., et al. // *Phys. Rev. B*. - 2020. - Vol. 102. - P. 224429. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.224429>.
274. Antiferromagnetic Kitaev interaction in  $j_{\text{eff}} = 1/2$  cobalt honeycomb materials  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ . / Kim C., Jeong J., Lin G., Park P., Masuda T., Asai S., Itoh S., Kim H.S., Zhou H., Ma J., Park J.G. // *J. Phys. Condensed Matter*. - 2021. - Vol. 34. - P. 045802. - DOI: [10.1088/1361-648X/ac2644](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac2644).
275. Magnetic couplings in edge-sharing high-spin  $d^7$  compounds. / Winter S.M. // *J. Phys. Mater.* - 2022. - Vol. 5. - P. 045003. - DOI: [10.1088/2515-7639/ac94f8](https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac94f8).
276. Field-induced quantum spin disordered state in spin-1/2 honeycomb magnet  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ . / Lin G., Jeong J., Kim C., Wang Y., Huang Q., Masuda T., Asai S., Itoh S., Günther G., Russina M., et al. // *Nature Communication*. - 2021. - Vol. 12. - P. 5559. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25567-7>.
277. Weak-field induced nonmagnetic state in a Co-based honeycomb. / Zhong R., Gao T., Ong N.P., Cava R.J. // *Science Advances*. - 2020. - Vol. 6. - P. eaay6953. - DOI: [10.1126/sciadv.aay6953](https://doi.org/10.1126/sciadv.aay6953).
278. A magnetic continuum in the cobalt-based honeycomb magnet  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . / Zhang X., Xu Y., Halloran T., Zhong R., Broholm C., Cava R.J., Drichko N., Armitage N.P. // *Nature Materials*. - 2023. - Vol. 22. - pp. 58–63. - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01403-1>.
279. *The Specific Heat of Matter at Low Temperature*. / Tari A. - London: Imperial College Press, 2003
280. Phase diagram of  $\alpha\text{-RuCl}_3$  in an in-plane magnetic field. / Sears J.A., Zhao Y., Xu Z., Lynn J.W., Kim Y.J. // *Phys. Rev. B*. - 2017. - Vol. 95. - P. 180411(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.180411>.
281. Giant magnetic in-plane anisotropy and competing instabilities in  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . / Li X., Gu Y., Chen Y., Garlea V.O., Iida K., Kamazawa K., Li Y., Deng G., Xiao Q., Zheng X., et al. // *Phys. Rev. X*. - 2022. - Vol. 12. - P. 041024. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.041024>.
282. Kitaev materials. / Trebst S., Hickey C. // *Physics Reports*. - 2022. - Vol. 950. - pp. 1-37. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.11.003>.
283. Hunting Majorana Fermions in Kitaev Magnets. / Motome Y., Nasu J. // *Phys. Soc. Jpn.* - 2020. - Vol. 89. - pp. 012002-012043. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.012002>.
284. Multistage development of anisotropic magnetic correlations in the Co-based honeycomb lattice  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ . / Lee C.H., Lee S., Choi Y.S., Jang Z.H., Kalavanan R., Sankar R., Choi K.Y. // *Phys. Rev. B*. - 2021. - Vol. 103. - P. 214447. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.214447>.

285.  $^{23}\text{Na}$  nuclear spin–lattice relaxation studies of  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ . / Itoh Y. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2015. - Vol. 84. - P. 064714. - DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.064714>.
286. Studies on solid solutions based on layered honeycomb-ordered phases  $\text{P2-Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  (M=Co, Ni, Zn). / Berthelot R., Schmidt W., Sleight A., Subramanian M. // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2012. - Vol. 196. - P. 225. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.022>.
287. Tricritical behavior of the frustrated XY antiferromagnet. / Plumer M.L., Mailhot A. // *Phys. Rev. B*. - 1994. - Vol. 50. - P. 16113. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.16113>.
288. Cluster Monte Carlo dynamics for the antiferromagnetic ising model on a triangular lattice. / Zhang G.M., Yang C.Z. // *Phys. Rev. B*. - 1994. - Vol. 50. - P. 12546. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12546>.
289. Nuclear spin-lattice relaxation of  $^{53}\text{Cr}$  in the ordered magnetic insulator  $\text{CrCl}_3$ . / Narath A., Fromhold A.T. // *Phys. Rev. Lett.* - 1966. - Vol. 17. - P. 354. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.354>.
290. Fractional spin fluctuations as a precursor of quantum spin liquids: Majorana dynamical mean-field study for the Kitaev model. / Yoshitake J., Nasu J., Motome Y. // *Phys. Rev. Lett.* - 2016. - Vol. 117. - P. 157203. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.157203>.
291. Exact solutions of few-magnon problems in the spin-s periodic XXZ chain. / Wu N., Katsura H., Li S.W., Cai X., Guan X.W. // *Phys. Rev. B*. - 2022. - Vol. 105. - P. 064419. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.064419>.
292. Ac susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: conventional, molecular and low-dimensional magnets. / Balanda M. // *ACTA PHYSICA POLONICA A*. - 2013. - Vol. 124. - P. 964. - DOI: [10.12693/aphyspola.124.964](https://doi.org/10.12693/aphyspola.124.964).
293. Low-energy spin dynamics of the honeycomb spin liquid beyond the Kitaev limit. / Song X.Y., You Y.Z., Balents L. // *Phys. Rev. Lett.* - 2016. - Vol. 117. - P. 037209. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.037209>.
294. Structural domain and finite-size effects of the antiferromagnetic  $S=1/2$  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. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.024420>.
295. 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. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.204>.
296. 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. - DOI: [10.1088/0953-8984/5/4/004](https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/4/004).
297. *Magnetic Critical Scattering*. / Collins M.F. - New York: Oxford University Press, 1989
298. 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. - DOI: [10.1209/0295-5075/103/47010](https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/47010).
299. Characterizing Nonexponential Spin-Lattice Relaxation in Solid-State NMR by Fitting to the Stretched Exponential. / Narayanan A., Hartman J., Bain A. // *J. Magn. Reson., Ser. A*. - 1995. - Vol. 112. - P. 58. - DOI: <https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1009>.
300. On the specific heat of some layered copper compounds: II. Magnetic contribution. / Bloembergen P. // *Physica B*. - 1977. - Vol. 85. - P. 51. - DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(76\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(76)90098-X).

301. Quantum Monte Carlo study of  $S=1/2$  weakly anisotropic antiferromagnets on the square lattice. / Cuccoli A., Roscilde T., Tognetti V., Vaia R., Verrucchi P. // *Phys. Rev. B.* - 2003. - Vol. 67. - P. 104414. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104414>.
302. Phase transitions in quasi two-dimensional planar magnets. / Rossat-Mignod L.P., Regnault J. - Amsterdam: Springer, 1990. - 271-321 pp.
303. The critical properties of the two-dimensional xy model. / Kosterlitz J.M. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* - 1974. - Vol. 7. - P. 1046. - DOI: 10.1088/0022-3719/7/6/005.
304. A pinwheel without wind. / Rüegg C. // *Nature Phys.* - 2010. - Vol. 6. - pp. 837-838. - DOI: <https://doi.org/10.1038/nphys1844>.
305. Geometrical frustration. / Ramirez A.P. // *Handbook of Magnetic Materials.* - 2001. - Vol. 13. - pp. 423–520. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(01\)13008-8](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(01)13008-8).
306. Structural and magnetic properties of the Kagomé antiferromagnet YbBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. / Huq A., Mitchell J., Zheng H., Chapon L., Radaelli P., Knight K., Stephens P. // *J. Solid State Chem.* - 2006. - Vol. 179. - P. 1136. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.010>.
307. Orthorhombic kagome cobaltite CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: A new ferrimagnet with a T<sub>c</sub> of 70 K. / Caignaer V., Pralong V., Maignan A., Raveau B. // *Solid State Comm.* - 2009. - Vol. 149. - P. 453. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.12.040>.
308. Structural invariance upon antiferromagnetic ordering in geometrically frustrated swedenborgite, CaBaCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. / Reim J.D., Rosen E., Schweika W., Meven M., Leo N., Meier D., Fiebig M., Schmidt M., Kuo C.Y., Pi T.W., Hu Z., Valldor M. // *J. Appl. Cryst.* - 2014. - Vol. 47. - P. 2038. - DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714023528>.
309. Disordered magnetism in the homologue series YBaCo<sub>4-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7</sub> (x = 0, 1, 2, 3). / Valldor M. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2004. - Vol. 16. - P. 9209. - DOI: 10.1088/0953-8984/16/50/012.
310. Approaching the Ground State of the Kagomé Antiferromagnet. / Schweika W., Valldor M., Lemmens P. // *Phys. Rev. Lett.* - 2007. - Vol. 98. - P. 067201. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.067201>.
311. Spin correlations in the extended kagome system YBaCo<sub>3</sub>FeO<sub>7</sub>. / Valldor M., Hermann R.P., Wuttke J., Zamponi M., W.Schweika. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 84. - P. 224426. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224426>.
312. Structure and properties of the kagome compound YBaCo<sub>3</sub>AlO<sub>7</sub>. / Valldor M., Hollmann N., Hemberger J., Mydosh J.A. // *Phys. Rev. B.* - 2008. - Vol. 78. - P. 024408. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.024408>.
313. *Classical Electrodynamics* (. / Jackson J.D. - Hoboken (NJ): John Wiley & Sons Inc., 1998
314. Ga NMR Study of the Local Susceptibility in Kagomé-Based SrCr<sub>8</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>19</sub>: Pseudogap and Paramagnetic Defects. / Mendels P., Keren A., Limot L., Mekata M., Collin G., Horvatić M. // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. - Vol. 85. - P. 3496. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3496>.
315. Spin-1/2 Kagome-Like Lattice in Volborthite Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>\*2(H<sub>2</sub>O). / Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Y.Kato, Takigawa M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 2001. - Vol. 70. - P. 3377. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.3377>.
316. <sup>17</sup>O NMR Study of the Intrinsic Magnetic Susceptibility and Spin Dynamics of the Quantum Kagome Antiferromagnet ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. / Olariu A., Mendels P., Bert F., Duc F., Trombe J.C., Vries M.A.D., Harrison A. // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - Vol. 100. - P. 087202. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.087202>.

317. Ground state and intrinsic susceptibility of the kagome antiferromagnet vesignieite as seen by 51V NMR. / Quilliam J.A., Bert F., Colman R.H., Boldrin D., Wills A.S., Mendels P. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 84. - P. 180401. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.180401>.
318. NMR features of a decagonal Al<sub>72.6</sub>Ni<sub>10.5</sub>Co<sub>16.9</sub> quasicrystal. / Jeglič P., Dolinšek J. // *Phys. Rev. B.* - 2005. - Vol. 71. - P. 014204. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014204>.
319. *The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group.* / Binney J., Dowrick N., Fisher A., Newman M. - Oxford: Oxford University Press, 1992
320. Critical Exponents for the n-Vector Model in Three Dimensions from Field Theory. / Guillou J.C.L., Zinn-Justin J. // *Phys. Rev. Lett.* - 1977. - Vol. 39. - P. 95. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.95>.
321. Quantum Criticality in an Ising Chain: Experimental Evidence for Emergent E8 Symmetry. / Coldea R., Tennant D.A., Wheeler E.M., Wawrzynska E., Prabhakaran D., Telling M., Habicht K., Smeibidl P., Kiefer K. // *Science.* - 2010. - Vol. 327. - pp. 177-180. - DOI: [10.1126/science.1180085](https://doi.org/10.1126/science.1180085).
322. Magnetic phase diagrams, domain switching, and quantum phase transition of the quasi-one-dimensional Ising-like antiferromagnet BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. / Niesen S.K., Kolland G., Seher M., Breunig O., Valldor M., Braden M., Grenier B., Lorenz T. // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 87. - P. 224413. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.224413>.
323. Magnetic ordering and spin dynamics in potassium jarosite: A Heisenberg kagomé lattice antiferromagnet. / Nishiyama M., Maegawa S., Inami T., Oka Y. // *Phys. Rev. B.* - 2003. - Vol. 67. - P. 224435. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.224435>.
324. Monte Carlo Study of Chiral Criticality –XY and Heisenberg Stacked-Triangular Antiferromagnets. / H.Kawamura. // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1992. - Vol. 61. - pp. 1299-1325. - DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.1299>.
325. Review/Synthèse: Triangular antiferromagnets. / Collins M.F., Petrenko O.A. // *Can. J. Phys.* - 1997. - Vol. 75. - pp. 605-655. - DOI: <https://doi.org/10.1139/p97-007>.
326. Nuclear relaxation rates in the herbertsmithite kagome antiferromagnets ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. / Sherman N.E., Imai T., Singh R.R.P. // *Phys. Rev. B.* - 2016. - Vol. 94. - P. 140415(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.140415>.
327. UCu<sub>4</sub>Pd: A disordered antiferromagnetic compound. / Körner S., Weber A., Hemberger J., Scheidt E.W., Stewart G.R. // *J. Low Temp. Phys.* - 2000. - Vol. 121. - pp. 105-113. - DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1026408610127>.
328. Reentrant spin glass ordering in an Fe-based bulk metallic glass. / Luo Q., Shen J. // *J. Appl. Phys.* - 2015. - Vol. 117. - P. 053909. - DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4907566>.
329. Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences. / Mulder C.A.M., Duyneveldt A.J.V., Mydosh J.A. // *Phys. Rev. B.* - 1981. - Vol. 23. - pp. 1384–1396. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.1384>.
330. Spin glass to cluster glass transition in geometrically frustrated CaBaFe<sub>4-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>7</sub> ferrimagnets. / Vijayanandhini K., Simon C., Pralong V., Caignaert V., Raveau B. // *Phys. Rev. B.* - 2009. - Vol. 79. - P. 224407. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.224407>.
331. AC susceptibility studies of the spin freezing behavior in U<sub>2</sub>CuSi<sub>3</sub>. / Li D.X., Nimori S., Yamamura T., Shiokawa Y. // *J. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 103. - P. 07B715. - DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2831322>.

332. Static and dynamic response of cluster glass in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . / Mukherjee S., Ranganathan R., Anilkumar P.S., Joy P.A. // *Phys. Rev. B.* - 1996. - Vol. 54. - pp. 967-9274. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9267>.
333. Dynamics of an Ising Spin-Glass in the Vicinity of the Spin-Glass Temperature. / Gunnarsson K., Svedlindh P., Nordblad P., Lundgren L., Aruga H., Ito A. // *Phys. Rev. Lett.* - 1988. - Vol. 61. - P. 754. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.754>.
334. Cluster spin glass behavior in geometrically frustrated  $\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_8$ . / Chakrabarty T., Mahajan A.V., Kundu S. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2014. - Vol. 26. - P. 405601. - DOI: [10.1088/0953-8984/26/40/405601](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/40/405601).
335. An anisotropic low-dimensional ising system,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Its structure and canted antiferromagnetic behaviour. / Losee D.B., McElearney J.N., Shankle G.E., Carlin R.L., Cresswell P.J., Robinson W.T. // *Phys. Rev. B.* - 1973. - Vol. 8. - pp. 2185–2199. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.2185>.
336. *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures.* / Tari A. - London: Imperial College Press, 2003
337. Frustrated pyrochlore oxides,  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ : Bulk magnetism and magnetic microstructure. / Greedan J.E., Raju N.P., Maignan A., Simon C., Pedersen J.S., Niraimathi A.M., Gmelin E., Subramanian M.A. // *Phys. Rev. B.* - 1996. - Vol. 54. - pp. 7189-7200. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7189>.
338. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. / Binder K., Young A.P. // *Rev. Mod. Phys.* - 1986. - Vol. 58. - P. 801. - DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.801>.
339. The effect of spin-glass ordering on the specific heat of  $\text{CuMn}$ . / Brodale G.E., Fisher R.A., Fogle W.E., Phillips N.E., Curen J.V. // *J. Magn. Magn. Mater.* - 1983. - Vol. 31-34. - pp. 1331-1333. - DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90915-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90915-0).
340. Спиновые флуктуации и спин-флуктуационный переход в магнитоупорядоченной фазе моносилицида марганца. / Демишев С.В., Самарин А.Н., Карасев М.С., Григорьев С.В., Семенов А.В. // *Письма в ЖЭТФ.* - 2022. - Vol. 115. - pp. 717-723. - DOI: [10.31857/S1234567822110076](https://doi.org/10.31857/S1234567822110076).
341. *Diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models.* / Paul Heitjans JK, editor. - Heidelberg: Springer Berlin, , 2005
342. Antiferromagnetic spin structure and lithium ion diffusion in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  probed by  $\mu\text{-SR}$ . / Sugiyama J., Mukai K., Nozaki H., Harada M., Månsson M., Kamazawa K., Andreica D., Amato A., Hillier A.D. // *Physical Review B.* - 2013. - Vol. 87(2). - P. 024409. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024409>.
343. Diffusion in amorphous  $\text{LiNbO}_3$  studied by  $^7\text{Li}$  NMR — comparison with the nano- and microcrystalline material. / Wilkening M., Bork D., Indris S., Heitjans P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2002. - Vol. 4(14). - pp. 3246-3251. - DOI: <https://doi.org/10.1039/B201193J>.
344. Li self-diffusion in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  as probed directly by diffusion-induced  $^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. / Kuhn A., Narayanan S., Spencer L., Goward G., Thangadurai V., Wilkening M. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - Vol. 83. - P. 094302. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094302>.
345. Determination of activation energy for Li ion diffusion in electrodes. / Okubo M., Tanaka Y., Zhou H., Kudo T., Honma I. // *Journal of Physical Chemistry B.* - 2009. - Vol. 9. - pp. 2840-2847. - DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8099576>.

346. Synthesis and electrochemical properties of layered  $\text{LiNi}_2/3\text{Sb}_1/3\text{O}_2$ . / Ma X., Kang K., Ceder G., Meng Y.S. // *Journal of Power Sources*. - 2007. - Vol. 173. - pp. 550-555. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.033>.
347. Magnetic and Transport Properties of the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ - $\delta$
348. Microscopic origin of the magnetoelectronic phase separation in Sr-doped  $\text{LaCoO}_3$ . / Németh Z., A.Szabó, K.Knížek, M.Sikora, R.Chernikov, N.Sas, C.Bogdán, D.L.Nagy, G.Vankó. // *Phys. Rev. B*. - 2013. - Vol. 88. - P. 035125. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035125>.
349. A critical re-examination and a revised phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . / Samal D., Kumar P.S.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. - 2011. - Vol. 23. - P. 016001. - DOI: [10.1088/0953-8984/23/1/016001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/1/016001).
350. Itinerant-electron ferromagnetism in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ : A Mössbauer study. / Bhide V.G., Rajoria D.S., Rao C.N.R., Rao G.R., Jadhao V.G. // *Phys. Rev. B*. - 1975. - Vol. 12. - P. 2832. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2832>.
351. Spin-state transition and high-spin polarons in  $\text{LaCoO}_3$ . / Yamaguchi S., Okimoto Y., Taniguchi H., Tokura Y. // *Phys. Rev. B* 53. - 1996. - Vol. 53. - P. R2926(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R2926>.
352. Effect of light Sr doping on the spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . / Podlesnyak A., Conder K., Pomjakushina E., Mirmelstein A., Allenspach P., Khomskii D. // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2007. - Vol. 310. - P. 1552. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.901>.
353. Local lattice distortion during the spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . / Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. // *Phys. Rev. B*. - 1997. - Vol. 55. - P. R8666(R). - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R8666>.
354. Nuclear-spin relaxation of  $^{59}\text{Co}$  correlated with the spin-state transitions in  $\text{LaCoO}_3$ . / Kobayashi Y., Fujiwara N., Murata S., Asai K., Yasuoka K. // *Phys. Rev. B*, 410. - 2000. - Vol. 62. - P. 410. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.410>.
355. Spin dynamics in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . / Hoch M.J.R., Kuhns P.L., Moulton W.G., Reyes A.P., Wu J., Leighton C. // *Phys. Rev. B*. - 2004. - Vol. 69. - P. 014425. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.014425>.
356. Evolution of the ferromagnetic and nonferromagnetic phases with temperature in phase-separated  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  by high-field  $^{139}\text{La}$  NMR. / Hoch M.J.R., Kuhns P.L., Moulton W.G., Reyes A.P., Lu J., Wu J., Leighton C. // *Phys. Rev. B*. - 2004. - Vol. 70. - P. 174443. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.174443>.
357. Dynamical Disorder of Spin-Induced Jahn-Teller Orbitals with the Insulator-Metal Transition in Cobaltites. / Louca D., Sarrao J.L. // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - Vol. 91. - P. 155501. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.155501>.
358. Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes. / Krumeich F., Muhr H.J., Niederberger M., Bieri F., Schnyder B., Nesper R. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - Vol. 121. - pp. 8324–8331. - DOI: <https://doi.org/10.1021/ja991085a>.
359. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure. / Tenne R. // *Colloids and Surfaces A*. - 2002. - Vol. 208. - pp. 83–92. - DOI: [10.1016/s0927-7757\(02\)00104-8](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00104-8).
360. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. / Ивановский А.Л. // *Усп. хим.* - 2002. - Vol. 71. - pp. 203–224. - DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n03ABEH000709>.
361. Flexible  $\text{V}_7\text{O}_{16}$  Layers as the Common Structural Element of Vanadium Oxide Nanotubes and a New Crystalline Vanadate. / Wörle M., Krumeich F., Bier F., Muhr H.J., Nesper R. // *Z. Anorg.*

- Allg. Chem. - 2002. - Vol. 628. - P. 2778. - DOI: 10.1002/1521-3749(200212)628:123.0.CO;2-H.
362. 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. - DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115407.
  363. 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. - DOI: 10.1038/nature02970.
  364. Electrochemical–hydrothermal synthesis and structure determination of a novel layered mixed-valence oxide: BaV<sub>7</sub>O<sub>16</sub>·nH<sub>2</sub>O. / Wang X., Liu L., Jacobson A.J. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1998. - Vol. 9. - P. 1009. - DOI: <https://doi.org/10.1039/A802059K>.
  365. Effect of water intercalation on VO<sub>x</sub> layers in dodecylamine-intercalated vanadium oxide nanotubes. / Kweon H., Lee K.W., Lee E.M., Park J., Kim I.M., Lee C.E., Jung G., Gedanken A., Kolytyn Y. // *Phys. Rev. B.* - 2007. - Vol. 76. - P. 045434. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045434>.
  366. Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. / Coey J.M.D., D.Khalafalla. // *Phys. Status Solidi (a).* - 1972. - Vol. 11. - P. 229. - DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210110125>.
  367. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects. / Gazeau F., Shilov V., Bacri C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher L., Stepanov I.V. // *J. Magn. & Magn. Mater.* - 1999. - Vol. 202. - P. 535. - DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00156-0).
  368. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. / Kaminski A., Sarma S.D. // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 88. - P. 247202. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.247202>.
  369. Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors. / Durst A.C., Bhatt R.N., Wolff P.A. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 65. - P. 235205. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235205>.
  370. High-Temperature Ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup>-Doped ZnO Aggregates Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots. / Radovanovic P.V., Gamelin D.R. // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - Vol. 91. - P. 157202. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.157202>.
  371. Non-magnetic impurity induced magnetism in rutile TiO<sub>2</sub>:K compounds. / Srivastava S.K., Lejay P., Barbara B., Boisron O., Pailhès S., Bouzerar G. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2011. - Vol. 23. - P. 442202. - DOI: 10.1088/0953-8984/23/44/442202.
  372. Non-magnetic Impurity Induced Magnetism in Li-Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. / Lejay S.S.P., Hadj-Azzem A., Bouzerar G. // *J Supercond Nov Magn.* - 2014. - Vol. 27. - P. 487. - DOI: 10.1007/s10948-013-2287-0.
  373. Nonconventional magnetism in pristine and alkali doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Density functional study. / Guan L.X., Tao J.G., Huan C.H.A., Kuo J.L., Wang L. // *Journal of Applied Physics.* - 2010. - Vol. 108. - P. 093911. - DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3504615>.
  374. d<sub>0</sub> ferromagnetism in Li-doped ZnO compounds. / Chouhan L., Bouzerar G., Srivastava S.K. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* - 2021. - Vol. 32. - pp. 6389–6397. - DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05355-1>.
  375. Magnetism without Magnetic Ions: Percolation, Exchange, and Formation Energies of Magnetism-Promoting Intrinsic Defects in CaO. / Osorio-Guillén J., Lany S., Barabash S.V., Zunger A. // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - Vol. 96. - P. 107203. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.107203>.

376. Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials. / Elfimov I.S., Yunoki S., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. Lett. - 2002. - Vol. 89. - P. 216403. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.216403>.
377. Ferromagnetism Driven by Intrinsic Point Defects in Hf<sub>2</sub>O. / Pemmaraju C.D., Sanvito S. // Phys. Rev. Lett. - 2005. - Vol. 94. - P. 217205. - DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.217205>.
378. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов Том 1. Перевод с англ. / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – 651 с.

## **БЛАГОДАРНОСТИ:**

В заключение я хотела бы поблагодарить нескольких важных для меня людей за помощь и поддержку в моей работе над этой диссертацией.

Во-первых, моя глубокая благодарность коллективу КФТИ им. Е.К.Завойского, его администрации, ученому совету, всем моим коллегам из отдела Физики Перспективных Материалов, возглавляемого Ю.И.Талановым, а также К.М.Салихову, Р.М.Ереминой, Р.Б.Зарипову, И.И.Гарифуллину и многим другим за помощь в работе, советы и конструктивную творческую атмосферу.

Я благодарю моих соавторов и коллег из других институтов и университетов: группы проф. А. Мёллер, К. Тэшнер, С. Вюрмель (особенно М.-Й. Стурца, А.Н. Малюка и М. Вальдора), Р. Клингера, Д. Михайловой, В.Б. Налбандяна, Е.В. Помякушиной, проф. Т. Палстра. за предоставленные ими высококачественные образцы и их характеризацию. Я благодарна сотрудникам кафедры Низких Температур МГУ под руководством проф. А.Н. Васильева (и, в особенности, Т. Васильчиковой и О. Волковой), группе А. Вольтер и Ю. Скурскому за их опыт, предоставленные данные, обсуждения и наши совместные эксперименты в области магнитометрии и термодинамики; группам Е.Зверевой и В.Катаева (в том числе А. Альфонсову и Ю. Крупской) за исследования ЭПР и высокополевого ЭСР и за возможность не только участвовать в интерпретации и дискуссиях, но и самостоятельно проводить ряд экспериментов; группе проф. Х.-Х. Клаусса за предоставленные результаты измерений мюонной спектроскопии, А. Сотникову за диэлектрические исследования, группам проф. А. И. Курбакова и А.А. Подлесняка за предоставленные данные нейтронографии. Также спасибо проф. Д.И. Хомскому, проф. А.С.Москвину, С. Нишимото, Ш. Дрекслеру, О. Янсону, У. Рёслеру, Х. Рознеру и проф. С.В. Стрельцову за теоретическую поддержку нашей экспериментальной работы. Отдельное спасибо руководителям и сотрудникам групп ядерного магнитного резонанса Х.-Й. Графе (IFW-Dresden), проф. Х.-Х. Клаусса (TU-Dresden), и проф. М.С. Тагирова (КФУ Казань) за предоставленную возможность проводить исследования на современном оборудовании, кооперацию и полезные дискуссии.

Я хочу поблагодарить проф. Б. Бюхнера (IFW-Dresden) и проф. Х.-Х. Клаусса (TU-Dresden) за предоставленную возможность мне и моим студентам и аспирантам во время научных командировок проводить исследования различными экспериментальными методами на суперсовременном научном оборудовании. Особо ценными во время этих визитов были также научные дискуссии, техническая поддержка и общение с молодыми сотрудниками лабораторий, спасибо всем вам, ребята!

Большая часть экспериментальной работы, результаты которой вошли в эту диссертацию, сделана вместе с моими учениками М. Яковлевой, Т. Салиховым, Э. Клышевой, Д. Гафуровым. Я буду тепло вспоминать их трудолюбие, заинтересованность и упорство. Обучая их, я училась сама, и мне очень хотелось бы, чтобы их карьеры в науке или вне ее складывались удачно, они этого безусловно заслуживают.

Я хочу отдельно упомянуть двух коллег, чье участие в моей работе, результаты которой вошли в эту диссертацию, особенно важно. Я чрезвычайно благодарна В.Е. Катаеву за совместную работу, многочисленные дискуссии, дружескую поддержку и пример отношения к профессии. Также я буду помнить Е.А. Звереву, которой, к сожалению, больше нет с нами, её энергию, заинтересованность, преданность друзьям и делу.

И, наконец, я безмерно благодарна моей семье: мужу, родителям и дочери, без которых просто ничего бы не было.