

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук

На правах рукописи

Журенко Сергей Викторович

**ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ И ХОЛДЕЙНОВСКИХ
МАГНЕТИКОВ**

Специальность: 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Гиппиус Андрей Андреевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. СПИРАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ	14
1.1.1. Основные типы несоизмеримого магнитного упорядочения	15
1.2. СОЕДИНЕНИЯ СТРУКТУРНОГО ТИПА ВЗ1	21
1.2.1. Кристаллическая структура	23
1.2.2. Транспортные и магнитные свойства $FeP_{1-x}As_x$ ($x = 0, 0.1, 0.33, 0.5$).....	28
1.2.3. Магнитная структура по данным нейтронографии.....	34
1.2.4. Магнитная структура по данным мёссбауэровской спектроскопии	41
1.2.5. ЯМР $CrAs$ и MnP	46
1.3. ХОЛДЕЙНОВСКИЕ ЦЕПОЧКИ.....	55
1.3.1. Транспортные и магнитные свойства холдейновских цепочек.....	62
1.3.2. Исследование холдейновских цепочек методом ЯМР спектроскопии	70
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	75
2.1. ОСНОВЫ ЯМР И ЯКР СПЕКТРОСКОПИИ.....	75
2.2. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ ЯМР	78
2.2.1. Спиновое эхо	79
2.3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ	81
2.3.1. Метод развёртки по частоте при фиксированном внешнем магнитном поле (<i>Frequency-Sweep NMR</i>).....	81
2.3.2. Метод развёртки магнитного поля на фиксированной частоте (<i>Field-Sweep NMR</i>)	81
2.4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ	82
2.5. ЯМР В НУЛЕВОМ ВНЕШНЕМ ПОЛЕ	84
2.6. ЯМР ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ МАГНЕТИКОВ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ	87
2.7. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ	90
ГЛАВА 3. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СПИНОВОЙ СТРУКТУРЫ.....	95
3.1. FIELD-SWEEP ЯМР СПЕКТРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО FeP	95
3.1.1. Разработка феноменологической модели для анализа порошковых <i>Field-Sweep</i> ЯМР спектров FeP	100
3.1.2. Подтверждение существования спин-реориентационного перехода. Результаты измерения полевой зависимости удельной теплоёмкости	103

3.2. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В НУЛЕВОМ ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО FeP	105
3.2.1. Анализ ZF-NMR спектра FeP из оценки сверхтонких взаимодействий Fe- ³¹ P в приближении изотропной геликоиды.....	107
3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА FeP	112
3.3.1. Field-Sweep монокристаллического образца FeP до спин-реориентационного перехода	115
3.3.2. Field-Sweep монокристаллического образца FeP после спин-реориентационного перехода.....	119
3.4. ПОДАВЛЕНИЕ СПИН-РЕОРИЕНТАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА 10% ЗАМЕЩЕНИЕМ ФОСФОРА НА МЫШЬЯК ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ.....	123
3.4.1. Синтез и характеристика образца	123
3.4.2. Магнитные свойства FeP _{0.9} As _{0.1}	126
3.4.3. Исследование поликристаллического образца FeP _{0.9} As _{0.1} методом Field-Sweep ЯМР в магнитных полях до 12 Тл.....	128
ГЛАВА 4. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ХОЛДЕЙНОВСКИХ ЦЕПОЧЕК НА ОСНОВЕ V³⁺	135
4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ NH ₄ VPO ₄ OH, ПРОЯВЛЯЮЩЕГО ХОЛДЕЙНОВСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ.....	135
4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ (ENH ₂) _{0.5} VPO ₄ OH, ПРОЯВЛЯЮЩЕГО ХОЛДЕЙНОВСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	153
БЛАГОДАРНОСТИ	156
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные системы различной размерности в настоящее время привлекают большое внимание исследователей в области физики конденсированного состояния. В этих системах может происходить образование различных нетривиальных типов основного состояния, включая крайне редких несоизмеримых спин-модулированных структур спирального типа. При этом механизм формирования основного состояния в таких соединениях остается недостаточно изученным.

Спиральные магнетики имеют потенциал для применения в современных технологиях, включая спинтронику [1, 2], квантовые вычисления, магнитные сенсоры и др. В частности, гелимагнетик FeP , исследуемый в данной работе, имеет огромный потенциал для применений в качестве анодных материалов для литиевых батарей [3]. Изучение спиральных магнетиков различными микроскопическими методиками поможет создать новые функциональные материалы с заданными магнитными свойствами [4]. Такие задачи возникают в области разработки новых технологий, в области наномедицины, катализа и создания умных материалов. Таким образом, исследования магнитных материалов не только углубляют наше понимание физических законов, но и способствуют развитию новых технологий, что подчеркивает их важность в контексте фундаментальной науки и делает их важной областью для будущих научных и инженерных разработок.

Важнейшим вопросом физики низкоразмерных магнетиков является различие в основном состоянии антиферромагнитных (АФМ) цепочек с различным значением спина. Фредерик Данкан Майкл Холдейн в 1983 г. опубликовал теоретические расчёты [5], описывающие различия основного состояния антиферромагнитных цепочек как для целого, так и для полуцелого значения спина. Согласно теории Холдейна, для цепочек с полуцелым значением спина характерны бесщелевые магнитные возбуждения, в то время как для целых значений спина в спектре возбуждений существует энергетическая щель [6, 7, 8].

Однако только спустя 7 лет появились первые экспериментальные подтверждения теории Холдейна на ионах Ni^{2+} в соединениях $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$ (NENP) и $Ni(NO_2)_3N(CH_3)_4$ (TMNIN) [9].

Значение теории Холдейна для фундаментальной науки было отмечено Нобелевским комитетом, и в 2016 г. Дэвиду Джеймсу Таулессу, Фредерику Данкану Майклу Холдейну и Джону Майклу Костерлицу была вручена Нобелевская премия по физике «За теоретические открытия топологических фазовых переходов и топологических фаз материи» [10]. Топологические материалы Холдейна содержат уникальные антиферромагнитные цепочки с энергетическими щелями, защищёнными симметрией. Такие материалы могут найти применение в спинтронике и в квантовых вычислениях [11, 12, 13, 14].

Таким образом, изучение низкоразмерного магнетизма в физике конденсированного состояния играет ключевую роль в понимании фундаментальных свойств материалов пониженной размерности.

Актуальность исследования

Актуальность исследования бинарных гелимагнетиков со структурой типа **B31** обоснована их уникальными магнитными свойствами и многообещающими перспективами применения в современных технологиях. Гелимагнетики представляют собой класс материалов, в которых проявляются как ферромагнитные, так и антиферромагнитные взаимодействия, что делает их особенно интересными для изучения сложных магнитных фазовых переходов и спиновых явлений [15].

Наименее исследованным соединением из ряда гелимагнетиков со структурой **B31** является монофосфид железа (FeP). Первая модель гелимагнитной структуры FeP была предложена Felcher и др. [16] для объяснения данных нейтронографии, авторы предложили модель двойной магнитной геликоида с двумя различными магнитными моментами на кристаллографически эквивалентных атомах железа, однако в результате серии экспериментов

мессбауэровской спектроскопии авторы [17] пришли к выводу, что сложный мессбауэровский спектр с большим градиентом электрического поля (ГЭП) на ядре ^{57}Fe можно объяснить моделью с одним значением магнитного момента Fe при условии, что магнитная структура сильно анизотропна и ангармонична. Работы [18, 19, 20, 21, 22] сообщают, что по отношению обменных энергий (UV-диаграмма) FeP лежит на границе гелимагнетик-ферромагнетик, более того, в работе [18] сообщается о полу-дираковской точке на зонной структуре FeP (semi-Dirac point), другими словами, точка смыкания энергетических зон, в которой дираковская дисперсия характерна только для направления вдоль кристаллографической оси c .

Твёрдые растворы $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ существуют на всём диапазоне x . Подробное нейтронографическое исследование соединений $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ с $x = 0.1, 0.5, 0.9$ [23] сообщает что по UV-диаграмме [21] уже при 10% замещении фосфора на мышьяк соединение $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ гораздо ближе к FeAs, чем к исходному FeP.

Таким образом, десятилетия исследований магнитной структуры бинарных гелимагнетиков структуры **V31** всё ещё оставляют много вопросов, как о типе упорядочения, так и о механизмах, вызывающей такие магнитные структуры.

Важность и актуальность исследования холдейновских магнетиков отмечена Нобелевской премией по физике в 2016 году, т.е. всего 8 лет назад. Обычно системы V^{3+} обладают меньшей анизотропией по сравнению с системами Ni^{2+} , что делает их более подходящими кандидатами для "идеальной" цепочки Холдейна. При этом, в то время как количество открытых с момента формулировки гипотезы Холдейна в 1983 году, соединений на основе Ni^{2+} приближается к двадцати, было зарегистрировано лишь две цепочки на основе V^{3+} . $\text{NH}_4\text{VPO}_4(\text{OH})$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ входят в число систем с достаточно большим параметром внутрицепочечного обменного взаимодействия, что расширяет возможность применения данных соединений в квантовых вычислениях до достаточно высоких температур [12, 13, 14].

Цели и задачи

Целью работы является изучение магнитной структуры бинарных гелимагнетиков на основе железа и холдейновских магнетиков на основе ванадия методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В соответствии с выбранной целью решались следующие задачи:

1. Исследование поликристаллического образца FeP методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P . Разработка феноменологической модели пространственного распределения локальных полей на ядре немагнитного иона, до и после спин-реориентационного перехода.
2. Исследование влияния ориентации внешнего магнитного поля на распределение наведённых полей на ядра ^{31}P . Сравнительный анализ моделей магнитной структуры FeP.
3. Исследование влияния изовалентного замещения фосфора на мышьяк на магнитную структуру фосфида железа.
4. Исследование холдейновского поведения новых металлорганических соединений на основе ванадия: $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. Определение величины холдейновской щели в этих соединениях.
5. Характеризация основного состояния $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ методом ЯМР-спектроскопии. Исследование спиновой динамики системы в широком диапазоне температур.

Научная новизна

1. Впервые методом ЯМР детально исследована магнитная структура бинарного гелимагнетика FeP и составов с замещением фосфора на мышьяк.
2. Впервые обнаружен спин-реориентационный переход в FeP, а также показано его подавление небольшим (10%) замещением фосфора на мышьяк.

3. Для объяснения эволюции формы ЯМР-спектров предложена феноменологическая модель пространственного перераспределения локальных полей на ядре немагнитного иона, вызванного искажением геликоида и спин-реориентационным переходом.

4. Впервые охарактеризованы и исследованы новые металлорганические соединения на основе иона V^{3+} NH_4VPO_4OH и $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$. Методом ЯМР показано, что данные соединения проявляют признаки холдейновских цепочек на основе V^{3+} .

5. Из анализа температурного поведения магнитной восприимчивости, а также из данных ЯМР определены величины холдейновской щели в соединениях NH_4VPO_4OH и $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$.

6. Исследовано основное состояние NH_4VPO_4OH и $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$. Показано, что NH_4VPO_4OH содержит большое количество концевых спинов, демонстрирующих спин-стекольное поведение, тогда как в $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ влияние концевых спинов существенно менее заметно. Таким образом, установлено, что $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ значительно ближе к идеальной цепочке Холдейна.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в ходе данной работы результаты крайне важны для фундаментальной науки, расширяют круг соединений со спином $S = 1$, демонстрирующих специфический низкоразмерный магнетизм с спин-синглетным основным состоянием и энергетической щелью Δ , отделяющей возбужденные состояния. Это представляет большой интерес для понимания природы и развития физики низкоразмерных магнитных систем, что может дать также толчок для прикладной науки, например, разработки новых материалов для повышения эффективности литиевых батарей, спинтроники и квантовых вычислений.

Положения выносимые на защиту

1. В бинарном гелимагнетике FeP во внешних магнитных полях 4 – 7 Тл при $T = 1.55$ К происходит спин-реориентационный переход. В $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ отсутствуют искажения геликоиды внешним магнитным полем, а также спин-реориентационного перехода в полях вплоть до 12 Тл.

2. Распределение локальных полей на фосфоре в монофосфиде железа хорошо описывается моделью двух изотропных гармонических геликоид.

3. Новые металлоорганические соединения на основе ванадия $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ проявляют холдейновское поведение.

4. Величина холдейновской щели во внешнем магнитном поле 9 Тл по данным ЯМР составляет $\Delta = 34.6$ К в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $\Delta = 48.4$ К в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$.

5. В $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ происходит формирование спин-стекольного состояния при низких температурах, обусловленное концевыми спинами $S=1/2$, причём в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ доля концевых спинов значительно больше, а длина цепочек меньше.

Степень достоверности и апробация результатов

В процессе выполнения данного исследования было использовано современное экспериментальное оборудование, в том числе уникальные ЯМР/ЯКР спектрометры с прямой оцифровкой сигнала сразу после предусилителя с последующим цифровым квадратурным детектированием непосредственно на несущей частоте. При измерении зависимостей сдвигов ЯМР использовались высококачественные реперы, а измерение спектра стандарта ЯМР непосредственно перед экспериментом исключает ошибки, связанные с дрейфом магнитного поля соленоида. Для релаксационных измерений применялись хорошо апробированные методы, выбор которых, а также оптимизация параметров импульсной последовательности проводились в зависимости от образца, величин времён релаксации в каждом конкретном случае. Разработанные и применённые модели хорошо описывают экспериментальные данные.

В качестве вспомогательных инструментов были привлечены такие методы, как расчёты из первых принципов (*ab initio*) методами теории функционала плотности (Density functional theory (DFT)), измерение магнитной восприимчивости и теплоёмкости, синхронный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ TG-DSC), измерения намагниченности в импульсных магнитных полях, ИК-Фурье спектроскопия (FT-IR), сканирующая электронная микроскопия (SEM), а также характеристика соединений методом рентгенографии.

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов и успешно апробированы на российских и международных конференциях:

XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-2024), II Всероссийская школа НЦФМ по проблемам исследований в сильных и сверхсильных магнитных полях (Саров-2024), International Conference "Functional Materials" (ICFM-2021), 17-th International School-Conference Spinus 2020 Magnetic resonance and its applications, 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference (EICC-5), XVII Конференции "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления" (СКЭС-2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», XXIII Международная конференция "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2018), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017).

Статьи в рецензируемых журналах по теме диссертационной работы:

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи, из них 3 в журналах из списка Топ – 25% по импакт фактору по версии SJR, а именно Physical Review B, Angewandte Chemie International Edition и Dalton Transactions. Все журналы, в которых опубликованы результаты, присутствуют также в списке Высшей аттестационной комиссии, являясь журналами К1, а также в «Белом списке» наиболее авторитетных научных журналов Минобрнауки России. 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 и Scopus индекс Хирша 7, число цитирований больше 160, общее число статей около 30.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН и на различных конференциях, в том числе международных. А также вошли в сборник «Основные результаты научной деятельности ФИАН» за 2021 и 2024 года.

A1. А.А. Гиппиус, **С.В. Журенко**, N. Buttgen, M. Schadler, И.В. Морозов, А.С. Москвин «ЯМР-исследование магнитной структуры и сверхтонких взаимодействий в бинарном гелимагнетике FeP» // Физика твердого тела, 2019 61(5):836–840.

DOI: 10.21883/ftt.2019.05.47576.23f

A.A. Gippius, **S.V. Zhurenko**, N. Büttgen, M. Schädler, I.V. Morozov, A.S. Moskvin «NMR analysis of the magnetic structure and hyperfine interactions in a FeP binary helimagnetic» // Physics of the Solid State 2019, 61, 5, 723–727.

DOI: 10.1134/s1063783419050081

A2. А.А. Гиппиус, А.В.Ткачеv, **S.V. Zhurenko**, А.В. Mahajan, N. Büttgen, M. Schaedler, I.O. Chernyavskii, I.V. Morozov, S. Aswartham, B. Büchner, A.S. Moskvin

«NMR study of magnetic structure and hyperfine interactions in the binary helimagnet FeP» // Physical Review B 2020, 102, 21, 214416.

DOI: 10.1103/PhysRevB.102.214416

A3. A.S. Samarin, I.A. Trussov, Z.V. Pchelkina, S.S. Fedotov, Y.A. Ovchenkov, **S.V. Zhurenko**, A.V. Tkachev, A.A. Gippius, L.V. Shvanskaya, A.N. Vasiliev «Lamellar Crystal Structure and Haldane Magnetism in NH₄VPO₄OH» // Angewandte Chemie - International Edition 2024, 63, 3, e202316719.

DOI: 10.1002/ange.202316719

A4. A.Sh. Samarin, S.S. Fedotov, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, A.A. Gippius, **S.V. Zhurenko**, A.V. Tkachev, L.V. Shvanskaya, A.N. Vasiliev «Observation of Haldane Magnetism in Metal-Organic Magnet (enH₂)_{0.5}VPO₄OH Consisting of V³⁺ (d², S = 1) Ions» // Dalton Trans., 2024, 53, 15842-15848.

DOI: 10.1039/D4DT01675K

Личный вклад

Личный вклад диссертанта состоит в участии в разработке и создании спектрометров ЯМР и ЯКР, проведении всех ЯМР измерений, обработке полученных данных, их анализе и интерпретации, а также в подготовке публикаций и выступлении на конференциях.

Серия образцов монофосфида железа $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ $x = 0, 0.1$ в том числе и монокристаллический FeP были синтезированы группой проф. д.х.н. Морозова И.В. на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и в IFW Dresden. Мёссбауровские измерения проведены и интерпретированы группой проф. д.х.н. Преснякова И.А. на кафедре Радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Теоретическая интерпретация спектров FeP была разработана при участии профессора д.ф.-м.н. Москвина А.С. в УрФУ.

Измерения спектров поликристаллического образца FeP, а также монокристалла на частоте 140 МГц и теплоёмкости проводились диссертантом в ходе стажировки в лаборатории под руководством Dr. Norbert Büttgen, Experimental Physics V, University of Augsburg, Германия.

Новые металлоорганические соединения на основе ванадия $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ были синтезированы Самариним А.Ш. из группы проф. Федотова С.С. в Сколковском институте науки и технологий, охарактеризованы д.х.н. Шванской Л.В. на кафедре Кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, транспортные и магнитные свойства измерены группой проф. д.ф.-м.н. Васильева А.Н. на кафедре Физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. *Ab initio* расчёты $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ были выполнены к.ф.-м.н. Пчелкиной З.В. в ИФМ УрО РАН; $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ – Prof. M.-H. Whangbo и Dr. H.-J. Koо в Kyung Hee University, Республика Корея.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Спиральные магнитные структуры

Теория твёрдого тела строится на регулярности кристаллической структуры, поэтому период трансляции является одной из важнейших характеристик кристалла. Согласно системе трансляции Браве, в зависимости от положения узлов ячейки и симметрии, каждая структура может быть отнесена к одной из пяти двумерных или четырнадцати трёхмерных решёток Браве. Каждая из таких систем характеризуется своим соотношением периодов a, b, c и углов α, β, γ [24]. Основным трансляционным вектором называется минимальный в данном направлении вектор перехода из данной точки в ближайшую эквивалентную. В трёхмерном случае таких некопланарных векторов будет три (обозначим их $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$). Взяв начальную точку, можно построить решётку Браве, (совокупность точек) по правилу: $\mathbf{a} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3$, где $n_{1,2,3}$ – целые числа. Периодичность кристаллической решетки и очень большое, соизмеримое с числом Авогадро, количество ячеек являются основоположными фактами при построении теории физических свойств твёрдого тела.

В настоящее время в современной физике твёрдого тела найдено достаточно много материалов, безусловно являющимися кристаллами, но проявляющих отклонение от трёхмерной трансляционной симметрии отдельных свойств. В таких системах локальные свойства модулированы, причем период модуляции не кратен векторам трансляции. Эти системы называются несоизмеримыми. Несоизмеримость наблюдается в некоторых сегнетоэлектриках, мультиферроиках, в жидких кристаллах, магнитоупорядоченных системах, упорядочивающихся интерметаллидах, интеркалированных соединениях графита и в сверхпроводниках 2-го рода.

Существуют объекты, где несоизмеримым является период магнитного упорядочения [25], такие соединения редки и представляют особый интерес в научном сообществе [26, 27, 28]. Изучение несоизмеримых систем открывает

новые горизонты в понимании физических явлений и может привести к разработке новых материалов с уникальными свойствами.

1.1.1. Основные типы несоизмеримого магнитного упорядочения

Одна из первых модулированных магнитных структур типа «простая спираль» (SS) была открыта в MnAu_2 в 1961 г. [29]. Чуть позже в других соединениях были обнаружены структуры типа продольной (LSW) и поперечной (TSW) спиновой волны. Все они образуют особый класс магнитных структур, которые можно рассматривать как длиннопериодическую модуляцию простых коллинеарных магнитных структур - ферромагнитных (ФМ) или антиферромагнитных (АФМ). Также наряду с перечисленными, выделяют скошенную ($\tilde{S}\tilde{S}$), ферромагнитную (FS) спирали, а также веерную структуру (FAN) (рисунок 1.1), чаще всего наблюдаемую под действием внешнего магнитного поля.

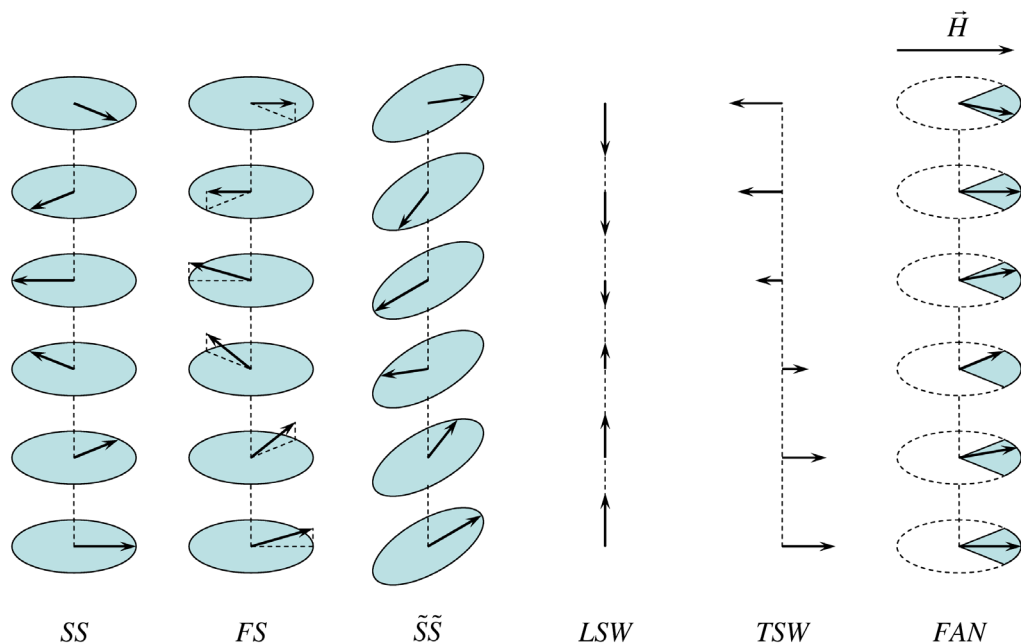


Рисунок 1.1 – Основные типы несоизмеримых магнитных структур. [28] SS - простая спираль, FS - ферромагнитная спираль, $\tilde{S}\tilde{S}$ – скошенная спираль, LSW – продольная спиновая волна, TSW - поперечная спиновая волна и FAN - веерная структура.

На рисунке 1.1. стрелки соответствуют векторам магнитных моментов атомов, или их проекции (для случая FS-спирали) лежащих в закрашенной плоскости. При переходе в соседнюю плоскость, происходит изменение их ориентации, характеризующееся постоянным углом поворота (pitch angle), таким образом, пространственное распределение спиновой плотности содержит одну гармонику. Коническая или ферромагнитная спираль FS отличается от простой спирали наличием проекции вектора магнитного момента на ось распространения спирали, в связи с чем, возникает ненулевая остаточная намагниченность. Двумя важнейшими параметрами спирального спинового порядка являются направление вектора модуляции спина (\mathbf{q}) и вектор спирали \mathbf{m} , направленный перпендикулярно плоскости вращения спинов, а также их взаимная ориентация. Если \mathbf{m} коллинеарен направлению вектора модуляции спина \mathbf{q} , имеем SS-структуру, если эти два вектора не коллинеарны, имеем структуру $\tilde{S}\tilde{S}$. Что касается веерной структуры, она может возникнуть в соединении, упорядоченным по типу SS, если приложить внешнее магнитное поле к плоскости расположения спинов. Таким образом, её можно рассматривать как модуляцию однородно намагниченной полем парамагнитной (ПМ) фазы кристалла.

Рисунок 1.2 иллюстрирует типичные спиральные спиновые структуры. Основное отличие геликоиды (Рис. 1.2(a)) от циклоиды (Рис. 1.2(b)) является взаимная ориентация векторов \mathbf{m} и \mathbf{q} - перпендикулярна или параллельна, соответственно. В отличие от антиферромагнитной природы геликоиды и циклоиды, коническая структура (Рис. 1.2.(c)) обладает однородной составляющей магнитного момента в дополнение к \mathbf{q} -модуляции. Поэтому магнитные структуры типа циклоиды и конической геликоиды характерны для некоторых мультиферроиков, тогда как плоская геликоида исключает мультиферроичность, поскольку для нее $[\mathbf{q} \times \mathbf{m}] = 0$ [30, 31, 32]. Мультиферроики со спиновой структурой типа коническая спираль, например, Mn_2GeO_4 , Co_2CrO_4 , RMnO_3 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x$) привлекают интерес из-за сосуществования сегнетоэлектричества и ферромагнетизма [31, 32, 33].

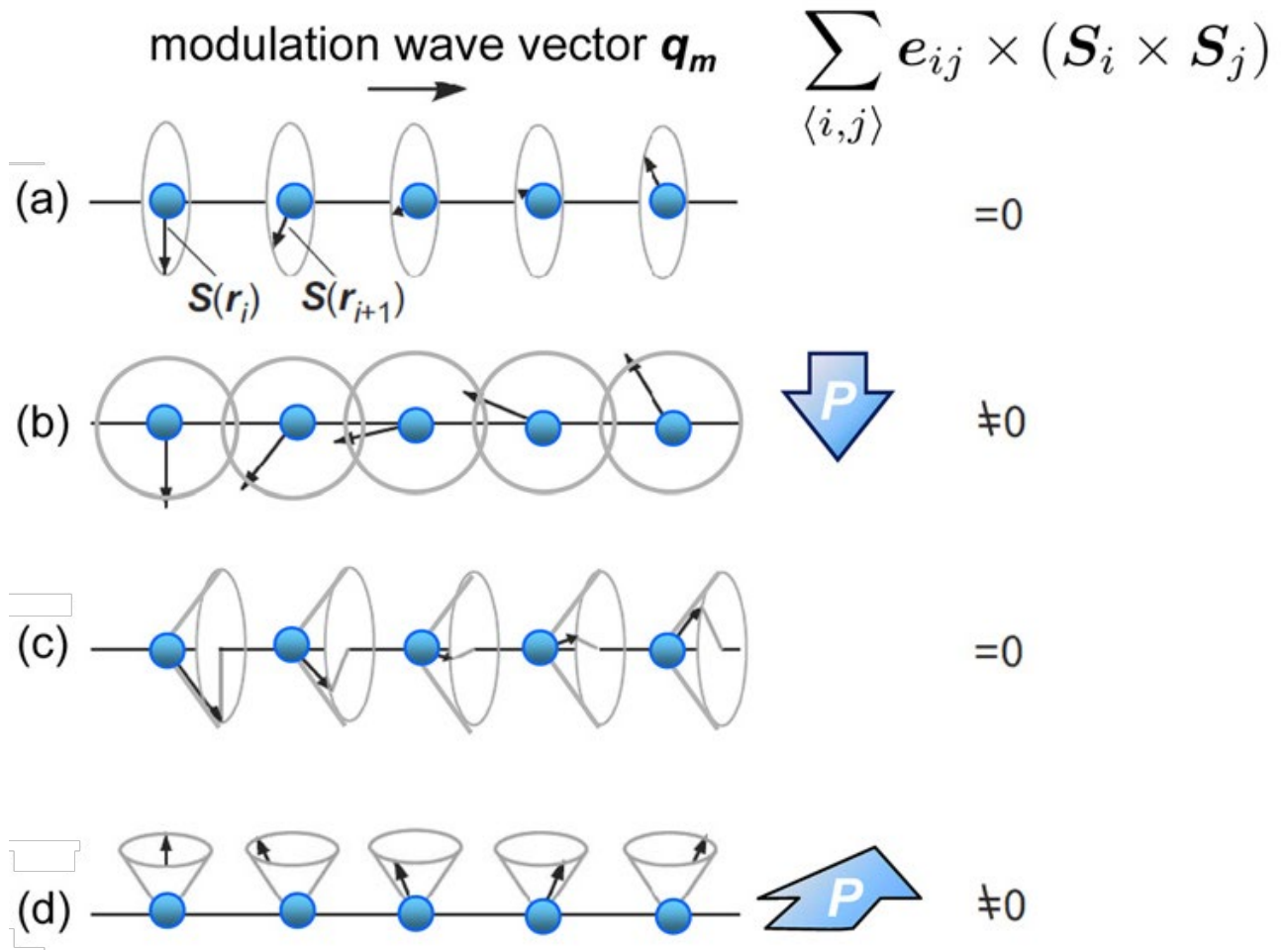


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение типичных спиральных спиновых структур на одномерном массиве магнитных моментов $\mathbf{S}(\mathbf{r})$: (a) геликоида, (b) циклоида, (c) продольная коническая и (d) поперечная коническая. Направления макроскопической поляризации \mathbf{P} , рассчитанные на основе обратной модели обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория, указаны для соответствующих структур. Спиральные структуры (a) и (c) могут генерировать \mathbf{P} только в некоторых кристаллических структурах благодаря механизму гибридизации $p-d$, зависящему от спина [31, 32].

Модулированный магнитный параметр порядка $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ выражается следующим образом

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \mathbf{M}_q^* e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (1.1)$$

где \mathbf{r} — пространственная переменная, \mathbf{M}_q — комплексный вектор, определяющий плоскость спиновой спирали, как

$$M_q = \frac{M_0}{2} (\mathbf{u} + i\eta\mathbf{v}) e^{i\varphi} \quad (1.2)$$

M_0 - амплитуда магнитного момента, \mathbf{u} и \mathbf{v} - независимые (единичные) векторы для плоскости спиновой спирали, η ($= \pm 1$) – хиральность (направление вращения) спирали, а φ - фаза модуляции при $\mathbf{r} = 0$. Спиральность коррелирует с пространственной инверсионной симметрией решетки, что проявляется в том факте, что операция инверсии, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, в уравнении (1.1) меняет направление вращения спирали. Поэтому, если исходный кристалл имеет центр инверсии, свободная энергия для спирального спинового состояния содержит вырождение для хиральности. Отметим, что нецентросимметричные магнетики, в которых в кристаллической решётке отсутствует центр инверсии, составляют другую группу спиральных материалов, поскольку оно запрещает вырождение спиновой спирали относительно направления вращения магнитных моментов. Тем не менее, в последнем классе было обнаружено несколько примеров мультиферроиков II типа, например, Cu_2OSeO_3 [34]. В этих случаях ориентация вектора \mathbf{q} относительно плоскости вращения играет ключевую роль для мультиферроичности.

Происхождение центросимметричных и нецентросимметричных типов состояния спирального порядка можно хорошо описать с помощью феноменологического подхода, использующего магнитную свободную энергию. Магнитный фазовый переход в пространственно-модулированную спиновую структуру можно описать через свободную энергию:

$$F_0[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}^3 \left[\frac{1}{2} A_0 \mathbf{M}^2 + \frac{1}{4} B \mathbf{M}^4 \right] \quad (1.3)$$

с дополнительным членом V_{ih} для пространственной производной \mathbf{M} , $\partial_i \mathbf{M}$. Для краткости мы обсуждаем спиральный порядок спина с $\mathbf{q} \parallel z$, $\mathbf{u} = x$ и $\mathbf{v} = y$ в уравнении (1.2). До четвертого порядка $\partial_i \mathbf{M}$ формы V_{ih} в случаях центросимметричных (I) и нецентросимметричных (II) решеток соответственно задаются следующим образом:

$$V_{ih}(\mathbf{M}(\mathbf{r})) = \begin{cases} \int dr^3 \left[\frac{1}{2} \alpha (\partial_z \mathbf{M}_\perp)^2 + \frac{1}{4} \beta (\partial_z^2 \mathbf{M}_\perp)^2 \right], & \text{I} \\ \int dr^3 \left[\frac{1}{2} \alpha (\partial_z \mathbf{M}_\perp)^2 + i\sigma (M_x \partial_z M_y - M_y \partial_z M_x) \right], & \text{II} \end{cases} \quad (1.4)$$

где $\mathbf{M}_\perp = (M_x, M_y)$. Второй член в случае (II) является так называемым инвариантом Лифшица, разрешенным симметрией в нецентросимметричной решетке из-за релятивистского эффекта электронов.

Случай (I): При $\alpha > 0$ в выражении (1.4) стабилизируется ферромагнитное немодулированное состояние. Здесь мы сосредоточимся на случае с $\alpha < 0$, который возможен благодаря наличию конкурирующих магнитных взаимодействий. В последнем случае V_{ih} имеет локальные минимумы в терминах q , что предполагает неустойчивость по отношению к модулированному состоянию. При низкой температуре V_{ih} , как предполагается, связан с свободной энергии и может вызвать фазовый переход в спин-модулированное состояние. Уравнение (1.4 - I) можно минимизировать характерной магнитной модуляцией: $q_{min} = \sqrt{-\alpha/\beta}$. Учитывая, что V_{ih} состоит исключительно из членов чётного порядка пространственной производной, спиновая спираль допускает вырождение для q_{min} и $-q_{min}$.

Случай (II): даже в случае ферромагнитного взаимодействия для первого члена в V_{ih} , ($\alpha > 0$), свободная энергия обладает нестабильностью по отношению к спиральному состоянию. Характерная модуляция определяется отношением σ к α как $|q_{min}| = |\sigma|/\alpha$, а спиральность отражает знак σ , который далее связан с хиральностью.

Вышеуказанные два типа состояния спиновой спирали могут быть воспроизведены гамильтонианами для одномерных спиновых цепочек следующим образом:

I. Центросимметричный случай:

$$H = -j_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - j_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} S_i S_j \quad (1.5)$$

II. Нецентросимметричный случай:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} (-j_1 S_i S_j + D[S_i \times S_j]) \quad (1.6)$$

$\langle ij \rangle$ и $\langle\langle ij \rangle\rangle$ обозначают суммирование по ближайшим соседям и по следующей за ближайшим соседям соответственно. Первая модель показывает неустойчивость к спиральному спиновому порядку (с вырождением спиновой спирали) в случае, когда J_1 и J_2 конкурируют, например, $J_1 > 0, J_2 < 0$. Вторая модель характерна для систем, которые обладают вторым антисимметричным обменным членом взаимодействия, взаимодействия Дзялошинского–Мория. Плоскость вращения спирали и спиновая хиральность задаются ориентацией и знаком вектора взаимодействием Дзялошинского–Мория (\mathbf{D}). Ориентация \mathbf{D} определяется асимметрией связи i - j , которая связана с формой инварианта Лифшица в непрерывном пределе.

Масштаб длины спиновой модуляции определяется как: $q = [\cos^{-1}(-\frac{j_1}{4j_2})]/a$ для (I) случая и $q = \frac{[\tan^{-1}(-\frac{D}{j_1})]}{a}$ для (II) случая, где a – постоянная решётки. Они совпадают с рассмотренными выше феноменологическими моделями в пределе $-J_1 - 4J_2 \sim +0$ и $J \gg |D|$ соответственно. Взаимодействие Дзялошинского–Мория имеет релятивистское происхождение, и величина D обычно на пару порядков меньше симметричного обменного взаимодействия J_1 . Поэтому в случае (II) длина периода спирали, обычно, составляет порядка $10 \sim 100$ нм, тогда как для случая (I) J_1 и J_2 могут быть одного порядка величины, что может привести к длине периода спирали менее 10 нм.

1.2. Соединения структурного типа **B31**

В настоящее время научное сообщество уделяет все больший интерес пниктидам переходных металлов. В частности, всё больше внимания уделяется проблемам синтеза и изучения монопниктидов *3d*-металлов, особый интерес вызывают соединения с орторомбической (пространственная группа: *Pnma*) структурой типа MnP (**B31**). Семейство данной структурной группы представляет собой широкий спектр соединений, в числе которых CoAs, CrAs, FeAs, MnAs, VAs, MoAs, CoP, CrP, FeP, FeS, GeNi, GeIr, GeRh, IrSi, RhSi, SeTi и др. Однако, наиболее интересными являются четыре соединения данной группы, а именно: CrAs, FeAs, MnP, FeP из-за образования в основном состоянии крайне нетипичной двойной геликоида [2], детали и механизмы формирования которой вот уже более 50-ти лет являются предметом дискуссий.

Открытый в 2014 году переход под действием давления из магнитной фазы в сверхпроводящую в CrAs ($T_c \sim 2.2$ К при 1 ГПа) [35, 36, 37], а в 2015 г. в MnP ($T_c \sim 1$ К при 8 ГПа) [38], дали дополнительный толчок исследованиям. Эксперименты под давлением показали, что в соединении MnAs при большом давлении и низкой температуре индуцируется переход из гексагональной кристаллической фазы **B8₁** в орторомбическую **B31**, что приводит к возникновению похожего геликоидального магнитного порядка [39]. Однако, в соединении FeAs сверхпроводимость не была обнаружена вплоть до 50 ГПа и сверхнизких температур [40].

По причине того, что FeP в небольших количествах обнаруживается в некоторых вулканических породах, в геологическом сообществе существуют теории, что FeP содержится в ядре Земли. Для выяснения свойств соединения внутри мантии Земли были проведены исследования изменения кристаллической структуры FeP под действием давления вплоть до 150 ГПа и влияния высоких температур до 1800 К [41, 42], однако, никаких признаков сверхпроводимости не обнаружено. По данным рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии при 1800 – 200 К вплоть до 15.6 ГПа [41] FeP остается структурой

типа MnP во всем охваченном диапазоне РТ. Самая короткая кристаллографическая ось b является наиболее сжимаемой из-за мягких искажённых октаэдров с общими гранями вдоль данной оси. Результаты мёссбауэровских исследований показывают, что никаких изменений электронной структуры вплоть до 15.6 ГПа не происходит, но указывают на уменьшение искажения октаэдра FeP_6 с увеличением давления. В работе [42] обнаружен резкий структурный переход из структуры типа MnP в структуру типа $FeSi$ (октаэдр FeP_6 переходит в многоугольник FeP_7) при давлении 87.5 ГПа.

В литературе, например в работах [40, 43, 44, 45] часто можно встретить проведение аналогии между $FeAs$ и сверхпроводящими соединениями на основе железа и мышьяка, например, $LaFeAsO$, $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) [46], $BaFe_2As_2$ и $NaFeAs$. Действительно, $FeAs$ имеет близкие расстояния $Fe-Fe$ (2.919(1) Å и 2.797(1) Å) со слоистыми сверхпроводниками на основе железа ($LaFeAsO$ (≈ 2.85 Å) [47], $BaFe_2As_2$ (≈ 2.80 Å) [48] и $NaFeAs$ (≈ 2.79 Å) [49, 50]), однако, данное сравнение представляется некорректным, по причине того, что $FeAs$ кристаллизуется в орторомбическую фазу (**B31**, $Pnma$) и его кристаллическая структура состоит из искаженных октаэдров $FeAs_6$, соединённых общими сторонами вдоль оси a и общими гранями вдоль осей b и c (рисунок 1.3.), в то же время каждый атом железа окружён октаэдрически шестью атомами мышьяка, а не четырьмя тетраэдрическими, как в слоистых сверхпроводниках [51, 52].

1.2.1. Кристаллическая структура

Кристаллическую структуру соединений типа MnP (**B31**) можно рассмотреть на примере наиболее интересных изоструктурных соединений, упорядочивающихся геликоидально: CrAs, FeAs, MnP, FeP [2] (рисунок 1.3).

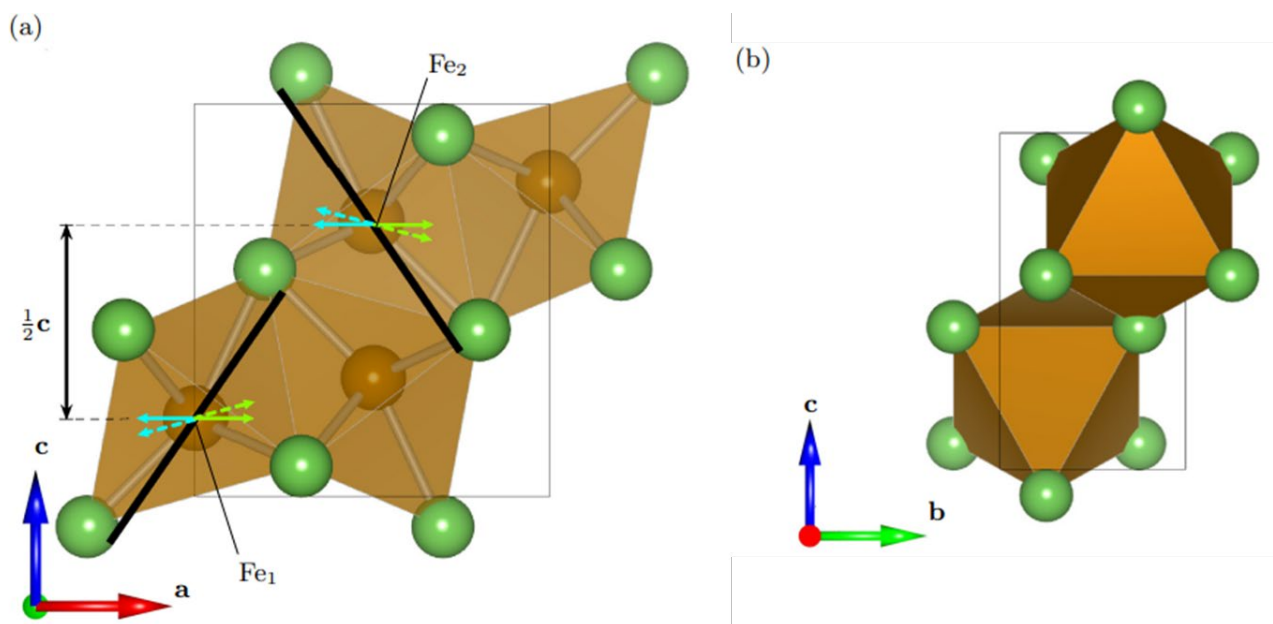


Рисунок. 1.3 – Фрагмент кристаллической структуры FeP. (a) проекция в кристаллографической плоскости a - c ; (b) – в b - c . Fe_1 , Fe_2 – магнитонезэквивалентные атомы железа в решётке [53].

На рисунке 1.3. видно, что кристаллическая структура состоит из ионов железа, которые занимают эквивалентные кристаллические позиции (позиция Вайкоффа 4с, такая же, как и позиции фосфора), окруженных искаженными октаэдрами (оранжевые) с атомами фосфора в вершинах и атомом железа в центре FeP_6 , соединённые общими рёбрами вдоль оси a и общими гранями вдоль осей b и c . Кристаллическая структура имеет четыре формульные единицы на элементарную ячейку. Искраженные октаэдры FeP_6 связаны между собой по общему ребру с углами связи Fe-P-Fe ~ 70 – 75° .

В таблице 1.1 приведены постоянные кристаллической решетки, и как можно заметить, FeP обладает минимальным объёмом решётки, а CrAs – максимальным.

Таблица 1.1 – Постоянные кристаллической решётки для четырёх гелимагнетиков структуры **B31** [53, 54, 55, 56].

	a, Å	b, Å	c, Å	Volume, Å ³
FeP	3.05	5.15	5.76	90.50
MnP	3.15	5.19	5.85	95.77
FeAs	3.32	5.40	6.00	107.31
CrAs	3.57	5.69	6.29	127.58

Также в процессе исследования CrAs было обнаружено, что магнитные и решеточные степени свободы связаны. Магнитный переход в CrAs сопровождается изоструктурным переходом первого рода, который проявляется значительным и резким расширением кристалла по оси *b* и небольшим уменьшением по оси *a* и *c* (см. таблицу 1.2.) [57]. В данной работе также [57] сообщается, что в Cr_{1-x}Mn_xAs геликоидальный порядок достаточно устойчив к замещению магнитного иона (хрома на марганец), и геликоида существует вплоть до очень больших замещений ($x \sim 0.5$).

Таблица 1.2 – Параметры элементарной ячейки и межатомные расстояния CrAs при комнатной температуре (ПМ фаза) и при 90 K (геликоидальная фаза). В скобках указаны мультиплетности межатомных расстояний [58].

T	a, Å	b, Å	c, Å	Cr-Cr, Å	As-Cr, Å
285 K	5.637	3.445	6.197	2.889 (2)	2.442 (1)
				3.010 (2)	2.479 (2)
				3.445 (2)	2.486 (1)
					2.487 (2)
90 K	5.591	3.573	6.128	2.836 (2)	2.461 (2)
				3.143 (2)	2.485 (1)
				3.573 (2)	2.524 (2)
					2.532 (1)

Отметим, что FeP, исследуемый в данной работе, гораздо меньше изучен, чем FeAs, CrAs и MnP. Так, например, взаимодействие магнитных, решеточных и электронных подсистем пока не исследовались.

В свою очередь, синтез монониктидов 3d-металлов структуры типа **B31**, особенно с фосфором или мышьяком, сильно затруднён по причине высокой химической активности фосфора, а также формирования побочных фосфидов и арсенидов с другой стехиометрией (Fe₂P ФМ с температурой Кюри 217 К [59], FeP₂ ПМ, полупроводник с щелью 0.37 эВ [60], FeAs₂ полупроводник с щелью 0,22 эВ [61], Fe₂As АФМ T_N=353К с локальными полями на железе из данных мессбауровской спектроскопии 120 и 170 кЭ при 5 К [61, 62]).

Последствия несовершенства роста проявляются даже на свойствах монокристаллов: в работе [43] изучаются монокристаллы FeAs, выращенные двумя различными методами, и, несмотря на хорошие рентгеноструктурные данные, кривые M(H) и M(T) и даже T_N заметно отличаются.

Похожие проблемы синтеза наблюдаются и с FeP: в работе [63] используются монокристаллы FeP выращенные двумя различными способами, но, в отличие от [43] на кривых $\chi(T)$ (рисунок 1.4) различия не такие существенные.

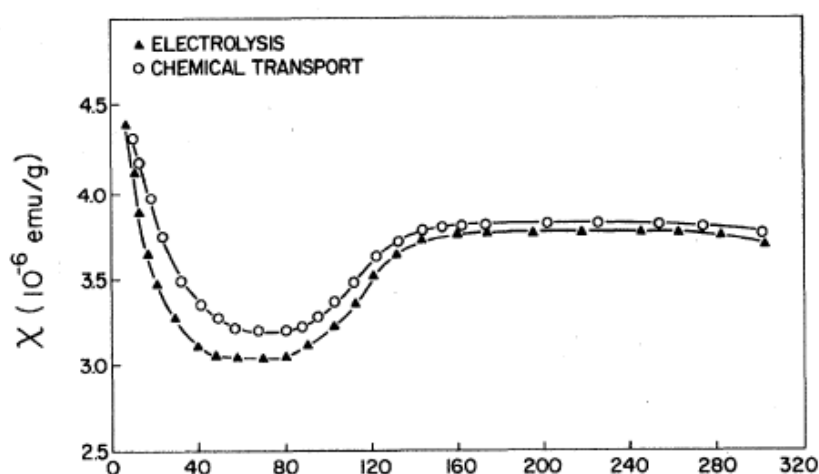


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллического FeP, выращенного различными химическими способами [63].

Современные достижения по оптимизации роста кристаллов FeP позволили получить достаточно большие (с линейными размерами 3 – 4 мм, массой 296 мг) высококачественные монокристаллы [64], которые могут быть использованы для исследований, требующих большого количества вещества, таких как ЯМР-спектроскопия и нейтронная дифракция.

Перед началом ЯМР экспериментов, монокристаллы, полученные группой профессора д.х.н. Морозова И.В., были охарактеризованы рентгеновской Лауэграммой и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) [64] (рисунок 1.5). Результаты рентгеновских исследований, показанные на рисунке 1.5, подтвердили высочайшее качество исследуемых в данной работе образцов.

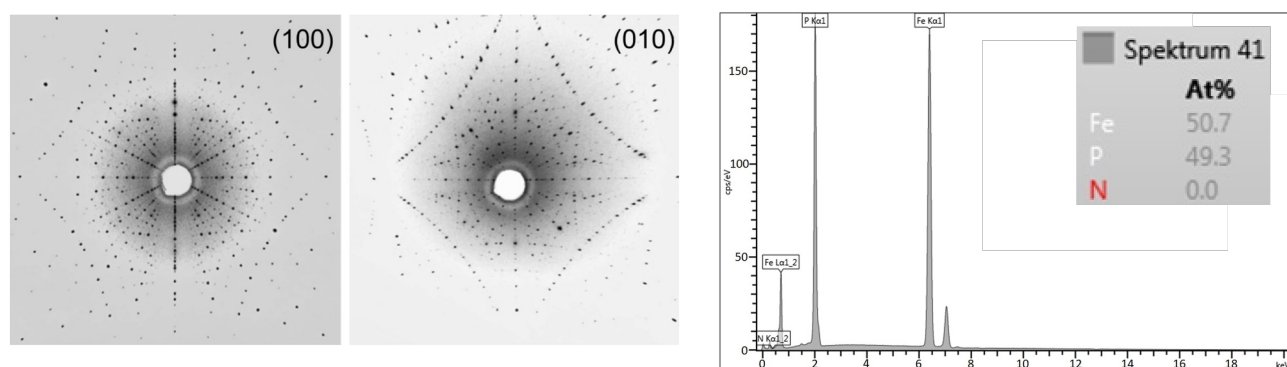


Рисунок 1.5 – Характеризация монокристалла FeP, используемого в данной работе. Слева - рентгеновская дифракционная картина Лауэ, измеренная вдоль осей a и b монокристалла. Справа - спектр EDX [64].

FeP и FeAs полностью растворимы друг в друге. Двойное гелимагнитное упорядочение вдоль кристаллографической оси c в FeP сохраняется, по крайней мере до $x=0.10$ [23]. Зависимость постоянной решётки (Рис. 1.6) следуют закону Vegard во всем диапазоне растворимости, структура типа **V31** сохраняется во всём диапазоне замещений, что предполагает стехиометрическое распределение атомов неметалла.

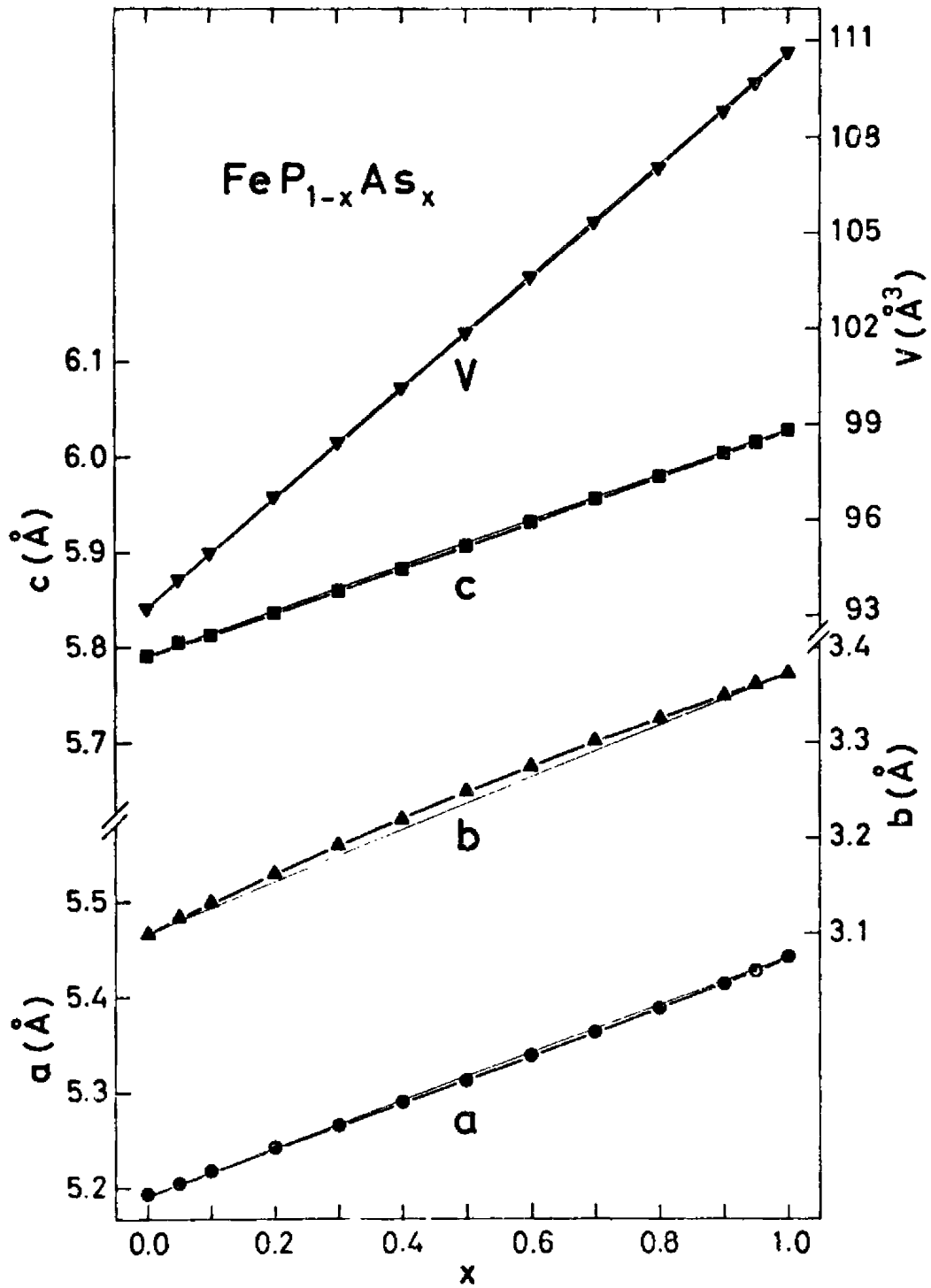


Рисунок 1.6 – Постоянные элементарной ячейки твердого раствора $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ в зависимости от x , степени замещения фосфора на мышьяк [23].

Так же кристаллическая структура всех образцов $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ исследовалась методом рентгеновской дифракции до 1300 К, признаков перехода первого рода в структуру NiAs не обнаружено, что согласуется с данными для FeAs [65].

1.2.2. Транспортные и магнитные свойства $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.33, 0.5$)

В работе [66] представлены результаты измерения удельного сопротивления, магнитной восприимчивости и теплового расширения монокристаллов FeP вдоль различных кристаллографических осей (Рис. 1.7). Видно, что при понижении температуры ниже ≈ 120 К начинает проявляться анизотропия магнитной структуры: кривые начинают расходиться а далее, при приближении к нулю, начинают сходиться. Исходя из этого можно сделать следующие выводы:

1. Переход в антиферромагнитное состояние наблюдается в районе $T_N \approx 120$ К.
2. В ПМ состоянии необычно высокая анизотропия восприимчивости.
3. Компоненты тензора сопротивления монотонно уменьшаются до примерно 15 К. Точки перегиба кривых расположены в районе 115 К.
4. Результаты измерений теплового расширения показывают аналогичную другим соединений типа MnP зависимость из диссертации Selte [67]. Коэффициент теплового расширения для кристаллографической оси b оказался примерно в шесть раз больше, чем для осей a и c . Более детальное изучение низкотемпературной части кривой теплового расширения вдоль оси b указывает на $T_N \approx 119$ К.

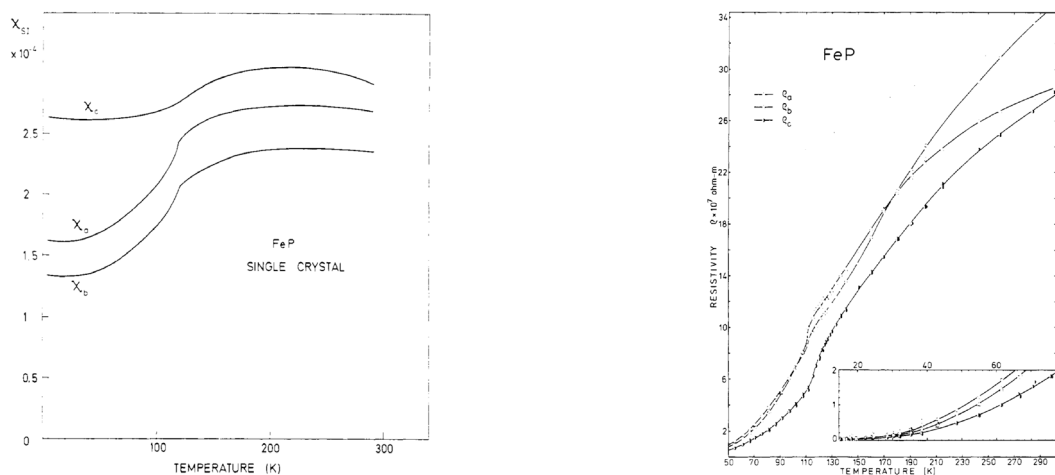


Рисунок 1.7 – Зависимость магнитной восприимчивости (слева) и удельного сопротивления (справа), измеренные вдоль различных кристаллографических осей [66].

На полученных группой профессора д.х.н. Морозова И.В. монокристаллах FeP, используемых в данной работе, были проведены измерения магнитных свойств вдоль различных кристаллографических осей (Рис. 1.8 (a)) и удельного сопротивления (Рис. 1.8 (b)) [64]. Результаты измерений показывают высокое качество образцов и позволили уточнить температуру упорядочения.

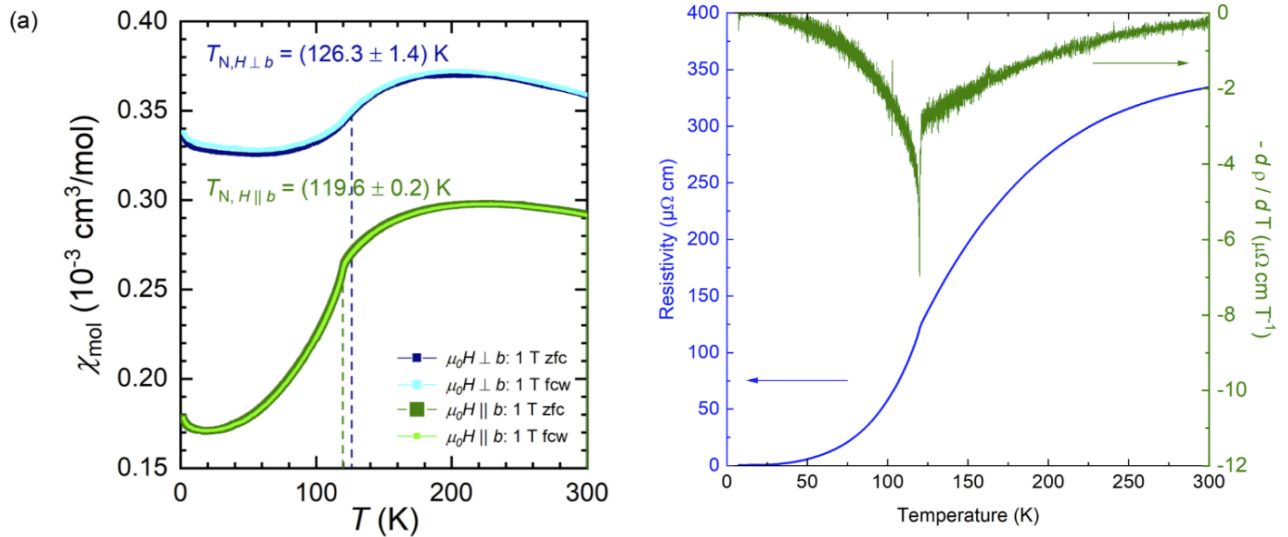


Рисунок 1.8 – Магнитные и транспортные свойства монокристалла FeP, использованного в данной работе. (a) Температурная зависимость магнитной восприимчивости; (b) температурная зависимость удельного сопротивления. На кривых заметна особенность в районе 120 K, которая более отчетливо видна на температурной производной удельного сопротивления (правая ось правой панели [64]).

Уточнённые структурные данные [64] позволили впервые рассчитать электронную структуру и построить поверхности Ферми FeP. (Рис. 1.9) Расчеты электронной структуры FeP проводились в рамках DFT. На левой вставке рисунка 1.9 представлены полная и частичная плотность состояний (DOS, PDOS), для каждого вида атомов. Результаты DFT предполагают металлическое состояние для FeP, на что указывает конечная DOS на уровне Ферми, что полностью согласуется с зависимостью удельного сопротивления (Рис. 1.8) [64]. В диапазоне от -2.5 до 2 эВ состояния Fe $3d$ вносят основной вклад в DOS.

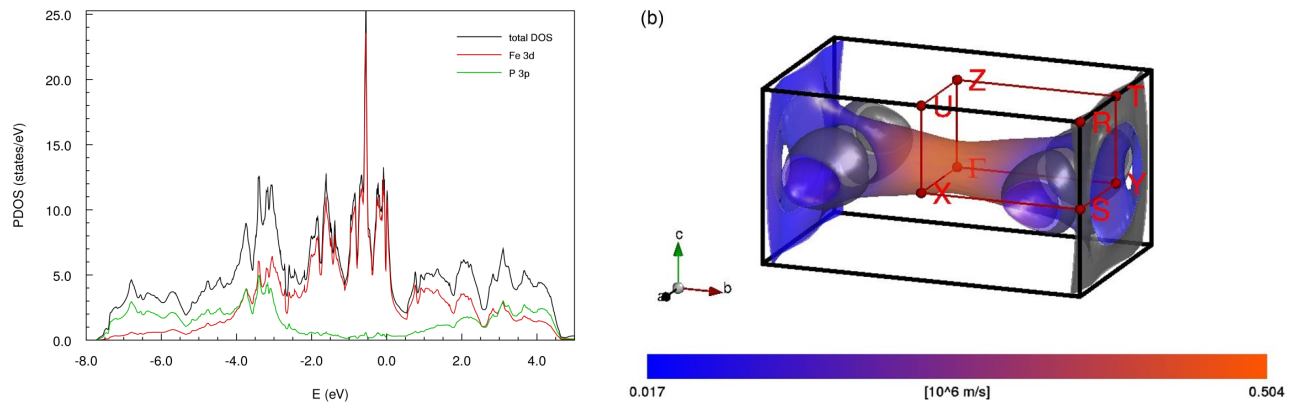


Рисунок 1.9 – (a) Полная и парциальная плотность состояний для каждого вида атомов FeP. (b) Поверхность Ферми в немагнитном состоянии [64].

На рисунке 1.9. (b) показана рассчитанная поверхность Ферми. Разности энергий между магнитным состоянием и состоянием с нулевым спином для состояний FM, AFM1, AFM2 и AFM3 составляют $E = -32, -54, -49$ и -44 мэВ на атом железа [64] соответственно, это меньше, чем в FeAs [51, 68]. Упорядоченные спиновые моменты меньше, чем в FeAs. Полученные значения магнитного момента на атом составляют $0.5 \mu_B, 0.77 \mu_B, 0.64 \mu_B$ и $0.69 \mu_B$, что указывает на более зонный характер магнетизма в FeP, что согласуется с данными из [69].

Монокристаллы, используемые в настоящем исследовании, также были охарактеризованы с помощью измерений намагниченности, дилатометрии и теплоемкости, как показано на рисунке 1.10. Магнитный переход в FeP можно охарактеризовать с помощью измерений коэффициента теплового расширения α (см. дополнительные материалы к работе [19]).

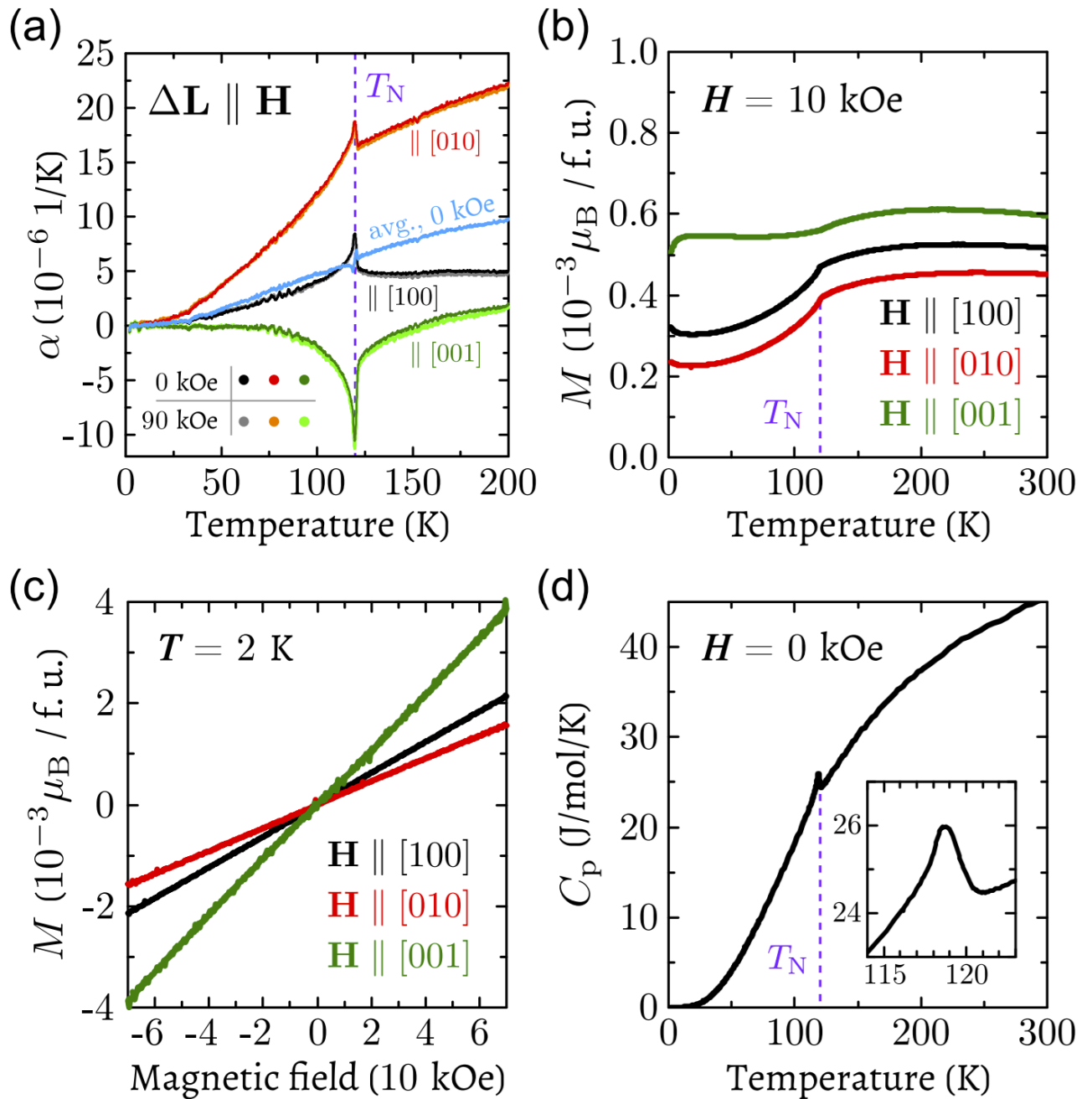


Рисунок 1.10 – (a) Измерения теплового расширения монокристаллического FeP вдоль главных кристаллографических направлений в нулевом и во внешнем магнитном поле. Синяя линия показывает среднее трех кривых нулевого поля, которое представляет объемное расширение. (b) Намагниченность как функция температуры для магнитного поля, приложенного вдоль главных кристаллографических направлений. (c) Кривые намагничивания при $T = 2 \text{ K}$. (d) Измерения удельной теплоёмкости в нулевом поле, с областью перехода, увеличенной на вставке [19].

Магнитный переход проявляется острым пиком на зависимости α для расширения вдоль $[010]$ и $[100]$ и провалом для расширения вдоль $[001]$ (рисунок 1.10 (a)). Таким образом, возникновение магнитного порядка приводит к выраженной анизотропной спонтанной магнитострикции. При понижении температуры ниже T_N элементарная ячейка FeP быстро сжимается в плоскости ab и расширяется вдоль оси c , так что объём элементарной ячейки меняется плавно, как можно видеть на усредненной кривой теплового расширения, построенной на рисунке 1.10(a). Исследование $\alpha(T)$ в магнитном поле 9 Тл, приложенном вдоль направления измерения $\Delta L/L$, не выявило заметной индуцированной магнитострикции, что также продемонстрировано на рисунке 1.10(a). Анизотропия спонтанной магнитострикции относительно кристаллографической плоскости (001) соответствует ориентации спиновой спирали. На рисунке 1.10(b) представлена намагниченность в поле 1 Тл как функция температуры, измеренная при охлаждении от 300 К до 2 К. Намагниченность показывает очень слабую температурную зависимость для магнитного поля, приложенного вдоль трех основных кристаллографических направлений до ~ 120 К, где имеет место явный спад, что указывает на начало АФМ упорядочения T_N . Спад на $M(T)$ более выражен, когда магнитное поле направлено вдоль осей $[100]$ или $[010]$, тогда как поле вдоль $[001]$ вызывает лишь незначительный скачок в намагниченности при T_N . Измерения $M(H)$ показаны на рисунке 1.10(c). Намагниченность при $T = 2$ К демонстрирует линейное поведение в приложенных магнитных полях до, по крайней мере, 7 Тл, что типично для антиферромагнетика. Наклон кривой $M(H)$ для $H \parallel [001]$ почти в два раза больше, чем для $H \parallel [100]$ и $H \parallel [010]$. Как можно видеть, магнитная структура FeP анизотропна относительно плоскости (001), которая является плоскостью вращения спина спиральной структуры [16]. На рисунке 1.10(d) показаны измерения удельной теплоемкости в нулевом поле, АФМ переход подтверждается пиком при $T_N \sim 118$ К [19], что согласуется с более ранними данными.

В недавнем исследовании [18] магнитотранспортных свойств FeP сообщалось о его необычном поведении в сильных магнитных полях. Было

показано, что FeP проявляет большое, не выходящее на насыщение, магнитосопротивление в полях до 35 Тл. Что еще интереснее, магнитосопротивление, по-видимому, является сильно анизотропным и демонстрирует линейное поведение, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль оси c , то есть вдоль вектора распространения геликоидальной магнитной структуры. В работе Campbell и др. [18] утверждается, что отсутствие насыщения и большое значение магнитосопротивления, вероятно, вызвано наличием полу-Дираковской точки в электронной структуре FeP, что является особенностью несимморфной симметрии этого класса материалов [70]. Также линейное магнитосопротивление связано с магнитным порядком, что дает первое доказательство связи электронных и магнитных подсистем в монофосфиде железа.

В работе [23] были проведены измерения магнитной восприимчивости 15 образцов, охватывающих весь диапазон составов $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$, в температурном диапазоне 80 – 1000 К. Однако, авторам [23] не удалось получить информацию об упорядочении всех составов, кроме образцов с $x = 0, 0.10$ и 1 , из-за наличия ферромагнитных примесей, от следовых количеств Fe_3O_4 , не детектируемых на рентгене. Но образец $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ не показал на измерениях магнитной восприимчивости никаких признаков ферромагнитных примесей. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры данного образца показывает схожую характеристику с FeP. Закон Кюри-Вейсса выполняется между 200 и 750 К с $\theta = -820 \pm 50$ К, $\mu_p = 1.8 \pm 0.1$ μ_B /атом Fe, что дает спиновое квантовое число $S = 0.53 \pm 0.05$ в приближении учитывающей только спиновую часть.

1.2.3. Магнитная структура по данным нейтронографии

Дифракция нейтронов является мощным инструментом для изучения основного магнитного состояния и возбуждений в материалах в дополнение к исследованию кристаллической структуры. Это делает измерения нейтронного рассеяния особенно полезными для уточнения гамильтониана материала, поскольку симметрия является фундаментальным определяющим фактором как в основном состоянии, так и в возбужденном. Масса нейтронов составляет 1.6605×10^{-27} кг, т.е. типичные длины волн 1-10 Å соответствуют энергетическому диапазону $\sim 1 - 100$ мэВ. Магнитные возбуждения, как правило, попадают в этот диапазон, что еще больше усиливает важность данного метода для исследования магнитного порядка. Рассеяние нейтронов происходит в соответствии с законом Брэгга как на ядрах, так и на электронных спинах. Рассеяние на ядрах по сути является классическим, в то время как рассеяние на электронных спинах включает в себя переворот спиновых моментов электрона и нейтрона со спином 1/2. Методы упругого рассеяния выявляют положения и связанные с ними параметры ядер и спина, в то время как методы неупругого рассеяния исследуют энергетическую зависимость возбуждений при различных значениях переданного импульса.

Хотя рассеяние нейтронов может определять, что особенно важно, пространственную информацию о магнитной структуре, это ресурсозатратный метод, требующий мощных источников нейтронов. Из-за малых сечений рассеяния нейтронов для получения полезных данных о магнитном упорядочении, необходим интенсивный поток нейтронов, а также большое количество образца (от нескольких единиц до нескольких десятков грамм), причем эксперименты, как правило, длятся от нескольких часов до нескольких дней.

Первые нейтронные исследования магнитной структуры CrAs [71, 72], MnP [73, 74], FeAs [65] и FeP [16] были проведены в 1966-1971 гг. Было обнаружено, что в данных пниктидах 3d-переходных металлов наблюдается крайне необычная длинопериодичная магнитная структура – двойная геликоида (Рис. 1.12, Табл. 1.3).

Как можно заметить из таблицы 1.3 и рисунка 1.11, магнитная структура данных соединений крайне сложна для анализа нейтронных данных, особые сложности вызывают FeAs и FeP, которые характеризуются очень малым магнитным моментом на железе, что ещё более усложняет анализ нейтронных данных [20, 69].

Современные же нейтронные данные на образцах CrAs [37, 75], MnP [76, 77], FeP [19, 64, 78] и данные диссертаций Ryan Patrick Rawl [69] и Y. V. Tymoshenko [20] не имеют принципиальных разногласий в пространственной магнитной структуре данных соединений, однако природа и механизмы образования данного магнитного порядка до сих пор вызывают дискуссии.

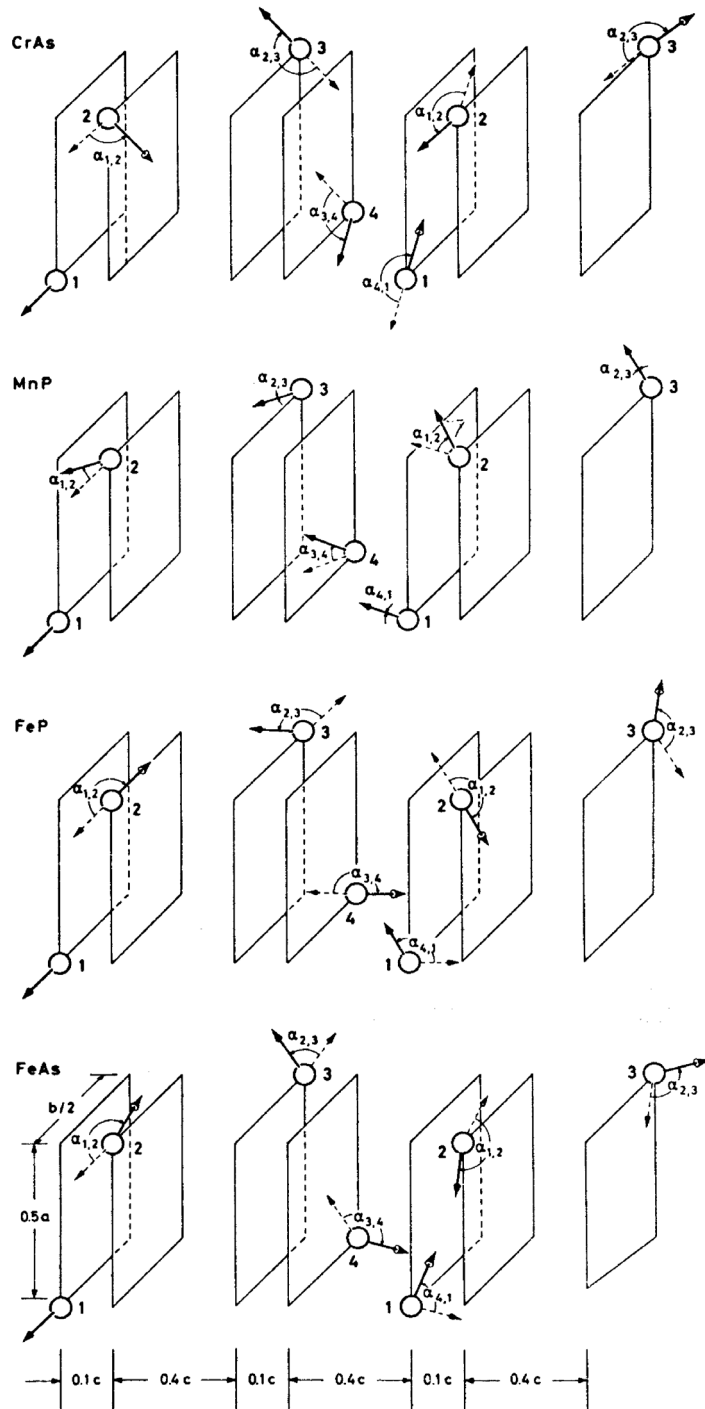


Рисунок 1.11 – Геликоидальная структура CrAs, MnP, FeAs, FeP по данным нейтронов. Где:

$$\text{CrAs: } \alpha_{1,2} = \alpha_{3,4} = -121^\circ; \alpha_{2,3} = \alpha_{4,1} = +184^\circ$$

$$\text{MnP: } \alpha_{1,2} = \alpha_{3,4} = +20^\circ; \alpha_{2,3} = \alpha_{4,1} = 0^\circ$$

$$\text{FeP: } \alpha_{1,2} = \alpha_{3,4} = +176^\circ; \alpha_{2,3} = \alpha_{4,1} = -140^\circ$$

$$\text{FeAs: } \alpha_{1,2} = \alpha_{3,4} = +154^\circ; \alpha_{2,3} = \alpha_{4,1} = -86^\circ [65].$$

Таблица 1.3 – Гелимагнитный порядок в соединения CrAs, MnP, FeAs и FeP по данным нейтронографии.

Соединение	T_N (К)	μ (μ_B)	Период спирали $1/\tau$ (с)	$\phi_{1,2}$	Температура нейтронного эксперимента T (К)	Источник
CrAs	~ 280	2.0	2.83	-89	96	[71, 72]
CrAs	261 - 272	1.70 ± 0.05	2.83	-133 ± 1	80	[79]
CrAs	238 - 248	1.67 ± 0.06	2.67	126 ± 5	4	[58]
CrAs	238 - 248	1.52 ± 0.04	2.86	-117 ± 4	198	[58]
MnP	> 50	1.3 ± 0.1	8.6	16	4	[73]
MnP	> 50	1.5 ± 0.1	8.2	16.1 ± 0.2	4	[74]
FeAs	77	0.5 ± 0.1	2.67	140 ± 10	12	[65]
FeP	125	0.41 ± 0.05	~ 5.0	168.8	4	[16]
FeP	119	0.72 ± 0.1 0.245 ± 0.06	~ 5.0	173		[69]

Однако, в работе [45] утверждается, что из-за сложности магнитной структуры FeAs и крайне малого магнитного момента, нейтронный эксперимент не может однозначно свидетельствовать о конкретном типе магнитной структуры данного соединения, и для упрощения была предложена модель магнитной структуры FeAs в виде несоизмеримой волны спиновой плотности (SDW), представленной на рисунке 1.12. Также, аналогичную модель предлагали ранее использовать для *ab initio* расчётов [44, 51]. Данный подход представления спиральной магнитной структуры описан в работах Pink [80, 81].

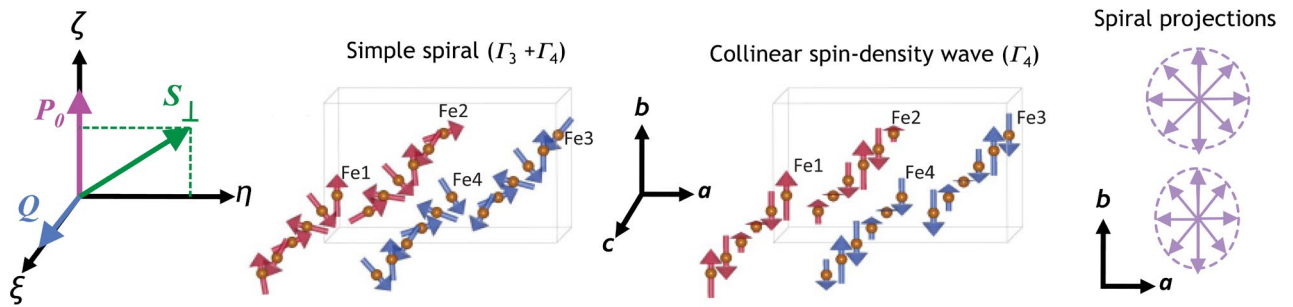


Рисунок 1.12 – Геометрическое представление результатов эксперимента со спин-поляризованными нейтронами с направлением поляризации \mathbf{P}_0 , перпендикулярным вектору рассеяния \mathbf{Q} . [45] Простую спираль (слева) можно смоделировать комбинацией представлений как $\Gamma_3 + \Gamma_4$, тогда как SDW (справа) можно смоделировать одним представлением Γ_4 . Атомы Fe_1 и Fe_2 образуют одну геликоиду (красные стрелки), а Fe_3 и Fe_4 - вторую (синие стрелки). Проекция спина на плоскость ab для простой спирали и неколлинеарной SDW. Первая окружность, а вторая эллипс с длинной осью вдоль b .

В работе [23] приводится подробное исследование магнитной структуры $FeP_{1-x}As_x$ методом дифракции нейтронов для образцов с $x=0.10$, 0.50 и 0.90 при температуре 4.2 К. Диаграммы нейтронной дифракции показывают дополнительные отражения чисто магнитного происхождения только для образца с $x=0.10$. Отдельные области диаграмм нейтронной дифракции для трех образцов показаны на рисунке 1.13, где показано присутствие сателлитов 000^\pm и 101^\pm .

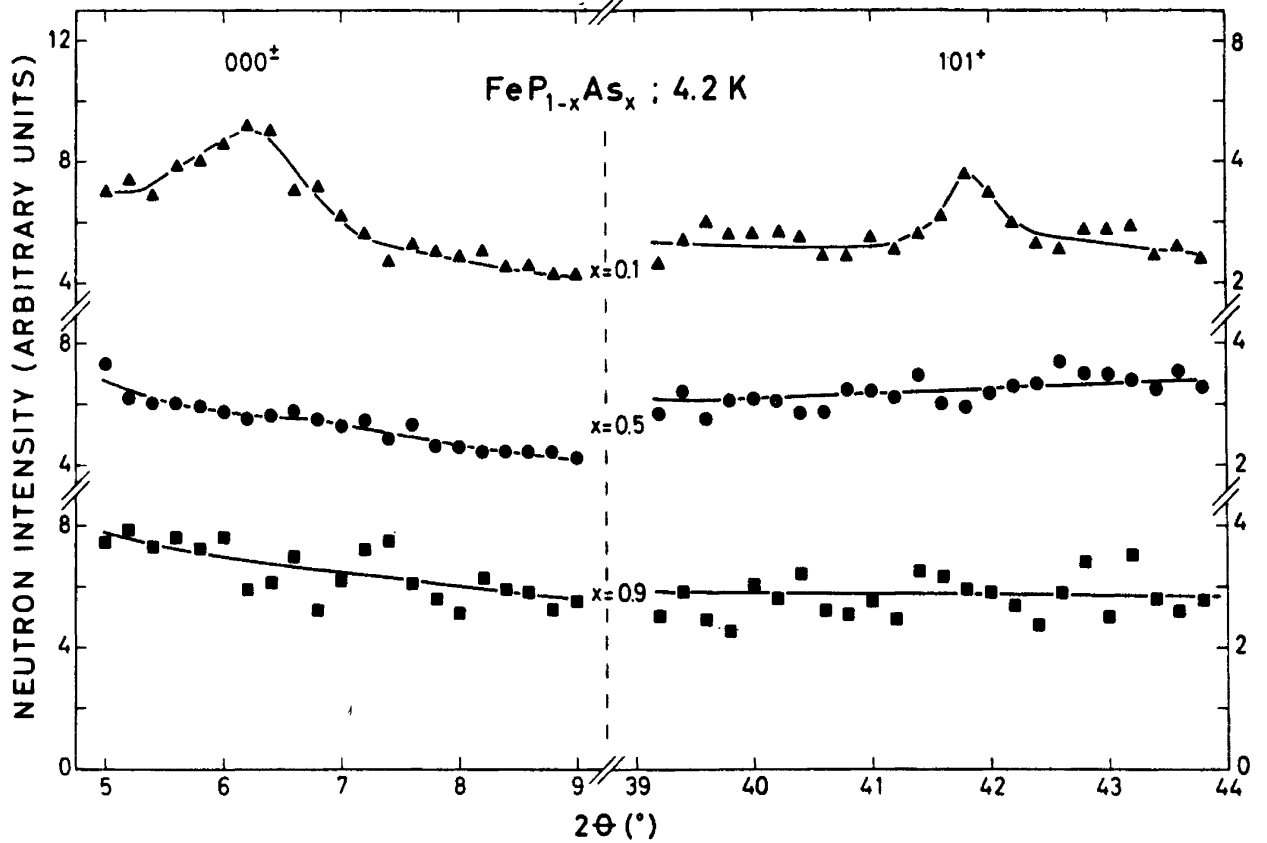


Рисунок 1.13 – Части диаграмм дифракции нейтронов при температуре 4.2 К, содержащие, характерные для гелимагнитного порядка в данном семействе соединений, сателлиты 000^\pm и 101^\pm для образцов $FeP_{1-x}As_x$ с $x=0.10$, 0.50 и 0.90 [23].

Из рисунка 1.13 видно, что гелимагнитный порядок по этим данным сохраняется только для $FeP_{0.9}As_{0.1}$. В рамках предположений модели, предложенной G.P. Felcher [16, 73] оценены спиральные параметры $FeP_{0.9}As_{0.1}$ $\mu_{Fe} = 0.42 \pm 0.02 \mu_B$, $\tau = 0.254 \times 2\pi c$ и $\phi_{1,2} = 155 \pm 5^\circ$ при 4.2 К. Из температурной зависимости интегральной интенсивности 101-сателлита (рисунок 1.14 левая панель) была определена температура Нееля $T_N = 96 \pm 5$ К.

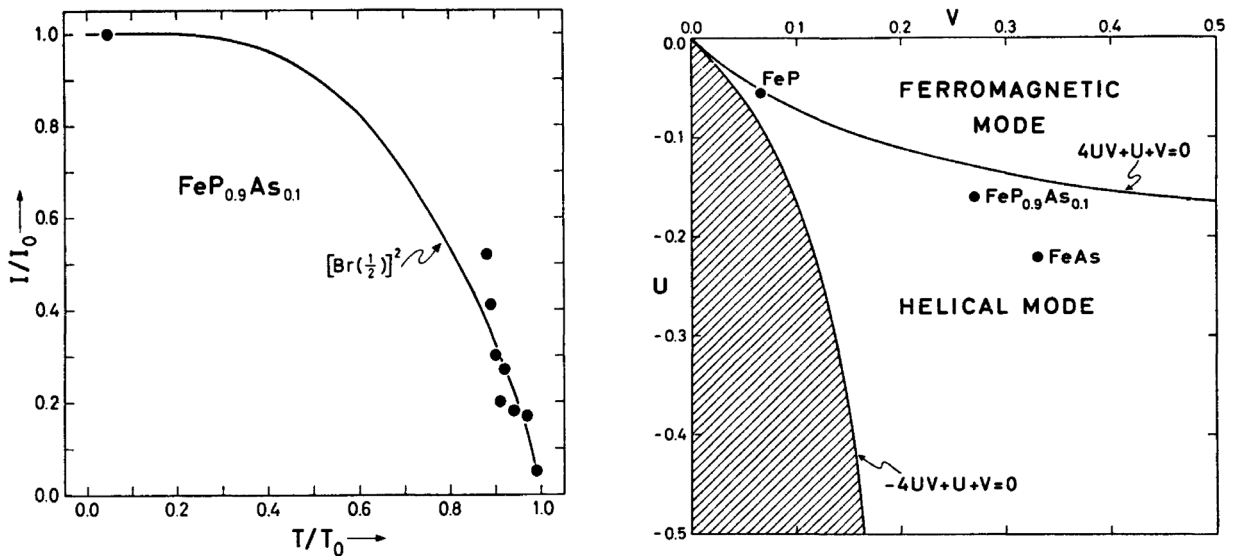


Рисунок 1.14 – Левая панель: температурная зависимость интегральной интенсивности 101-сателлита для $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$, сплошная кривая - кривая Бриллюэна для $S = 1/2$. Правая панель: Обменные взаимодействия [10.1016/S0022-3697(74)80132-0] в соединениях $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ в координатах $U = J_{4,1}/J_{1,2}$ и $V = J_{1,4}/J_{1,2}$ [23].

Согласно модели Kallel [21], условие устойчивости для ферромагнитной моды: $4UV + U + V > 0$, а для двойной геликоиды: $4UV + U + V < 0$ или $-4UV + U + V > 0$. Численные значения U и V вычислены из данных [23]. Близость трех точек к границе между гелимагнитным и ферромагнитным упорядочением приводит к предположению, что соответствующие точки для $\text{FeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ и $\text{FeP}_{0.1}\text{As}_{0.9}$ могут располагаться в ФМ области (рисунок 1.14 правая панель). Однако, из-за низкого соотношения сигнал/шум и малых магнитных моментов на атомах железа, авторы [23] не смогли обосновать гипотезу о малом ферромагнитном моменте с $\mu_{\text{Fe}} < 0.5 \mu_B$ в образцах с $x = 0.50$ и 0.90 при 4.2 K . Что побудило нас к подробному исследованию $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ методом ЯМР спектроскопии.

Таким образом, можно сказать, что несмотря на десятилетия исследования магнитной структуры данных соединений с помощью рассеяния нейтронов, требуется исследования другими микроскопическими методиками, такими как ядерный гамма резонанс и ядерный магнитный резонанс, что с производством достаточно качественных образцов, наконец, стало возможным.

1.2.4. Магнитная структура по данным мёссбауэровской спектроскопии

Эффект Мёссбауэра, заключается в резонансном испускании и поглощении гамма-квантов ядрами без отдачи. Обычно можно наблюдать три типа сверхтонких взаимодействий: изомерный сдвиг (т. н. химический сдвиг), квадрупольное расщепление и магнитное расщепление. Наиболее популярным гамма-источником является ^{57}Co , соответственно, подавляющее большинство работ с использованием мёссбауэровской спектроскопии сделано на ядрах ^{57}Fe .

Ранние работы по исследованию FeP с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe [82, 83, 84], в парамагнитной области температур ($T > T_N$), подтвердили, что несмотря на неэквивалентность в магнитной структуре, все атомы железа занимают кристаллографически эквивалентные позиции. Однако идентификация и анализ крайне сложных магнитных сверхтонких спектров при $T < T_N$ вызвали серьезные трудности [83] и оставили ряд вопросов. Одно из наиболее подробных мёссбауэровских исследований монокристаллов FeP при различных значениях внешнего магнитного поля представлено в [82]. Авторы применили модель суммы нескольких Зеемановски расщеплённых компонент с различными значениями магнитных сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe и парциальными площадями. Было показано, что для получения хорошего соответствия с экспериментом необходимо ввести большую плотность спинов вдоль определенных направлений в плоскости (ab). Но происхождение такой переменной плотности спинов в контексте электронной структуры ионов железа в FeP авторами не обсуждалось. Более того, не представлено информации о температурной эволюции мессбауэровских спектров, в частности, вблизи T_N , которая была бы очень полезна для выяснения природы магнитного фазового перехода.

Также в первой работе по исследованию FeAs методом мёссбауэровской спектроскопии до 30 К [85] при расчёте сверхтонкого поля используются значения магнитных моментов и углов из нейтронной работы [65] и предпринимается попытка восстановления профиля магнитного поля. Однако авторы заявляют, что по аналогии с FeP, в случае большого квадрупольного расщепления и малых

значений магнитных полей на ядрах железа, решение данной обратной задачи крайне сложно.

Последующее мёссбауэровское исследование изоструктурного моноарсенида FeAs в широком диапазоне температур и внешних магнитных полей до 7 Тл, было опубликовано Włachowski и др. [86], (рисунок 1.15) где было учтено квазинепрерывное изменение амплитуды сверхтонкого магнитного поля при изменении ориентации спина железа в плоскости (*ab*).

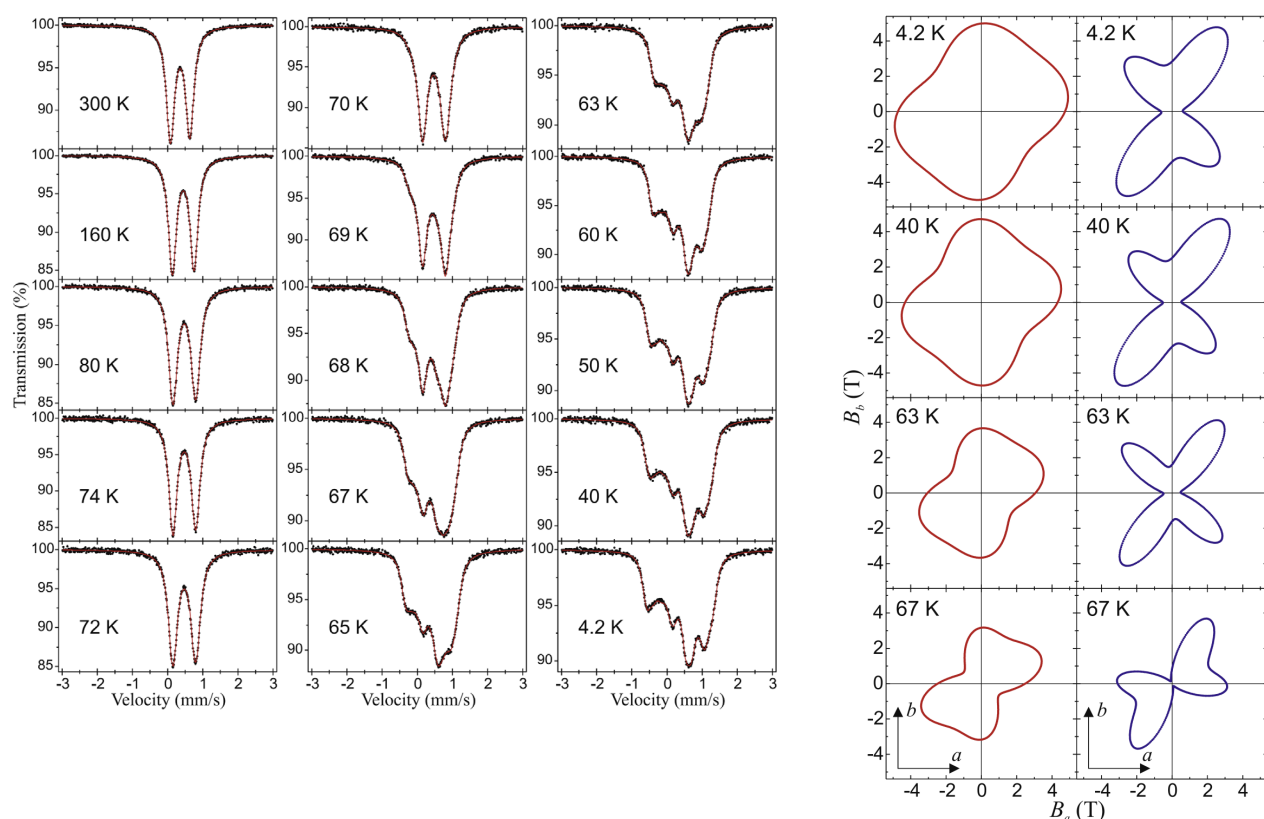


Рисунок 1.15 – (а) Мессбауэровские спектры FeAs ^{57}Fe , полученные в диапазоне температур 4.2–300 K в нулевом внешнем магнитном поле. (б) Анизотропия сверхтонких магнитных полей в FeAs для выбранных температур. Левый столбец показывает $[0k+1/20]$ железо, а правый столбец показывает $[0k0]$ железо. B_a - компонента сверхтонкого поля на железе вдоль оси *a*, B_b - вдоль оси *b* [86].

Однако, несмотря на качественную симуляцию всех экспериментальных спектров, измеренных в широком диапазоне температур ниже T_N , эта модель имеет

всё ещё достаточно много спорных моментов, в частности, различные температуры упорядочения двух геликоид (рисунок 1.16) хотя ни одно измерение транспортных и магнитных свойств этого факта не подтверждает.

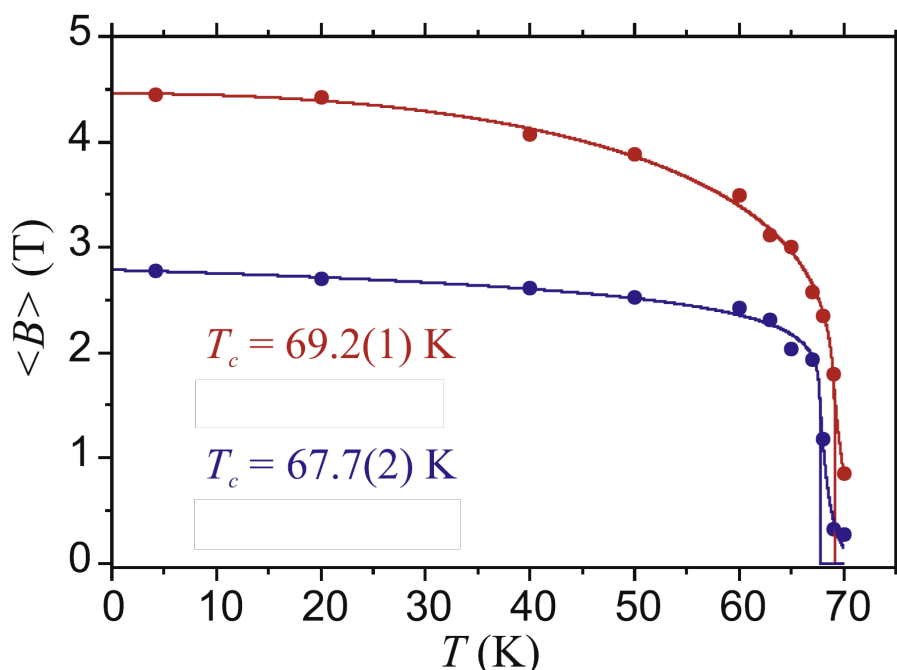


Рисунок 1.16 – Зависимость средних значений сверхтонких магнитных полей $\langle B \rangle$ на ^{57}Fe от температуры. T_c – температуры упорядочения [86].

По данным нейтронной дифракции [16, 19, 20, 23, 64], в FeP предполагается существование двух магнитноэквивалентных позиций Fe_1 и Fe_2 , когда как в структурных данных предполагается одна кристаллографическая позиция железа [45]. Более того, авторы [45] не объяснили довольно необычный профиль пространственной анизотропии магнитных моментов Fe_1 и Fe_2 , указывающий на отсутствие пропорциональности между сверхтонким полем и магнитными моментами на атомах железа или более сложную картину распределения магнитных моментов, чем ранее была определена из нейтронографии.

Современное развитие вычислительной техники и прогресс в программном обеспечении для обработки мёссбауэровских спектров [87], дало возможность охарактеризовать поликристаллический образец FeP, используемый в данной работе методом мёссбауэровской спектроскопией [17]. Температурная эволюция спектров ядерного гамма-резонанса показана на рисунке 1.17.

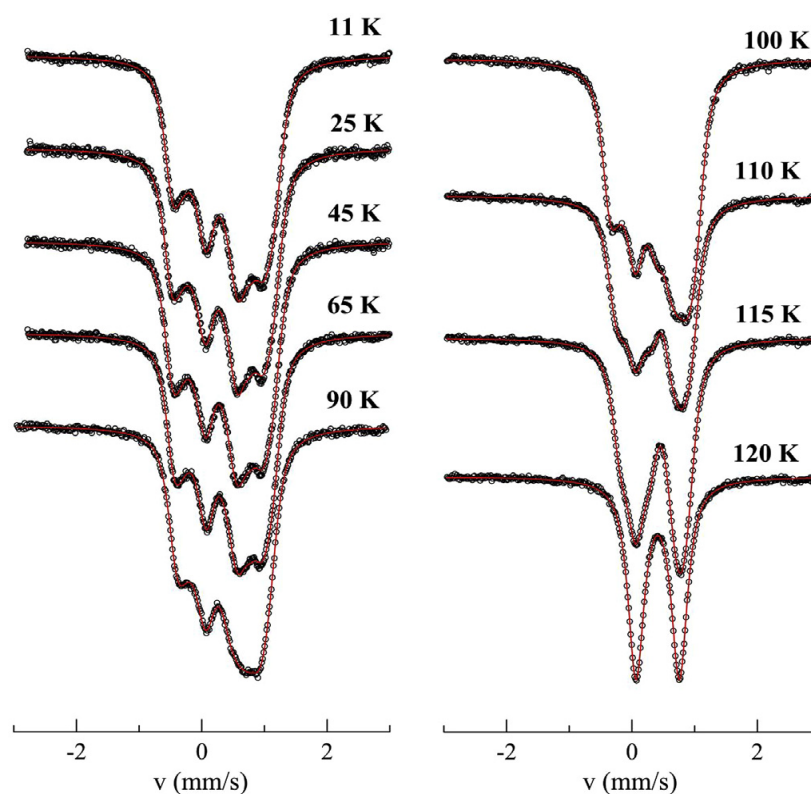


Рисунок 1.17 – ^{57}Fe Мессбауэровские спектры FeP , записанные при различных температурах [17]. Сплошные красные линии соответствуют симуляциям экспериментальных спектров с помощью программного пакета *SpectrRelax* [87].

В [17] сообщается, что результаты симуляции спектров дают высокое значение квадрупольного расщепление дублета, $\Delta_{300\text{K}} = 0.57(1)$ мм/с, соответствующее достаточно высокому градиенту электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe . В случае высокоспиновых ионов $\text{Fe}^{3+} (S_{\text{Fe}} = 5/2)$, как сообщалось в более ранних работах, со сферически симметричной $3d^5$ (^6S) электронной оболочкой, основной вклад в ГЭП должен быть связан с искажением кристаллического окружения ядер. Однако, авторы [17] не смогли достичь согласования экспериментальных и теоретических значений ГЭП ни при каких физически разумных значениях эффективных зарядов ионов железа (Z_{Fe}) и фосфора (Z_{P}). Такое расхождение [17] с [82] может быть связано с очень большим значением параметра асимметрии, обусловленным сильным искажением октаэдров FeP_6 , и, как следствие, близостью значений $|V_{\text{ZZ}}|$ и $|V_{\text{XX}}|$. Этот факт приводит к значительной неопределенности в определении параметров тензора ГЭП в исследуемом соединении.

В упорядоченном состоянии результаты симуляции мёссбауэровских спектров показывают, что хорошее описание эксперимента может быть достигнуто без предположений об образовании двух неэквивалентных катионов Fe^{3+} , предложенных ранее. Основной причиной наблюдаемой асимметрии сверхтонкой структуры по мнению авторов [17] является пространственная модуляция углов поворота θ между соседними магнитными моментами вдоль оси c . Низкое значение сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{hf}}(11 \text{ K}) \approx 36 \text{ кЭ}$ и его высокая анизотропия $\Delta H_{\text{anis}}(11 \text{ K}) \approx 30 \text{ кЭ}$ (рисунок 1.18) могут быть обусловлены, считают авторы [17], стабилизацией катионов железа в низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Fe}} = 1/2$). Это предположение согласуется с высоким температурно-независимым значением параметра ангармонизма.

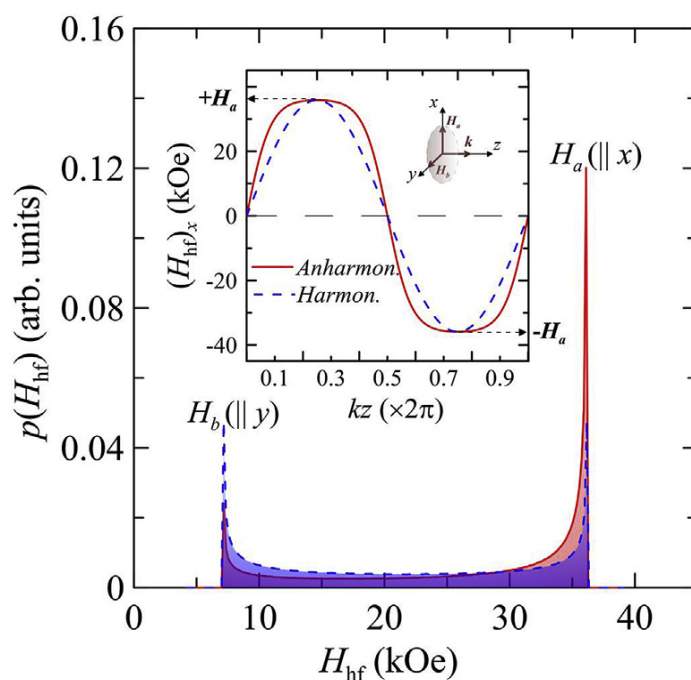


Рисунок 1.18 – Распределение сверхтонкого поля $p(H_{\text{hf}})$, полученное в результате моделирования мёссбауэровских спектров [17] (красная область). Для сравнения на рисунке показано распределение $p(H_{\text{hf}})$ для гармоничной геликоиды (синяя область). Вставка: модуляция вдоль направления $\mathbf{k}(\parallel z)$ для x -проекции ($H_x = H_{\text{hf}} \cos \theta$) поля H_{hf} на ось a , полученная из спектра Мёссбауэра (красная линия); для сравнения синяя линия дает теоретическую кривую для гармонической (синусно-модулированной) спиновой структуры.

Как видно из литературных данных, мессбауровская спектроскопия, несмотря на тот факт, что обладает гораздо большей чувствительностью по сравнению с ядерным магнитным резонансом, однако, вынуждена решать обратную задачу по восстановлению гамильтониана из мессбауровского спектра. Это в случае низких значений сверхтонких полей и высоких значениях квадрупольного уширения, крайне сложно сделать, даже с современными вычислительными мощностями и продвинутым программным обеспечением. ЯМР, несмотря на значительно большую трудоёмкость и меньшую чувствительность, обладает гораздо большим разрешением, получает спектры от невозбуждённого состояния ядер, а также, благодаря тому факту, что частота является наиболее точно определяемой и задаваемой величиной в современной экспериментальной физике, позволяет напрямую и крайне точно получить распределение локальных полей на ядре.

1.2.5. ЯМР CrAs и MnP

Методика анализа несоизмеримых спиновых структур при помощи ЯМР спектроскопии была предложена еще в начале 80-х годов [88]. В случае монокристалла форма спектра ядерного магнитного резонанса будет задана распределением локальных полей, наведенных на позиции немагнитных ядер от магнитных ионов, в случае порошка спектр будет результатом интегрирования спектров монокристалла по всем возможным ориентациям относительно внешнего магнитного поля. Если позиция немагнитного ядра испытывает влияние сразу нескольких магнитных ядер с различным направлением магнитных моментов, то распределение локальных полей на немагнитных ядрах будет являться суперпозицией сверхтонких полей, дипольных полей, а при наличии внешнего магнитного поля, ещё и суммой с внешним магнитным полем. При наличии квадрупольного расщепления, форма спектра будет гораздо сложнее. В случае прикладывания магнитных полей достаточно больших величин, геликоида начинает искажаться полем, что еще больше усложняет анализ экспериментальных

данных. Несмотря на свою информативность, исследования магнитных структур методом ЯМР, особенно ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле (ZF-NMR) и ЯКР крайне редки из-за высокой стоимости и трудоёмкости данных методик. Помимо работ, сделанных в лаборатории автора, в литературе есть данные о ЯМР исследовании только двух из четырёх гелимагнетиков структуры **В31**, а именно CrAs [89, 90] и MnP [91, 92, 93].

В работе [89] подробно исследовался CrAs методами ZF-NMR с измерением температурной зависимости скорости спин-решёточной релаксации $1/T_1$ на ядрах ^{75}As . Основное внимание авторов данной статьи было направлено на исследование перехода в сверхпроводящее состояние при приложении давления ($T_c \sim 2.2$ К при 1 ГПа) [35, 36, 37]. По какой-то причине, авторами не был снят спектр ядерного квадрупольного резонанса ядер ^{75}As в ПМ состоянии, что могло бы уточнить данные о ГЭП на мышьяке. Поэтому сложная структура ^{75}As ZF-NMR спектра (рисунок 1.19) анализировалась не только с учётом распределении магнитного поля на мышьяке из данных нейтронных исследований, но и делались дополнительные предположения о величине ГЭП и параметра асимметрии.

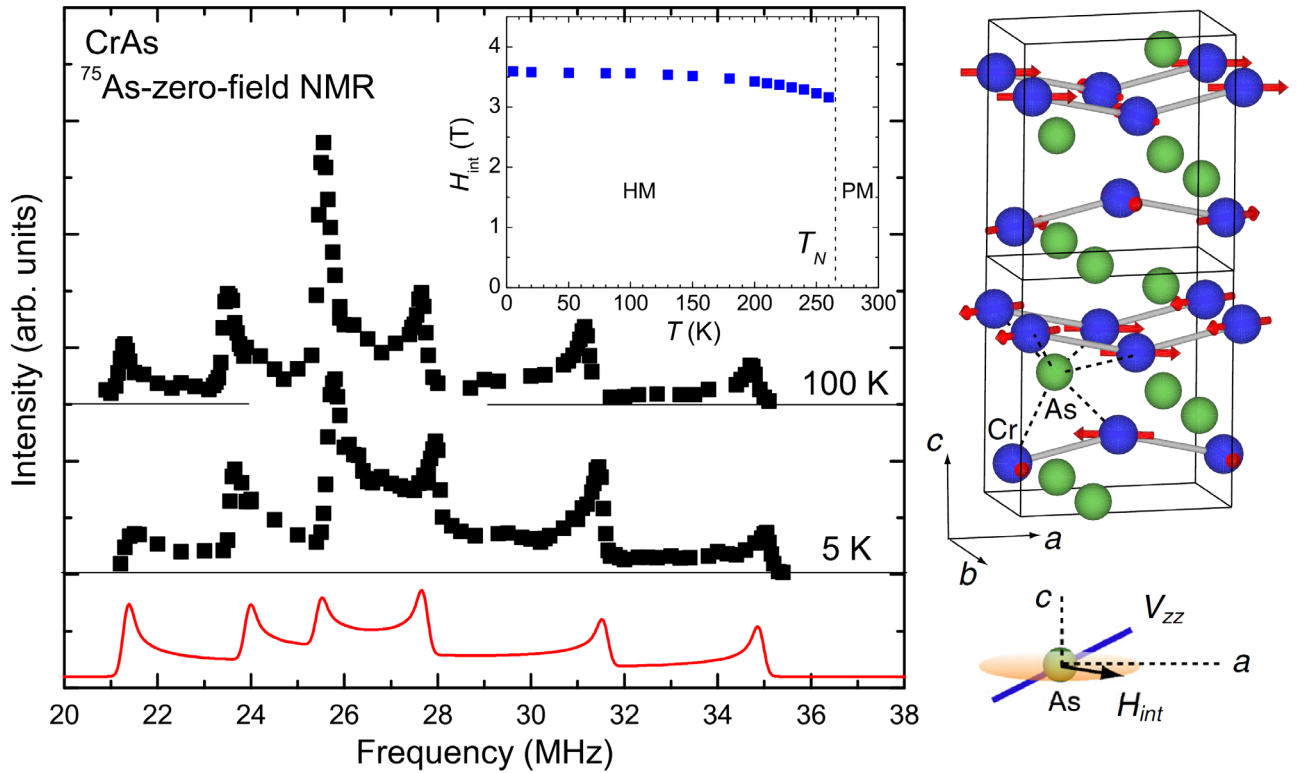


Рисунок 1.19 – ZF-NMR спектры ^{75}As при нормальном давлении. Черные квадраты – экспериментальные точки, красная кривая – симуляция спектра, основанная на модели двойной геликоиды, полученной в результате рассеяния нейтронов [37, 75]. На вставке показана температурная зависимость наведенного на ^{75}As поля $H_{int} = \frac{H_{int}^a + H_{int}^b}{2}$ [89].

Кристаллографически, одна из главных осей тензора ГЭП ограничена осью b , что заметно упростило анализ данных, показанных на рисунке 1.19. Результат симуляции с лоренцовой шириной $\Delta\nu_Q = 0.1$ МГц дал значения $\nu_Q = 14.7$ МГц, параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta = 0.99$, $H_{int}^a = 3.82$ Тл (вдоль оси a) и $H_{int}^b = 3.35$ Тл (вдоль оси b). Направление первой главной оси ГЭП, V_{zz} , было наклонено от оси a к оси c на 29.8° , а третья главная ось совпадала с осью b . Т.е. модель, когда квадрупольное взаимодействие мало по сравнению с H_{int} , хорошо подходит для анализа экспериментальных данных.

На рисунке 1.20 (левая часть) показана температурная зависимость $1/T_1T$ в ПМ фазе под давлением. Приведённая скорость спин-решёточной релаксации $1/T_1T$ почти постоянна для температур 300 – 100 К и увеличивается к более низким

температурам. Отклонение от поведения, характерного для проводящих систем ($1/T_1T = \text{const}$) ниже ~ 100 К, демонстрирует наличие магнитных корреляций, развивающихся к более низким температурам. В таких коллективизированных магнитных системах $1/T_1T$ обычно состоит из двух вкладов:

$$\frac{1}{T_1T} = \frac{A}{(T + \theta)^\alpha} + B \quad (1.7)$$

Где A и B - не зависящие от температуры константы.

В самосогласованной теории перенормировки [94] трехмерные ферромагнитные и двумерные антиферромагнитные корреляции дают $\alpha = 1$, а трехмерный антиферромагнитный случай дает $\alpha = 1/2$. $\theta = 0$ означает, что система находится в квантовой критической точке (QCP), для которой характерны фрустрации. Второй член в (1.7) получается из однородной восприимчивости, из релаксации через орбитальный угловой момент, которые связаны с плотностью состояний на уровне Ферми и не зависят от температуры в типичных металлах. Близкие к нулю значения θ получены также в оксигидрате кобальта $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [95, 96] и некоторых сверхпроводниках на основе Fe [97, 98, 99]. Однако, в отличие от этих систем, указанная выше формула (1.7) не может воспроизвести поведение $1/T_1T$ в SrAs в широком диапазоне температур вплоть до T_c , поскольку увеличение $1/T_1T$ останавливается при более низких температурах.

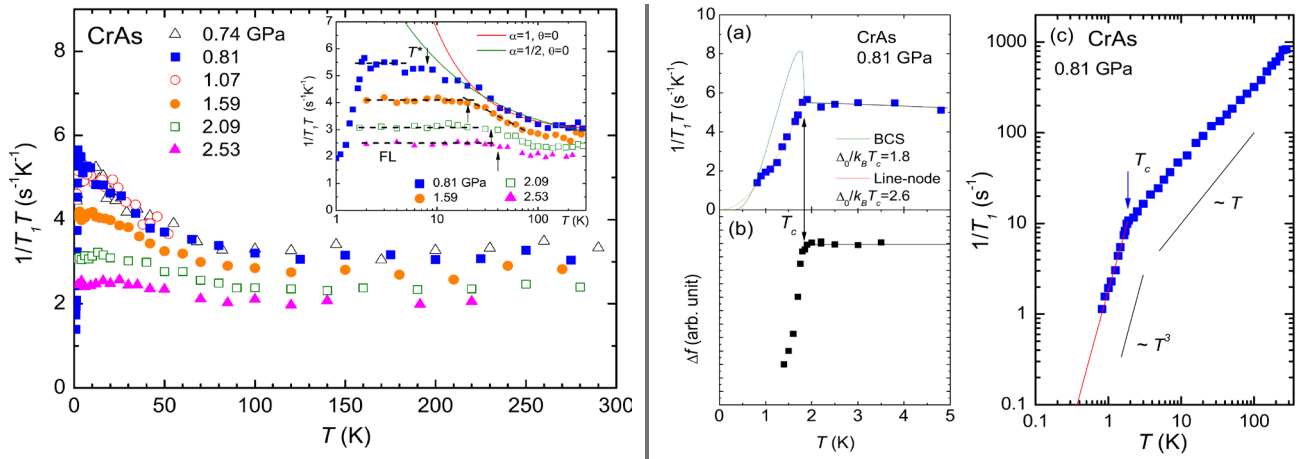


Рисунок 1.20 – Результаты измерения спин-решёточной релаксации CrAs. Правая часть - температурная зависимость $1/T_1T$ в ПМ фазе под давлением, левая часть – сверхпроводящий переход при давлении 0.81 ГПа [89].

Поведение скорости спин-решёточной релаксации $1/T_1$ и сдвига Δf в сверхпроводящем состоянии (рисунок 1.20 правая часть) тоже крайне интересное. Выше $T_c = 1.85$ К $1/T_1 \sim T$, в то время как ниже T_c $1/T_1$ показывает снижение, пропорциональное T^3 без признаков пика когерентности (Гебель-Сликтеровский пик) [100, 101], который характерен для БКШ-сверхпроводников (*s*-wave). Зеленая кривая на рисунке - симуляция $1/T_1T$ для обычной модели БКШ с изотропной щелью $\Delta_0/k_B T_c = 1.8$, красная - кривая симуляция $1/T_1T$ для модели с анизотропной щели с точками зануления в *k*-пространстве $\Delta_0/k_B T_c = 2.6$ что хорошо воспроизводит экспериментальные данные. Это означает, что эффект когерентности полностью отсутствует в CrAs и убедительно свидетельствует о том, что сверхпроводимость CrAs носит не БКШ-характер, аналогично купратным сверхпроводникам. CrAs является единственным, на момент публикации [89], известным не БКШ-сверхпроводником на основе Cr.

ЯМР-спектры ^{31}P и ^{55}Mn на монокристаллическом образце MnP в нулевом внешнем поле в ФМ и геликоидальном состоянии исследованы в [91, 93]. Стоит отметить, что в отличие от CrAs, где в качестве немагнитного иона выступает квадрупольное ядро ^{75}As со спином 3/2, в MnP ^{31}P - ядро со спином 1/2, что позволяет непосредственно регистрировать профиль наведенного на фосфор (рисунок 1.21 (правая часть)) магнитного поля без влияния квадрупольного

расщепления и заметно упростить задачу расшифровки магнитной структуры. Также ядро ^{55}Mn , в отличие от хрома, имеет 100% естественное содержание и спин $5/2$, что позволяет наблюдать ЯМР непосредственно на марганце (рисунок 1.21 (левая часть)).

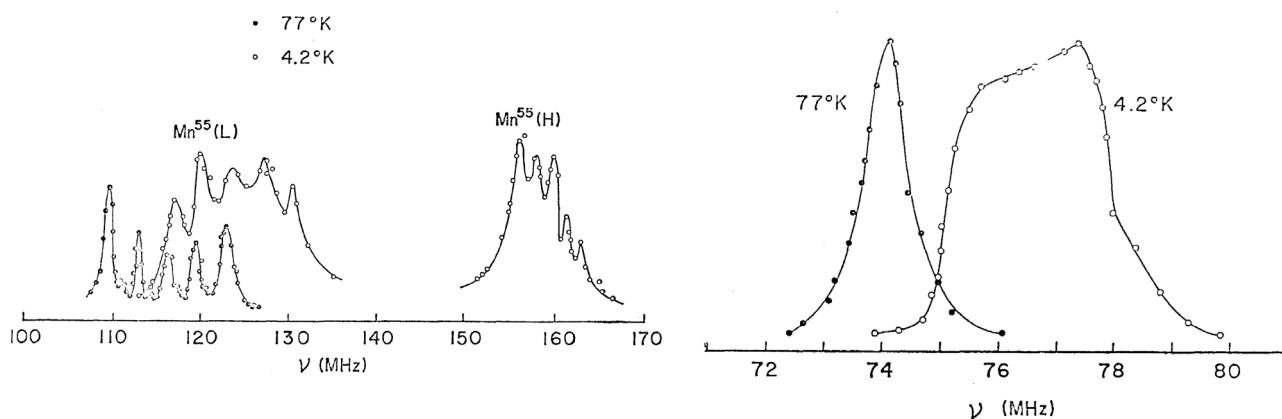


Рисунок 1.21 – ЯМР-спектры ^{31}P и ^{55}Mn MnP в нулевом внешнем поле в ФМ и геликоидальном состоянии [91]. На левой панели спектр ^{55}Mn , на правой ^{31}P .

Анализ спектров при температуре 77 К (ФМ фаза) дал следующие значения сверхтонких полей: $H_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = -44.0$ кЭ, $H_b - H_c(^{31}\text{P}) = 1.7$ кЭ, $H_{\text{iso}}(^{55}\text{Mn}) = -138.8$ кЭ, $H_b - H_c(^{55}\text{Mn}) = -32.4$ кЭ, $\frac{e^2 q_{zz} Q}{h} = 22.7$ МГц. Для анализа ЯМР спектров в геликоидальном состоянии, авторами [91] применена модель анизотропной гармоничной геликоиды (рисунок 1.22), результаты симуляции: $H_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = -44.3$ кЭ, $H_b - H_c(^{31}\text{P}) = 1.5$ кЭ, $H_{\text{iso}}(^{55}\text{Mn}) = -140.5$ кЭ, $H_b - H_c(^{55}\text{Mn}) = -33.3$ кЭ. Как видно из рисунка 1.22, симуляция не очень хорошо описывает данные эксперимента. Возможно, применение модели ангармоничной спирали [102] поможет лучше описать экспериментальные данные.

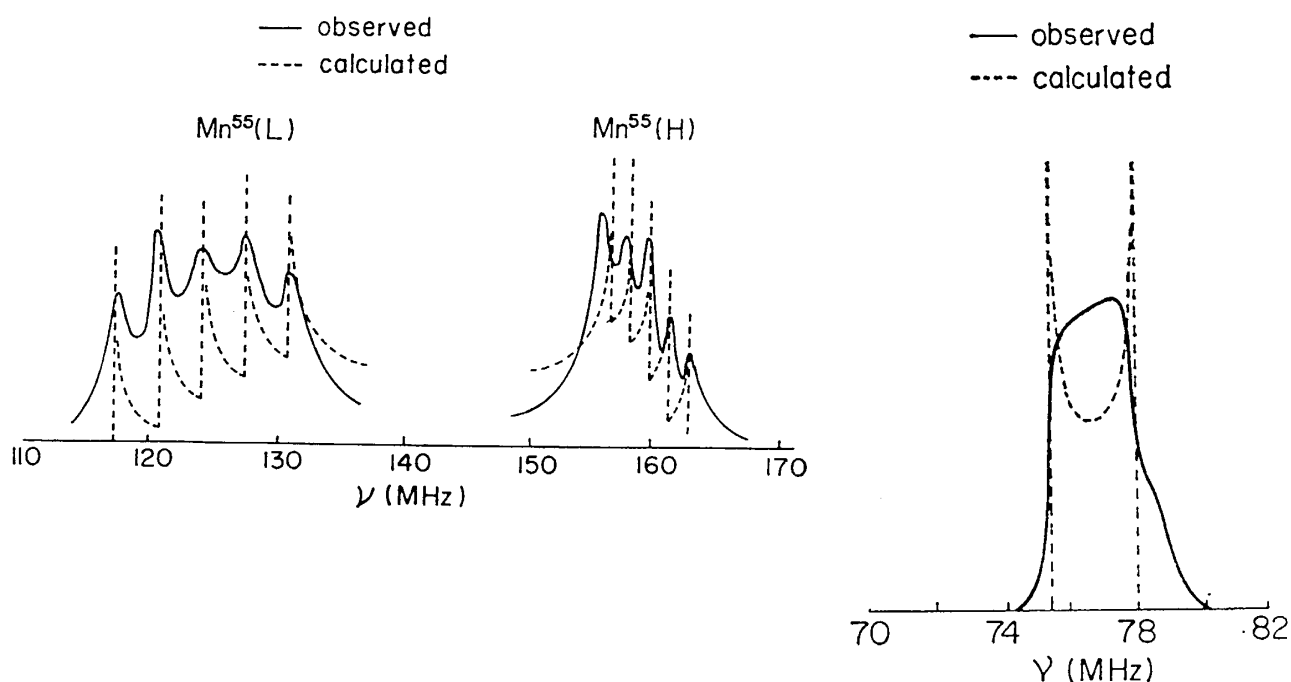


Рисунок 1.22 – Результаты симуляции спектров ^{55}Mn (слева) и ^{31}P (справа) моделью изотропной геликоиды [91].

В работе 2017 г. [93] были повторно получены спектры ЯМР ^{31}P в ФМ и гелимагнитной фазе (рисунок 1.23).

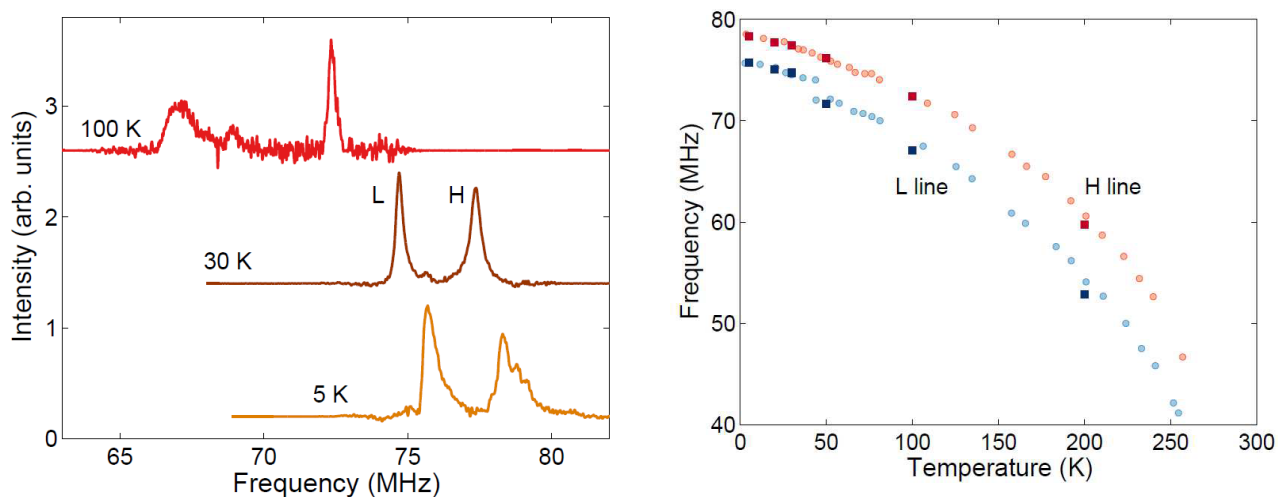


Рисунок 1.23 – Спектр ^{31}P и зависимость положений пиков фосфора от температуры [93].

По мнению авторов [93], линии H и L возникают, соответственно, от доменов и от доменных стенок (стенки Блоха) [103]. Обе частоты соответствуют сверхтонкому внутреннему полю 4.4 Тл и плавно уменьшаются по мере повышения

температуры к T_c . При низких температурах кривые намагничивания следуют степенному закону $\Delta M/M_0 = AT^\beta$, с $\beta = 1,47(5)$ – очень близко к ожидаемому значению для спин-волновых возбуждений со спином $3/2$. Интересно, что в отличие от макроскопической намагниченности, которая демонстрирует большой скачок при геликоидально-ферромагнитном фазовом переходе при $T_s = 44.5$ К, частоты ЯМР демонстрируют только небольшие падения при T_s , более заметные для L-линии. Следовательно, при переходе между двумя магнитно-упорядоченными фазами не вызывает значительных микроскопических изменений локального поля. Было показано, что интенсивность уменьшается с разной скоростью для линий L и H. Более медленное падение интенсивности для линии L обусловлено усилением резонанса внутри стенок Блоха, предсказанными в теоретических работах [103] и [104]. Высокочастотные линии H уширяются при охлаждении, особенно ниже T_s , поскольку в магнитных доменах сверхтонкое и анизотропное поле при переходе от ФМ-фазы к АФМ-фазе увеличивается. С другой стороны, линии L становятся уже, поскольку энергия анизотропии ограничивает толщину стенок Блоха и, следовательно, переориентация магнитных моментов происходит в меньшем количестве атомных плоскостей. Также стоит отметить, что авторы приводят данные по измерению времени спин-решёточной релаксации T_1 . Температурная зависимость ведёт себя по-разному на двух пиках: на ВЧ-пике $T_1T = 0.24 \pm 0.01$ сК, в то время как на L-линии авторам не удалось измерить T_1 , по всей видимости, из-за очень быстрых процессов релаксации. Кривая восстановления описывается формулой растянутой экспоненты: $M = M_0 \exp(-(\tau/T_1)^\beta)$, чаще всего применяемой при наличии беспорядка (замещения) [105]. Однако, полученное авторами значение $\beta = 0.47(2)$ слишком мало для кристаллографического беспорядка и, скорее, близко к значению $\beta = 1/2$, характерному для релаксации на парамагнитных центрах без спиновой диффузии [106].

В ходе выполнения бакалаврской работы, диссертантом и его научным руководителем было принято решение повторить измерения [91, 93] и анализировать спектры в гелимагнитном состоянии моделью Залесского [102]. Т.к.

при измерении спектров ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле отсутствует выделенное направление, в качестве которого в ЯМР-спектроскопии магнитных материалов, выступает внешнее магнитное поле соленоида, то спектры от монокристаллического и порошкового образца будут идентичны, что значительно упростило анализ. Были измерены спектры ^{31}P как в ФМ, так и в АФМ фазе (рисунок 1.24).

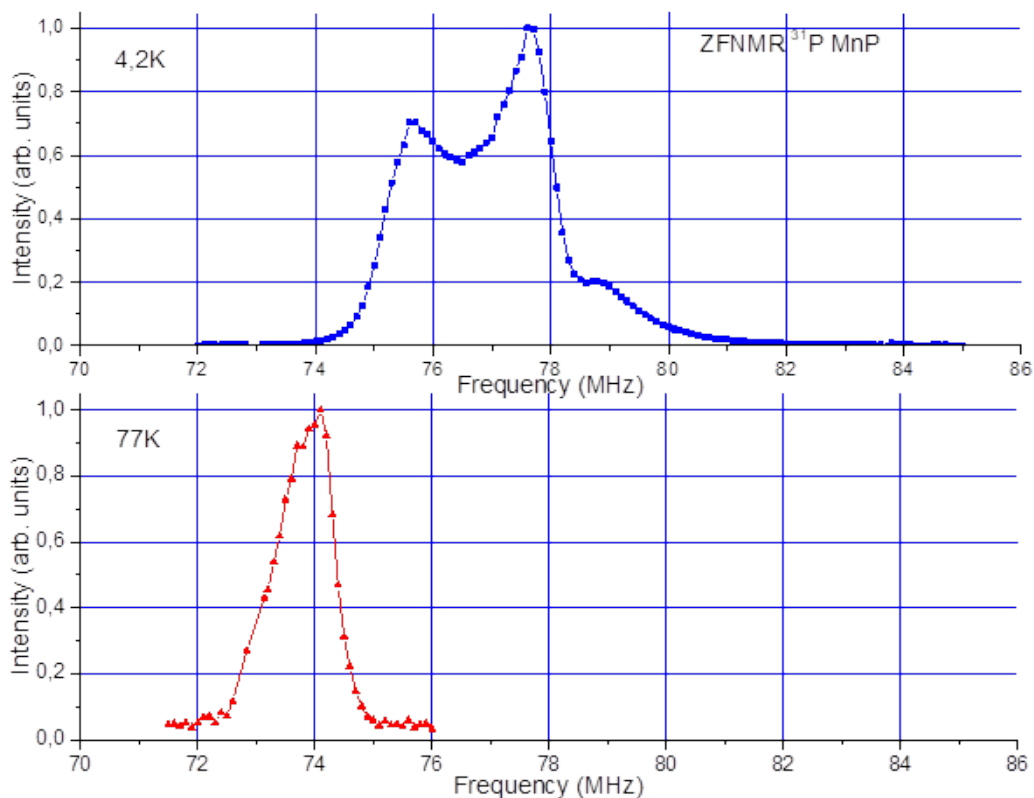


Рисунок 1.24 – ^{31}P ZF-NMR спектры MnP. На верхней вставке в гелимагнитном состоянии, на нижней - в ферромагнитном [107].

Полученные спектры [107] заметно отличаются от представленных в литературе. В геликоидальной фазе наблюдается эффект усиления сигнала ЯМР, подробно описанный в [108, 109]. В ферромагнитной фазе – типичный для ферромагнетика спектр в виде достаточно широкой лоренцовой синглетной линии (Рисунок 1.24 нижняя панель), локальное поле на ^{31}P $H_{\text{loc}}=4.3$ Тл. В FeP эффект усиления сигнала ЯМР гораздо слабее, особенно в порошковом образце и, в отличие от MnP [107] многократных спиновых эх не наблюдается.

1.3. Холдейновские цепочки

В 1931 году Hans Bethe рассчитал точные волновые функции Гейзенберговской цепочки со спином $S = 1/2$ с антиферромагнитным обменным взаимодействием [110]. Несмотря на то, что такая цепочка не может достичь дальнего магнитного порядка, метод Bethe предсказал ее безмассовые возбуждения, то есть отсутствие энергетической щели в спектре магнитного возбуждения. Доказательство теории Bethe для основного состояния одномерной цепочки с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями было получено в 1966 г. [111, 112].

Используя методы квантовой теории поля в пределе больших спинов, Данкан Холдейн в 1983 г. предположил, что этот результат справедлив только для цепочек с полуцелыми спинами, а цепочки с целыми спинами качественно отличаются, поскольку они обладают конечной щелью между возбужденным и основным состояниями [113]. Цепочки целых спинов с щелью в спектре возбуждений чаще всего в литературе называют холдейновскими магнетиками (Haldane magnets) и холдейновскими системами/соединениями (Haldane compounds).

Affleck с соавторами [114, 115] на примере системы спинов $S = 1$ предложил модель «валентных связей», где каждый целый спин $S = 1$ представляется в виде двух полуцелых спинов (в данном примере $S = 1/2$), формирующих валентную связь со спином на соседнем узле (синглетное состояние) (рисунок 1.25).

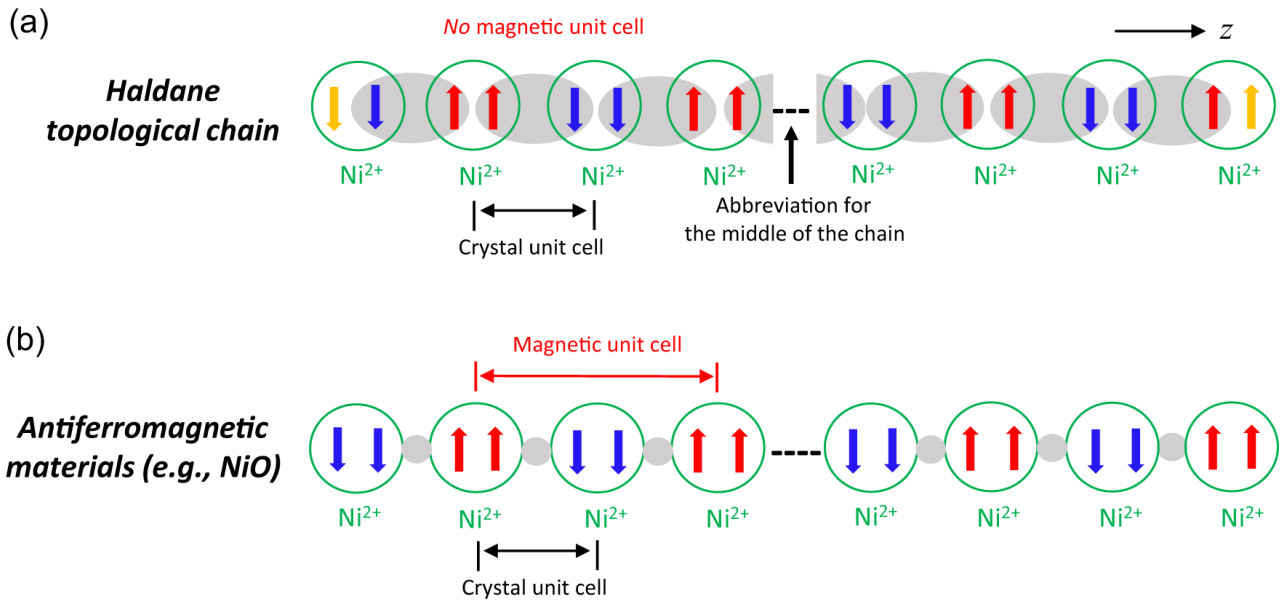


Рисунок 1.25 – Схематичное изображение основного состояния холдейновской системы, согласно модели Affleck.

(a) Представление на примере цепочки спинов 1 иона Ni^{2+} , соответствующей цепочке Холдейна, демонстрирует антиферромагнитное взаимодействие (серый овал) между двумя неспаренными спинами (красные и синие стрелки) в середине цепочки. При этом на концах цепочки остаются неспаренные спины (оранжевые стрелки). Эти два неспаренных спина могут иметь антипараллельные (как показано) или параллельные спины.

(b) Схематическое изображение антиферромагнитной структуры в NiO ниже T_N . Период магнитной структуры имеет удвоенный линейный размер по сравнению с кристаллической элементарной ячейкой. В кристаллической элементарной ячейке ионы Ni^{2+} образуют гранецентрированную кубическую ячейку со слоями, ферромагнитно связанными между собой и антипараллельными по отношению к соседним слоям. Ионы O^{2-} представлены в виде небольших серых кружочков [11].

Возникающее синглетное состояние стабильно с учётом внутрискристаллического взаимодействия, связывающего эти спины. Формирование данного состояния не сопровождается нарушением трансляционной симметрии [116]. Наличие щели в спектре возбуждений в цепочке

с спином $S = 1$ подтверждено многочисленными расчётами: методом диагонализации гамильтониана в конечной решётке [117], Монте-Карло [118, 119, 120] и перенормировкой матрицы плотности (Density matrix renormalization group (DMRG)) [121].

Спектр возбуждения холдейновской цепочки крайне необычен (Рис. 1.26).

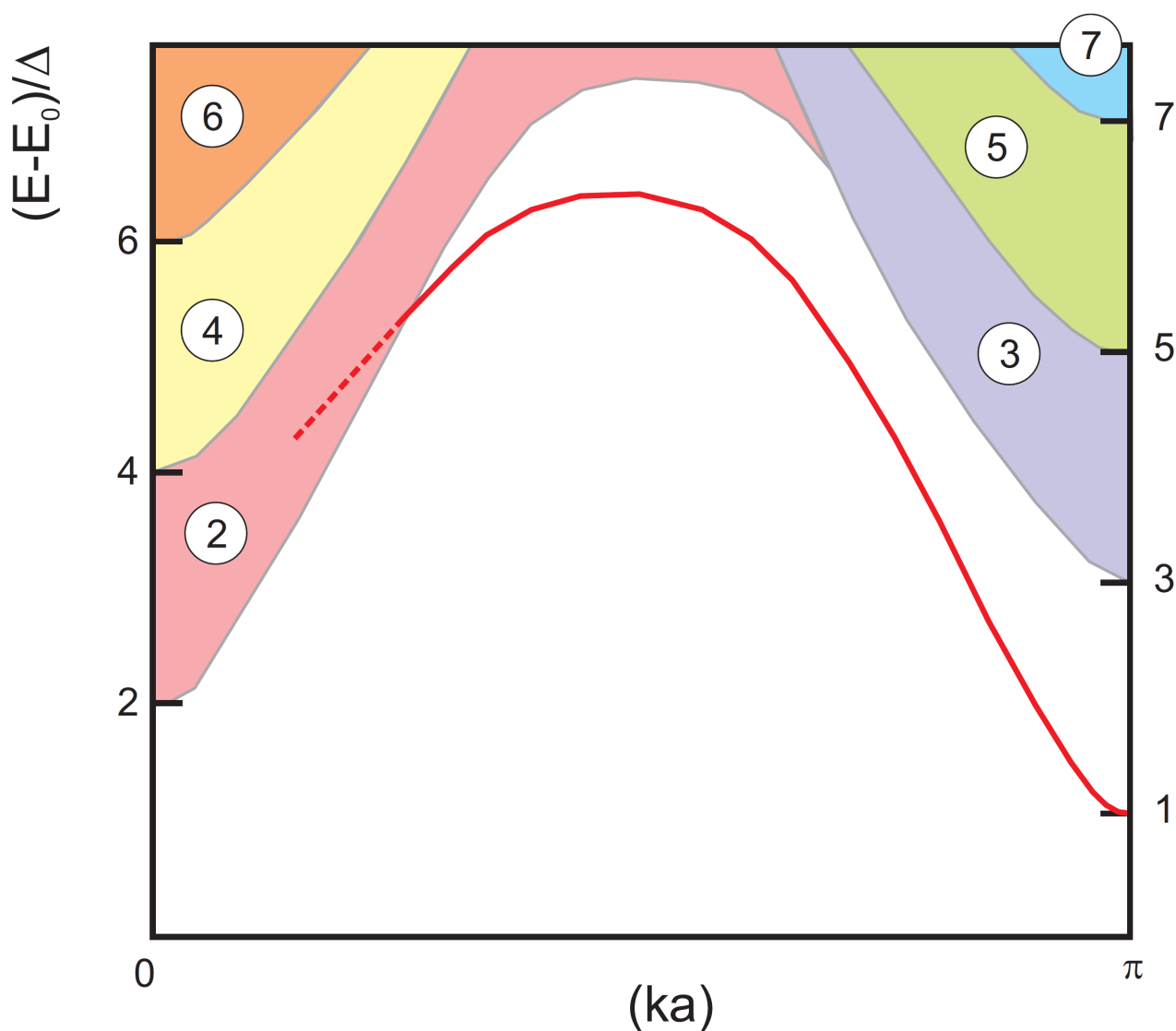


Рисунок 1.26 – Спектр возбуждения холдейновской системы. Красная кривая – спектр одночастичных возбуждений, остальные цвета – многочастичные континуумы, в кружках – число возбуждений [122] по данным [121].

Минимум энергии наблюдается в точке $(ka) = \pi/a$, энергия одночастичного возбуждения при $(ka) = 0$ превышает удвоенную энергию триплетного возбуждения при $(ka) = \pi$, в результате возбуждения при малых волновых векторах

образуется двухчастичное возбуждение с $q = 0$ с минимальной энергией, образуясь из возбуждения с волновым вектором, удовлетворяющим условию $(ka) = +\pi$ и $-\pi$ (двухчастичный континуум) с энергией, равной 2Δ . При попадании внутрь двухчастичного континуума при $(ka) \lesssim 0.3\pi$ (рисунок 1.26 пунктирная часть красной кривой) ветвь возбуждений становится нестабильной к распаду на две частицы.

Первые экспериментальные подтверждения теории Холдейна были получены на ионах никеля Ni^{2+} в 1986 г. для соединения $CsNiCl_3$ [123], Y_2BaNiO_5 [124] и в металлоорганических соединениях $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$ (NENP) и $Ni(NO_2)_3N(CH_3)_4$ (TMNIN) [9].

По результатам неупругого рассеяния нейтронов на образце NENP, получилось впервые определить величины щели ≈ 1.5 мэВ при $(ka) = \pi$ и величину обменного интеграла ≈ 4 мэВ, т.е. соотношение между щелью и обменным интегралом, рассмотренное далее, выполняется удовлетворительно [125].

Возможна реализация различных вариантов отношений параметров обменного взаимодействия и параметра одноионной анизотропии (Рис. 1.27) [7, 126, 127, 128].

$$\hat{H} = J' \sum \hat{S}_l \hat{S}_{l+1} + D \sum (\hat{S}_l^z)^2 + E \sum ((\hat{S}_l^x)^2 - (\hat{S}_l^y)^2) - \mu_B H \sum_i \bar{g} S_i \quad (1.8)$$

где J' – межцепочечное обменное взаимодействие, D – константа одноионной анизотропии [129].

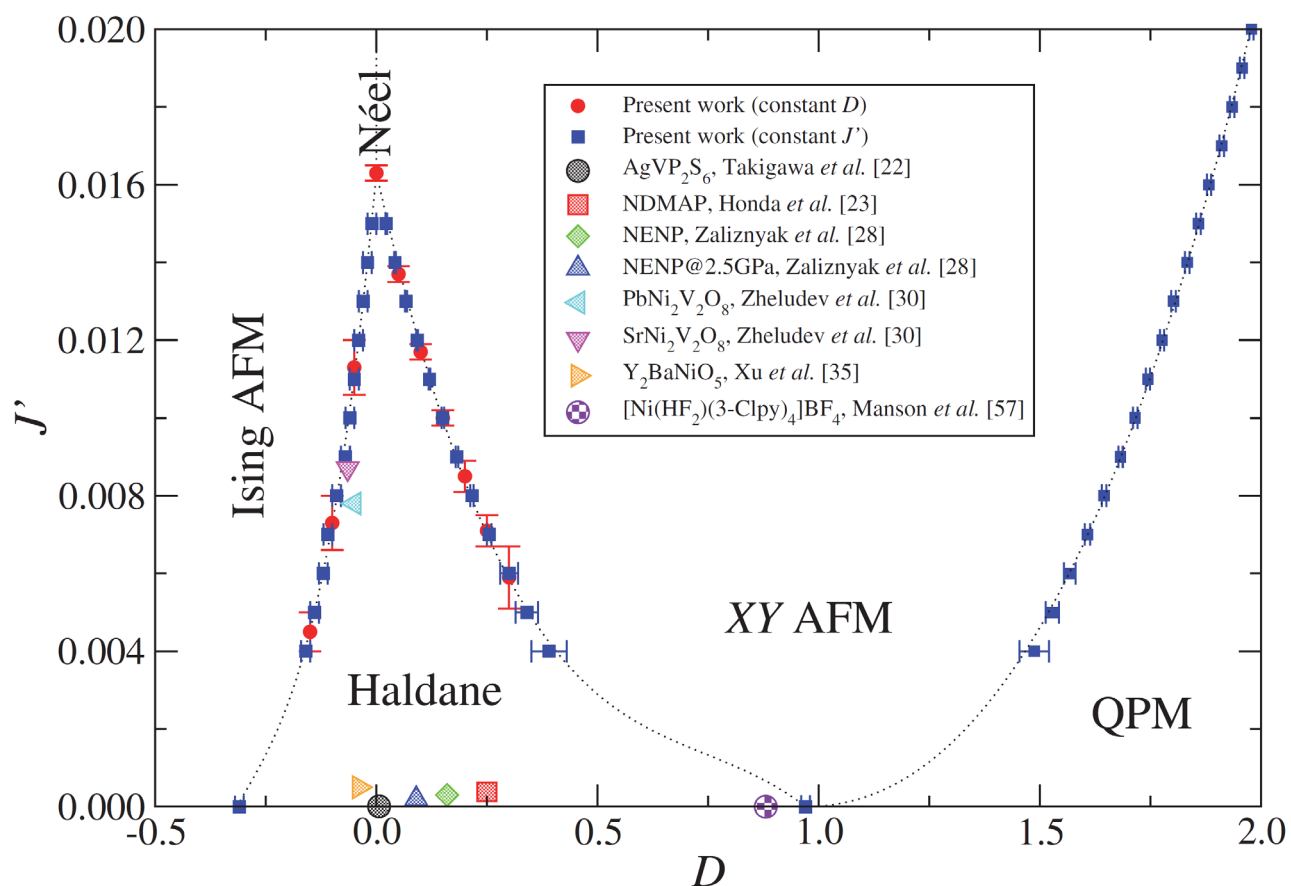


Рисунок 1.27 – Фазовая диаграмма в плоскости D – J' с фазовыми границами, обозначенными пунктирными черными линиями [126]. Границы фаз Холдейна и QPM получены как полиномиальные подгонки. Несколько соединений Холдейна нанесены на график в виде больших заштрихованных символов с использованием оценок для D и J' из указанных источников.

В сочетании с междоузельным обменом, анизотропии типа лёгкая ось ($D < 0$) или незначительной лёгкоплоскостной анизотропии ($D/J \lesssim 1$) ведёт к формированию традиционного АФМ-порядка. Далее, согласно [128], холдейновское состояние существует в диапазоне $(-0.29 \pm 0.01) < D/J < (0.93 \pm 0.02)$, неупорядоченное состояние с анизотропией типа лёгкая плоскость существует при $D/J > (1.01 \pm 0.01)$. При наличии сильной анизотропии типа лёгкая плоскость $D/J \gtrsim 1$ вместо холдейновской фазы возникает, так называемая квантовая ПМ-фаза (quantum paramagnetic (QPM)).

Для холдейновской системы основное состояние является немагнитным синглетом, а возбуждённые – триплетом, в то время как для сильной анизотропии

типа лёгкая плоскость ($D/J \gg 1$) основное состояние формируется из одноионных состояний с $S_z = 0$, а возбуждённые - из дуплета $S_z = \pm 1$. Щель в спектре обращается в ноль при переходе между данными фазами. [7, 127].

На сегодняшний день, всего лишь пятнадцать соединений были идентифицированы как фазы Холдейна [130]. В основном, это либо координационные полимеры, либо сложные оксиды $3d$ переходных металлов. Немногие из них были достаточно охарактеризованы, чтобы быть помещенными в сектор Холдейна диаграммы J ' T (рисунок 1.27). Положение $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ близко к границе между фазами Холдейна и легкоплоскостной фазой XY-АФМ, так что спор о его основном состоянии был разрешен только недавно в пользу фазы Холдейна [131, 132]. Его родственное соединение, $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, занимает положение в секторе Холдейна из-за значительно сниженных значений межцепочечных обменных взаимодействий [133]. AgVP_2S_6 отличается от других соединений семейства Холдейна тем, что магнетизм в этой системе обусловлен электронами на t_{2g} -орбиталях ионов V^{3+} , в отличие от, например, электронов Ni^{2+} [134, 135]. Другим интересным объектом является пирохлор $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Ru^{4+} имеет электронную конфигурацию $4t_{2g}^4$), где определенное орбитальное упорядочение приводит к эффективному снижению размерности, образованию цепей $S=1$ и открытию спиновой щели [136].

Естественно, что в реальных материалах есть примеси и дефекты. Они разделяют холдейновские цепочки на сегменты с случайным количеством спинов (чётное или нечётное). Для цепочек нечетной длины спины в окрестностях дефекта не может образовываться синглетное состояние, и основное состояние этих сегментов – спиновый синглет ($S = 1/2$). Отсюда, часто наблюдается расходящаяся зависимость $\sim 1/T$ на магнитной восприимчивости при низких температурах (в цепочках четной длины можно увидеть тот же эффект, но при более высокой температуре, когда триплетные состояния становятся доступными) [137, 138]. Хотя эти спины ($S = 1/2$) не могут упорядочиваться из-за теоремы Мермина-Вагнера,

конечная междоузельная связь J' может привести такие дефектные цепочки в антиферромагнитное состояние с $T_N \sim J'$ [130, 139].

В настоящее время как теоретические, так и экспериментальные исследования целочисленных спиновых цепочек активно проводятся и, надо надеяться, вскоре принесут новые интересные результаты [140, 141]. В частности, можно было бы ожидать, что из-за гораздо большей пространственной протяженности $4d$ и $5d$ орбиталей (по сравнению с $3d$) и, следовательно, большего обменного взаимодействия, в материалах на основе $4d$ и $5d$ переходных металлов могут наблюдаться даже большие холдейновские щели, чем известные сейчас. Другим путем улучшения холденских свойств может быть использование таких лигандов, как S или Cl, $3p$ -орбитали которых также более протяженные, чем $2p$ -орбитали кислорода, это также может увеличить обменную связь через механизм суперобмена. Однако одновременно с этим усиливается междоузельный обмен и анизотропия обменного взаимодействия (спин-орбитальная связь больше для более тяжелых $4d$ и $5d$ металлов) [142], так что поиск тонкого баланса между всеми этими вкладами является одной из основных целей будущих исследований холдейновских материалов.

Такие системы с большой спиновой щелью могут быть использованы в квантовых расчетах [13, 14]. Еще одним примечательным направлением дальнейшего развития является $SU(N)$ -обобщение стандартной 1D-модели Гейзенберга с целыми спинами [143, 144]. Наконец, в своей Нобелевской лекции Ф. Дункан М. Холдейн допустил неожиданное топологическое спин-жидкостное состояние квантовой антиферромагнитной цепочки со спином 1, что является примером топологической квантовой материи [145]. Этот топологический аспект физики Холдейна становится все более важным в наши дни.

1.3.1. Транспортные и магнитные свойства холдейновских цепочек

В холдейновских цепочках характер спектра элементарных возбуждений со спиновой щелью $\Delta = 0.41J$, где J – константа антиферромагнитного (АФМ) взаимодействия между ближайшими соседями (если предполагается, что другие взаимодействия отсутствуют) определяет температурное поведение физических свойств.

Отметим, что настоящий аналитический подход не способен предсказать щель Холдейна $\Delta(T = 0)$ как функцию микроскопических параметров. Однако σ -модель (квантовая нелинейная σ -модель в пределе большого N) [146, 147] может дать выражения для конечных температур, которые будут включать только такие отношения, как T/Δ_0 , где $\Delta_0 = \Delta(T = 0)$.

Поведение холдейновской щели как функции температуры можно описать следующим образом: из квантовой нелинейной σ -модели следует, что из-за релятивистской инвариантности температурные эффекты для бесконечной системы эквивалентны эффектам для систем конечного размера с нулевой температурой. Поведение щели как функции T должно быть близко к поведению функции обратной длины цепочки, как показано Nightingale и Blöte [148]. Можно преобразовать исследование эффектов конечного размера Golinelli и соавторов [7] в пределе $N \rightarrow \infty$ в исследование эффектов температуры. Уравнение седловой точки тогда примет вид:

$$gT \sum_n \int_0^{2\pi} \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{k^2 + \omega_n^2 + \Delta(T)^2} = 1 \quad (1.9)$$

где $\omega_n = 2\pi n/\beta$ частоты Бозе-Мацубары, $\Delta(T)$ – зависимость щели от температуры. Масштабирующая функция Φ определяется по следующей формуле:

$$\Phi(X) = 2 \int_0^\infty \frac{1}{e^{X \cosh t} - 1} dt \quad (1.10)$$

Тогда уравнение щели при конечной температуре можно записать:

$$\ln\left(\frac{\Delta(T)}{\Delta_0}\right) = \Phi\left(\frac{\Delta(T)}{T}\right) \quad (1.11)$$

Это уравнение дает функцию щели, которая монотонно возрастает с температурой (рисунок 1.28). Асимптотическое поведение Φ приводит к следующему предельному поведению:

$$\Delta(T) \approx \Delta_0 + \sqrt{2\pi}\sqrt{\Delta_0 T} e^{-\frac{\Delta_0}{T}}, \text{ для } \frac{T}{\Delta_0} \rightarrow 0 \quad (1.12)$$

Это выражение показывает активационное поведение, задаваемое значением щели при нулевой температуре Δ_0 . Формулу (1.12) иногда называют «анти-БКШ», поскольку уменьшение щели в теории БКШ от температуры задается выражением:

$$\Delta_{BCS}(T) \approx \Delta_{BCS}(0) - \sqrt{2\pi}\sqrt{\Delta_{BCS}(0)T} e^{-\frac{\Delta_{BCS}(0)}{T}} \quad (1.13)$$

В высокотемпературном пределе температурная зависимость щели близка к линейной:

$$\Delta(T) \approx \frac{T}{\frac{1}{\pi} \ln\left(\frac{\pi T}{\Delta_0}\right)}, \text{ для } T \rightarrow \infty \quad (1.14)$$

Такое поведение имеет место только для $T/\Delta_0 \geq 4$. Далее, путем изучения удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости покажем, что в этом температурном диапазоне нелинейная σ -модель не справедлива. Единственный результат, которому можно доверять, — это низкотемпературное поведение (1.12).

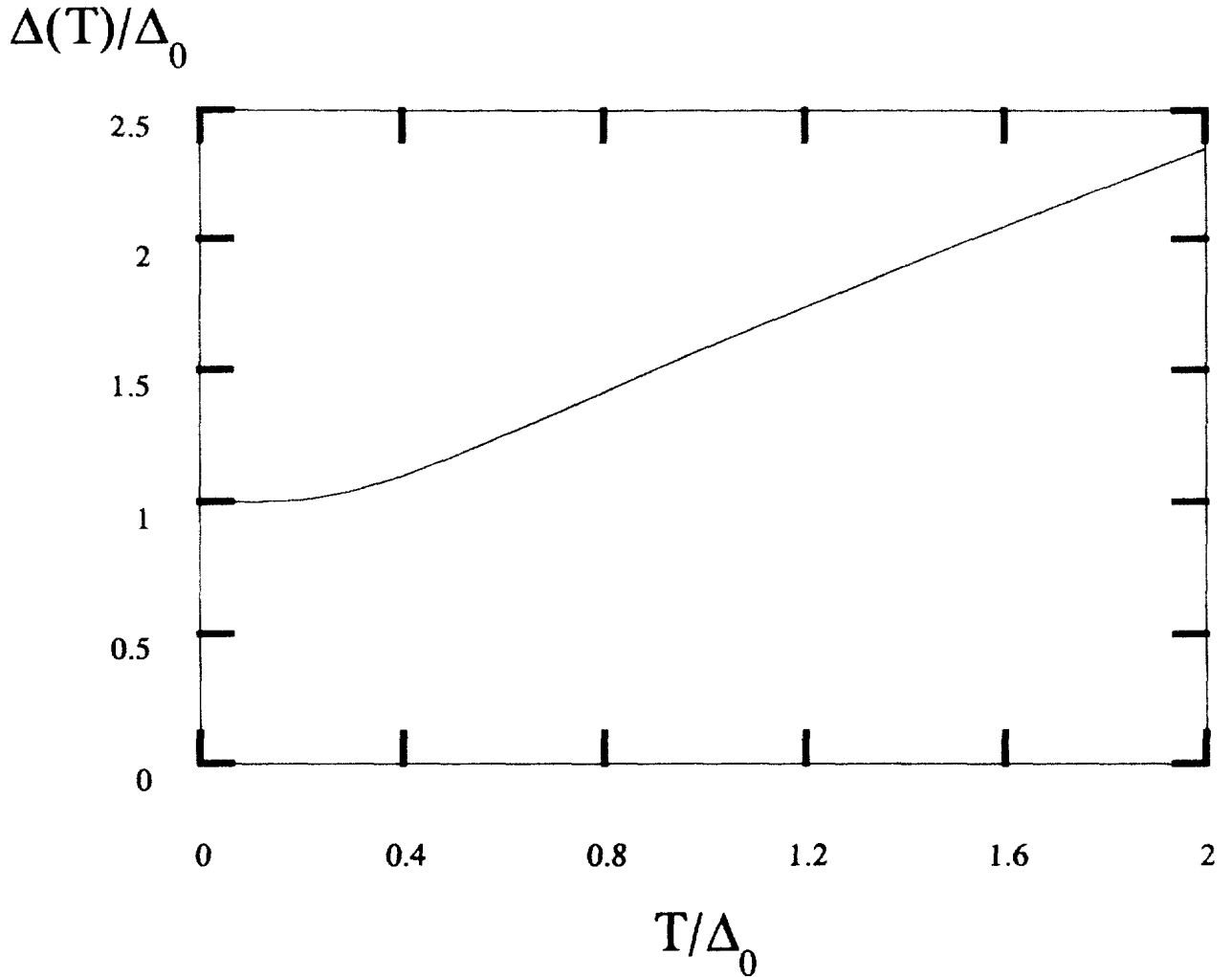


Рисунок 1.28 – Зависимость холдейновской щели от температуры, согласно уравнению (1.11). Вертикальная ось — это отношение щели к ее значению при $T = 0$, а горизонтальная ось — это отношение температуры к значению щели при $T = 0$ [147].

Свободная энергия до порядка $1/N$ определяется следующим выражением:

$$F = \frac{1}{2}NT \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} [\ln [k^2 + \omega_n^2 + \Delta(T)^2] + \frac{1}{N} \ln \Pi(k, i\omega_n)] - \frac{N}{2g} \Delta(T)^2 \quad (1.15)$$

Член $\ln \Pi$ происходит от вклада флуктуирующего поля $\delta\lambda$ ($i\lambda = m^2 + i\delta\lambda$). Рассмотрение разложения $1/N$ показывает, что в уравнении (1.15) можно использовать щель $\Delta(T)$ в ведущем порядке, т. е. $N = \infty$, заданном (1.11). Поправки $1/N$ к щели фактически приводят к поправкам $1/N^2$ к свободной энергии. В ведущем порядке по $1/N$ можно выполнить сумму по частотам Мацубары:

$$F = NT \int \frac{dk}{2\pi} \ln \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right) + \frac{N}{2} \int \frac{d^2K}{(2\pi)^2} \ln [K^2 + \Delta(T)^2] - \frac{N}{2g} \Delta(T)^2 \quad (1.16)$$

Первый интеграл в (1.16) — это вклад свободного Бозе-газа с законом дисперсии:

$$\varepsilon_k = \sqrt{k^2 + \Delta(T)^2} \quad (1.17)$$

Введём релятивистские обозначения $K \equiv (k, \omega)$ и $K^2 = k^2 - \omega^2$ во втором интеграле. Поскольку этот вклад является ультрафиолетово-расходящимся, вычтем свободную энергию при $T = 0$, заданную выражением:

$$F(0) = \frac{N}{2} \int \frac{d^2K}{(2\pi)^2} \left[\ln(K^2 + \Delta_0^2) - \frac{\Delta_0^2}{K^2 + \Delta_0^2} \right] \quad (1.18)$$

Чтобы получить эту формулу, авторы [147] выразили обратную величину константы связи $1/g$ через уравнение щели при $T = 0$:

$$g \int \frac{dk d\omega}{2\pi 2\pi} \frac{1}{k^2 + \omega^2 + m_0^2} = 1 \quad (1.19)$$

Это приведет к выражениям, включающим только пере-масштабированные величины T/Δ_0 и $\Delta(T)/\Delta_0$.

$$\Delta F = F(T) - F(0) = NT \int \frac{dk}{2\pi} \ln \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right) + \frac{N}{2} \int \frac{d^2K}{(2\pi)^2} \left[\ln \left(\frac{K^2 + \Delta(T)^2}{K^2 + \Delta_0^2} \right) - \frac{\Delta(T)^2 - \Delta_0^2}{K^2 + \Delta_0^2} \right] \quad (1.20)$$

Это легче сделать, введя две масштабирующие функции:

$$\Delta F = NT \Delta(T) \Psi_1 \left(\frac{\Delta(T)}{T} \right) + N \Psi_2 \left(\frac{\Delta(T)}{\Delta_0} \right) \quad (1.21)$$

Где функции Ψ_1 и Ψ_2 определяются как:

$$\begin{aligned} \Psi_1(x) &= \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} \ln \left[1 - \exp \left(-x \sqrt{1 + k^2} \right) \right] \\ \Psi_2(x) &= \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty dy \left[\ln \left(\frac{y+x^2}{y+1} \right) - \frac{x^2-1}{1+y} \right] \end{aligned} \quad (1.22)$$

Рассмотрим поведение при низких температурах. Когда $T \rightarrow 0$, щель $\Delta(T) \rightarrow \Delta_0$ и аргумент Ψ_1 стремится к ∞ , в то время как аргумент Ψ_2 стремится к 1. Тогда Ψ_1 и Ψ_2 можно представить в виде:

$$\begin{aligned}\Psi_1(x) &\approx -\frac{e^{-x}}{\sqrt{2\pi x}} \text{ при } x \rightarrow \infty \\ \Psi_2(x) &\approx -\frac{1}{4\pi}(x-1)^2 \text{ при } x \rightarrow 1\end{aligned}\quad (1.23)$$

Тогда температурную зависимость удельной теплоёмкости можно записать:

$$C_V(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \approx \frac{N\Delta_0}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\Delta_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta_0}{T}} \text{ при } T \rightarrow 0 \quad (1.24)$$

Формула (1.21) в принципе, позволяет вычислить $C_V(T)$ при всех температурах. Асимптотическое уравнение (1.24) сводится точно к удельной теплоте свободного газа бозонов с температурно-независимой массой Δ_0 . Это как раз результат модели независимых бозонов: зависимость щели от T не меняет ведущее асимптотическое поведение. Конечно, оно входит в полное выражение (1.21). Однако, видно, что его значимость вне асимптотического режима (1.24) сомнительна для случая спина равном 1.

Теперь перейдем к оценке магнитной восприимчивости. Нам нужно ввести исходный член, который связывает смещенный параметр порядка с внешним магнитным полем. Это реализуется следующим изменением производной:

$$\partial_r \vec{n} \rightarrow \partial_r \vec{n} - ig\mu_B \vec{B} \times \vec{n} \quad (1.25)$$

где g — фактор Ланде, а μ_B — магнетон Бора. В дальнейшем будем включать фактор $g\mu_B$ в определение восприимчивости χ . При $N = \infty$ имеем:

$$\chi = 2T \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} \frac{\varepsilon_k^2 - \omega_n^2}{(\varepsilon_k^2 + \omega_n^2)^2} \quad (1.26)$$

Суммирование Мацубары приводит к результату:

$$\chi = \int \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{2T} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\varepsilon_k}{2T}\right)} \quad (1.27)$$

Введём другую масштабирующую функцию θ :

$$\chi = \theta\left(\frac{\Delta(T)}{T}\right) \quad (1.28)$$

$$\theta(x) = \frac{x}{2\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{x}{2}\sqrt{1+k^2}\right)} \quad (1.29)$$

В низкотемпературном пределе получается:

$$\chi \approx \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta_0}{T}}, \text{ при } T \rightarrow 0 \quad (1.30)$$

В высокотемпературном пределе (хорошо описывает $\chi(T)$ при $T/\Delta_0 > 4$):

$$\chi \approx \frac{\Delta_0}{\pi} \ln\left(\frac{\pi T}{\Delta_0}\right), \text{ при } T \gg \Delta_0 \quad (1.31)$$

Таким образом, в случае цепочки со спином 1 нет окна в температуре, в котором можно было бы наблюдать квантовое критическое поведение. Цепочки с более высоким спином могут проявить более богатое поведение, поскольку они, вероятно, ближе к почти критическому основному состоянию.

Справедливость термодинамических результатов, полученных из нелинейной σ -модели, подтверждается рисунке 1.29 (слева построена восприимчивость, полученная из уравнений (1.28) и (1.29), справа вычисленная в [147] магнитная восприимчивость конечных колец спинов $S = 1$, взаимодействующих посредством гейзенберговского гамильтониана). При повышении температуры, термодинамический предел достигается чрезвычайно быстро. Jolicur и Golinelli [147], оценивают, что результат для двенадцати спинов отличается от термодинамического не более чем на 2% .

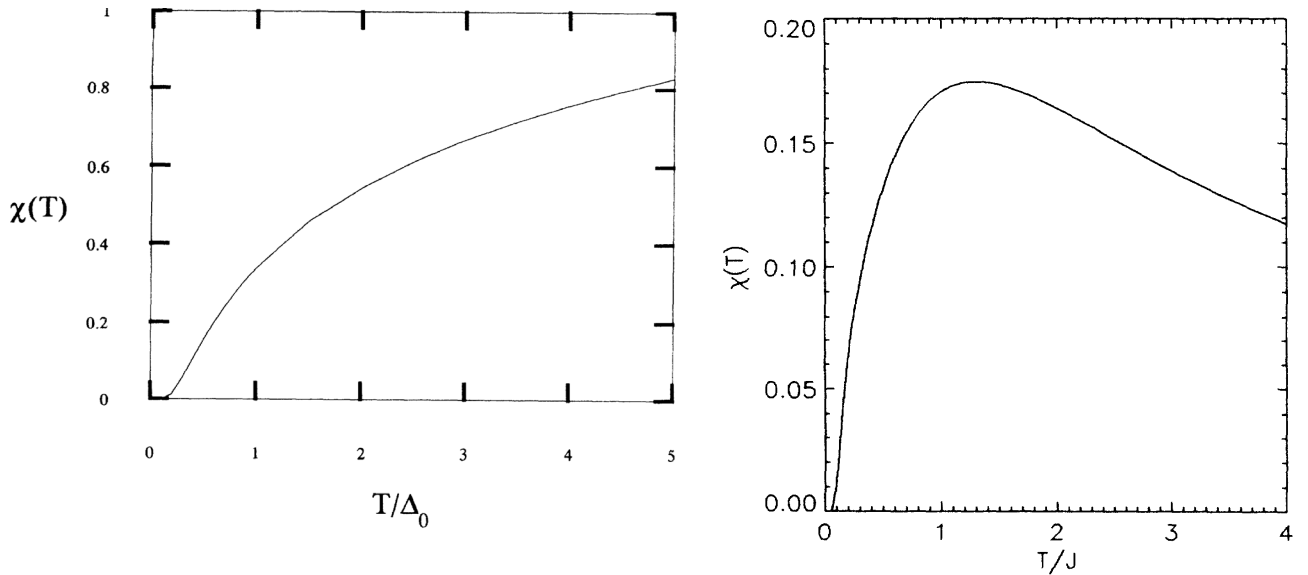


Рисунок 1.29 – Магнитная восприимчивость χ из уравнений (1.28) и (1.29) как функция T/Δ_0 . На правой части - Магнитная восприимчивость χ , вычисленная на кольце из двенадцати спинов $S = 1$ для изотропного гейзенберговского антиферромагнетика. Температура в единицах J - обменная связь [147].

Стоит отметить, что формула (1.30) подходит только для предварительного анализа кривой восприимчивости, для более корректного анализа стоит использовать формулу с разложением Паде (Padé) [149, 150]:

$$\chi_{chain} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \times \exp\left(-\frac{\Delta J}{k_B T}\right) \times \frac{1 + \sum_{i=1}^m A_i \left(\frac{J1}{k_B T}\right)^i}{1 + \sum_{j=1}^n B_j \left(\frac{J1}{k_B T}\right)^j} \quad (1.32)$$

Кривая намагничивания изолированной цепочки спинов $S = 1$ при нулевой температуре содержит три характерных участка: в магнитных полях ниже $H_{C1} = \Delta$ магнитный момент остается равным нулю, затем происходит монотонный рост намагниченности в интервале полей от H_{C1} до $H_{C2} = 4J$, выше которого цепочка находится в ФМ - фазе [151].

В реальных кристаллических системах спиновые цепочки не являются полностью изолированными, т.е. межцепочечное взаимодействие J_{\perp} остается конечным. Приблизиться к пределу $J_{\perp}/J \rightarrow 0$, можно в случае больших значений J , как, например, в Y_2BaNiO_5 ($J \approx 260$ К) [152].

Экспериментально подтвердить данные выводы удалось совсем недавно, используя уникальный магнитокумулятивный генератор МК-1 [153] с пиковым значением магнитной индукции $\sim 1500 - 2500$ Тл. В качестве объекта Быковым А.И. с соавторами [154, 155] была выбрана холдейновская система Gd_2BaNiO_5 , содержащая две магнитные подсистемы: почти изолированные цепочки Ni-O с очень сильным взаимодействием ближайших соседей и деформированные треугольные слои Gd^{3+} , с АФМ взаимодействием ближайших ионов гадолиния [156].

Кривая намагниченности представлена на рисунке 1.30: низкополевая часть кривой хорошо согласуется с измерениями в постоянном магнитном поле до 15 Тл [156]. В точке **B** на рисунке 1.30 намагниченность снова начинает возрастать, что связано с преодолением холдейновской щели в цепочках никеля, а точку **C** можно интерпретировать как выход на плато в результате перехода цепочки в ФМ состояние.

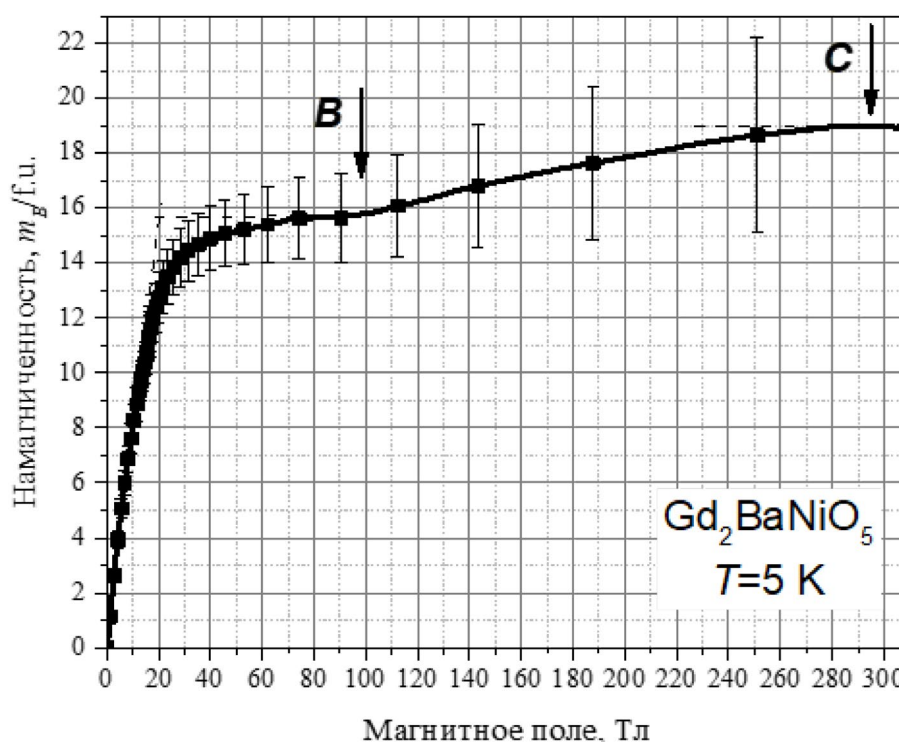


Рисунок 1.30 – Кривая намагничивания Gd_2BaNiO_5 в сверхсильных магнитных полях [154].

1.3.2. Исследование холдейновских цепочек методом ЯМР спектроскопии

В ЯМР-спектроскопии скорость спин-решёточной релаксации $1/T_1$ дает доступ к локальной и динамической спиновой корреляционной функции. Теоретические модели зависимости $1/T_1$ от температуры подробно описаны в [146, 147, 157, 158]. Поскольку система находится в фазе Холдейна с конечной спиновой щелью, вполне естественно было бы ожидать простого активационного закона $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/T)$ при низкой температуре. Действительно, такое активационное поведение недавно было численно показано в цепочках со спином $S = 1/2$ [159, 160]. Однако для АФМ-цепочки со спином $S = 1$ есть некоторые предсказания, основанные на теории эффективного поля с низкой энергией, а именно, нелинейной σ -модели. В приближении больших N был найден простой активационный закон [147]. В уточненном аналогичном расчете Sagi и Affleck [157] подтвердили этот результат с точностью до поправок $\ln(T/\omega_0)$, где $\omega_0 \ll J$ является частотой ЯМР, Carroni с соавторами [158] распространили результат на конечное магнитное поле и другие анизотропные случаи.

Используя полуклассический подход к $O(3)$ нелинейной σ -модели (хотя интегрируемые, корреляции при конечной температуре трудно вычисляемы), Sachdev и Damle [146] уточнили результат [157], приняв во внимание спиновую диффузию, которая происходит в течение длительного времени [146]. Их результат:

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(-\frac{3/2 \Delta}{T}\right) \quad (1.33)$$

с коэффициентом $3/2$ в активационном законе. Тем не менее, это полуклассическое предсказание может быть неверным в полном квантово-механическом решении модели $O(3)$ σ .

Благодаря прогрессу, достигнутому в вычислении динамических свойств для интегрируемых моделей, авторы [161] заявили, что получили «точные низкотемпературные разложения корреляционных функций» для цепочек

Холдейна. Они смогли заметно улучшить результаты [157], включив члены более высокого порядка, но он все равно восстановил чисто баллистический транспорт и простое активационное поведение. Во всех подходах есть некоторые тонкости при принятии долговременного предела [162] или предела нулевого поля [163], и может быть, что интегрируемость или нет модели изменяет результаты качественно [164, 165].

С экспериментальной точки зрения ситуация также не так ясна. Различные группы пытались извлечь энергию активации, измеренную в $1/T_1$, чтобы сравнить ее со спиновой щелью, т. е. измеряя γ -фактор, определяемый следующим образом:

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(-\frac{\gamma\Delta}{T}\right) \quad (1.34)$$

Ранние эксперименты на известном соединении $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ (NENP) дали значение $\gamma \approx 1$ [166], но приложенное магнитное поле оказывает сильное влияние на значение спиновой щели [167, 168]; более поздние исследования Y_2BaNiO_5 [169] и AgVP_2S_6 [135, 170] пришли к выводу, что $\gamma \approx 1.2$ или 1.5 с некоторой неопределенностью из-за ядра, на котором проводится ЯМР измерения. Точные численные выражение для температурного поведения скорости спин-решёточной релаксации и значения γ из (1.64) были получены только в 2019 г. [158].

Авторами [158] получено полное температурное поведение $1/T_1$ в зависимости от обратной температуры β (см. рисунок 1.31). При высокой температуре лучшее описание получено методом MPS (состояний матричного произведения) [171]. Для промежуточных и низких температур справедливы расчёты только методом моделирования квантового Монте-Карло (QMC), поскольку данные, полученные из MPS, ограничены временем $tJ \approx 50$, а сильные колебания препятствуют надежной оценке преобразования Фурье (следует отметить, что $1/T_1$ становится экспоненциально подавленным). Есть еще один переход между режимом с доминирующими вкладами $q \approx \pi$ ($1/\Delta \leq \beta J \leq 6$), где $1/T_1$ уменьшается очень быстро. Можно отметить, что в этом промежуточном

температурном режиме субдоминантные вклады $q \approx 0$ были совместимы с модифицированным активационным законом $\propto \exp[-(3/2)\Delta\beta]$. В этом низкотемпературном режиме $\beta J \geq 6$ мы наблюдаем, что $q \approx 0$ вклады являются доминирующими, и общее поведение, по-видимому, лучше следует простому активационному закону $\propto \exp(-\Delta\beta)$.

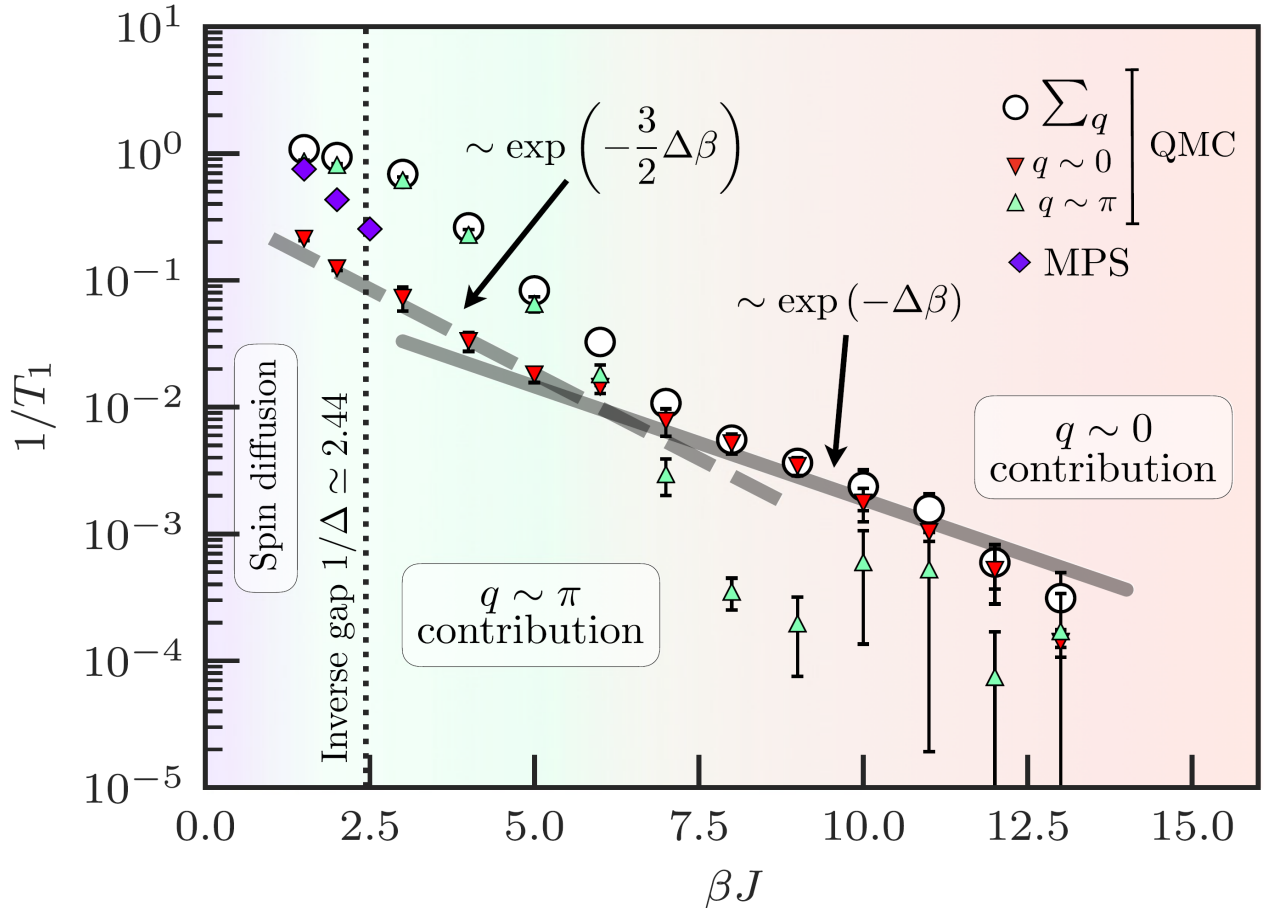


Рисунок 1.31 – Скорость спин-решёточной ЯМР релаксации $1/T_1$ в зависимости от обратной температуры β , полученная [158] из моделирования QMC на цепочке с $L = 128$ спинов (белые кружки) и из расчетов MPS на цепочке с $L = 64$ спинов. Также отдельно построены графики вкладов, исходящих от $q \approx 0$ (красные треугольники) и $q \approx \pi$ (зеленые треугольники) данных QMC. Серая сплошная (пунктирная) линия соответствует простому (модифицированному) активационному закону $\propto \exp(-\beta\Delta)$ ($\propto \exp[-(3/2)\beta\Delta]$).

Итого, выводы [158] можно разделить на три различных температурных режима:

(I) Высокая температура ($T > \Delta$). Наблюдается режим спиновой диффузии, который препятствует любому универсальному предсказанию, поскольку, по определению, $1/T_1$ явно зависит от некоторого численного порога или экспериментальных параметров.

(II) Промежуточный режим ($1/\Delta < \beta J \leq 6$). Авторами показано, что доминирующие вклады в $1/T_1$ исходят от волновых векторов $q \approx \pi$, что можно просто интерпретировать, поскольку существует большой лоренцев пик на антиферромагнитном волновом векторе π и одномагннное возбуждение может быть термически возбуждено в этом температурном диапазоне.

(III) Низкотемпературный режим ($\beta J \geq 6$). Из-за сохранения энергии доминирующий вклад в $1/T_1$ обусловлен двухмагннными процессами [147, 157] и происходит при $q \approx 0$. Данные, полученные в [158] в этом режиме совместимы с простым активационным законом, $1/T_1 \propto \exp(-\beta\Delta)$, как показано на рисунке 1.31

С экспериментальной точки зрения, нужно помнить, что точное сравнение $1/T_1$ зависит от того, какое ядро исследуется и каковы сверхтонкие связи с электронными спинами. Например, если ядро ЯМР связано симметрично с двумя магнитными ионами $S = 1$, то вклады $q \approx \pi$ будут отфильтрованы из-за форм-факторов. Авторы [158] показали, что существует нетривиальный кроссовер при сравнении вкладов компонентов $q \approx \pi$ и $q \approx 0$, как показано на рисунке 1.31. В результате ожидается, что в зависимости от деталей ЯМР (таких как зондируемое ядро, его локальная кристаллическая координация и сверхтонкие связи) температурное поведение может быть не универсальным в температурном диапазоне порядка спиновой щели. Также отметим, что, поскольку спиновая щель зависит от поля, для количественного анализа необходимо учитывать конечное магнитное поле [167, 168, 172, 173]. В некоторых других родственных системах, таких как димеризованная цепочка со спином $S = 1/2$ (которая также является

одномерной щелевой системой), было показано, например, что для скорости спин-решёточной релаксации выполняется простой активационный закон $1/T_1 \propto \exp(-\beta\Delta)$ [160, 174].

Это может объяснить различные результаты, полученные при сравнении энергии активации из $1/T_1$ и спиновой щели (которая также может быть извлечена из ЯМР, например, через Найтовский сдвиг).

Теоретическое выражение $\chi_{spin}(T)$ для холдейновской системы в пределе низких температур, получено [147]:

$$\chi_{spin}(T) = \frac{2(g\mu_B)^2}{v\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\Delta}{T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \quad (1.35)$$

Изотропная часть сдвига K_{iso} линейно связана с $\chi_{spin}(T)$

$$K = K_0 + \frac{H_{hf}}{N\mu_B} \chi_{spin}(T) \quad (1.36)$$

Эта связь между K_{iso} и χ_{spin} позволяет независимо определять и константу внутрицепочечного обмена J из данных о сдвиге, используя соответствующие выражения для K_{iso} , очень похожие на уравнение (1.35). Это успешно сделано во многих экспериментальных работах по ЯМР холдейновских систем, например в [175, 176].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ядерный магнитный (ЯМР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) являются не разрушающими локальными экспериментальными методами исследования. В приложении к исследованию в физике конденсированного состояния вещества, данные методы позволяют эффективно исследовать кристаллическую, электронную и магнитную структуры твердых тел на микроскопическом уровне. А скорости спин-решёточной ($1/T_1$) и спин-спиновой релаксации ($1/T_2$), являются универсальными мерами спиновой динамики системы. Всё это делает ЯМР, хоть и достаточно трудозатратной, но крайне универсальными экспериментальной методикой.

2.1. Основы ЯМР и ЯКР спектроскопии

Ядерный магнитный резонанс наблюдается на всех ядрах с ненулевым магнитным моментом μ , другими словами, на ядрах с ненулевым спином. Нулевым спином обладают только чётно-чётные ядра, т.е. ядра с чётным количеством протонов и массовым числом [177]. Существует более 100 ядер, подходящих для исследования методом ЯМР-спектроскопии. Магнитный момент можно выразить как:

$$\mu = \frac{g_L e \hbar I}{2m_p} = \gamma \hbar I \quad (2.1)$$

где g_L – g -фактор Ланде (множитель, связывающий гиромангнитное отношение частицы с классическим значением гиромангнитного отношения, $\gamma = g\gamma_0$), m_p – масса протона.

$$\gamma = \frac{g_N \mu_B^N}{\hbar}, \text{ где } \mu_B^N = \frac{e \hbar}{2M_p c}, \text{ т. е. } \frac{\mu_B^N}{\mu_B} = \frac{m_e}{M_p} \sim 10^{-3} \quad (2.2)$$

Резонансная частота ω определяется соотношением:

$$\omega = \gamma H_0 \quad (2.3)$$

Физические основы явления ЯМР и ЯКР [178, 179] подробно описаны в уже, ставшими классическими учебными пособиями, как и в квантомеханическом описании [180] так и в квазиклассическом приближении с переходом во вращающуюся систему координат (ВСК) [181, 182, 183, 184] а современная аппаратура, применяемая в ЯМР/ЯКР конденсированного состояния, подробно описана в [185], по этой причине нет необходимости приводить очередное подробное описание данной методики. В данной главе основное внимание будет уделено уникальным установкам, используемым в ходе выполнения данной работы.

Огромное количество (приближающееся к числу Авогадро) ядер находится в образце, который помещен в магнитное поле. Распределение ядер в различных энергетических состояниях в условиях, в которых система ядерных спинов не возмущена приложением любой радиочастотной энергии, задается уравнением Больцмана:

$$\frac{N_{upper}}{N_{lower}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.4)$$

Наглядно разница в заселённости уровней показана на рисунке 2.1. Такая небольшая разница в заселенности представляет собой существенную проблему чувствительности ЯМР, поскольку в эксперименте измеряется макроскопическая намагниченность ансамбля ядерных спинов, пропорциональная разнице в заселенности (т. е. 128 из 2 млн. ядер (рисунок 2.1)); остальные эффективно компенсируют друг друга.

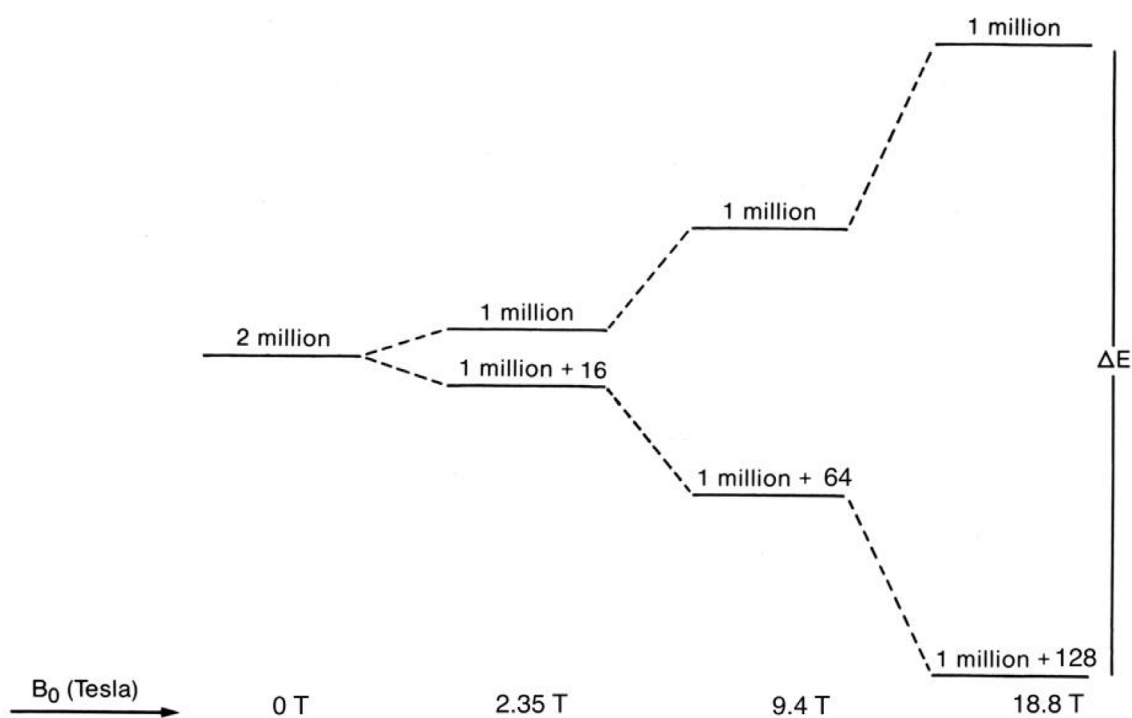


Рисунок 2.1 – Зависимость от напряженности магнитного поля B_0 разделения ядерных энергетических уровней (ΔE) для спина $I = \frac{1}{2}$ для ансамбля, содержащего $\sim 2\,000\,000$ ядерных спинов.

Низкая чувствительность ЯМР является его наибольшим ограничением для применения. К тому же стоит отметить, тот факт, что сигнал ЯМР и ЭПР спектроскопии отличается на 3-4 порядка (из уравнений (2.2-2.3) за счёт отношения ядерного магнетона к боровскому, плюс разница в спектральной чувствительности, пропорциональной квадрату частоты). Использование более сильных магнитных полей или понижение температуры (уравнение 2.4) увеличит отношение заселенности и, следовательно, чувствительность. Заметный прогресс в радиотехнике и работе с слабыми сигналами позволяет частично компенсировать низкую чувствительность ЯМР спектроскопии.

2.2. Методы регистрации сигналов ЯМР

Первые ЯМР спектрометры работали в режиме непрерывной развертки (continuous wave (CW) method): образец помещался в сильное магнитное поле B_0 , и перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля, подавалось переменное магнитное поле. На ранних этапах развития метода ЯМР, спектры ЯМР измерялись как зависимость поглощения энергии электромагнитной волны образцом от её частоты ν_0 или внешнего поля при постоянной частоте ν_0 , в зависимости от конструкции прибора. В настоящее время, в основном из-за крайне низкого соотношения сигнал/шум, режим CW практически не используется, исключая случаи регистрации спектров при аномально коротких временах спин-спиновой релаксации T_2 .

Для регистрации слабых сигналов ЯМР требовалось разнести во времени возбуждающий сигнал и отклик системы. Теоретическое предсказание спинового эха было сделано Erwin Hahn в 1950 г. [186]. Впервые применение импульсной ЯМР-спектроскопии в органической химии и преобразования Фурье для получения спектров ЯМР было продемонстрировано Ernst и Anderson только в 1966 г. [187], чем достигалась чувствительность в 100 раз больше по сравнению с ЯМР-спектрами в режиме CW.

Суть импульсного ЯМР заключается в том, что при подаче радиочастотного (РЧ) импульса макроскопическая намагниченность отклоняется от положения равновесия. Угол поворота, в ВСК [181, 182, 183, 184] определяется следующим образом:

$$\theta = \gamma H_1 \tau_p \quad (2.5)$$

где τ_p – продолжительность радиочастотного импульса, H_1 – амплитуда радиочастотного поля в катушке с образцом. Обычно импульсы в ЯМР характеризуют углом поворота θ .

После окончания РЧ-импульса, ядерная намагниченность начинает прецессировать вокруг B_0 и создаёт ЭДС-индукции в катушке с образцом. Этот

процесс называется спадом свободной индукции (Free Induction Decay, FID) и приведен на рисунке 2.2. Спад вызван расфазировкой за счёт неоднородности B_0 и релаксационными процессами.

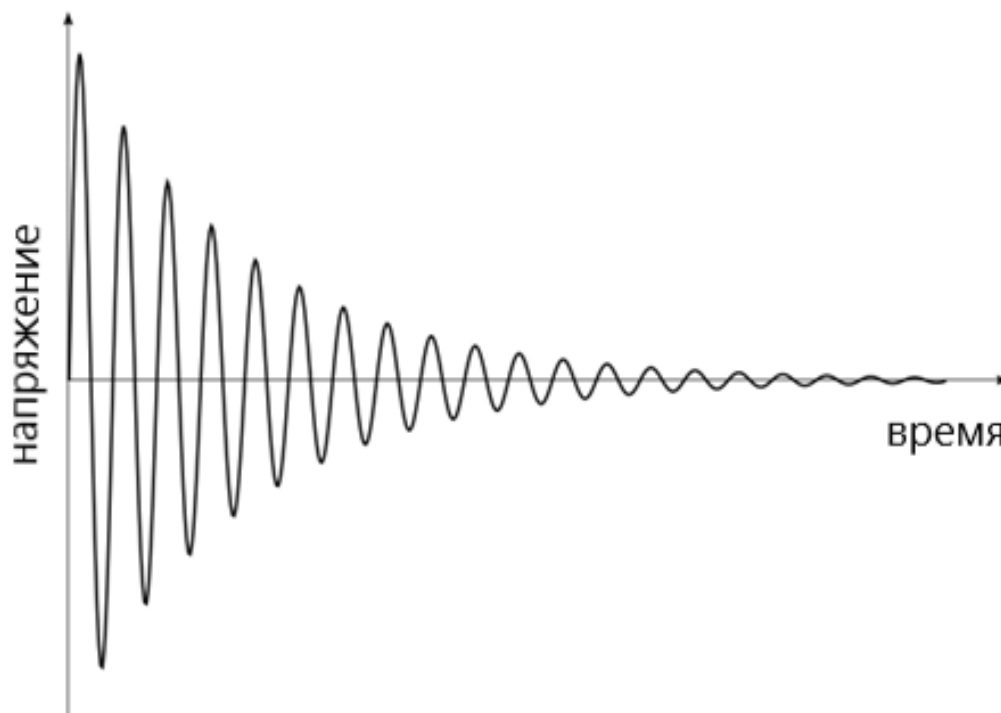


Рисунок 2.2 – Сигнал спада свободной индукции.

2.2.1. Спиновое эхо

После воздействия $\frac{\pi}{2}$ -импульса, макроскопическая ядерная намагниченность, оказывается расположенной в плоскости x - y (Рис. 2.3 (B)). Ядерные спины прецессируют вокруг направления постоянного поля. Локальная магнитная неоднородность приводит к разбросу в скорости прецессии спинов. В ВСК это соответствует распределению спинов (Рис. 2.3 (C)). После приложения π -импульса через время τ после первого импульса, ядерные спины перевернутся в плоскости x' - y' на 180° градусов (инверсия заселённости уровней). Далее, через время 2τ после первого импульса (Рис. 2.3 (F)), спины рефокусируются, а сигнал от рефокусированного через 2τ и есть спиновое эхо.

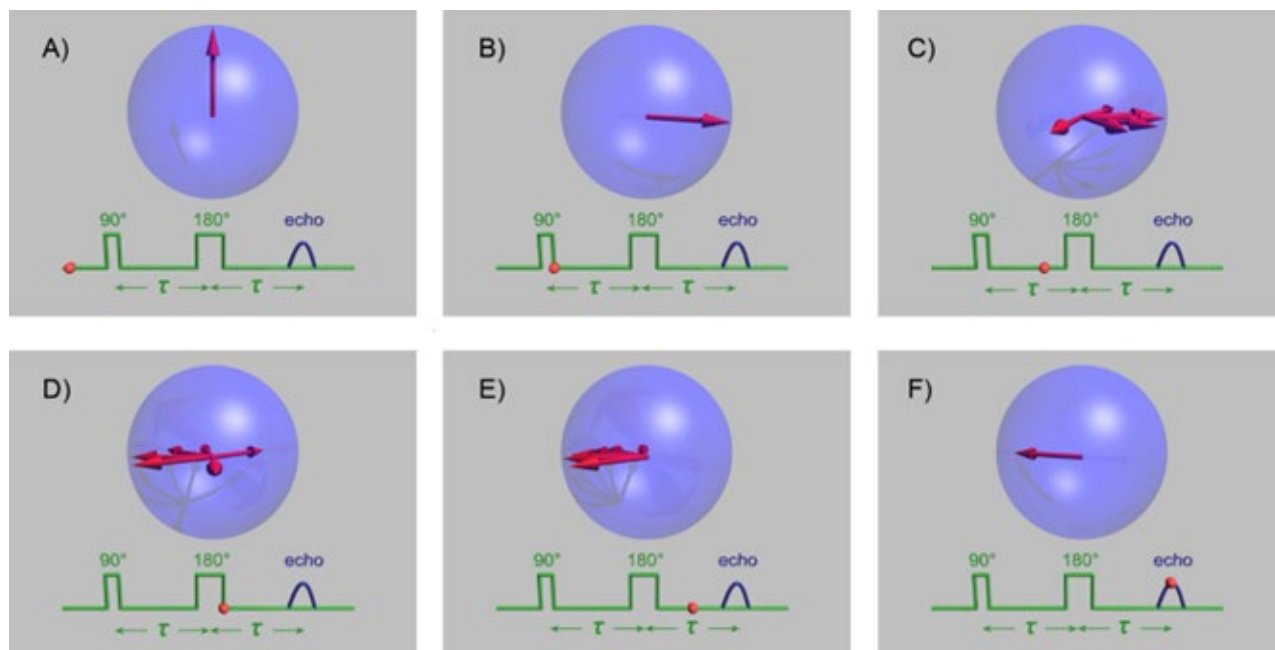


Рисунок 2.3 – Импульсная последовательность спинового эха. А) Макроскопический момент направлен вдоль направления постоянного поля при тепловом равновесии. В) Первый импульс ($\pi/2$) поворачивает спины на угол $\pi/2$. С) Ядерные спины расфазировываются из-за неоднородности локального магнитного поля. D) Через время τ второй импульс (π) инвертирует намагниченность. E) Более медленные спины оказываются впереди. F) Спины рефокусируются через время 2τ (Рисунок Gavin W. Morley).

С точки зрения квантово-механического описания явления спинового эха [180], π -импульс в импульсной последовательности спинового эха является оператором обращения времени, который устраняет потерю намагниченности из-за неоднородности локального поля. По причине продольных (T_1) и поперечных (T_2) релаксационных процессов и происходят необратимые потери уровня макроскопической намагниченности и импульс π не полностью её восстанавливает.

2.3. Методика измерения спектров

Из выражения (2.3) видно, что может реализовываться два метода снятия ЯМР спектров: метод протяжки по частоте (Frequency-Sweep NMR) реализуется пошаговой развёрткой по частоте при фиксированном внешнем магнитном поле и метод развёртки по полю (Field-Sweep NMR), где частота фиксируется и меняется внешнее магнитное поле.

2.3.1. Метод развёртки по частоте при фиксированном внешнем магнитном поле (Frequency-Sweep NMR)

Метод Frequency-Sweep крайне сложно автоматизируется и автору известен лишь одна реализация автоматической протяжки по частоте, реализованная А.П. Геращенко [188] в Лабораторией кинетических явлений Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН). Но несмотря на высокую трудоёмкость, метод развёртки частоты значительно упрощает анализ экспериментальных данных, т.к. внешнее магнитное поле во время всего эксперимента постоянно.

2.3.2. Метод развёртки магнитного поля на фиксированной частоте (Field-Sweep NMR)

Метод Field-Sweep заметно проще автоматизируется, т.к. не надо менять резонансную частоту ЯМР-датчика, а изменение тока соленоида легко производится с ПК с достаточно хорошей точностью. Также данный метод хорошо подходит для измерения очень широких линий ЯМР, шириной в несколько десятков МГц, что при съёмке в режиме Frequency-Sweep крайне время- и трудозатратно. Но при всех плюсах, в методе Field-Sweep внешнее магнитное поле различно на всём протяжении спектра, что делает затруднительным анализ спектров в магнетиках с особенностями в $M(H)$, например, бифуркациями. Поэтому применение данного метода целесообразно как минимум при наличии данных $M(H)$, а в идеале, при отсутствии особенностей $M(H)$ в исследуемом диапазоне полей.

2.4. Релаксационные процессы

T_1 -релаксация, она же продольная или спин-решеточная релаксация, это процесс возвращения системы в термодинамическое равновесие в результате взаимодействия с кристаллической, электронной и магнитной системой исследуемого объекта. В простейшем случае ядер со спином $S = 1/2$, макроскопическая намагниченность возвращается к равновесному значению по простому экспоненциальному закону:

$$M = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.6)$$

где M – суммарный магнитный момент в момент времени t , M_0 равновесное значение магнитного момента, T_1 – время спин-решеточной релаксации.

На рисунке 2.4 изображена импульсная последовательность для измерения времени спин-решеточной релаксации методом восстановления после насыщения (saturation recovery). Первый импульс поворачивает намагниченность на угол $\pi/2$ (для лучшего насыщения в данной работе использовалось несколько импульсов на расстоянии $\approx T_2$). Далее через время τ_r следует второй и третий импульсы, представляющие собой стандартную последовательность для получения спинового эха. При очень малых τ_r спиновое эхо формироваться не будет, другой предельный случай при временах $\tau_r \gg T_1$ система придёт к термодинамическому равновесию и влияния первого импульса на сигнал спинового эха не будет.



Рисунок 2.4 – Импульсная последовательность для измерения времени спин-решеточной релаксации методом восстановления насыщения (saturation recovery).

Характеристикой затухания поперечной намагниченности будет время спин-спиновой релаксации T_2 , связанной с обменом энергией между индивидуальными

спинами. Необратимый спад поперечной намагниченности во времени описывается уравнением:

$$M(t) = M(0)e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (2.7)$$

где τ – время между первым и вторым импульсом. Для измерения T_2 варьируется время τ (рисунок 2.5).

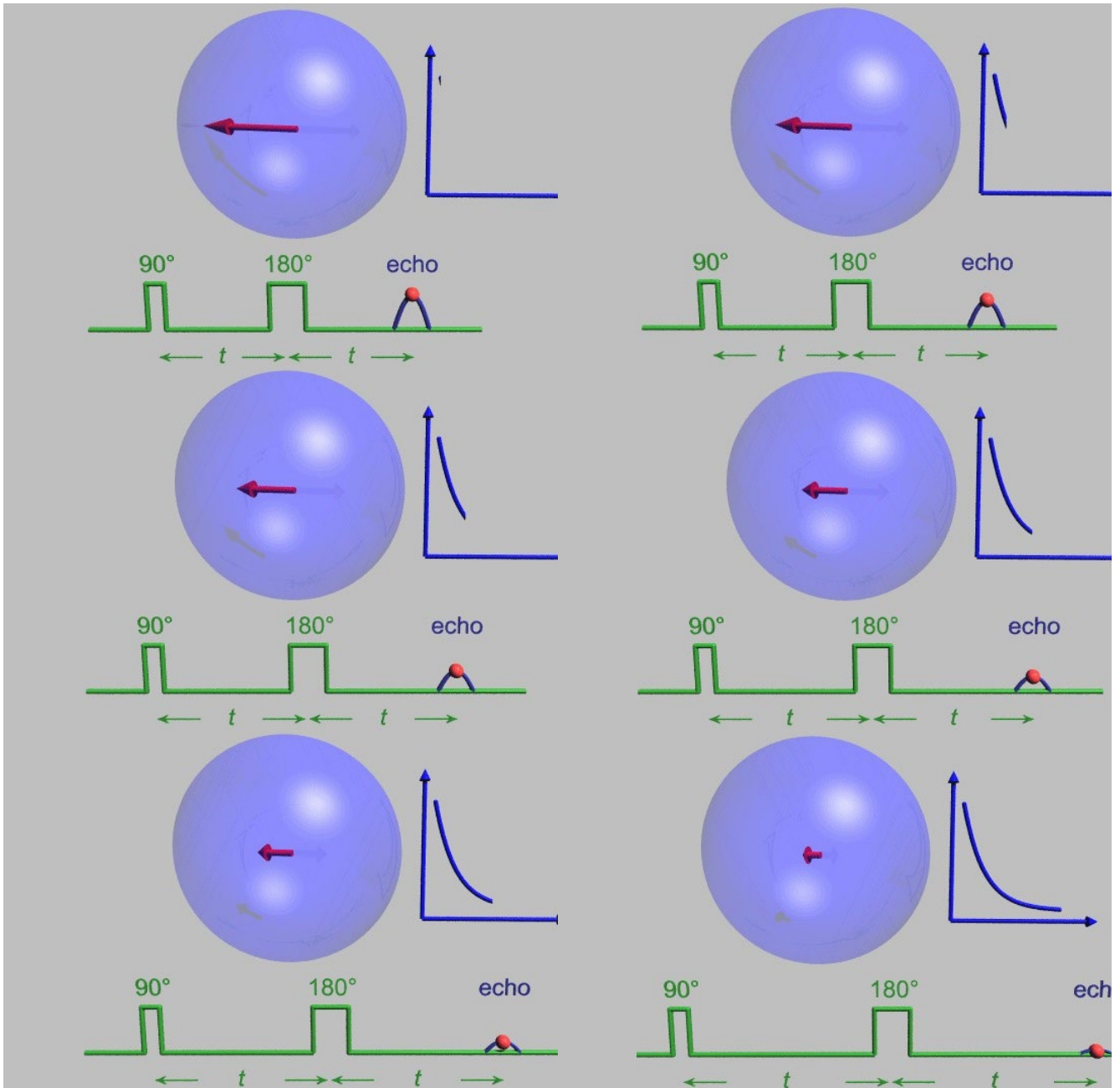


Рисунок 2.5 – Импульсная последовательность измерения T_2 . Получение набора сигналов эха, зависящих от расстояния между первым и вторым импульсом (Рисунок Gavin W. Morley).

2.5. ЯМР в нулевом внешнем поле

Магнитные системы характеризуются наличием сильного внутреннего или сверхтонкого поля. В данном случае, из-за наличия внутреннего (локального) магнитного поля ядерные спиновые состояния уже расщеплены. Приложение внешнего магнитного поля для наблюдения ядерного резонанса не требуется. Такое ЯМР-исследование магнитоупорядоченных систем называется ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле (ZF-NMR) или ЯМР во внутреннем поле (IF-NMR).

Сверхтонкое поле на ядре в отсутствие внешнего магнитного поля представляет собой векторную сумму дипольного поля, обусловленного локализованными магнитными моментами окружающих атомов, орбитальным полем, создаваемым суммарным орбитальным моментом электронов и полем, обусловленным контактным членом Ферми, возникающим из-за поляризации основных электронов.

Т.к. интеграл ЯМР линии пропорционален количеству ядерных спинов в системе, а согласно уравнению (2.3), частота пропорциональна магнитному полю, то ZF-NMR, в случае спина $1/2$, напрямую даёт профиль локального магнитного поля на ядре. В случае квадрупольных ядер (со спином ≥ 1) добавляется квадрупольное расщепление, но современными программными пакетами, например, NMR-Simul [188] спектры таких систем, как правило, также можно симулировать. Таким образом, метод ZF-NMR является прямым методом получения профиля магнитных полей.

Связь формы ZF-NMR спектра на магнитном ядре со спином $1/2$ и параметров магнитной спирали наглядно продемонстрирована в работе [102]. Различные случаи анизотропии и значения параметра ангармонизма m представлены на рисунке 2.6. Первая строка демонстрирует зависимость $\cos^2\theta(x)$ (удобное представление зависимости $\theta(x)$), вторая строка – зависимость $I(\theta)$, полученную из $\theta(x)$, третья строка – схематическое изображение векторов магнитных моментов (показывающее как их распределение по углу, так и

величину), четвертая строка – результирующая линия ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле.

Первый столбец соответствует простейшему случаю с изотропной спирали, т. е. линейной зависимостью $\theta(x)$ и без анизотропии магнитного поля. Данный случай приводит к изотропной зависимости $I(\theta)$, так что магнитные векторы образуют однородно заполненный круг. Поскольку все магнитные векторы равны (нет магнитной анизотропии), спектр ЯМР в нулевом поле состоит из одной узкой линии. Отличить данный случай от обычного коллинеарного магнетика можно только приложением внешнего магнитного поля.

Во втором столбце магнитная структура спирали усложняется добавлением анизотропии, приводящей к трансформации окружности магнитных моментов в эллипс. Угловое распределение магнитных моментов по-прежнему равномерно ($I(\theta) = \text{const}$). Для определённости взята анизотропия типа лёгкая ось, характерная для незамещённого объёмного ViFeO_3 [189]. Спектр ЯМР в нулевом поле демонстрирует симметричную двугорбую линию с двумя пиками по краям, соответствующими минимальным и максимальным полям и ненулевым уровнем между ними.

Следующие два столбца соответствуют ангармонической спирали ($m \neq 0$) и анизотропии магнитных полей. В третьем ($0 < m < 1$) кривая $\cos^2\theta(x)$ искажена: она имеет больше точек вблизи значения 1 ($\theta = \pi n$), чем вблизи значения 0 ($\theta = \pi n + \pi/2$). Это приводит к анизотропной зависимости $I(\theta)$ с большим количеством магнитных векторов вблизи горизонтального направления ($\theta = \pi n$). (В случае анизотропии типа лёгкая плоскость – вблизи вертикальной оси эллипса.) Поскольку больше магнитных векторов с большей величиной, спектр ЯМР становится асимметричным.

Последний столбец демонстрирует крайний случай с $m = 1$: это обычная коллинеарная магнитная структура с единственными возможными углами $\theta = \pi n$.

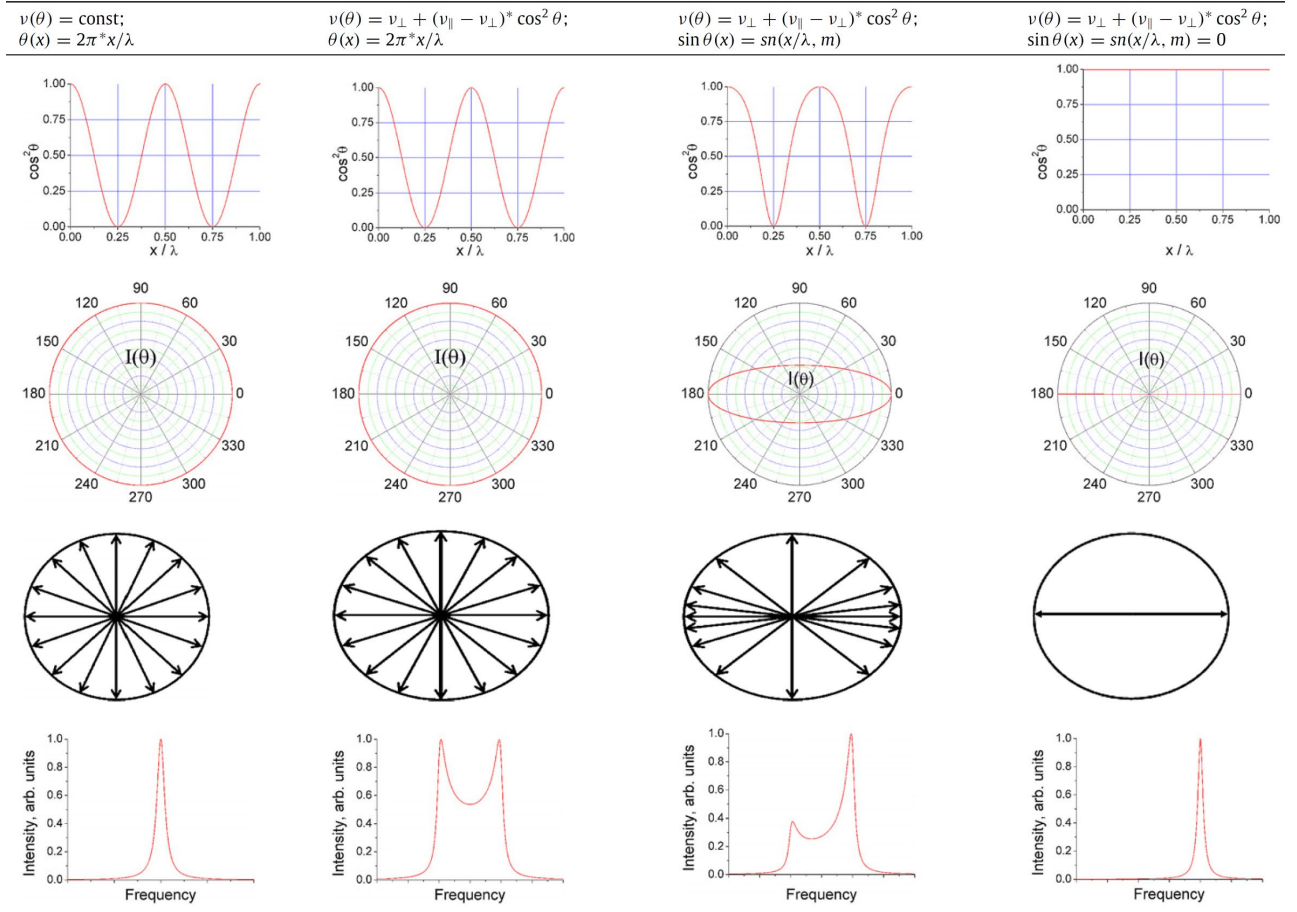


Рисунок 2.6 – Влияние на форму спектра ZF-NMR различных случаях магнитной спирали: влияние магнитной анизотропии и параметра ангармонизма m [102].

2.6. ЯМР геликоидальных магнетиков во внешнем магнитном поле

В случае введения внешнего магнитного поля, результирующее поле на ядре будет векторной суммой локального и внешнего магнитных полей:

$$\frac{\omega}{\gamma} = |\vec{H} + \vec{H}_{loc}| \quad (2.8)$$

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = H^2 + H_{loc}^2 + HH_{loc}\cos\theta \quad (2.9)$$

в случае монокристаллического образца ориентация, относительно внешнего магнитного поля задаётся экспериментатором путём расположения монокристалла в катушке.

При наличии сильной магнитной анизотропии, например, как в купратных ВТСП, возможно частичная ориентация порошка магнитным полем. В работе [190] продемонстрировано, что при помещении порошка керамики в долго застывающей эпоксидной смоле во внешнее магнитное поле, магнитное поле успевает развернуть зёрна до застывания эпоксидной смолы. А в работе [191] по ЯМР мономолекулярного магнетика авторам удалось получить практически монокристаллические спектры.

В данной работе, во избежание поворота зёрен порошка и для улучшения добротности катушки (в случае исследования проводящих образцов), все порошковые образцы предварительно запаивались в парафин. Парафин марки П-2 не только эффективно изолирует гранулы проводящего порошка друг от друга, но и, будучи помещенный в пластиковую ампулу, сделанную из стандартного эппендорфа, не крошится во всем диапазоне исследуемых температур.

Подробно картина ЯМР спектра в порошковом АФМ показана в работах [192, 193, 194]. Для порошкового образца направление \mathbf{H} распределено случайным образом относительно \mathbf{H}_{loc} . Вероятность того, что \mathbf{H} и \mathbf{H}_{loc} образуют угол между θ и $\theta + \Delta\theta \sim \Delta\Omega \propto \sin\theta\Delta\theta$. Число ядер $\Delta N \equiv f(H)\Delta N$ таких, что резонансное поле имеет значение между H и $H + \Delta H \sim \Delta\Omega$, $f(H)\Delta H \propto \sin\theta\Delta\theta$

$$f(H) \propto \sin\theta \frac{d\theta}{dH} \quad (2.10)$$

$d\theta/dH$ можно рассчитать, дифференцируя уравнение (2.9). Подстановка $d\theta/dH$ в уравнение (2.10) дает

$$f(H) \propto \frac{H^2 - H_{loc}^2 + \omega^2/\gamma^2}{H_{loc}H^2} \quad (2.11)$$

$f(H) = 0$ вне области $\omega/\gamma - H_{loc} \leq H \leq \omega/\gamma + H_{loc}$, т.к. $0 \leq \theta \leq \pi$, поэтому спектр ограничен полями $\omega/\gamma \pm H_{loc}$. Соответственно спектр ЯМР во внешнем поле представляет из себя искажённую трапецию (пунктирная линия на рисунке 2.7, элементарный ЯМР – спектр дельта функция, что для выражения (2.12) $g(H') = \delta(H')$), однако из-за конечной однородности магнитного поля и наличия дефектов, данная трапеция сглаживается. Обычно, для описания размытия применяют свертку уравнения (2.11) $g(H')$ гауссовой функцией (точки на рисунке 2.7):

$$g(H') \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(H' - H_{loc})^2}{\Delta H_n^2}\right) \quad (2.12)$$

$$F(H) = \int f(H - H')g(H - H')dH' \quad (2.13)$$

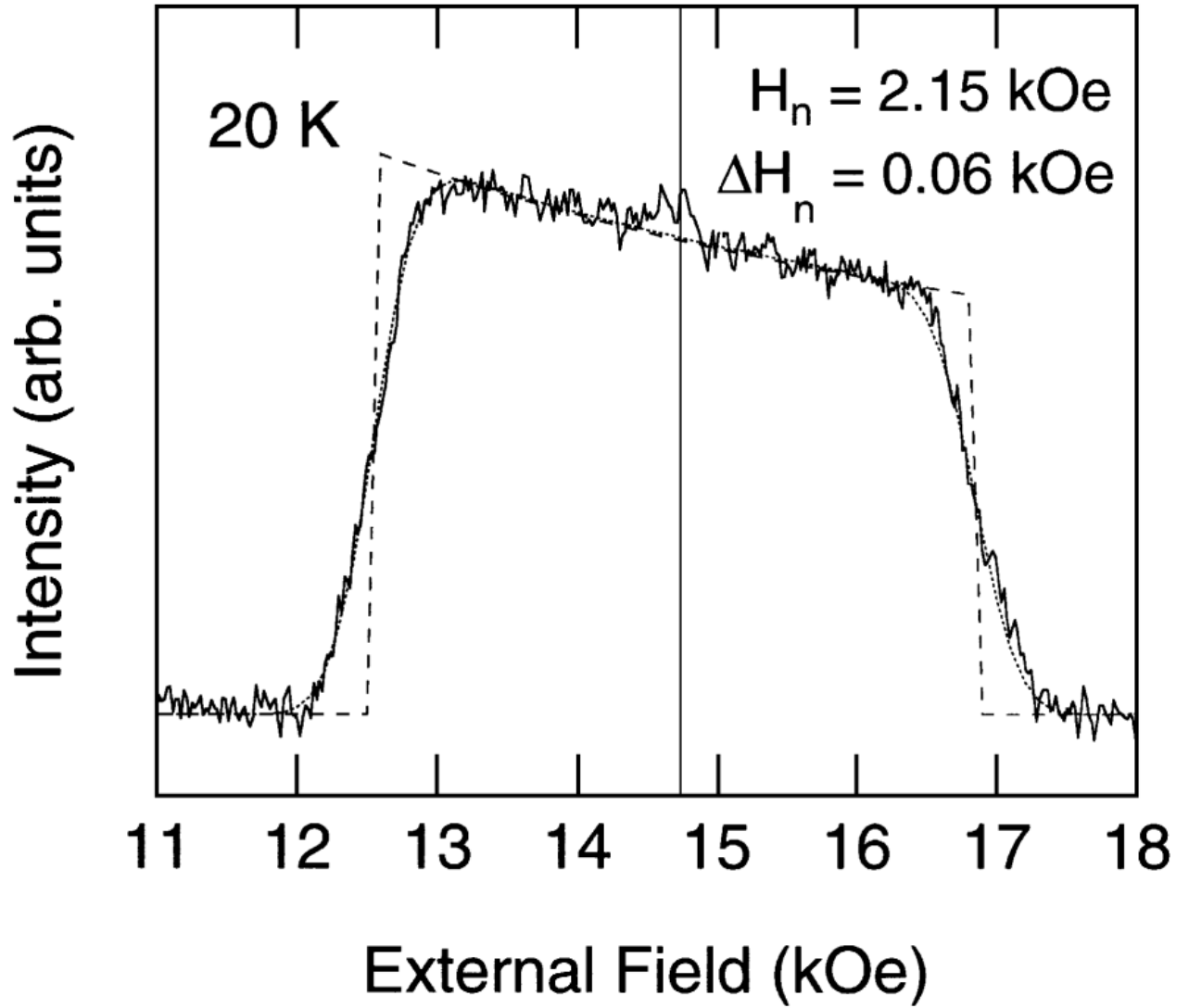


Рисунок 2.7 – Экспериментальный спектр из работы [10.1143/jpsj.69.2660] и его симуляция выражением (2.13) с $g(H') = \delta(H')$ (пунктир) и $g(H') = \text{Gauss}(H')$ (2.12) (точки) [193].

Соответственно, Field-Sweep ЯМР спектр, представленный на рисунке 2.7, является характерным для порошков любых магнетиков в упорядоченном состоянии, магнитная структура которых не искажена внешним полем.

2.7. Описание установки

Радиочастотный передатчик — это часть спектрометра, которая генерирует РЧ-импульсы (рисунок 2.8). Обычно в качестве источника РЧ используется синтезатор частот. Далее, обычно, идет аттенюатор для регулировки интенсивности РЧ-импульсов, далее идёт быстродействующий ключ, нормально закрытый, используемый для создания импульсов, все это находится под управлением компьютера. Обычно, максимальный уровень генерируемых импульсов составляет 0 дБм, что соответствует мощности 1мВт. Далее его необходимо значительно усилить, до сотен ватт, прежде чем он обеспечит полезное поле B_1 при подаче на катушку с образцом. Очевидно, что чем больше мощность P , подающаяся на катушку с образцом, тем интенсивнее поле $B_1 \sim \sqrt{P}$ и, следовательно, тем короче длина импульса 90° и шире полоса возбуждения. Однако, существует предельная мощность, которая может быть приложена, из-за высоких напряжений, которые генерируются в резонансном контуре ЯМР датчика. Когда мощность РЧ подается на настроенную цепь, частью которой является катушка, высокие напряжения генерируются на настроенном конденсаторе и, в конце концов, напряжение достигнет значения, когда его будет достаточно для пробоя конденсатора или катушки с образцом. Пробой не только может разрушить катушку или конденсатор, но и приводит к непредсказуемым и неустойчивым полям B_1 .

Сигнал ЯМР крайне мал (порядка 10 нВ – 1 мкВ), но для современной электроники нет проблем с усилением этого сигнала до уровня, на котором его можно оцифровать. Эти усилители должны быть спроектированы так, чтобы они вносили минимум дополнительного шума (малошумящие) и быть импульсными, т.е. иметь малое время парализации. Первый из этих усилителей, называемый предварительным усилителем или предусилителем, обычно размещается как можно ближе к ЯМР-датчику. В нашей лаборатории используются предварительные усилители с коэффициентом усиления 70 дБ. Еще одна проблема, которую необходимо решить, связана с тем, что одна катушка в датчике

используется как для возбуждения спинов, так и для детектирования сигнала. Это означает, что в один момент прикладываются сотни ватт мощности РЧ, а в следующий мы пытаемся обнаружить сигнал в несколько нВ. Нужно быть уверенным, что мощный импульс не попадет в чувствительный приемник, тем самым разрушив его. Это разделение приемника и передатчика достигается с помощью устройства, известного как Duplexer/Transcoupler (Passive transcoupler modules/transmit-receive switch). Существуют различные способы построения такого устройства: пассивные на основе встречноключенных диодов, как изображено на рисунке 2.8, и активных, представляющих из себя быстродействующий переключатель.

Далее сигнал поступает в приёмник. На заре зарождения ЯМР-спектроскопии приёмники строились по принципам мостового детектора, автодинного детектора, гетеродинного детектора [195].

С развитием цифровой техники, потребовалась оцифровка и накопление сигнала с помощью ЭВМ. Требования, предъявляемые к аналогово-цифровым преобразователям (АЦП) достаточно высоки. В настоящее время в спектрометрах ЯМР обычно используются АЦП с разрядностью от 12 бит. Т.к. если спектр содержит очень сильный пик, боковые полосы от него могут «заслонить» соседний слабый пик. При этом высокая частота ЯМР-сигнала усложняет производство таких приборов.

Хотя частота ЯМР довольно высока, диапазон частот, охватываемый полосой возбуждения, довольно мал, обычно, не более нескольких МГц. Такой небольшой диапазон частот легко находится в пределах возможностей подходящих АЦП. Процедура аналогична принципу работы синхронного детектора [185, 196] или, при использовании оцифровки на промежуточной частоте (ПЧ), с супергетеродинным приёмником. Высокочастотный сигнал легко отделяется от необходимого низкочастотного сигнала путем пропускания выходного сигнала через фильтр нижних частот. Отфильтрованный сигнал затем передается в АЦП.

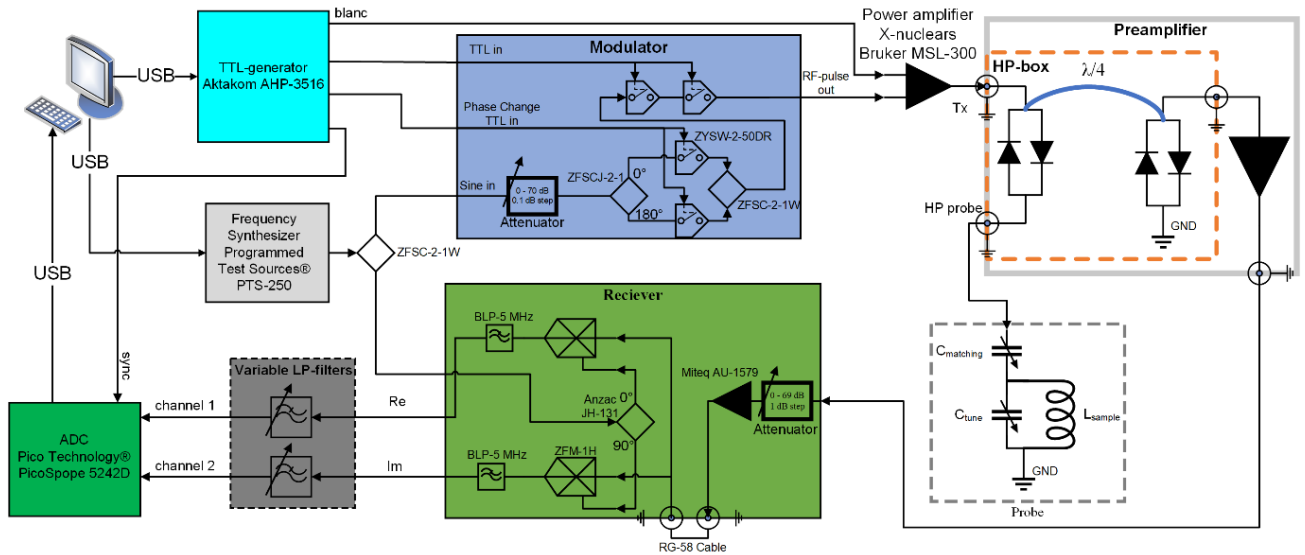


Рисунок 2.8 – Блок-схема ЯМР-спектрометра с аналоговым квадратурным детектированием [196].

Большинство современных коммерческих спектрометров до сих пор работают по принципу оцифровки сигнала на ПЧ [188, 197]. Что не только заметно усложняет блок-схему спектрометра, но и вносит дополнительные погрешности в сигнал, что в случае очень слабых сигналов, может быть критичным.

Современное развитие цифровой техники позволило создавать АЦП и ЦАП с достаточно высокой битностью и частотой дискретизации. Впервые полностью цифровой ЯМР/ЯКР – спектрометр представлен в работе [198]. В данной реализации, показанной на рисунке 2.9, на вход усилителя мощности подаются уже готовые РЧ-импульсы с платы ЦАП. А на вход платы АЦП напрямую подается сигнал отклика от датчика, без опорного радиосигнала. Квадратурное детектирование осуществляется умножением исходного сигнала на математически генерируемые функции $\cos(\omega t + \varphi)$ и $\sin(\omega t + \varphi)$ с последующим прохождением математического НЧ-фильтра Баттерворта.

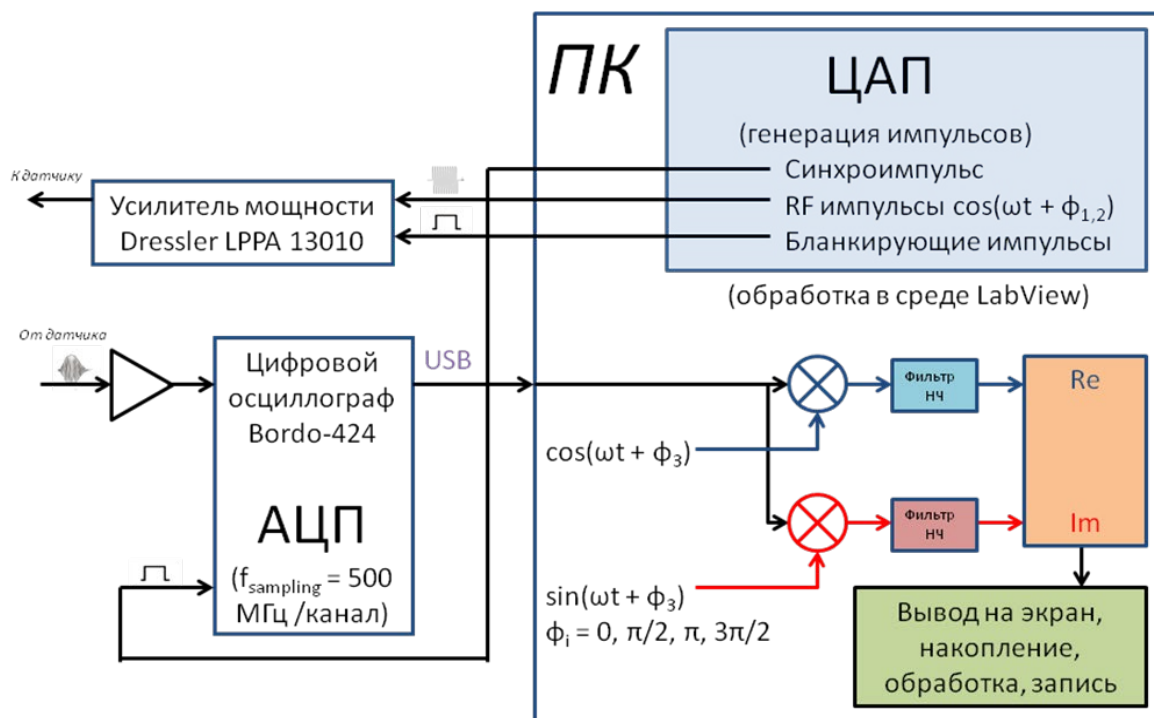


Рисунок 2.9 – Блок-схема полностью цифрового ЯМР-спектрометра, представленного в [198].

Основным минусом данной реализации являются: низкая максимальная рабочая частота: 100 МГц, использование в роли АЦП осциллографа с вертикальным разрешением всего 8 бит и интерфейсом USB 2.0, а также со стандартным для осциллографов входом 1 МОм, тогда как выход предусилителя и вся остальная схема спектрометра имеют импеданс 50 Ом. Однако, опыт работы показал, что работа данной схемы достаточно стабильна и эффективна. Также большая задержка работы осциллографа, ограничивает минимальное время повторения импульсной последовательности 150 мс, что в случае работы с магнетиками, имеющие очень малые времена T_1 кратно повышает время накоплений относительно минимально возможного.

Необходимость проводить высокочастотные ЯМР-эксперименты в полях до 12 Тл привела к созданию нового цифрового спектрометра, который является логическим развитием предыдущего. Были использованы высокочастотные АЦП и ЦАП с высоким вертикальным разрешением, АЦП со входом 50 Ом. Для повышения частоты повторения были выбраны генератор сигнала произвольной

формы и АЦП с высокоскоростным интерфейсом PCIe 3.0 x8. Также плата АЦП обладает большим объемом оперативной памяти, позволяющим накапливать сигнал внутри платы, не тратя время на передачу данных, что позволило снизить время повторений до 7 мс, даже без работы с уровнями привилегий операционной системы, описанной в [188]. А частотный диапазон до 1 ГГц покрывает все лабораторные потребности. Блок-схема нового спектрометра изображена на рисунке 2.10.

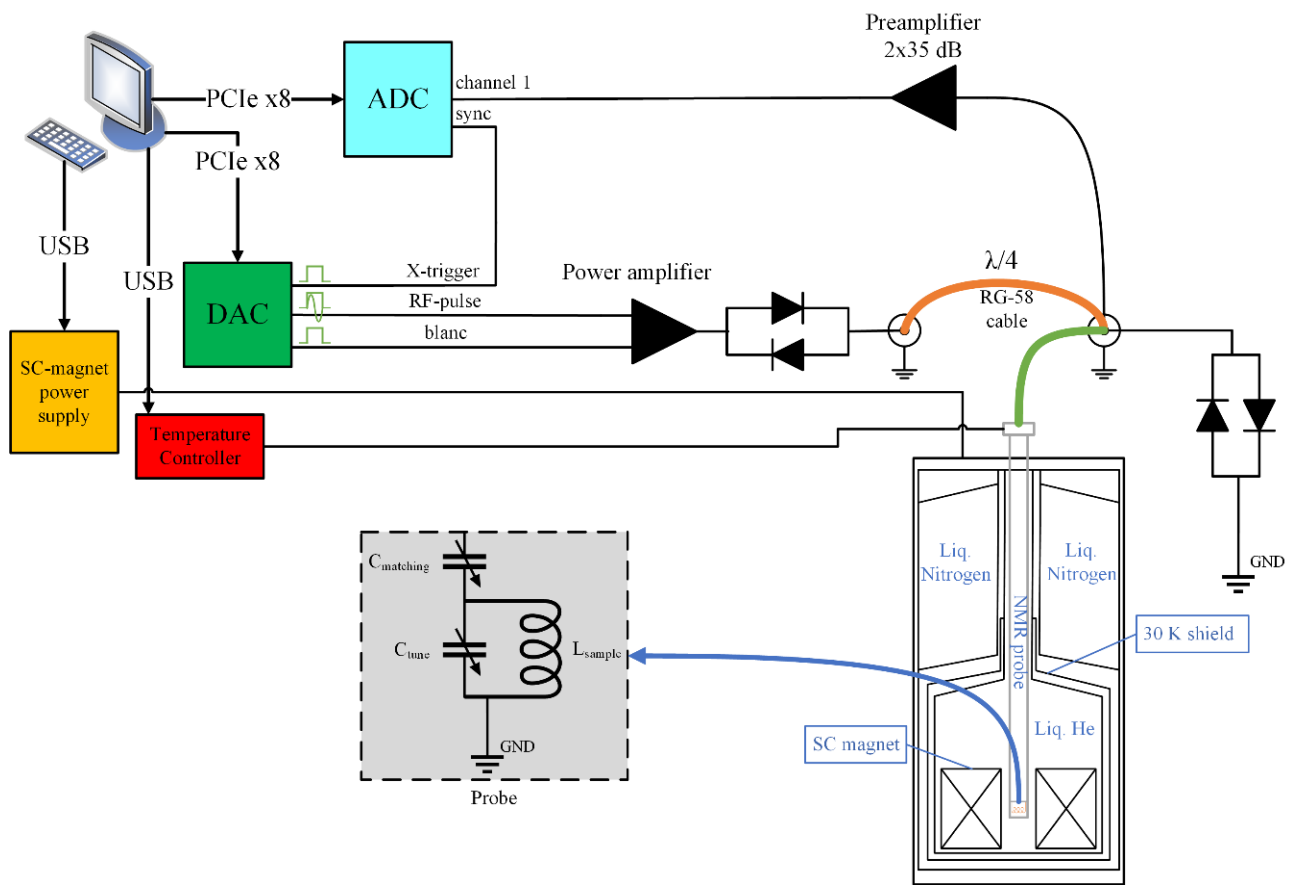


Рисунок 2.10 – Блок-схема высокочастотного полностью цифрового ЯМР-спектрометра, работающего по принципу прямой генерации и оцифровки сигнала.

ГЛАВА 3. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СПИНОВОЙ СТРУКТУРЫ

3.1. Field-Sweep ЯМР спектры поликристаллического FeP

Поликристаллический образец FeP был синтезирован группой проф. Морозова И.В. на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Стехиометрическая смесь порошков Fe и красного фосфора запаивались под вакуумом в кварцевой ампуле. Ампула медленно (более 30 ч) нагревалась до 1123 К и отжигалась при данной температуре в течение 48 ч, после чего печь выключалась, и ампула медленно остывала. Далее качество данного образца было проверено методом порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопией в [17].

FeP содержит очень удобные для ЯМР ядра ^{31}P (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – ЯМР характеристики ядер, используемых в данной работе [199, 200, 201, 202, 203, 204, 205].

Изотоп	Спин ядра	Естественное содержание (%)	Гиромагнитное соотношение $\gamma/2\pi$ (МГц/Тл)	Квадрупольный момент (Q/мб)	Относительная чувствительность (^1H)	ЯМР стандарт
^{31}P	1/2	100	17.234758	0	6.63×10^{-2}	H_3PO_4 (85%)
^{57}Fe	1/2	2.19	1.375596	0	7.39×10^{-7}	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ / C_6D_6
^{75}As	3/2	100	7.291383	314(6)	2.51×10^{-2}	NaAsF_6 / MeCN

Относительная чувствительность — это мера сигнала одного ядра, по сравнению с другим (в таблице 3.1 сравнивается с ядром ^1H) в том же значении магнитного поля при той же температуре, количестве ядер и ширине линии. Определяется как произведение естественного содержания на ЯМР-чувствительность $\sim |\gamma^3| I(I+1)$

Благодаря высокой относительной чувствительности, отсутствию квадрупольного момента и 100%-му естественному содержанию ^{31}P , предоставляется уникальная возможность изучения магнитной структуры железной подрешетки и наведенных сверхтонких взаимодействий $\text{Fe}-^{31}\text{P}$, используя ЯМР-спектроскопию на ядрах ^{31}P . Во избежание влияния эффекта понижения добротности колебательного контура от проводящего образца в катушке и влияния скин-слоя, а также во избежание поворота зёрен под действием сильных магнитных полей, используемых в ЯМР-спектроскопии, порошковый образец FeP был запаян в парафин марки П-2 в капсуле из цилиндрической (верхней) части эппендорфа.

Первые результаты ЯМР на ядрах ^{31}P в ПМ состоянии были опубликованы в [83]. Согласно этим данным, при 20 °С, сдвиг составляет -375 ppm, а при 80 °С -550 ppm, ширина линии составила 4 и 1 Гс соответственно. Первые измерения на исследуемом в данной работе порошке FeP были получены научным руководителем диссертанта как в ПМ области при 155 К на фиксированной частоте 80 МГц, так и в гелимагнитном состоянии при 1.55 К на 60 МГц [17]. Спектр в ПМ состоянии представляет собой узкую линию шириной ≈ 60 Э практически на ларморовском поле, что с точностью калибровки ЯМР-соленоида в Университете Аугсбурга согласуется с более ранними данными [83]. Была предпринята попытка описания полученного в [17] ЯМР спектра при 1.55 К на частоте 60 МГц моделью, описанной в разделе 2.6 настоящей диссертации и в работах [192, 193], однако, данная модель дала не очень хорошее описание эксперимента. В связи с этим, было принято решение более подробного исследования данного образца.

Все измерения в данном разделе проводились при температуре 1.55 К методом Field-Sweep ЯМР, описанном в разделе 2.3.2. и 2.6. настоящей работы, на ЯМР-спектрометре Университета Аугсбурга [206, 207, 208]. На восьми фиксированных частотах в диапазоне 11 – 140 МГц, сигнал был получен путём интегрирования магнитуды спинового эха и усреднения по количеству сканов, зависящих от частоты. Усреднение по количеству сканов было выбрано для упрощения нормировки спектров, полученных с разным числом накоплений.

На самой низкой из исследованных частот 11 МГц ($B_L = 0.638$ Тл; правая нижняя панель) максимальная интенсивность эха наблюдается при внешнем магнитном поле $B = 0$. Именно это позволило найти сигнал ZF-NMR, который будет обсуждаться в следующем разделе.

Три следующих спектра на частотах 18, 33 и 60 МГц демонстрируют трапециевидную форму линии ЯМР ^{31}P (рисунок 3.1, три верхних правых панели), которая является, как было описано в разделе 2.6, типичным порошковым спектром неискажённого магнетика. Края спектров, в приведённых координатах $B-B_L$ не смещаются при изменении поля, что указывает на то, что характерные значения наведённого локального поля на ядрах ^{31}P не зависят от внешнего магнитного поля.

На следующей частоте 80 МГц, был также измерен в ПМ состоянии при 155 К, представлен на рисунке 3.1 (левая нижняя панель точки цвета маджента). Линия очень узкая (ширина на полувысоте (FWHM) ≈ 6 мТл; в основании ≈ 15 мТл) с максимумом, расположенным практически на ларморовском поле $B_L = 2\pi F/\gamma = 4.642$ Тл, что хорошо согласуется с данными [83] и [17].

Дальнейшее увеличение частоты и соответствующих внешних полей приводит к резкой трансформации трапециевидного ЯМР спектра ^{31}P , как показано на рисунке 3.1 (левая колонка). На частоте 80 МГц ($B_L = 4.642$ Тл) вместо правого плеча трапеции возникает выраженный пик (рисунок 3.1, левая нижняя панель). Также широкий максимум формируется при $B - B_L = -0.2$ Тл. Эта тенденция продолжается и на 100 МГц ($B_L = 5.802$ Тл), и на

120 МГц ($B_L = 6.963$ Тл), где правый пик значительно растет по сравнению с центральной частью спектра по мере увеличения частоты. Более того, начиная со 100 МГц вместо левого склона бывшей трапеции появляется дополнительный пик, который также растет.

Максимальная частота, в данном эксперименте была выбрана 140 МГц ($B_L = 8.123$ Тл) по причине того, что, максимальное поле ЯМР соленоида в лаборатории Dr. Norbert Büttgen в Университете Аугсбурга составляет 9.5 Тл. На данной частоте два боковых пика трансформируются в «двурогую» форму спектра с ненулевым уровнем между пиками, описанной в литобзоре. настоящей работы, напоминающей спектр ориентированного образца (рисунок 3.1, верхние левые панели).

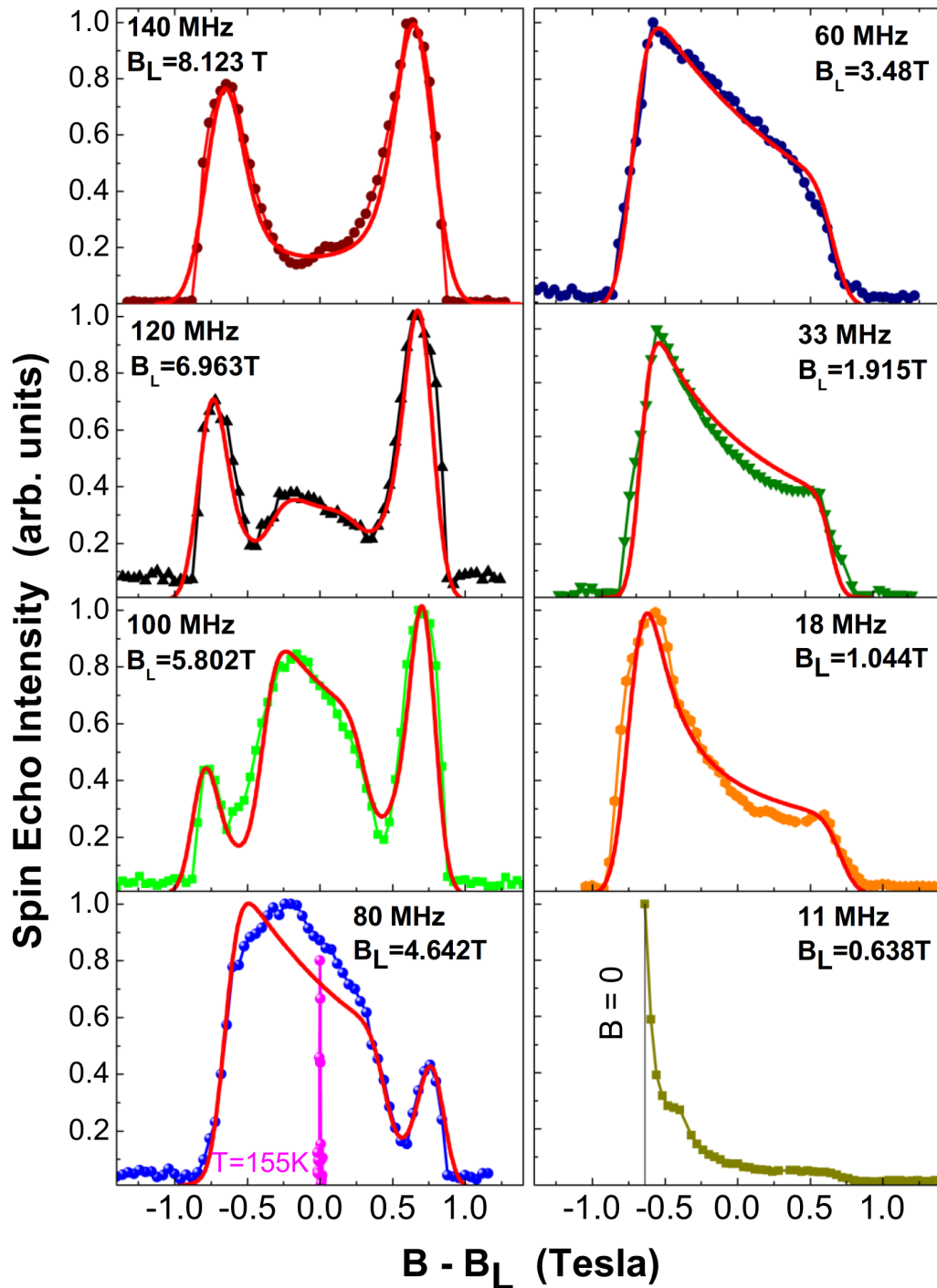


Рисунок 3.1 – Спектры ЯМР ^{31}P порошкового образца FeP , измеренные при 1.55 K на различных фиксированных частотах. Частота и значения Ларморовского поля B_L указаны внутри каждого спектра. Для сравнения спектр ЯМР ^{31}P , измеренный при 80 МГц в парамагнитном состоянии при 155 K, изображен на левой нижней панели. Сплошные красные линии представляют собой теоретические спектры, рассчитанные для каждой заданной частоты согласно разработанной в рамках данной работы феноменологической модели (уравнение 3.5) [208].

Стоит отметить, что для всех частот ЯМР спектры распределены в одних и тех же симметричных пределах: от $B - B_L \approx -0.9$ Тл до $B - B_L \approx 0.9$ Тл, что указывает на то, что максимальное абсолютное значение наведённого магнитного поля на ядра фосфора составляет не более 0.9 Тл. Это позволило найти сигнал ZF ЯМР и находится в идеальном согласии с экспериментом, описанном разделе 3.2.

3.1.1. Разработка феноменологической модели для анализа порошковых Field-Sweep ЯМР спектров FeP

Можно заметить, что наклон трапеции на спектрах, изображённых на правой панели рисунка 3.1 (18, 33, 60 МГц) существенно больше, чем это предсказывает теоретическая форма спектра ЯМР, заданная уравнениями (2.11) – (2.13) и изображённая на рисунке 2.7. Более того, из уравнений (2.11) – (2.13) видно, что наклон трапеции зависит только от соотношения локального и ларморовского полей. Существенное отклонение данной теории от экспериментальных данных на примере Field-Sweep ЯМР спектра на 60 МГц наглядно показана в работе [17] на рисунке 8.

Описать такое расхождение возможно введением дополнительного скоса распределения локальных полей, связанного с предпочтительной ориентацией вдоль направления внешнего поля (рисунок 3.2 (а-б)), описываемого вспомогательной магнитной энергией $\hbar H_{loc} \cos \psi / E$, где E - энергетическая константа. Данное явление достаточно часто встречается в спиральных магнитных системах и подробно описано, например, в [27, 28, 209].

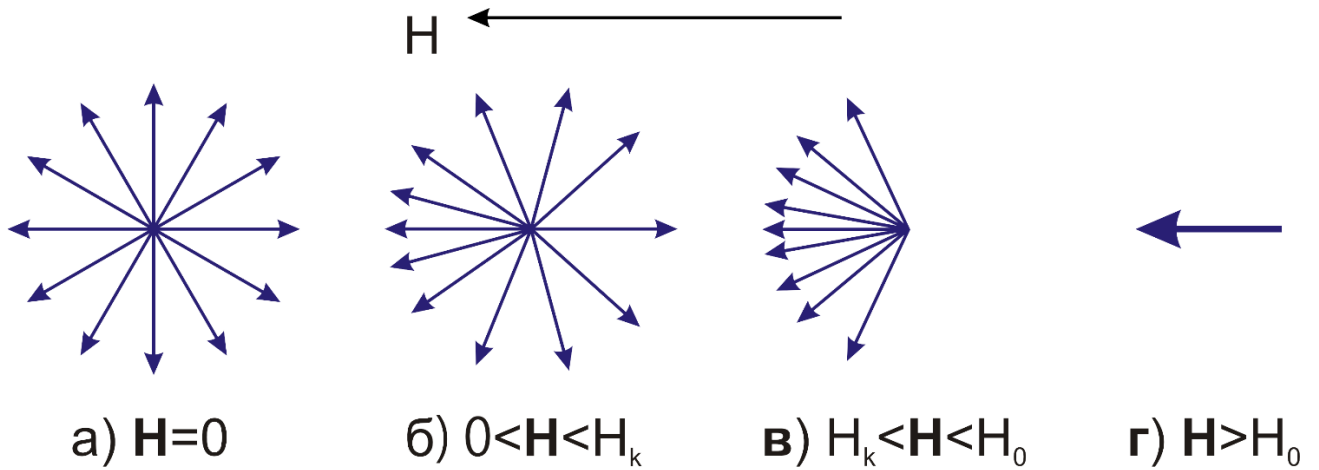


Рисунок 3.2 – Искажение формы геликоиды в результате воздействия внешнего магнитного поля: а) отсутствие внешнего магнитного поля; б) внешнее поле меньше критического значения H_k ; в) внешнее поле больше критического, но меньше H_0 (поля подавления геликоиды); г) разрушение геликоиды – внешнее поле больше H_0 [27].

Введя данный скос через распределение типа Больцмана [210], получаем:

$$F(H) \propto \int_{H_<}^{H_>} \frac{h^2 - H_{loc}^2 + H_L^2}{H_{loc} h^2} \exp\left[-\frac{h^2 + H_{loc}^2 - H_L^2}{2E}\right] \frac{1}{\delta} \exp\left[-\frac{(h-H)^2}{2\delta^2}\right] dh \quad (3.1)$$

Где $H_> = H_L + H_{loc}$, $H_< = H_L - H_{loc}$, δ - полуширина лоренцевой индивидуальной формы линии ЯМР.

Как видно из правого столбца рисунка 3.1, теоретические кривые с учётом дополнительного скоса, полученные из уравнения (3.1), хорошо описывают экспериментальные данные. Значение $\mu_0 H_{loc}$ из симуляции постепенно уменьшается от 0.72 до 0.69 Тл с увеличением частоты от 18 до 60 МГц.

Однако, при дальнейшем увеличении внешнего магнитного поля (левая панель рисунка 3.1) $\mu_0 H_{ext} > 4$ Тл, наблюдается постепенная трансформация формы линии ЯМР из трапецевидной в асимметричную двурогую. Такое поведение типично для ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ в монокристаллических гелимагнетиках LiCu_2O_2 [211, 212] или ^{23}Na в NaCu_2O_2 [213]. ЯМР спектры во внешних магнитных полях высоких

значений (левая панель рисунка 3.1) напоминают суперпозицию спектра порошка и спектра монокристаллического гелимагнетика:

$$F''(H) = k_1 F(H) + k_2 \int_0^\pi \frac{(H_{res}-h)}{\delta} \frac{\exp\left[-\frac{(H_{res}-h')^2}{2\delta^2}\right]}{\sqrt{\frac{1}{m}-1+\sin^2 \theta}} d\theta \quad (3.2)$$

Где $F(H)$ – спектр порошковой фазы, заданный уравнением (3.1), m – параметр скоса монокристаллической фазы, k_1 и k_2 – весовые множители каждой фазы, а H_{res} определяется как:

$$H_{res} = h' \cos \theta + \sqrt{H_L^2 - h'^2 \sin^2 \theta} \quad (3.3)$$

Можно заметить, что сумма вкладов порошкового спектра и скошенной спирали в кристаллографической плоскости (ab) (3.2) хорошо описывает экспериментальные кривые в сильных магнитных полях (на левой панели рисунка 3.1). Изменяя соотношение этих вкладов в сторону уменьшения порошкового вклада (3.1) с ростом внешнего магнитного поля, можно описать эволюцию спектра ЯМР от трапециевидной формы в слабых полях до ярко выраженной асимметричной двурогой формы линии в сильных полях. Например, $1/k_1 = 1/11$, $m = 0.95$ для частоты 100 МГц и $1/k_1 = 20000$ и $m = 0.98$ для частоты 140 МГц.

Это, по-видимому, указывает на спин-реориентационный переход, начинающийся при внешнем поле ≈ 4 Тл. В сильных полях можно было бы ожидать, что магнитные моменты атомов в порошковом образце повернутся по направлению внешнего поля. Например, в гелимагнитном MnP спиральная спиновая структура трансформируется в FAN-структуру во внешнем поле от 0.3 до 4.5 Тл в зависимости от ориентации [28, 214]. В случае индуцированного полем спин-флоп перехода нормальные векторы к плоскостям спирали во всех кристаллических зернах образца FeP могут переориентироваться в сторону направления внешнего поля и преимущественными направлениями локальных полей на фосфоре становятся по полю и против направления внешнего магнитного

поля. Тогда поведение порошкового образца в магнитном отношении будет напоминать поведение монокристалла.

3.1.2. Подтверждение существования спин-реориентационного перехода. Результаты измерения полевой зависимости удельной теплоёмкости

Для подтверждения существования спин-реориентационного перехода наблюдаемого методом ЯМР, и получения дополнительной информации о влиянии внешнего поля на магнитную структуру FeP мы провели измерения удельной теплоёмкости. Температурная зависимость удельной теплоёмкости порошкового образца (Рис. 3.3) демонстрирует выраженный пик при $T_N \sim 120$ К, связанный с магнитным упорядочением, что хорошо согласуется с данными восприимчивости, описанными в разделе 1.2.2. [19, 20, 64, 66] и мессбауэровской спектроскопии, описанной в разделе 1.2.4. и в работах [17, 82, 83].

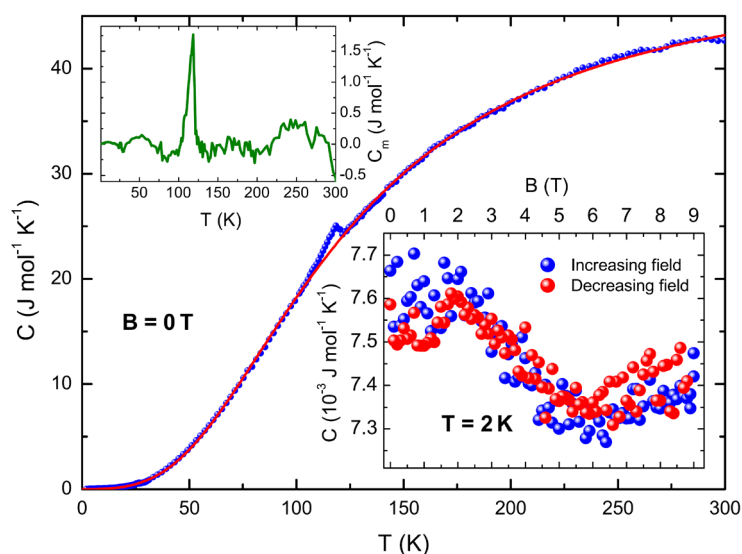


Рисунок 3.3 – Зависимость удельной теплоёмкости порошкового образца FeP. Основной график: Экспериментальные данные $C(T)$ (синие точки) и решёточный вклад (красная линия) при нулевом внешнем поле. Левая вставка: Магнитная часть температурной зависимости удельной теплоёмкости в нулевом поле. Правая вставка: Зависимость удельной теплоёмкости от магнитного поля при 2 К [208].

Аппроксимируя решеточный вклад с использованием модели Дебая в диапазоне температур 150 – 300 К, получим $T_D = 499$ К с высокотемпературной асимптотой $5.94 R$, что очень близко к теоретической оценки $6 R$ для двух атомов на формульную единицу. Вычитая решеточный вклад для всего диапазона температур, можно извлечь магнитную часть удельной теплоёмкости (левая вставка на рисунке 3.3), на ней заметен только пик упорядочения при T_N и при всех других температурах, она практически равна нулю.

В упорядоченном состоянии (при $T = 2$ К) была измерена зависимость удельной теплоёмкости от магнитного поля (правая вставка на рисунке 3.3). Для обоих режимов измерения, в режиме увеличения и уменьшения магнитного поля, наблюдается выраженная особенность $C(B)$ в полях $\approx 3 - 6$ Тл, что подтверждает индуцированный полем непрерывный спин-реориентационный переход, что находится в согласии с результатами Field-Sweep ЯМР эксперимента на ядрах ^{31}P для порошкового образца FeP.

3.2. ЯМР спектроскопия в нулевом внешнем магнитном поле поликристаллического FeP

Применение метода ЯМР в нулевом поле в исследовании магнитных материалах заключается в том, что наблюдаемый спектр ЯМР непосредственно характеризует локальный профиль магнитного поля на исследуемых ядрах. Разделив значения частоты на $\gamma(^{31}\text{P})/2\pi = 17.234758$ МГц/Тл (см. Табл. 3.1), можно сразу получить значения локального поля на фосфоре, а интенсивность сигнала в каждой частотной точке пропорциональна количеству ядер с данным значением наведённого магнитного поля.

Впервые ZF-NMR спектр ^{31}P был измерен при 4.2 К в транспортном гелиевом дьюаре в лаборатории ЯМР в Университете Аугсбурга, Германия [206, 207]. Но данный частотный диапазон (10-16 МГц) существенно выходит за пределы частотного диапазона ЯМР датчика, доступного в лаборатории, в связи с чем, для уменьшения количества витков катушки с образцом до разумного количества, параллельно настроенному конденсатору LC-контура были использованы дополнительные постоянный криогенные конденсаторы. Данное решение существенно снижает частотный диапазон датчика, что приводит к необходимости частой смены катушек (в данном измерении 5-6 раз) и накоплению погрешностей сшивки соответствующих частей спектров.

Однако, в лаборатории Ядерного резонанса кафедры Физики низких температур и сверхпроводимости (КФНТиСП), доступен ЯМР-датчик с существенно более низким диапазоном рабочих частот, разработанный специально для транспортных гелиевых дьюаров марки СТГ-25 и СТГ-40, что позволило переснять спектр, используя только три катушки, существенно уменьшив погрешность сшивки [206, 207, 208] (рисунок 3.4).

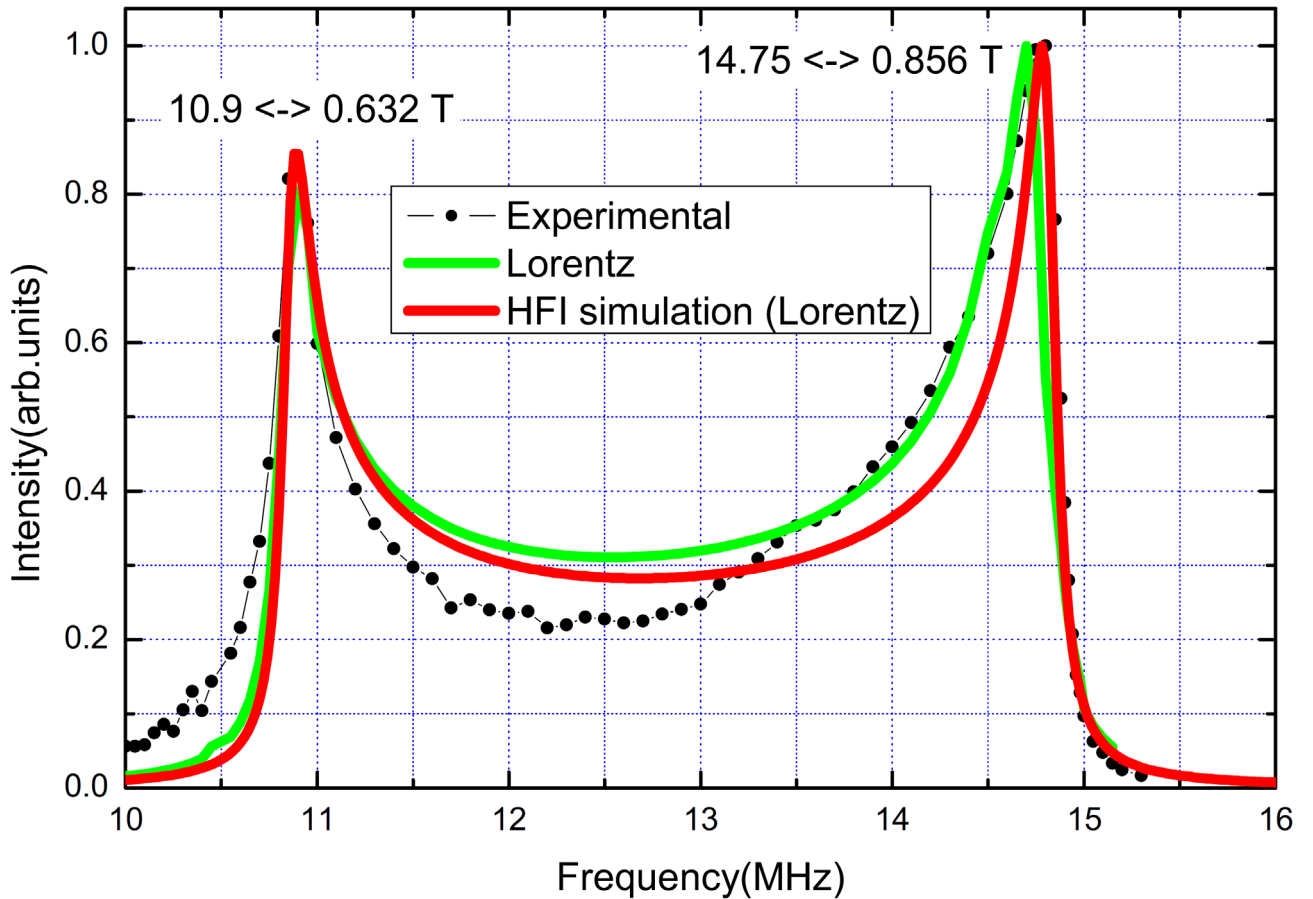


Рисунок 3.4 – ЯМР спектр ^{31}P в нулевом внешнем магнитном поле FeP , измеренный при 4,2 К. Черные точки - экспериментальные данные, зеленая линия - симуляция с параметром ангармонизма $t = 0.32$ и лоренцевой индивидуальной формой линии [206, 207]. Красная линия — прямое моделирование из тензора сверхтонкого взаимодействия с лоренцевой индивидуальной формой линии ($\delta = 0,06$ МГц) [208].

Из частот пиков получено значения минимального и максимального локального поля на фосфоре: $\mu_0\text{H}_{<}(^{31}\text{P}) = 0.63$ Тл и $\mu_0\text{H}_{>}(^{31}\text{P}) = 0.86$ Тл для левого и правого пиков соответственно. Более того, в [206, 207] применена модель А.В. Залесского описания ЯМР-спектра циклоиды ViFeO_3 , подробно описанная в [102, 215, 216] и в разделе 2.5. В отличие от коллинеарных АФМ, где обычно наблюдаются синглетные линии ZF-NMR, асимметричный двурогий профиль линии ^{31}P в FeP (рисунок 3.4) однозначно указывает на квазинепрерывное распределение локального магнитного поля на ядрах ^{31}P , что типично для полей, наводимых анизотропными ангармоническими магнитными спиралями [212, 213].

Спектр ZF-NMR на рисунке 3.4 ассиметричен, поэтому считаем спираль ангармоничной, попробуем применить модель описания ZF-NMR спектров на ядрах магнитных ионов [102, 215, 216] к данному спектру. Наилучшее соответствие теоретического и экспериментального спектра ЯМР получено для параметра ангармонизма $m = 0.32$ и лоренцевой формы индивидуальных линий (рисунок 3.3. зелёная кривая).

Отметим, что полученный параметр ангармонизма $m = 0.32$ в три раза меньше значения, полученного из метода мессбауэровской спектроскопии [17].

Для корректного описания экспериментальных данных на рисунке 3.4, попробуем описать профиль наведённого магнитного поля на ^{31}P исходя из кристаллической структуры FeP и предположений о тензоре СТВ.

3.2.1. Анализ ZF-NMR спектра FeP из оценки сверхтонких взаимодействий Fe– ^{31}P в приближении изотропной геликоида

Для анализа ZF-NMR спектра, изображённого на рисунке 3.4, за основу возьмём данные дифракции нейтронов (Рис. 1.11) [16] подробно описанные в разделе 1.2.3 данной диссертации. В работе [16] предполагается, что все магнитные моменты железа лежат в кристаллографической плоскости (ab) с углом 176° между моментами ближайших ионов Fe1, Fe4 и Fe2, Fe3 и 36° между моментами Fe1, Fe3 и Fe2, Fe4 (рисунок 3.5).

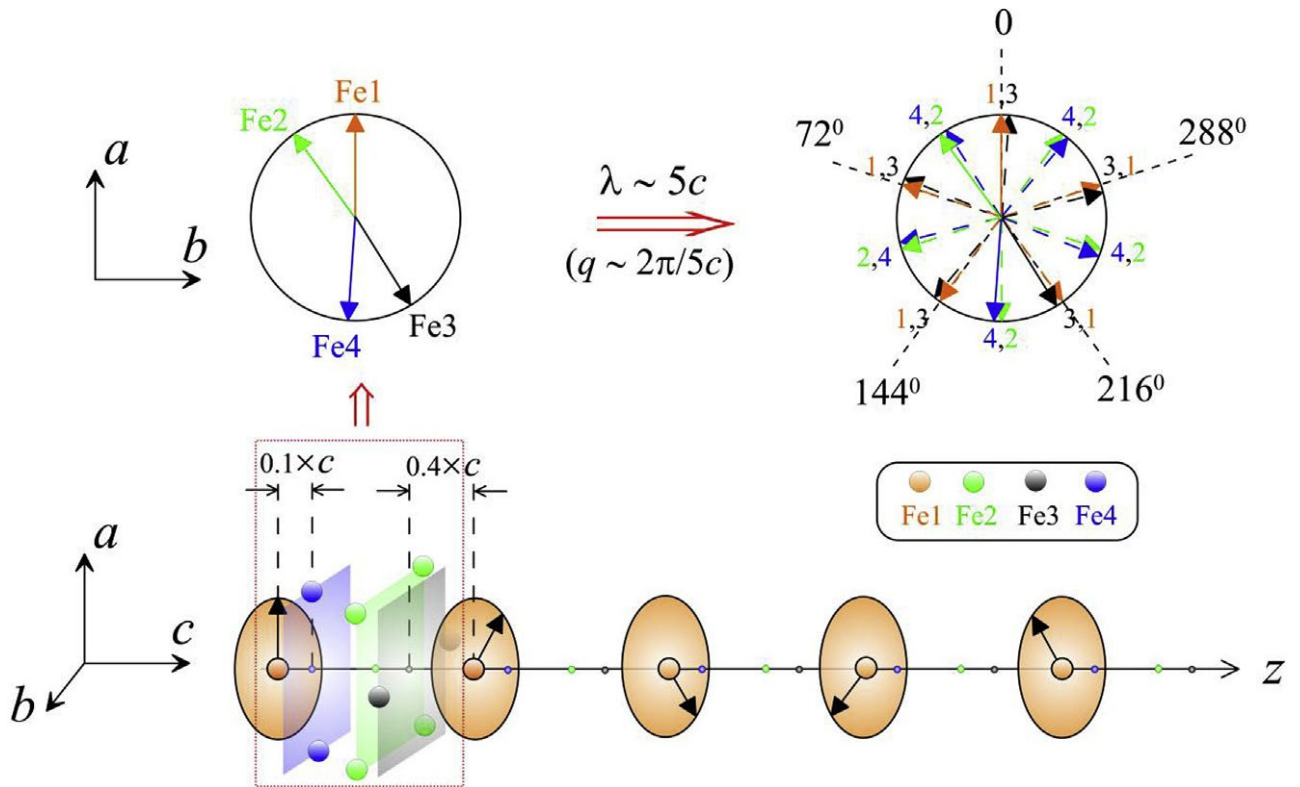


Рисунок 3.5 – Магнитная структура FeP (двойная геликоида), по данным дифракции нейтронов [16]. Оранжевые (Fe1), синие (Fe4), зелёные (Fe2) и чёрные (Fe3) круги – атомы железа, лежащие в разных (ab) плоскостях (магнитные моменты железа параллельны внутри каждой плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси c) [17].

Кристаллическая структура описана в разделе 1.2.1, элементарная ячейка FeP содержит четыре атома фосфора P5,6,7,8, каждый из которых связан с шестью ближайшими атомами железа. Например, для P5 это Fe1, Fe4, $2 \times$ Fe2, $2 \times$ Fe3 с длинами связей 2.321, 2.224, 2.254 и 2.333 Å соответственно. На рисунке 3.6 показаны величины рассчитанных локальных дипольных полей на фосфоре в зависимости от ориентации магнитных моментов железа относительно кристаллической оси a . Как видно из левой панели, дипольное поле на ядрах P7,8 сдвинуто по фазе на $\approx 36^\circ$ относительно такового на ядрах P5,6, точно соответствуя углу на железе. Можно заметить, что несмотря на то, что моменты Fe лежат в плоскости (ab), компоненты дипольного поля в данной плоскости оказываются практически на порядок меньше, чем компонента вдоль кристаллографической оси c (рисунок 3.6, правая панель). Если считать, величины магнитных моментов Fe из

данных дифракции нейтронов верными (не превышают $0.4 \mu\text{B}$) [10.1103/PhysRevB.3.3046], максимальное значение дипольного магнитного вклада составляет 0.16 Тл , что значительно меньше экспериментальных значений наведенных магнитных полей на фосфоре (0.63 Тл). Т.е. основной вклад в локальное поле на ядре ^{31}P определяется не дипольными, а изотропными и анизотропными сверхтонкими взаимодействиями $\text{Fe}-^{31}\text{P}$.

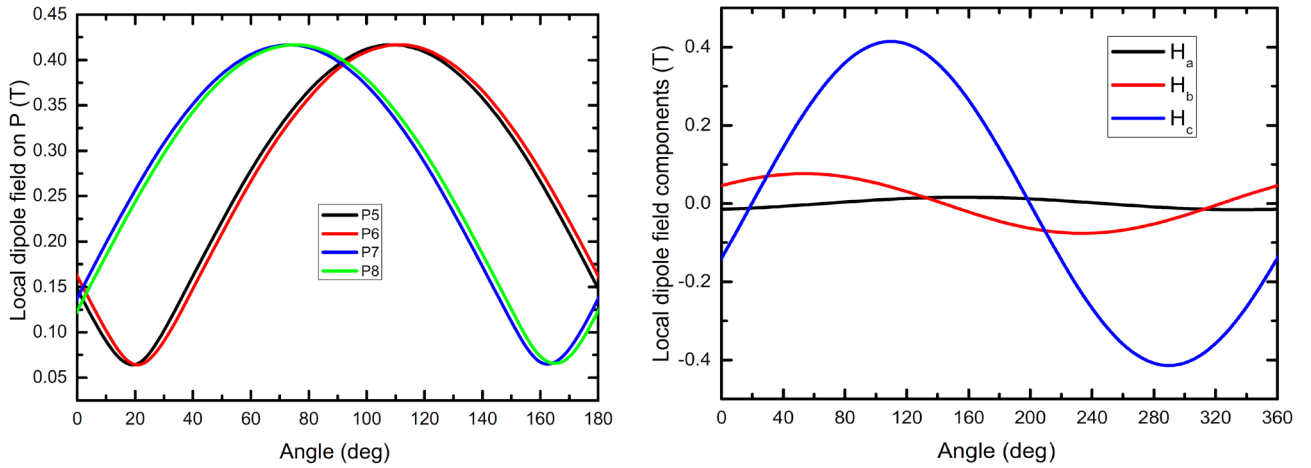


Рисунок 3.6 – Величины локальных дипольных полей на фосфоре в зависимости от ориентации магнитных моментов Fe относительно кристаллографической оси *a*. Левая панель: абсолютные значения поля в различных позициях P. Правая панель: компоненты поля для позиции P5. Все поля рассчитаны в системе координат кристалла, предполагая величину всех магнитных моментов Fe $1 \mu\text{B}$ [208].

Оценка наведённых сверхтонких полей от железа, особенно с учетом большого числа связей Fe–P с близкими расстояниями, является сложной задачей. Представим модель для сверхтонких взаимодействий Fe–P, в которой изотропный и анизотропный вклад определяется только шестью самыми короткими связями Fe–P в пределах первой координационной сферы. Анизотропный вклад A_{ij} в этой модели пропорционален дипольному D_{ij} (приведенному в таблице 3.2 для P5): $A_{ij} = \rho D_{ij}$ с постоянным ρ .

Таблица 3.2 – Вклады ближайших магнитных моментов Fe в тензор дипольной связи для ионов P5 (Тл/μВ). Значения D_{ij} рассчитывался с использованием формулы магнитного диполя [217].

	D_{xx}	D_{yy}	D_{zz}	D_{xy}	D_{xz}	D_{yz}
Fe1	-0.037	-0.078	0.114	0	0.089	0
Fe4	0.049	-0.089	0.040	0	-0.133	0
Fe2	-0.035	0.032	0.004	-0.076	-0.066	0.101
Fe2'	-0.035	0.032	0.004	0.076	-0.066	-0.101
Fe3	0.030	0.023	-0.052	0.103	0.052	0.050
Fe3'	0.030	0.023	-0.052	-0.103	0.052	-0.050

Локальные поля на ядрах ^{31}P можно описать как:

$$H_{loc}^x(P_m) \propto A_0 \cos \varphi(n) + A_{xx}(mn) \cos \varphi(n) + A_{xy}(mn) \sin \varphi(n) \quad (3.2)$$

$$H_{loc}^y \propto A_0 \sin \varphi(n) + A_{yx}(mn) \cos \varphi(n) + A_{yy}(mn) \sin \varphi(n) \quad (3.3)$$

$$H_{loc}^z \propto A_{zx}(mn) \cos \varphi(n) + A_{zy}(mn) \sin \varphi(n) \quad (3.4)$$

Где $\varphi(n)$ — угол, образованный магнитным моментом Fe_n -иона с осью a (Рис. 3.6), и его можно выразить как линейную функцию координаты z вдоль оси c : $\varphi(n) = |\mathbf{k}|z + \varphi_{n0}$. Можно показать, что для каждой позиции P_m локальные поля лежат в одной плоскости, образуя плоскую спираль с непрерывным распределением локальных полей. Этот вывод хорошо согласуется с ZF-NMR спектром (Рис. 3.4), который, в предыдущем параграфе описан несоизмеримой плоской спиралью (рисунок 3.4 зелёная кривая). Предположение $A_{ij} \propto D_{ij}$ может объяснить наблюдаемую анизотропию, поскольку сумма постоянных изотропных и переменных анизотропных вкладов приводит к периодичному полному локальному полю независимо от взаимной ориентации этих вкладов. В рамках данной модели, может существовать до четырех различных плоскостей, т.к. в элементарной ячейке имеется четыре неэквивалентных фосфора.

Принимая во внимание, что $\overrightarrow{B}_{loc} = \overrightarrow{B}_{loc}^{iso} + \overrightarrow{B}_{loc}^{aniso}$ можем просимулировать экспериментальные данные на рисунке 3.3. по формуле (3.2-3.4) (рисунок 3.4 (красная кривая)) используя углы и величины магнитных моментов на железе, полученные из дифракции нейтронов [16]. Мы используем ту же форму индивидуальной линии Лоренца с $\delta = 0.06$ МГц, что и в предыдущем разделе. Остаются только два переменных параметра: A_0 и коэффициент пропорциональности p между A_{ij} и D_{ij} , которые точно определяются положениями пиков. Данная модель демонстрирует хорошее согласие с экспериментальным спектром. Получено похожее соотношение интенсивностей пиков без введения какого-либо ангармонизма. Оно зависит исключительно от соотношения сверхтонких взаимодействий и строго определяется положениями пиков. Этот результат дает веский аргумент в пользу применяемой модели. В результате, получим изотропное сверхтонкое поле ≈ 0.53 Тл и анизотропное от ≈ 0.11 Тл до ≈ 0.69 Тл в зависимости от его направления. Для магнитных моментов железа $0.4\mu_B$ это соответствует $p = A_{ij}/D_{ij} \approx 3.28$, таким образом, общий анизотропный вклад составляет $(p + 1)D_{ij} \approx 4.28D_{ij}$.

3.3. Исследование монокристаллического образца FeP

Измерения во внешнем магнитном поле поликристаллического образца из п. 3.2 позволили определить диапазон полей спин-реориентационного перехода, а также определить максимальный разброс магнитного поля $B - B_L$ при всех возможных ориентациях кристаллитов. Монокристаллы монофосфида железа выращены методом химического переноса паров с йодом [64] проф. И.В. Морозовым в IFW Dresden. Полученные кристаллы были охарактеризованы различными методиками [19, 20, 64, 78], транспортные и магнитные свойства, измеренные на данных монокристаллах приведены в главе 1.2.2. литобзора данной диссертации. Для исследования методом ЯМР-спектроскопии был выбран крупный монокристалл с линейными размерами 3–4 мм и весом 296 мг (Рис. 3.7). Направления кристаллографических осей, изображенные на рисунке 3.6, были определены методом Лауэ (Рис. 1.5). Во время эксперимента ЯМР кристалл вращался вокруг кристаллографической оси b , направленной параллельно оси катушки с образцом.

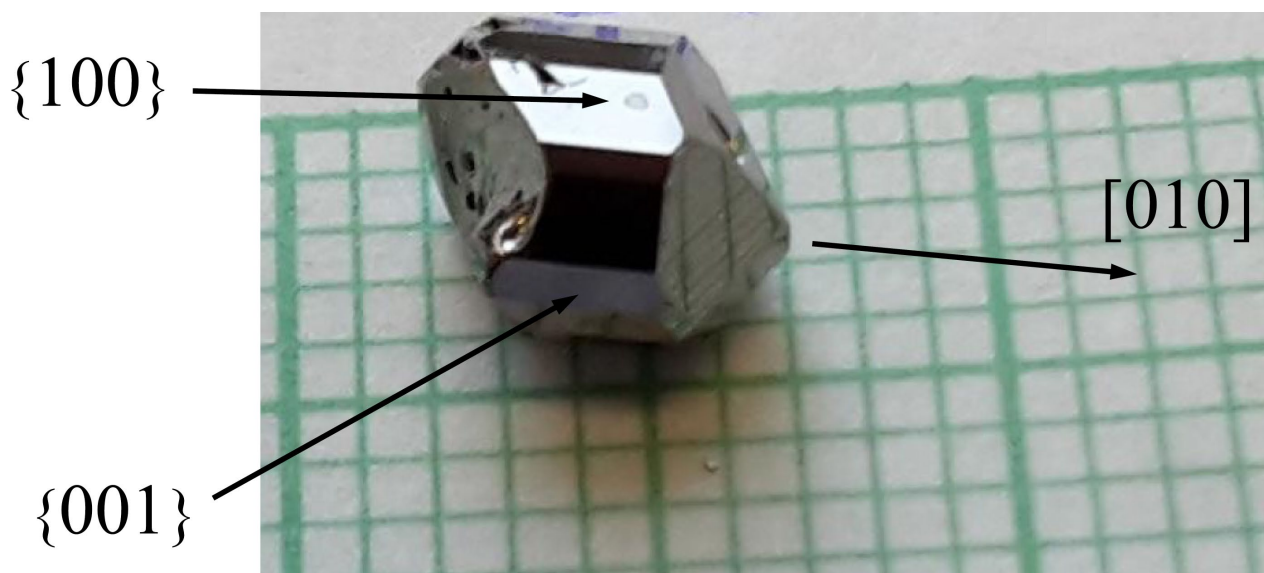


Рисунок 3.7 – Монокристалл FeP, используемый в данной работе. Указана кристаллографическая ось b , а также грани, перпендикулярные осям a и c .

Форма Field-Sweep ЯМР спектра монокристаллического образца FeP ожидаемо изменилась по сравнению с порошковым (Рис. 3.8), что указывает на наличие предпочтительных ориентаций локальных полей на ядрах ^{31}P . В спектре

монокристалла отчетливо наблюдается две пары линий. Эти пары линий, очевидно, могут быть отнесены к ядрам фосфора в неэквивалентных позициях, P5,6 и P7,8 соответственно. Внешняя пара пиков расположена практически на краях порошкового спектра и почти симметрична относительно Ларморовского поля (~ 0.85 Тл), что соответствует частоте 14.75 МГц на ядрах ^{31}P и неплохо согласуется с ZF-NMR-спектром (рисунок 3.4 раздел 3.2).

Для анализа структуры спектра с четырьмя пиками, изображённом на рисунке 3.8, была проведена серия экспериментов с вращением образца в катушке, вдоль кристаллографической оси b , что соответствует вращению поля в плоскости ac на двух фиксированных частотах: до спин-реориентационного перехода, в лаборатории ЯМР твёрдого тела ФИАН им. П.Н. Лебедева на 33 МГц и в максимально доступной магнитном поле в Университете Аугсбурга, на частоте 140 МГц.

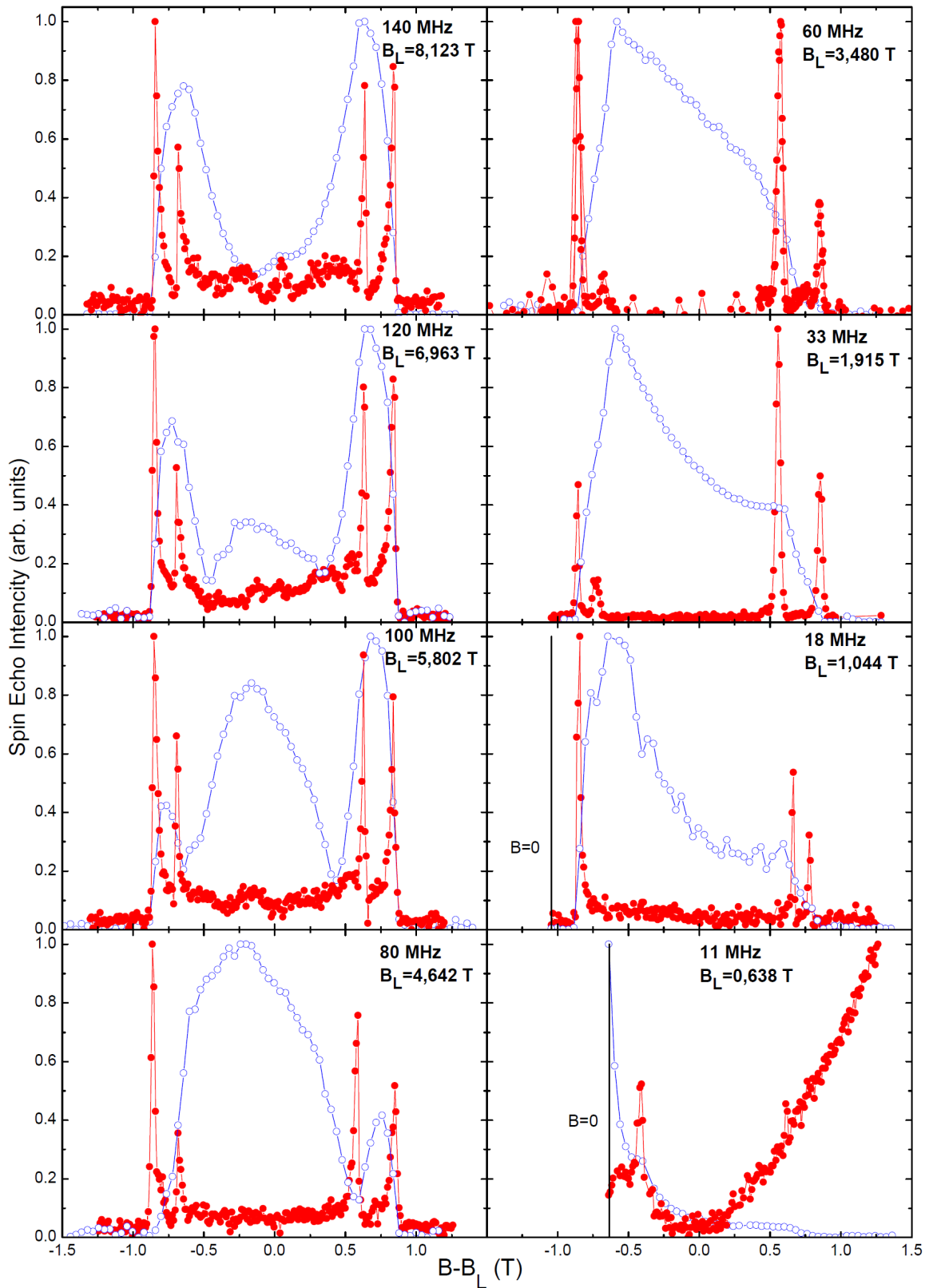


Рисунок 3.8 – ЯМР спектр ^{31}P монокристаллического образца FeP , измеренные при 5 K (красные кружки), совмещённые со спектрами порошкового образца на тех же частотах (синие кружки) [208, 218].

3.3.1. Field-Sweep монокристаллического образца FeP до спин-реориентационного перехода

Первая серия ЯМР экспериментов с вращением монокристалла относительно внешнего магнитного поля, была выполнена на фиксированной частоте 33 МГц при 4.2 К. Значения ларморовского поля на данной частоте (1.915 Тл) и максимального поля наблюдения сигнала ЯМР (≈ 2.8 Тл) существенно ниже начала спин-реориентационного перехода, определенного в разделе 3.1. (~ 4 Тл).

Эксперименты ЯМР были выполнены в лаборатории ЯМР твёрдого тела ФИАН им. П.Н. Лебедева в ЯМР-датчике, оснащённом гониометром, используя следующий протокол.

1. За ноль градусов была взято случайное начальное положение.
2. Кристалл FeP внутри гониометра ЯМР-датчика все время был погружен в жидкий гелий.
3. После измерения предыдущего спектра ЯМР ^{31}P магнитное поле не выводилось.

Распределение интенсивности между парой пиков похоже на спектры плоской спирали, как обсуждалось в разделе 3.2.1, локальные поля ^{31}P могут образовывать до четырех плоских спиралей с любым возможным направлением локального поля внутри них. Вращение постепенно изменяет расстояние между парами пиков с периодичностью 2π (рисунки 3.9 и 3.10).

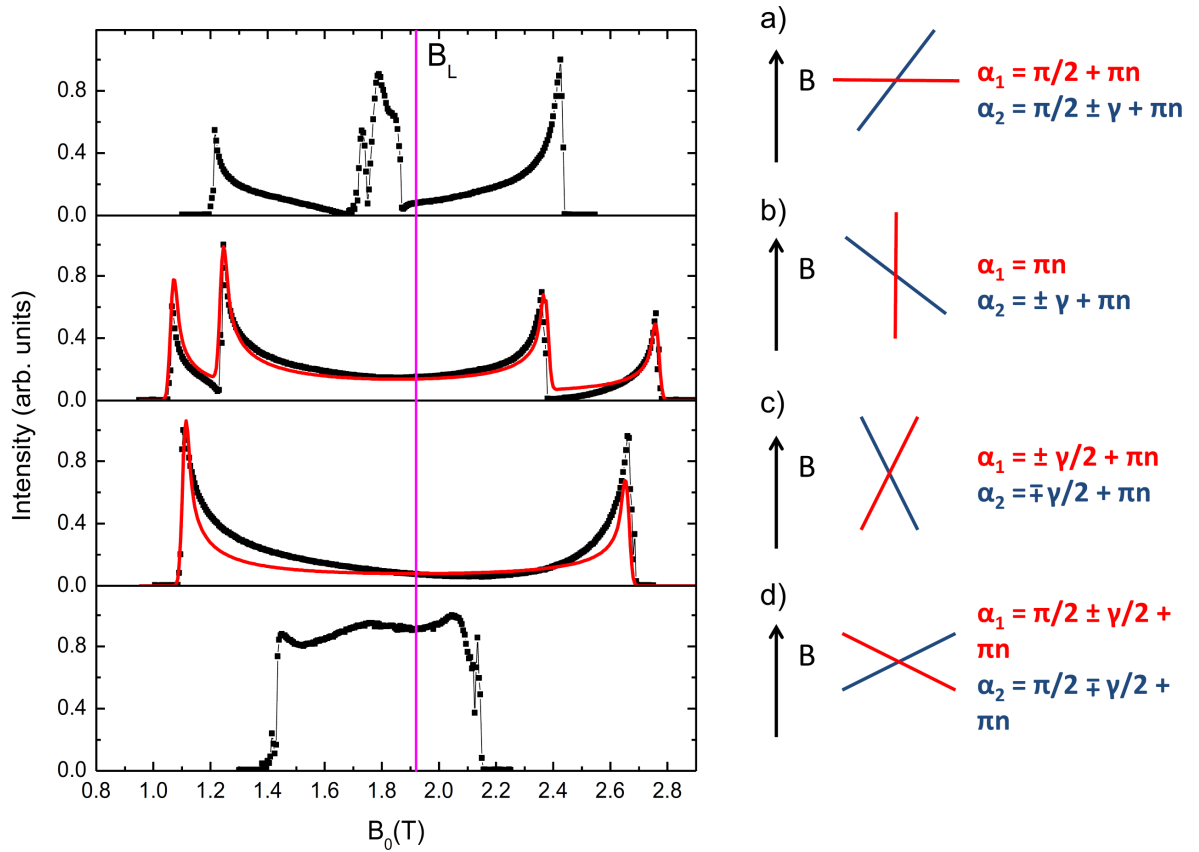


Рисунок 3.9 – Спектры ЯМР ^{31}P монокристалла FeP , измеренные на фиксированной частоте 33 МГц (ниже поля спин-реориентационного перехода) при вращении монокристалла вокруг оси b [208].

На рисунке 3.9. приведены характерные формы ЯМР спектров и схема ориентации двух спиралей, также приведена симуляция по модели двух спиралей с фиксированным $B_L = 1.915$ Тл (красные кривые 3.9(b) и 3.9(c)), с использованием следующей формулы для зависимой интенсивности от поля $F(B_{\text{ext}})$:

$$F(B_{\text{ext}}) \propto \int_0^\pi \exp \left[-\frac{(B_{\text{loc}} \cos \theta \cos \alpha + \sqrt{B_L^2 - B_{\text{loc}}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \alpha - B_{\text{loc}} \sin^2 \alpha - B_{\text{ext}}})^2}{2\delta^2} \right] \frac{d\theta}{\delta} +$$

$$\int_0^\pi \exp \left[-\frac{(B_{\text{loc}} \cos \theta \cos(\alpha + \gamma) + \sqrt{B_L^2 - B_{\text{loc}}^2 \sin^2 \theta \cos^2(\alpha + \gamma) - B_{\text{loc}} \sin^2(\alpha + \gamma) - B_{\text{ext}}})^2}{2\delta^2} \right] \frac{d\theta}{\delta} \quad (3.5)$$

Где α и $(\alpha + \gamma)$ — углы между плоскостями B_{ext} и локальными полями. Угловые зависимости положений указанных выше пиков (Рис. 3.10) показывают, что пики могут быть объединены в пары B_1 и B_2 , B_3 и B_4 (согласно обозначениям

на рисунке 3.10). Внутри каждой пары положения пиков изменяются по углу в противофазе с постоянным угловым сдвигом γ между этими парами. Эти пары можно связать с плоскостями, содержащими локальные поля ^{31}P , а угловой сдвиг γ - с пространственным углом между этими плоскостями. Предполагая симметрию распределения локальных полей относительно процедуры инверсии, минимальный и максимальный углы между B_{ext} и B_{loc} будут α и $(\pi - \alpha)$. Тогда зависимость положения пиков от угла α :

$$B_{\text{ext}} = \sqrt{B_L^2 - B_{\text{loc}}^2 \sin^2 \alpha} \pm B_{\text{loc}} \cos \alpha \quad (3.6)$$

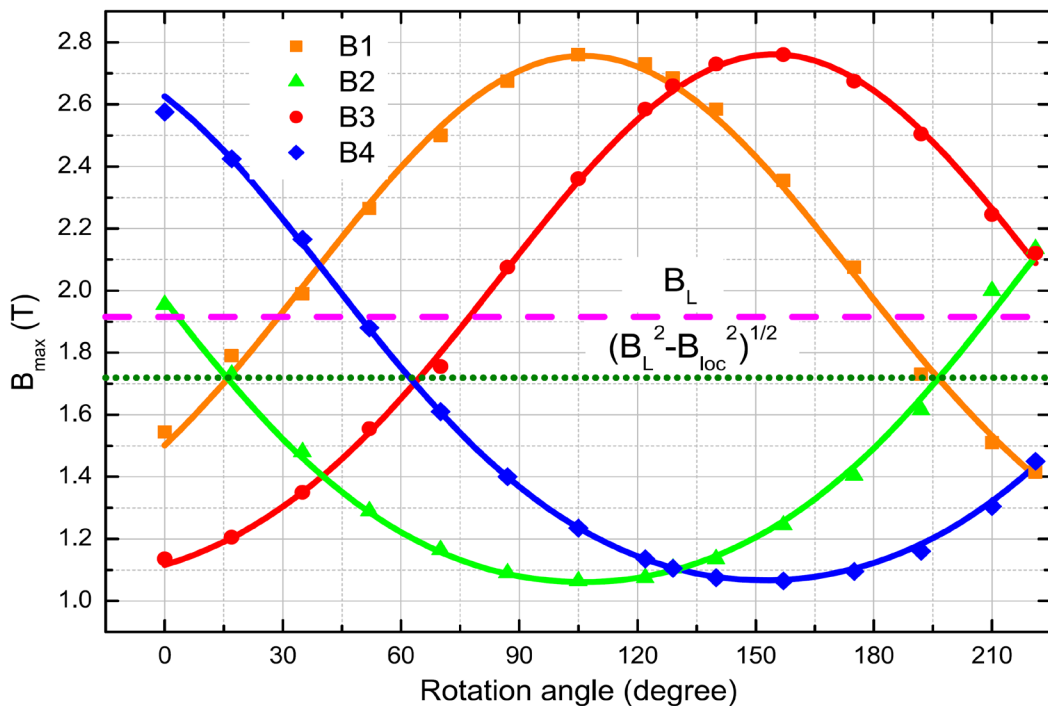


Рисунок 3.10 – Угловые зависимости положений пиков спектров ЯМР ^{31}P монокристаллического образца FeP на частоте 33 МГц. Штриховая линия указывает значение Ларморовского поля ($B_L = 1.915$ Тл), пунктирная линия: $\sqrt{B_L^2 - B_{\text{loc}}^2}$, при котором пики сливаются. Сплошные линии - аппроксимации $B(\alpha)$ уравнением (3.6) [208].

Здесь не рассматривается анизотропия локальных полей, но она и не должна существенно влиять на кривые, описываемые уравнением (3.5), за исключением случаев, когда плоскости локальных полей ориентированы близко к перпендикуляру к внешнему полю, как, например, на рисунке 3.9(d). Параметры

функций аппроксимации B_{loc} согласуются друг с другом и показывают локальное значение магнитного поля на ^{31}P 0.85(2) Тл для обеих плоскостей и угол 47(2)° между ними. Стоит отметить, что эта оценка локального поля очень близка к максимальному значению согласно ZF-NMR (раздел 3.2), хотя никакой анизотропии в данной модели не вводилось. Это означает, что направление максимального локального поля ^{31}P почти перпендикулярно кристаллографической оси b .

В рамках предлагаемой концепции спектры из рисунка 3.9 можно связать со следующими частными случаями (схематически изображенными на правой панели рисунка 3.9):

(a) Одна из плоскостей почти перпендикулярна внешнему полю ($\alpha = \pi/2 + \pi n$) и дает узкое распределение вокруг: $B = \sqrt{B_L^2 - B_{loc}^2} \approx 1.72$ Тл а другая формирует типичный ЯМР спектр спирали.

(b) Одна из плоскостей ориентирована вдоль внешнего поля ($\alpha = \pi n$) и формирует спектр с максимальным размахом и пиками, симметричными относительно B_L , другая формирует - с меньшим.

(c) Две плоскости ориентированы симметрично относительно внешнего поля ($\alpha_{1,2} = \pm\gamma/2 + \pi n$) и дают сливающиеся спектры.

(d) Две плоскости также ориентированы симметрично относительно внешнего поля, но под углом к нему ($\alpha_{1,2} = \pi/2 \pm \gamma/2 + \pi n$) и дают похожие сливающиеся спектры.

Стоит отметить, что не удалось достичь такой ориентации, чтобы ЯМР-спектр давал одну линию на: $B = \sqrt{B_L^2 - B_{loc}^2}$.

Итого, простая модель магнитной структуры FeP из нейтронных данных [16] без введения какой-либо магнитной анизотропии и ангармонизма спиралей достаточна для качественного описания распределения локальных полей на фосфоре и выполнения комплексного анализа спектров ЯМР ^{31}P FeP.

3.3.2. Field-Sweep монокристаллического образца FeP после спин-реориентационного перехода

Ротационные ЯМР эксперименты монокристалла FeP в сильных полях (выше поля спин-реориентационного перехода) проводились на фиксированной частоте 140 МГц (максимальное поле ЯМР соленоида в лаборатории ЯМР Университета Аугсбурга) при 5 К. В отличие от эксперимента в слабых полях, описанном в предыдущем разделе, для сильных полей использовался следующий протокол.

1. Для начала отсчёта (0°) было взято положение, на котором были сняты спектры на рисунке 3.8.

2. После измерения предыдущего спектра ЯМР ^{31}P ЯМР датчик с образцом извлекался из криостата и нагревался до комнатной температуры.

3. После вращения образца на фиксированный угол 15° ЯМР датчик устанавливался обратно в криостат и охлаждался до 5 К в нулевом поле.

4. Было введено максимальное магнитное поле 9.2 Тл.

5. Следующее измерение спектра ^{31}P проводилось с убывающим магнитным полем.

Field-Sweep ЯМР спектры ^{31}P монокристаллического образца FeP, измеренные при 140 МГц, представлены на рисунке 3.11.

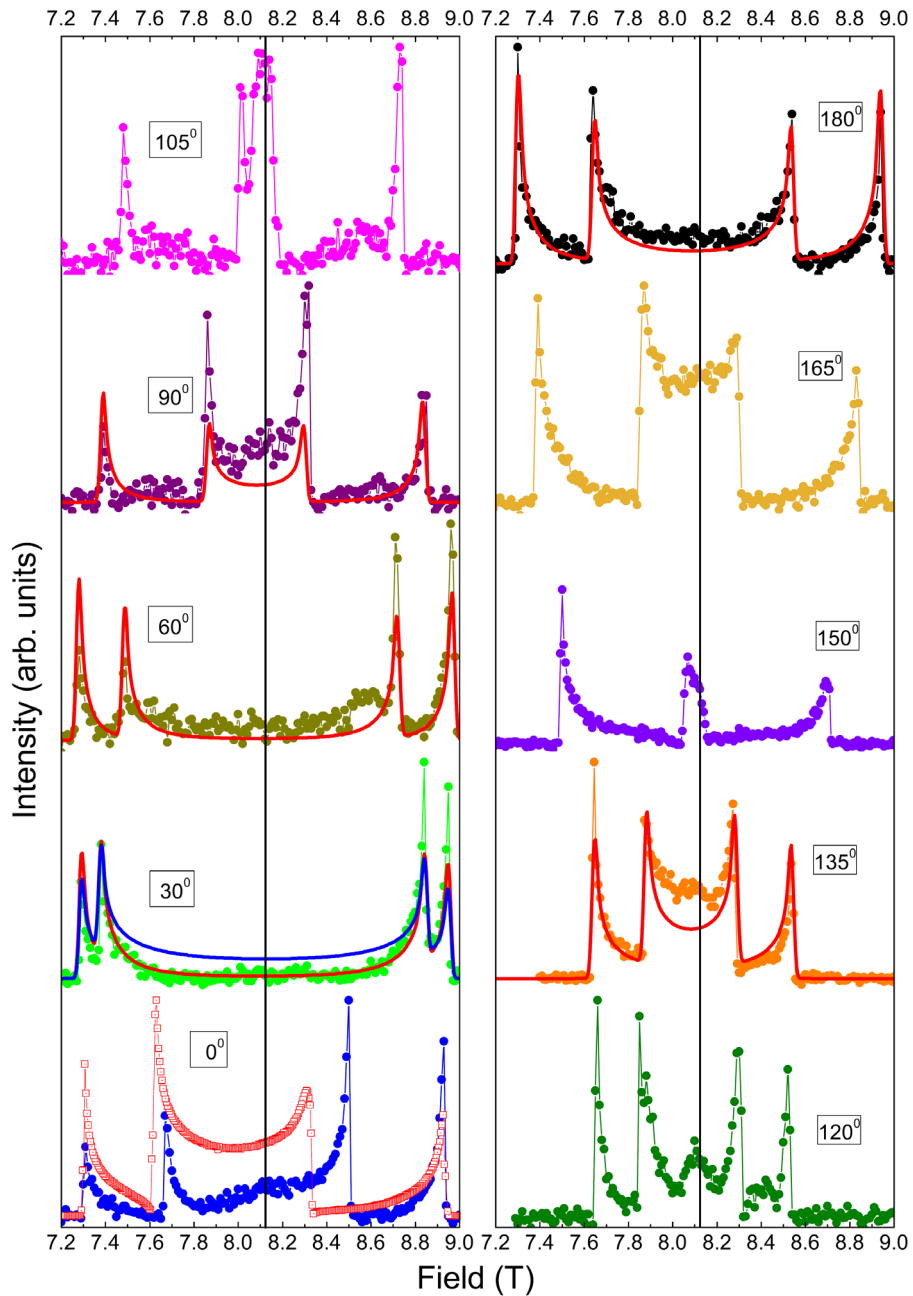


Рисунок 3.11 – Эволюция ЯМР спектров ^{31}P монокристаллического образца FeP , измеренные на 140 МГц при $T = 5\text{ K}$ при вращении вокруг кристаллографической оси b (точки). Для сравнения также изображен спектр, измеренный на частоте 33 МГц, смещенный на разницу ларморовских полей (левая нижняя панель, открытые красные квадраты). Сплошные линии – симуляционные кривые [208].

По своей структуре спектры на 140 МГц похожи на 33 МГц аналогичны случаю слабого поля (рисунок 3.8), поэтому можно попытаться смоделировать их, используя уравнения (3.6). Но применение данной модели (3.6) приводит к систематическому отклонению описанию интенсивности между пиками и

уширению краевых пиков по сравнению с экспериментом (синяя кривая на спектре 30° градусов на рисунке 3.11). Что свидетельствует об изменении распределения локальных полей на фосфоре, вызванном спин-реориентационным переходом.

Действительно, прямое сравнение спектра 0° с соответствующим спектром на 33 МГц (рисунок 3.11 левая нижняя панель) показывает сужение в сильных полях. Положения центральных пиков не совпадают, т.к. в сильных полях $V_L \gg V_{loc}$. Для учета этого эффекта введем в уравнение (3.5) дополнительный весовой фактор. Предполагая, что плотность распределения локальных полей увеличивается с ориентацией плоскости вдоль поля и уменьшается с ориентацией перпендикулярно полю: $\exp[\cos^2(\theta)\cos^2(\alpha_i)/E_b]$. Где θ - угол локального поля в плоскости, α_i - угол ориентации плоскости распределения локальных полей относительно внешнего поля ($i = 1, 2$), E_b – энергетическая константа, характеризующая степень концентрации (группировки) векторов локальных полей: чем меньше E_b , тем больше группировка. Такой подход дает более узкие пики для спектров с большим размахом и более широкие пики с заметной интенсивностью между ними для спектров с малым размахом. Полученные симуляция представлены в виде красных кривых на рисунке 3.11.

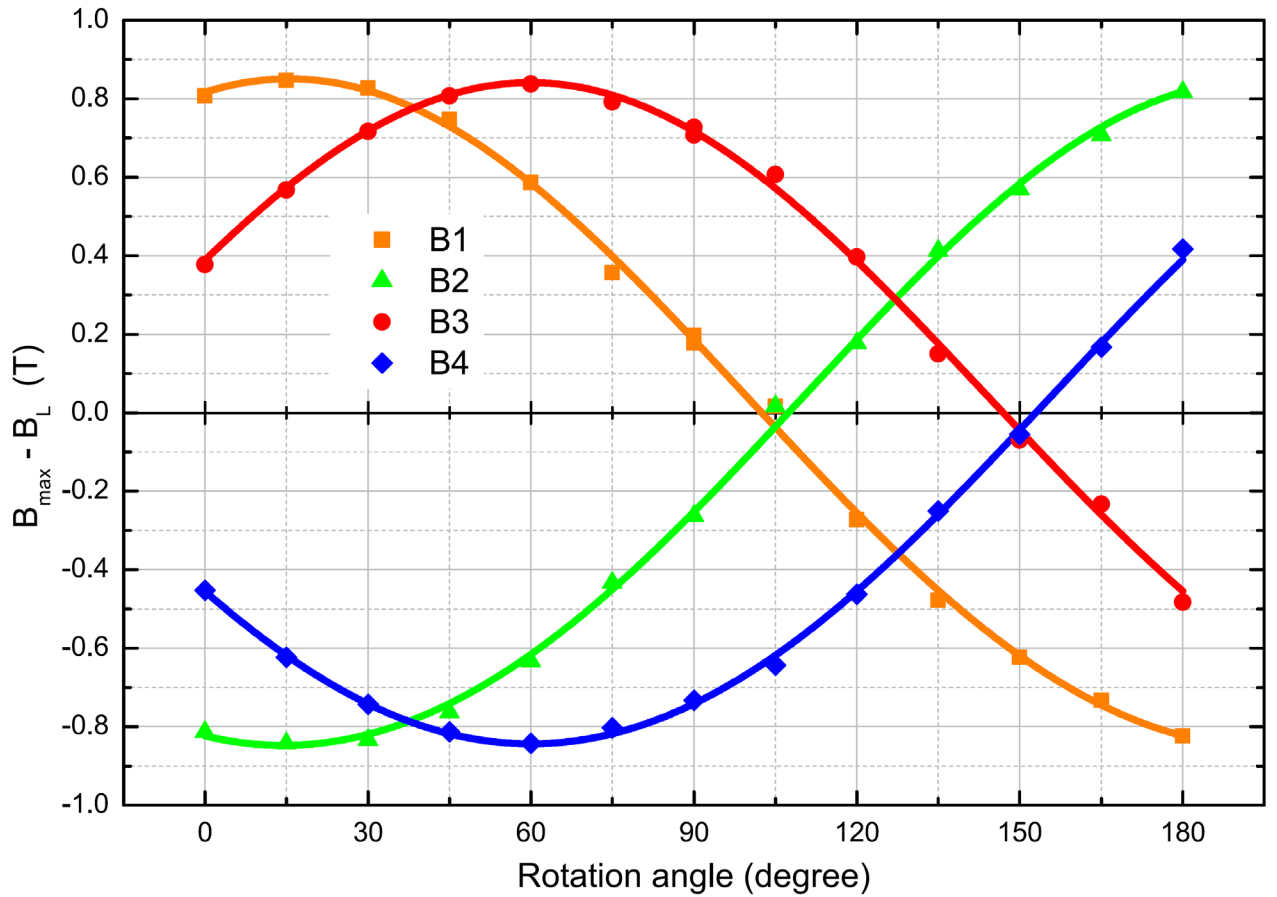


Рисунок 3.12 – Угловые зависимости положения четырёх пиков на спектре *Field-Sweep*, измеренным на 140 МГц при 5 Котносительно Ларморовского поля для монокристаллического образца *FeP*, при его повороте вокруг кристаллографической оси *b* с шагом 15 градусов. Сплошные линии – результаты симуляции $B(\alpha)$ по уравнению (3.6) [208].

На рисунке 3.12. представлены угловые зависимости положения четырёх пиков относительно ларморовского поля, аналогично Рис. 3.10 (для частоты 33 МГц). Угловые зависимости могут быть описаны тем же уравнением (3.6), что и в случае слабых полей. Видно, что кривые пересекаются в окрестности B_L , что связано с очень малой разницей между B_L и $B_L^2 - B_{loc}^2$, когда $B_L \gg B_{loc}$. Результаты аппроксимации дают средние значения $B_{loc} = 0.85(2)$ Тл и $\gamma = 45(1)^\circ$. Эти значения в пределах погрешностей достаточно хорошо совпадают с таковыми для слабых полей.

3.4. Подавление спин-реориентационного перехода 10% замещением фосфора на мышьяк по данным ЯМР спектроскопии

3.4.1. Синтез и характеристика образца

Поликристаллические образцы с номинальным составом $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ $x = 0, 0.1, 0.33, 0.5$ были синтезированы группой проф. И.В. Морозова на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова твердофазным синтезом с многократным отжигом, подробно описанным в [17]. Для XRD (Рис. 3.13) и EDX анализа поликристаллические образцы прессовались в таблетку. Состав образца анализировался путем получения спектров EDX с 16 отдельных участков на поверхности образца. Согласно полученным данным, образец $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ $x = 0.1$ имеет состав $\text{Fe}_{1,05(3)}\text{P}_{0,84(3)}\text{As}_{0,095(9)}$, что соответствует номинальному составу $\text{FeP}_{0,9}\text{As}_{0,1}$ с типичной точностью EDX. Параметры кристаллической решётки $\text{FeP}_{0,9}\text{As}_{0,1}$, полученные методом Ритвельда: $a = 5.2062(4) \text{ \AA}$, $b = 3.1218(3) \text{ \AA}$, $c = 5.8022(5) \text{ \AA}$, $V = 94.301(14) \text{ \AA}^3$. Параметры кристаллической решётки во всем диапазоне замещений ведут себя в соответствии с законом Vegarda.

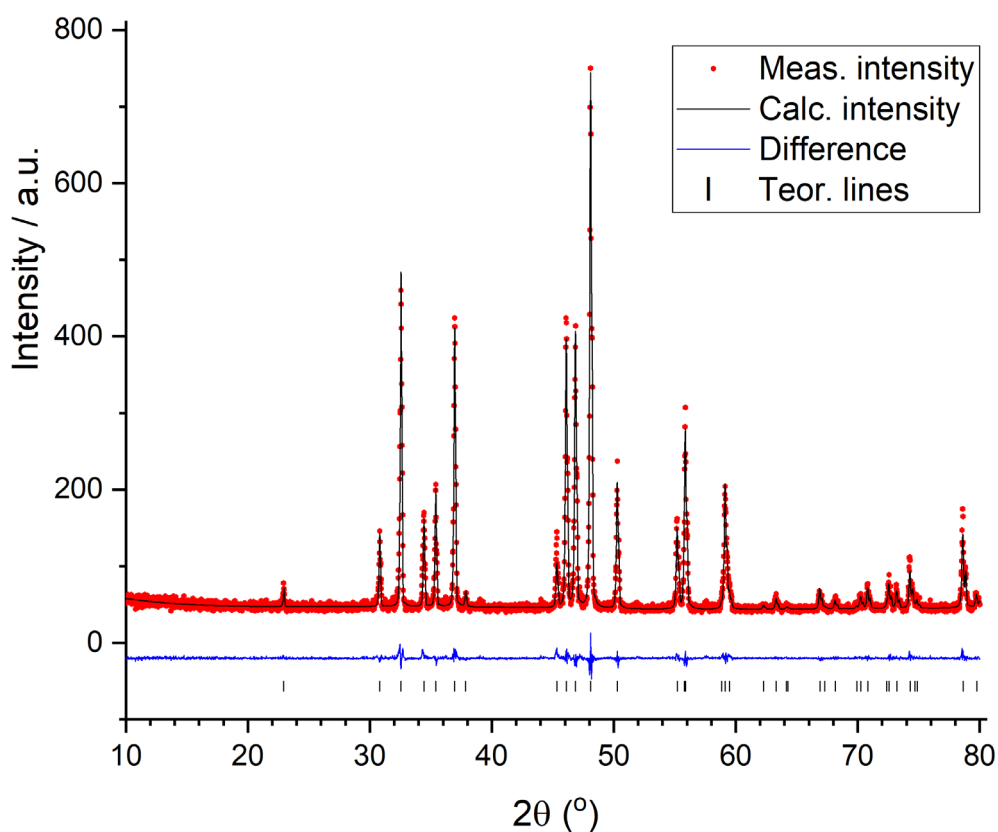


Рисунок 3.13 – XRD профиль $FeP_{0.9}As_{0.1}$, анализированный методом Ритвельда.

Изучения межатомных расстояний и валентных углов, характеризующих возможность магнитных взаимодействий для структур $FeP_{1-x}As_x$, показывает, что, как и ожидалось, кристаллографические характеристики твердого раствора $FeP_{0.9}As_{0.1}$ очень похожи на таковые для незамещенного FeP (Табл. 1.3). Среднее расстояние Fe-P в искаженном октаэдрическом полиэдре $[FeP_6]$ практически не изменилось при 10% замещении; изменение расстояний между атомами железа, которые находятся в соседних октаэдрах, также относительно невелико. Как отмечалось в разделе 1.2.1. и в работе [65], наименее подвержены изменению геометрические характеристики цепочек вдоль кристаллографической оси a , в которых октаэдры $[FeP_6]$ соединены гранями, а атомы железа находятся на кратчайшем расстоянии друг от друга и взаимодействуют антиферромагнитно. Интересно, что эти структуры также характеризуются зигзагообразными цепочками слабосвязанных атомов пниктогена, направленными вдоль оси b . Длины связей в этих цепочках естественным образом увеличиваются.

Таблица 3.3 – Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в структурах $FeP_{1-x}As_x$ при комнатной температуре. Для смешанных составов в фигурных скобках {Δ} приведены значения, демонстрирующие соответствие линейному увеличению некоторых расстояний $d_{FeP_{1-x}As_x}$ с ростом x :

$$\Delta = (d_{FeP_{1-x}As_x} - d_{FeP}) / (d_{FeAs} - d_{FeP}) \times 100\%$$

	FeP	FeP _{0.9} As _{0.1}	FeP _{0.5} As _{0.5}	FeP _{0.1} As _{0.9}	FeAs
	[219]	Исследуемый образец	[23]	[23]	[65]
Расстояния	2.2434	2.244	2.296	2.3360	2.347(4)
Fe-P в	2.2837×2	2.282×2	2.342×2	2.3947×2	2.421(3)×2
октаэдре	2.3477×2	2.360×2	2.392×2	2.4486×2	2.452(3)×2
[FeP ₆]	2.3572	2.369	2.432	2.5007	2.517(4)
Среднее значение	2.31(5)	2.32(5) {7.7}	2.37(5) {46}	2.42(6) {85}	2.44(5)
Длина цепочки	2.6639	2.666	2.713 {39}	2.771 {86}	2.789(2)
Fe-Fe	154.85	{1.7}	155.27	154.21	153.81
вдоль оси a , [Fe-Fe] и угол FeFe'Fe''		155.11			
Длина цепочки Fe-Fe	3.100	3.122	3.240 {51}	3.343 {89}	3.373(1)
вдоль оси b		{8.1}			
Fe...Fe между соседними слоями в плоскости ab	2.790	2.802	2.867 {52}	2.906 {79}	2.937(5)
Расстояния $Pn...Pn$	2.651	2.668	2.781 {52}	2.85 {79}	2.902(3)
вдоль оси b -и углы $PnPnPn$	71.55	{6.8}	71.27	71.82	70.34
		71.61			

3.4.2. Магнитные свойства $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$

Намагниченность образца $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ измерялась в магнитных полях в режимах охлаждения в поле (FC) и в нулевом магнитном поле (ZFC) во внешних магнитных полях $B = 0.1$ Тл и $B = 9$ Тл в интервале температур 2 – 300 К на установке для измерения физических свойств PPMS 9Т фирмы Quantum Design. Отличия в данных при измерениях в FC и ZFC режимах обнаружены не были. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в режиме FC для магнитных полей $B=0.1$ Тл и $B=9$ Тл представлена на рисунке 3.14 (левая вставка). При понижении температуры магнитная восприимчивость проходит через слабо выраженный максимум при температуре $T_N \sim 90$ К, напоминающий излом восприимчивости, наблюдаемый при магнитном упорядочении в исходном соединении FeP [16, 20, 64, 66]. Данное значение температуры Нееля подтверждается литературными данными $T_N = 96 \pm 5$ К [23].

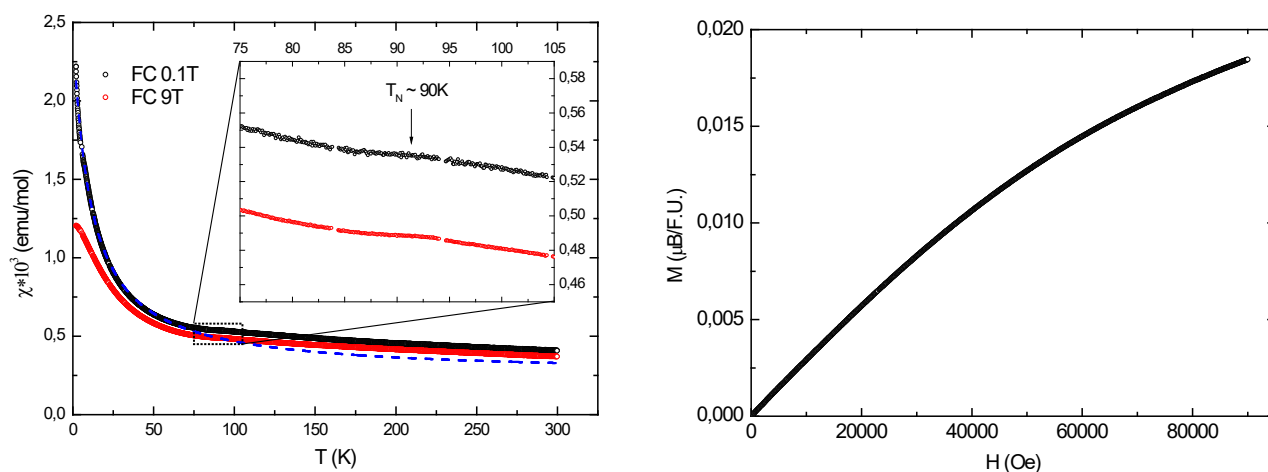


Рисунок 3.14 – Левая панель: Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ в полях 0,1 Тл (черные кружки) и 9 Тл (красные кружки), измеренные в режиме охлаждения полем. Синяя пунктирная линия соответствует приближению закона Кюри-Вейсса, описанному в тексте. Вставка: те же кривые в окрестности магнитного перехода $T_N \sim 90$ К. Кривая намагничивания $M(H)$, измеренная при 5 К Правая панель.

При низких температурах наблюдается резкий рост магнитной восприимчивости связанный с примесным вкладом Кюри-Вейсса. Аппроксимация законом Кюри-Вейсса

$$\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta) \quad (3.7)$$

в интервале температур 2 – 20 К даёт следующие параметры $\chi_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, $C = 0.024$ emuK/mol, $\Theta = -10.8$ К. Расхождение температурных зависимостей магнитных восприимчивостей в полях $B = 0.1$ Тл и $B = 9$ Тл может объясняться следовым содержанием ферромагнитной примеси с T_C выше 300 К вклад от которой постоянен во всём исследованном интервале температур, а так же вкладом парамагнитной примеси при низких температурах. Оба примесных вклада подавляются внешним магнитным полем.

Для определения концентрации примеси нами было использовано выражение для эффективного магнитного момента. В случае Fe^{3+} ($S=5/2$) $n = 0.0054$.

$$\mu_{eff}^2 = n_{imp} g^2 S(S+1) \mu_B^2, \quad \mu_{eff}^2 = 8C_{imp} \quad (3.8)$$

Кривая намагниченности $M(H)$, измеренная в основном состоянии (при 5 К), не выявила никаких особенностей вплоть до 9 Тл (рисунок 3.14 правая часть). Ее наклон dM/dH постепенно уменьшается с ростом поля, хотя насыщения не достигается даже при 9 Тл.

3.4.3. Исследование поликристаллического образца $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ методом Field-Sweep ЯМР в магнитных полях до 12 Тл

В предыдущих разделах была показана эффективность ЯМР спектроскопии для изучения гелимагнетиков структуры **В31**. Для подтверждения данных магнитометрии, были проведены исследование по температурной эволюции ЯМР-линии ^{31}P в фиксированном магнитном поле 5.503 Тл на модернизированном ЯМР-спектрометре Bruker MSL-300, подробно описанном в [196, 220], при понижении температуры от комнатной.

Спектр frequency-sweep ЯМР при комнатной температуре демонстрирует относительно узкую гауссову линию (Рис. 3.15), понижение температуры ниже 100 К приводит к постепенному уширению спектра по квази-гиперболическому закону. Ширина линии $H_{loc} \sim \frac{\langle \mu \rangle}{r^3}$, а в парамагнитной области $\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{T}$, т.е. свободному колебанию магнитных моментов.

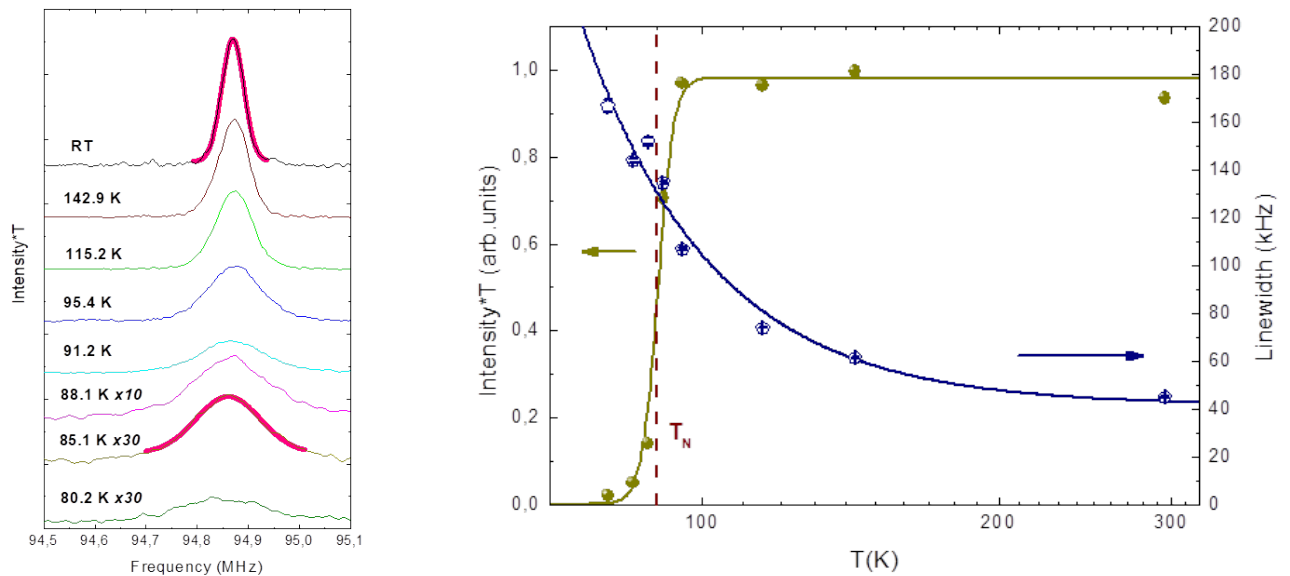


Рисунок 3.15 – Frequency-sweep ЯМР спектры на ядрах ^{31}P $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ в диапазоне температур от комнатной до 80 К (левая панель). Справа: зависимость интенсивности, умноженной на температуру (тёмно-жёлтые – экспериментальные точки, кривая аппроксимация), и ширины аппроксимации ЯМР спектра гауссовой линией от температуры, аппроксимированная по гиперболическому закону (синяя линия).

Хорошо видно, что при ~ 90 К абсолютная интенсивность гауссовой линии начинает резко уменьшаться, в то время как за ее пределами появляется некоторая интенсивность. Данное широкое распределение является следствием появления на ядре ^{31}P наведённого локального магнитного поля, другими словами, является следствием появления дальнего магнитного порядка. Отметим, что ширина линии не испытывает каких-либо выраженных особенностей как выше, так и ниже этого скачка интенсивности. Достаточно большая ширина скачка зависимости $I \cdot T$ (тёмно-жёлтые точки на правой панели рисунка 3.15) хорошо согласуется с размытой особенностью на $\chi(T)$ (Рис. 3.14 левая панель). Благодаря этим данным удалось уточнить T_N .

Для изучения основного состояния было проведено серию Field-Sweep ЯМР экспериментов при 5 К в широком диапазоне (9 – 190 МГц) фиксированных част (рисунок 3.16). Все они имеют сглаженную трапециевидную форму (см. раздел 2.6.), типичную для порошкового магнитного образца с некоторым распределением локальных полей. Данные спектры напоминают низкополевые Field-sweep спектры (рисунок 3.1, правая панель) исходного поликристаллического FeP [208].

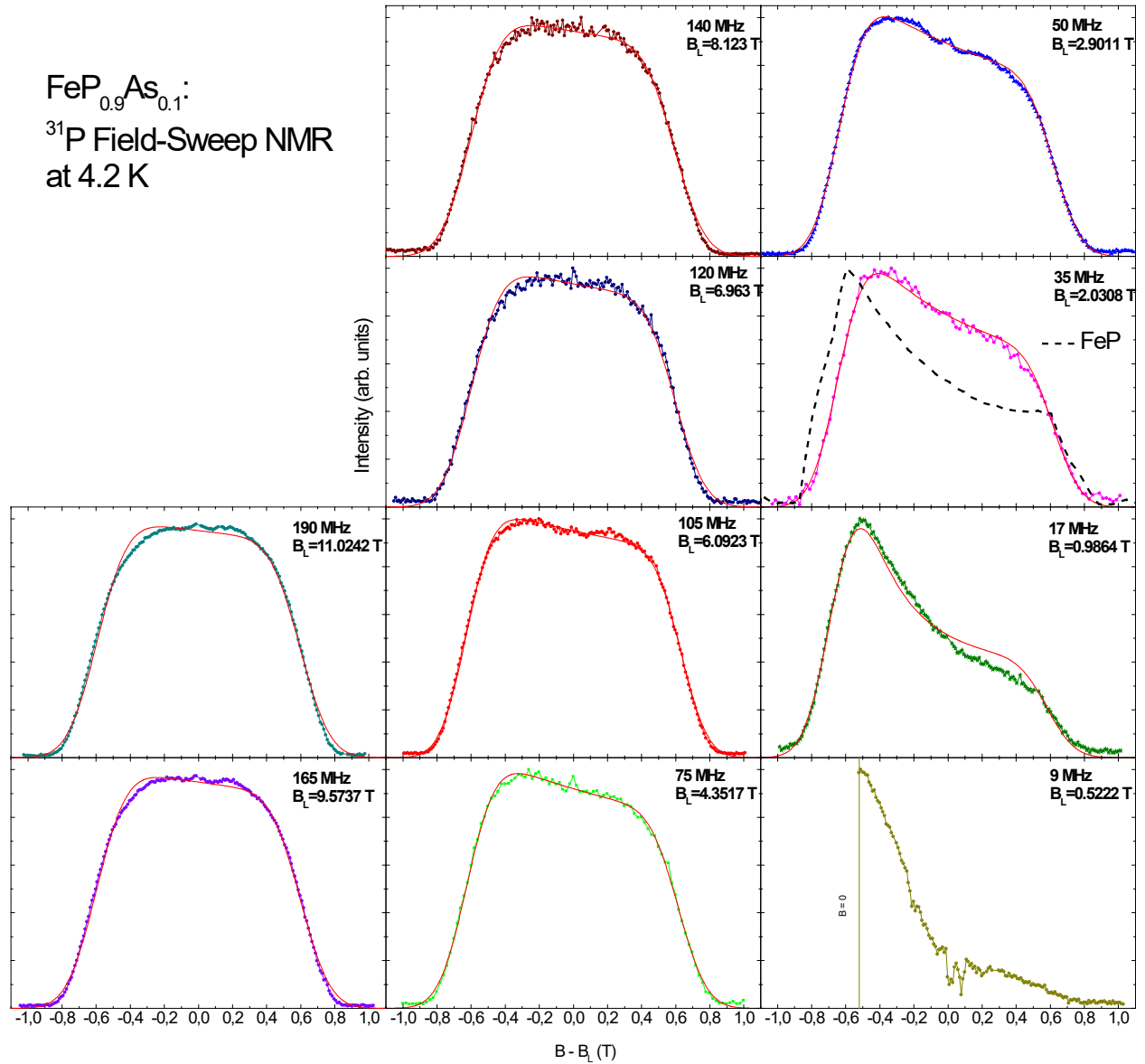


Рисунок 3.16 – Спектры Field-Sweep ЯМР ^{31}P $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ при температуре $T = 5$ К. Красные сплошные линии - моделирование по формуле (2.12).

Как видно из рисунка 3.16, все спектры, начиная с 33 МГц, можно аппроксимировать выражениями (2.11)–(2.13), что резко отличается от незамещенного FeP, для которого наблюдалось систематическое отклонение, и пришлось ввести дополнительный скос спирали, даже на 18 МГц ($B_L = 1.044$ Тл) (см. рисунок 3.2), а при дальнейшем увеличении внешнего магнитного поля, модель разделения на поли- и монокристаллические вклады (раздел 3.1) [208]. Прямое сравнение спектров развертки поля 33 МГц и 35 МГц (рисунок 3.16 третий снизу в правой панели) демонстрирует данное различие.

Полученные значения локальных полей $B_{loc} \approx 0.60 - 0.63$ Тл, чуть ниже, чем для незамещенного образца, полученные в разделе 3.1 данной диссертации (0.69 – 0.72 Тл). Моделирование спектра на частоте 17 МГц демонстрирует небольшое расхождение с экспериментом, которое объясняется тем, что значения локального поля на фосфоре и его анизотропии, сопоставимы с Ларморовским $B_L = 0.9864$ Тл.

Главным отличием спектров ЯМР $FeP_{0.9}As_{0.1}$ от FeP является отсутствие каких-либо признаков скоса спирали и спин-реориентационного перехода вплоть до ~ 12 Тл. Этот факт указывают на стабилизацию геликоида 10% замещением фосфора на мышьяк. Этот вывод хорошо согласуется с предыдущими оценками коэффициентов обменного взаимодействия [23], которые помещают $FeP_{0.9}As_{0.1}$ в чисто гелимагнитную область фазовой диаграммы Kallel [21], несмотря на то, что FeP находится близко к границе гелимагнетизм-ФМ. Используя магнитный момент железа $\mu_{Fe} = 0.42\mu_B$ из [23], мы можем определить нижнюю оценку энергии спин-флип как:

$$\Delta > \mu_{Fe} B_{max} = 0.42\mu_B * 12T = 3.4K \quad (3.9)$$

Форма спектра ЯМР в нулевом поле, изображённая на рисунке 3.17, в целом напоминает спектр FeP , хотя и более уширен.

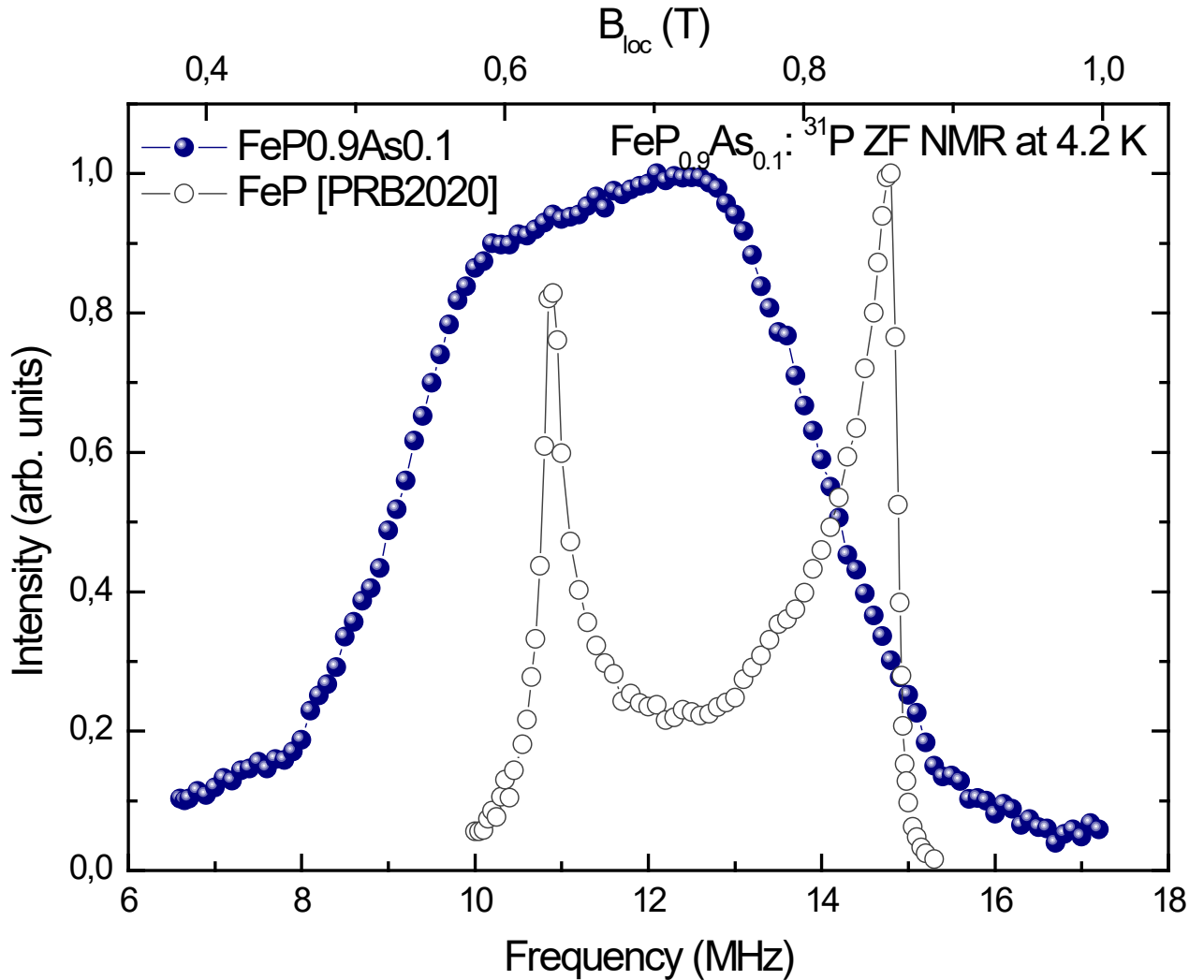


Рисунок 3.17 – ZF-NMR спектр $FeP_{0.9}As_{0.1}$ в сравнении с спектром незамещенного FeP .

Он также имеет две особенности на ~ 10.0 и ~ 12.5 МГц, которые размыты от пиков до плавных перегибов. Подобно FeP , эти особенности могут соответствовать минимуму и максимуму анизотропного распределения локальных полей. Что подтверждает предыдущее наблюдение уменьшения значений локальных полей на фосфоре. Действительно, спектр $FeP_{0.9}As_{0.1}$ смещен в сторону меньших полей на ~ 0.1 Тл относительно спектра FeP . Это уменьшение локальных полей можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, любое замещение может привести к неоднородности соединения и, как следствие, к уменьшению параметров порядка, включая значения локальных полей. С другой стороны, эксперимент по нейтронной дифракции [23] констатирует увеличение вектора распространения

геликоиды из-за замещения 10% мышьяка $c \sim 0,2 \times 2\pi c^*$ до $0,254 \times 2\pi c^*$, что также может уменьшить локальное поле в позиции фосфора даже без уменьшения магнитных моментов железа.

Так же была измерена полевая зависимость скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ при 5 К для частот, перечисленных выше. Все измерения, во избежание возможного вклада фосфорсодержащих примесей, проводились в поле $B = B_L - 0.2$ Тл. Почти все кривые восстановления аппроксимированы растянутой экспонентой $I(\tau) \sim \{1 - \exp[-(\tau/T_1)^\beta]\}$ с коэффициентом растяжения $\beta \approx 0.6 \pm 0.1$. Единственное исключение составляет кривая для $f_L = 9$ МГц, которая характеризуется значением $\beta \approx 0.96 \pm 0.12$, т.е. почти простой экспоненциальной зависимостью. Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1(f_L)$ монотонно падает вплоть до $f_L \sim 60$ МГц, за которым следует область почти постоянных значений $1/T_1$ (рисунок 3.18). Это частично согласуется со стандартным уравнением Бломбергена-Перселла-Паунда для скоростей спин-решеточной релаксации через флуктуирующие магнитные поля [221]:

$$1/T_1 \propto \frac{\chi^T f_c}{f_c^2 + f_L^2} \quad (3.10)$$

Где f_c — характерная частота магнитных флуктуаций.

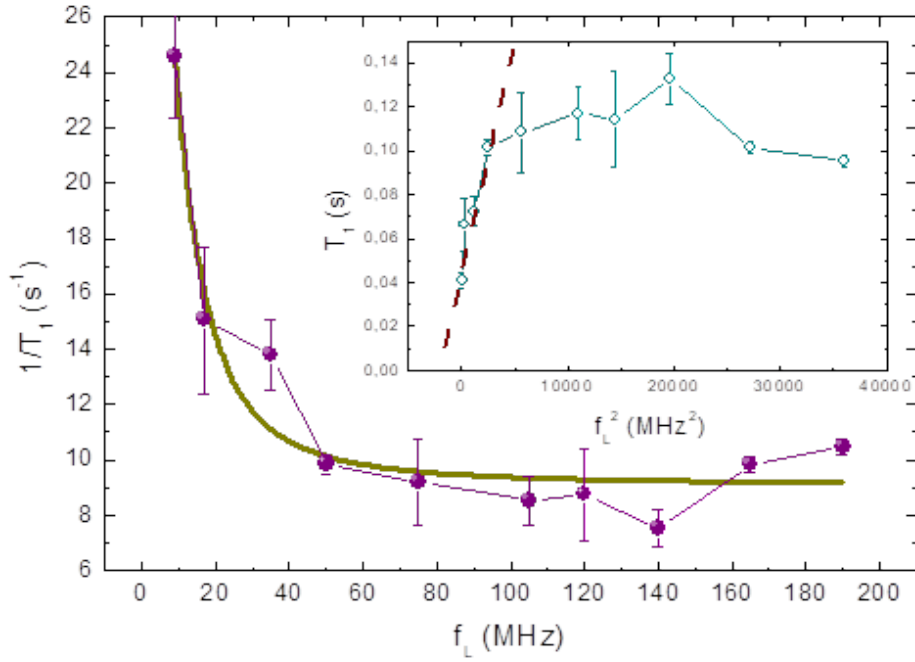


Рисунок 3.18 – Полевая зависимость скорости спин-решёточной релаксации. Жёлтая кривая – аппроксимация по формуле (3.11).

Однако с увеличением поля наблюдается отклонение от уравнения (3.15). Это отчетливо видно на зависимости $T_1(f_L^2)$ (вставка на рисунке 3.18), которая должна быть линейной согласно уравнению (3.10). Это побудило нас ввести в уравнение независимый от поля член $1/(T_1 F_L^2)$:

$$1/T_1 \propto \frac{\chi T f_c}{f_c^2 + f_L^2} + 1/T_1^{FI} \quad (3.11)$$

Действительно, модифицированное выражение (3.11) хорошо соответствует экспериментальным данным (темно-желтая сплошная линия на рисунке 3.18). Наилучшее приближение достигается при $1/(T_1^{FI}) = 9.1 \pm 0.6 \text{ c}^{-1}$ и $f_c = 9.6 \pm 3.7 \text{ МГц}$. Такое высокое значение члена, не зависящего от поля, согласуется с умеренным растяжением релаксационных кривых, упомянутым выше: растяжение может указывать на структурный беспорядок как на один из основных механизмов релаксации, который должен быть независимым от внешнего поля.

Таким образом, 10% замещение мышьяка в FeP демонстрирует прекрасный пример стабилизации гелимагнитной структуры без существенного искажения основных параметров решетки и магнитных свойств.

ГЛАВА 4. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ХОЛДЕЙНОВСКИХ ЦЕПОЧЕК НА ОСНОВЕ V^{3+}

Среди органических Холдейновских соединений [11, 129, 150, 222, 223, 224, 225, 226] все являются изолированными цепочками Ni^{2+} ($3d^8$). Неорганические соединения с цепочками $S=1$ представлены Y_2BaNiO_5 [124], $SrNi_2V_2O_8$ [132], $PbNi_2V_2O_8$ [133], $AgVP_2S_6$ [134] и $Ba_2V(VO_4)_2(OH)$ [227], только последние две системы содержат изолированные цепочки V^{3+} ($3d^2$). По этой причине, открытие двух новых Холдейновских цепочек на ванадии NH_4VPO_4OH и $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ является большим событием.

4.1. Исследование нового металлоорганического соединения NH_4VPO_4OH , проявляющего холдейновское поведение

NH_4VPO_4OH был впервые синтезирован во второй половине 2023 года А.Ш. Самариним (Сколковский институт науки и технологий) гидротермальным методом в одну стадию. Для этого 0,0043 моль V_2O_5 (0,782 г), 0,0102 моль $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (2,133 г) и 0,0086 моль $NH_4H_2PO_4$ (0,989 г) растворяли в 22 мл деионизированной H_2O при перемешивании при 70 °С, рН раствора доводили до 7 с помощью раствора аммиака. Контроль значения рН осуществляли с помощью рН-метра. Полученный раствор темно-зеленого цвета переносили в тефлоновый сосуд объемом 35 мл (заполнение реактора на 2/3), герметично закрывали в автоклаве и подвергали гидротермальной обработке при 230 °С в течение 20 ч. После этого автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры. Бледно-желтый порошок фильтровали, промывали деионизированной водой 5 раз центрифугированием и сушили в течение ночи при 75°С. Кристаллическая структура, изображённая на рисунке 4.1, уточнялась по методу Ритвельда.

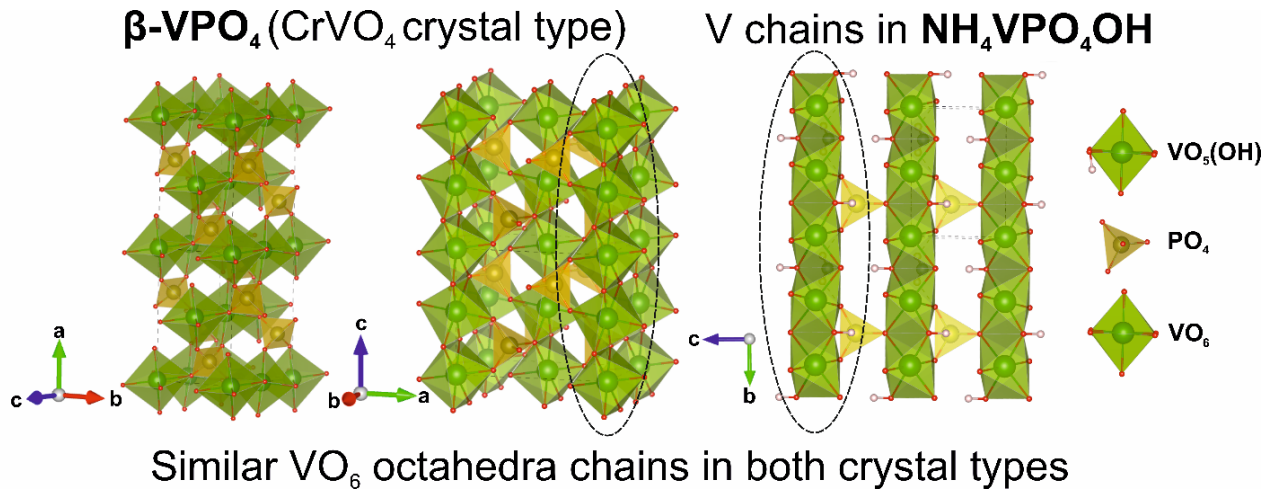


Рисунок 4.1 – Кристаллическая структура β -VPO₄ (слева) и фрагмент NH₄VPO₄OH – слой цепочек октаэдров VO₅OH, соединенных группами PO₄ (справа) [228].

NH₄VPO₄OH кристаллизуется в виде игольчатых частиц длиной до 10 мкм, их игольчатая морфология проиллюстрирована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и показана на рисунке 4.2. Для проверки ожидаемой формулы были проведены измерения SEM-EDX и подтверждено равенство содержания V и P.

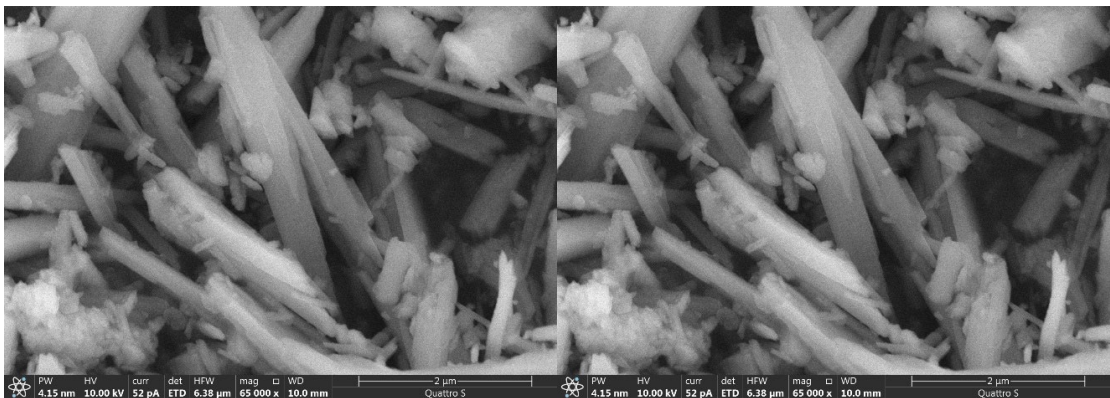


Рисунок 4.2 – Снимки СЭМ NH₄VPO₄OH [228].

Термический анализ (TG-DSC) NH₄VPO₄OH был выполнен в потоке Ar в диапазоне температур 25–900 °С, как показано на рисунке 4.3 левая панель. Потеря веса, которая начинается выше 150 °С, соответствует удалению H₂O и аммиака. Согласно данным XRD, нагревание в инертной атмосфере приводит к образованию β -VPO₄ (Рис. 4.3 правая панель).

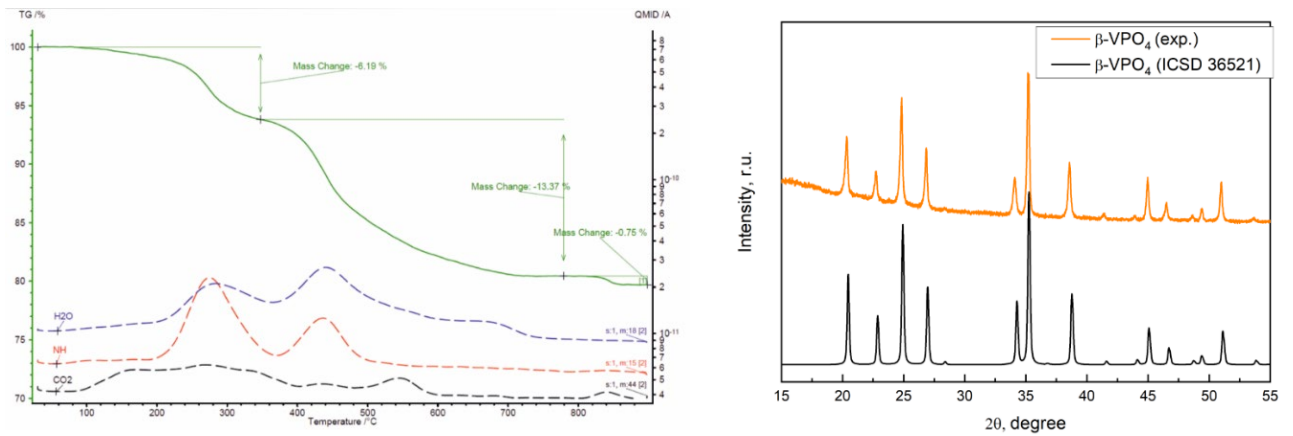


Рисунок 4.3 – Слева: TG-MS кривые, измеренные в потоке аргона. Фиолетовая пунктирная кривая соответствует сигналу от H_2O , оранжевая пунктирная - NH группе, чёрная пунктирная - CO_2 . Правая часть рентгеновская дифракционная картина NH_4VPO_4OH после эксперимента TG-MS демонстрирует полный распад образца и остаток в виде $\beta-VPO_4$ [228].

Кристаллическая структура $[NH_4]^+[V(PO_4)(OH)]^-$ представляет собой пластинчатую структуру, состоящую из бесконечных слоев $[VPO_4(OH)]_\infty$, выровненных перпендикулярно кристаллографической оси a элементарной ячейки в пространственной группе $P2_1/m$, как показано на рисунке 4.1. Пространство между слоями заполнено катионами аммония, NH_4^+ . Слои $[VPO_4(OH)]$ построены из цепочек октаэдров, имеющих общие ребра VO_6 (если учитывать гидроксильную группу, формулу октаэдров можно записать как $VO_5(OH)$). Кроме того, цепочки октаэдров укреплены фосфатными тетраэдрами. Присутствие катиона аммония и гидроксильной группы было продемонстрировано данными Фурье-ИК-спектроскопии и термическим анализом (Рис. 4.3). Октаэдры VO_6 слегка искажены двумя парами расстояний $V-O$, варьирующимися от 1.977(5) до 2.017(5) Å и двумя более длинными расстояниями, равными 2.017(5) Å. Тетраэдры PO_4 характеризуются расстояниями $P-O$: 1.528(8), 1.609(4), 1.549(3)×2 со средним значением 1.566 Å.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , снятые при $\mu_0H = 0.1$ Тл и 9 Тл в NH_4VPO_4OH , показаны на рисунке 4.4 (левая панель). Полевая

зависимость намагниченности $M(H)$ в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ в импульсных магнитных полях представлена правой панели рисунка 4.4.

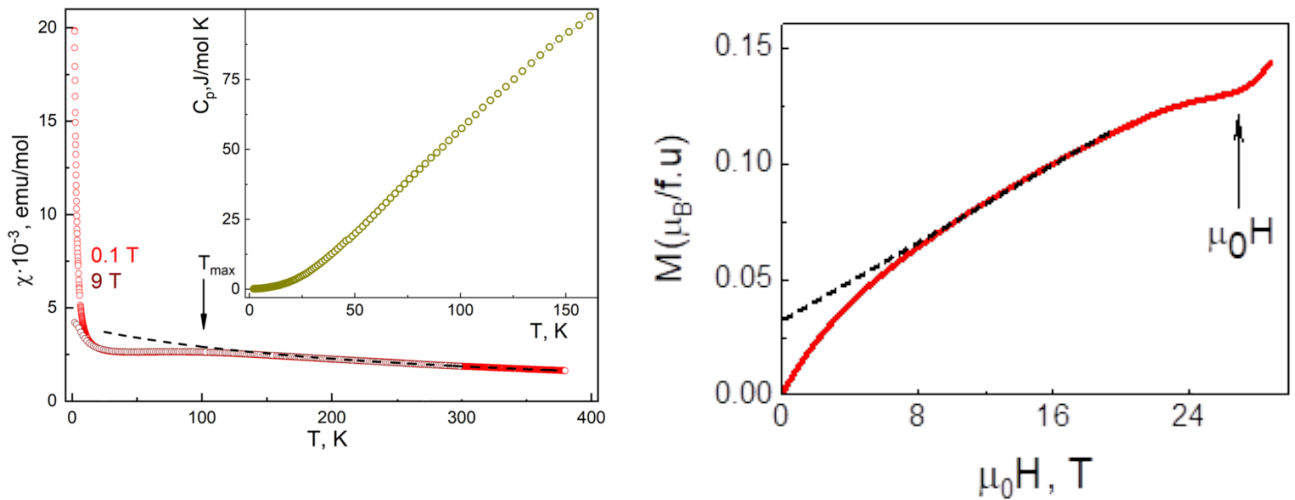


Рисунок 4.4 – Левая панель: Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , снятые при $\mu_0H=0.1$ Тл и 9 Тл. Пунктирная линия представляет собой аппроксимацию законом Кюри-Вейсса. Вставка: Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p . Правая панель: Полевая зависимость намагниченности M , снятая при 2,5 К в импульсном магнитном поле до 29 Тл, и ее экстраполяция к нулевому магнитному полю (штриховая линия). Стрелкой отмечено критическое магнитное поле подавления Холдейновской щели [228].

Отметим, что удельная теплоемкость C_p , показанная на вставке рисунка 4.4, не демонстрирует признаков наличия дальнего магнитного порядка вплоть до 2 К.

Зависимость $\chi(T)$, снятая в поле 0.1 Тл, демонстрирует ярко выраженный низкотемпературный рост типа Кюри-Вейсса $\sim \frac{1}{(T-\theta)}$, который может быть подавлен внешним магнитным полем. При низких температурах магнитный отклик $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ обусловлен не примесями в исследуемом образце, а краевыми спинами фрагментов цепочек. Кюри-Вейссовское поведение концевых спинов подробно обсуждалось в главе 1.3.1. данной диссертации. Значительный низкотемпературный рост, подавляющийся полем, обусловленный вкладом концевых спинов, не позволяет с уверенностью сказать, что широкий

корреляционный максимум ~ 100 К на температурной зависимости магнитной восприимчивости является однозначным доказательством холдейновского поведения данной системы. А аппроксимация зависимости $\chi(T)$ по закону Кюри-Вейссу не позволяет разделить вклад в низкотемпературный рост от примеси и от концевых спинов, поэтому его количественный анализ из аппроксимации $\chi(T)$ и кривой $M(H)$ (Рис. 4.4) дает лишь оценку верхней границы количества концевых спинов.

Как было описано в разделе 1.3.2, главное преимущество метода ЯМР спектроскопии для исследования магнетиков заключается в том, что температурнозависимая часть сдвига пропорциональна χ_{spin} . По причине того, что высокополевая кривая $\chi(T)$ была снята в поле 9 Тл, для ЯМР-эксперимента было выбрано то же поле. Поле выставлялось и контролировалось во время эксперимента по ЯМР стандарту для ядер ^{31}P : 85%-ому водному раствору H_3PO_4 (таблица 3.1). Типичные ЯМР-спектры ^{31}P $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$, измеренные в фиксированном магнитном поле $\mu_0 H = 9$ Тл, показаны на вставке к рисунку 4.5. Температурная зависимость сдвига демонстрирует широкий максимум около 100 К, что согласуется с максимальным положением матричного вклада в магнитную восприимчивость (рисунок 4.4). В диапазоне температур 24–300 К экспериментальная зависимость $K(T)$ была аппроксимирована разложением Паде (1.32) [149, 150], что даёт параметр внутривещного обменного взаимодействия $J_1 = 83$ К и значение щели $\Delta = 34.6$ К, что неплохо соотносится с магнитными измерениями.

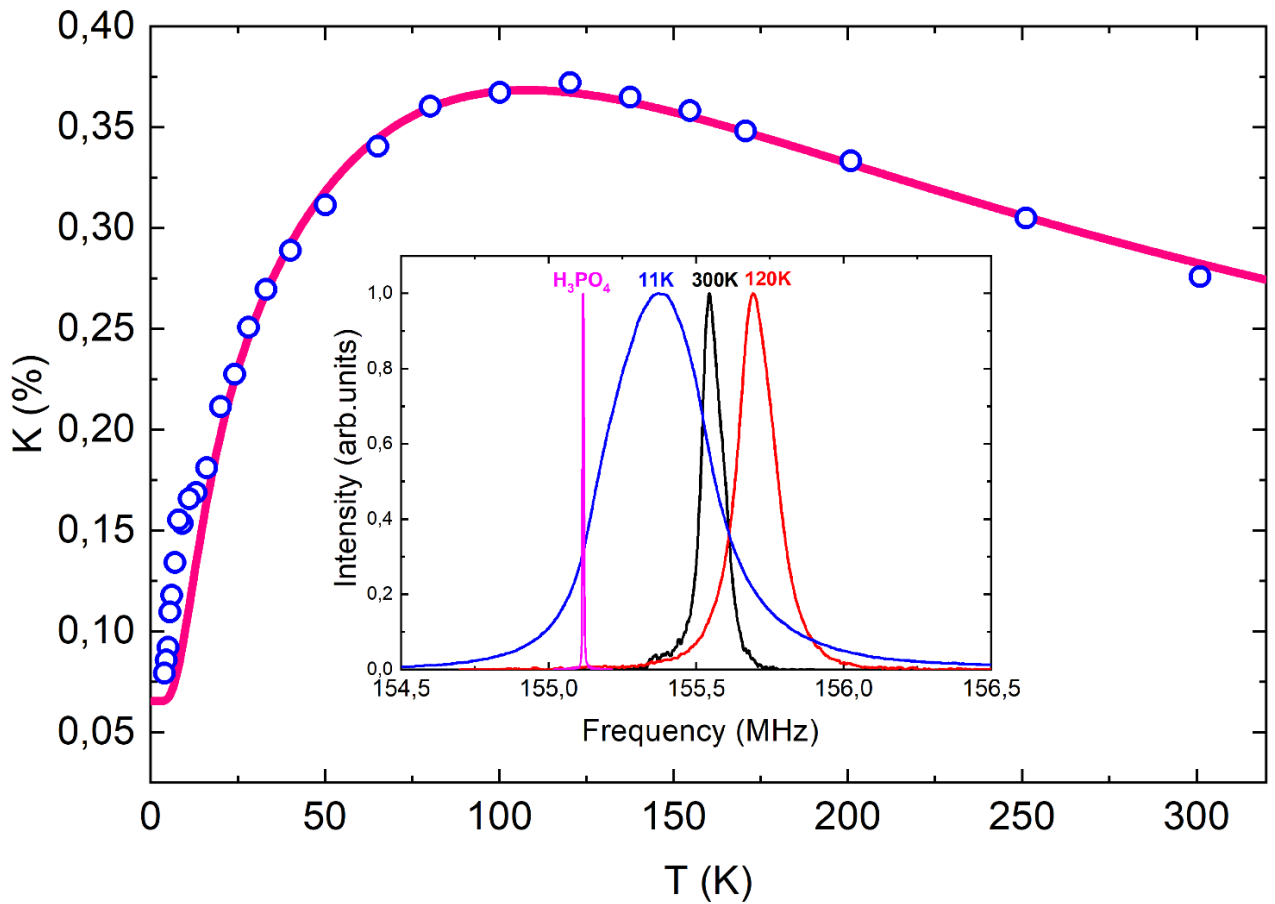


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость ЯМР сдвига ^{31}P в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ в поле 9 Тл, взятого как положение максимума линии относительно 85% водного раствора фосфорной кислоты. Красная сплошная линия представляет собой приближение Паде (1.32) [149, 150]. Вставка: спектры ЯМР ^{31}P $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ при 11, 120 и 300 К [228].

Линия ЯМР ^{31}P постепенно уширяются с понижением температуры (Рис. 4.6). Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^{31}P , взятой как полная ширина на половине максимума (FWHM), показана на рисунке 4.6. Ниже 100 К FWHM может быть хорошо описана с помощью уравнения Кюри-Вейсса с почти нулевым значением $\theta = 1.59(3)$ К, что указывает на то, что основным источником уширения линии являются дипольные магнитные поля H_{dip} , индуцированные в узлах фосфора неспаренными спинами $S=1/2$ на краях цепочек Холдейна конечной длины. H_{dip} пропорционально усредненному по времени магнитному моменту $\langle \mu \rangle$ неспаренного электрона краевого иона V^{3+} .

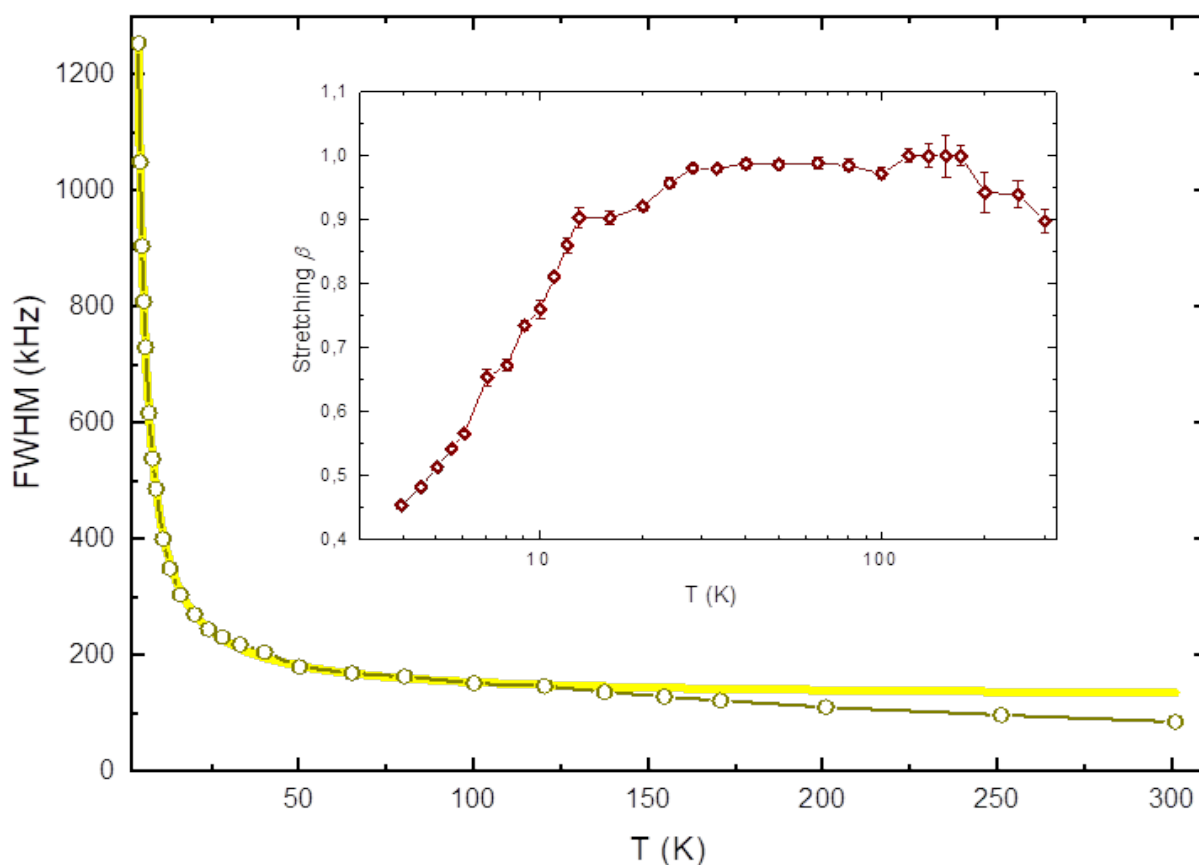


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость ширины линии ^{31}P в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$, измеренная в поле 9 Тл. Вставка: коэффициент растяжения β кривых восстановления ядерной намагниченности в зависимости от температуры [228].

Для получения информации о спиновой динамике системы, была исследована температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации ($1/T_1$). Кривые восстановления ядерной намагниченности ^{31}P показали двойное экспоненциальное поведение и были аппроксимированы суммой двух растянутых экспоненциальных функций $\exp[-(\tau/T_1)^\beta]$. Происхождение медленной компоненты с характерными значениями $1/T_1$ на два порядка меньше, чем у быстрой компоненты (рисунок 4.7), пока неясно и требует дополнительных исследований.

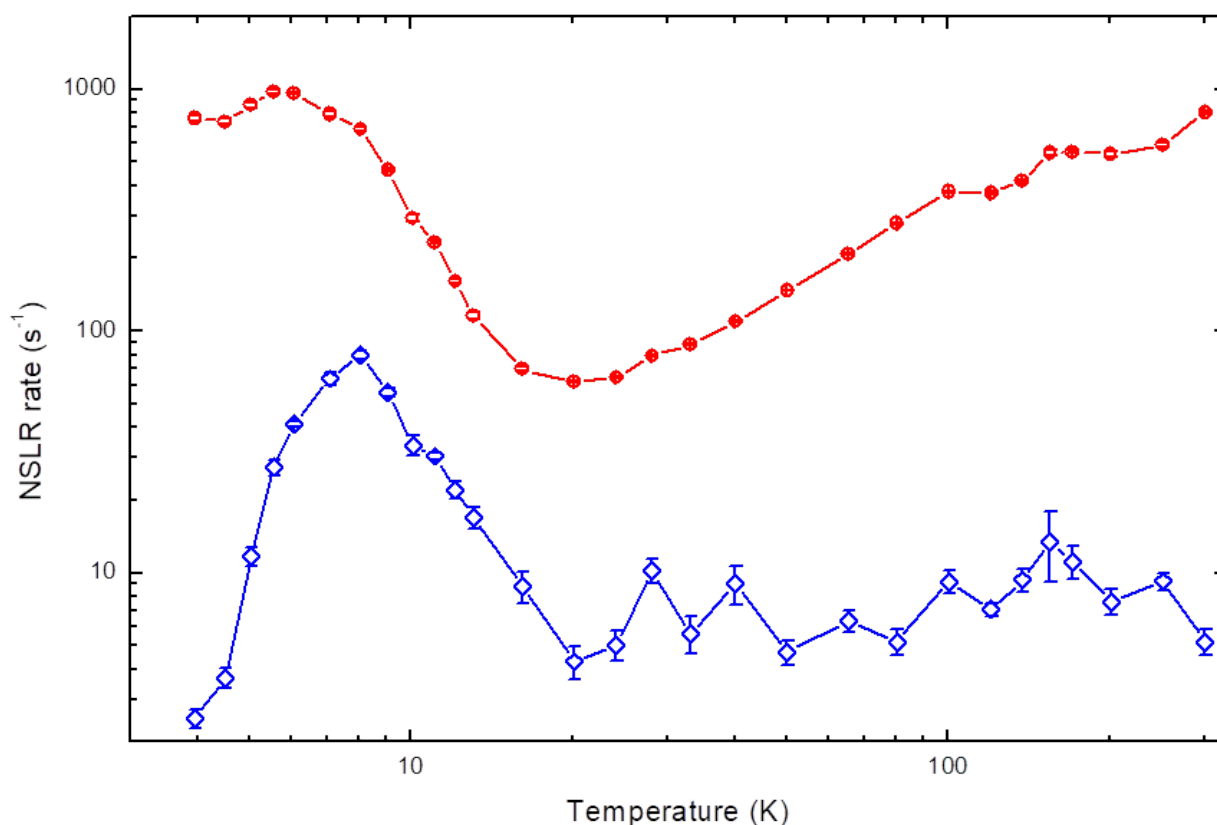


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{31}P $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$, измеренная в поле 9 Тл. Быстрая релаксационная компонента изображена красными точками, медленная – синими [228].

По мере того, как матрица Холдейна приближается к своему основному состоянию спинового синглета, основные вклады в сдвиг и ширину линии (Рис. 3.21 и 3.22) и $\chi(T)$ исходят от парамагнитных центров. При самых низких температурах, как было описано в разделе 1.3.2., краевые спины $S=1/2$ имеют тенденцию застывать в состояние спинового стекла, о чем свидетельствует подъем скорости релаксации (Рис. 4.7). За этим подъемом следует широкий максимум около 6 К, который можно рассматривать как температуру начала стеклования. Наблюдаемое существенное (на порядок величины) увеличение $1/T_1$ вызвано критическим замедлением спиновых флуктуаций вблизи температуры замерзания [229, 230, 231].

Таким образом, согласно термодинамическим и ЯМР-измерениям, подтвержденным *ab initio* расчетами, $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ представляет собой редкий случай Холдейновской спиновой цепочки со спином $S = 1$ на основе ионов V^{3+} .

4.2. Исследование нового металлоорганического соединениях (enH₂)_{0.5}VPO₄OH, проявляющего холдейновское поведение

(enH₂)_{0.5}VPO₄OH был впервые синтезирован после NH₄VPO₄OH (в 2024 году А.Ш. Самариным (Сколковский институт науки и технологий)) гидротермально в один этап путем смешивания 0.0008 моль V₂O₃, 0.0016 моль H₃PO₄ и 0.005 моль H₃N(CH₂)₂NH₃ в 0.44 моль деионизированной H₂O при 100 об/мин перемешивании при комнатной температуре в тefлоновом сосуде объемом 30 мл. Затем сосуд был запечатан в стальном автоклаве, и смесь была подвергнута гидротермальной обработке при 205 °С в течение 7 дней при постоянном перемешивании (750 об/мин). После этого автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить образец бледно-песчаного тонкого порошка. Далее тщательно фильтровали и промывали деионизированной водой 5 раз с центрифугированием. Затем сушили в течение ночи при 75 °С в вакуумной печи, готовый образец хранился в инертной (Ar) атмосфере до использования [232].

Кристаллическая структура была уточнена из данных PXRD с использованием метода Ритвельда. В качестве исходной структурной модели использовался изоструктурный (enH₂)_{0.5}FePO₄OH. Фон оценивался набором полиномов, выполнялся расчет параметров элементарной ячейки и уточнение атомных координат. Согласно фазовому анализу, не было обнаружено следовых примесей, как показано на рисунке 4.8. Вставка к рисунку 4.8 представляет собой изображение образца, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

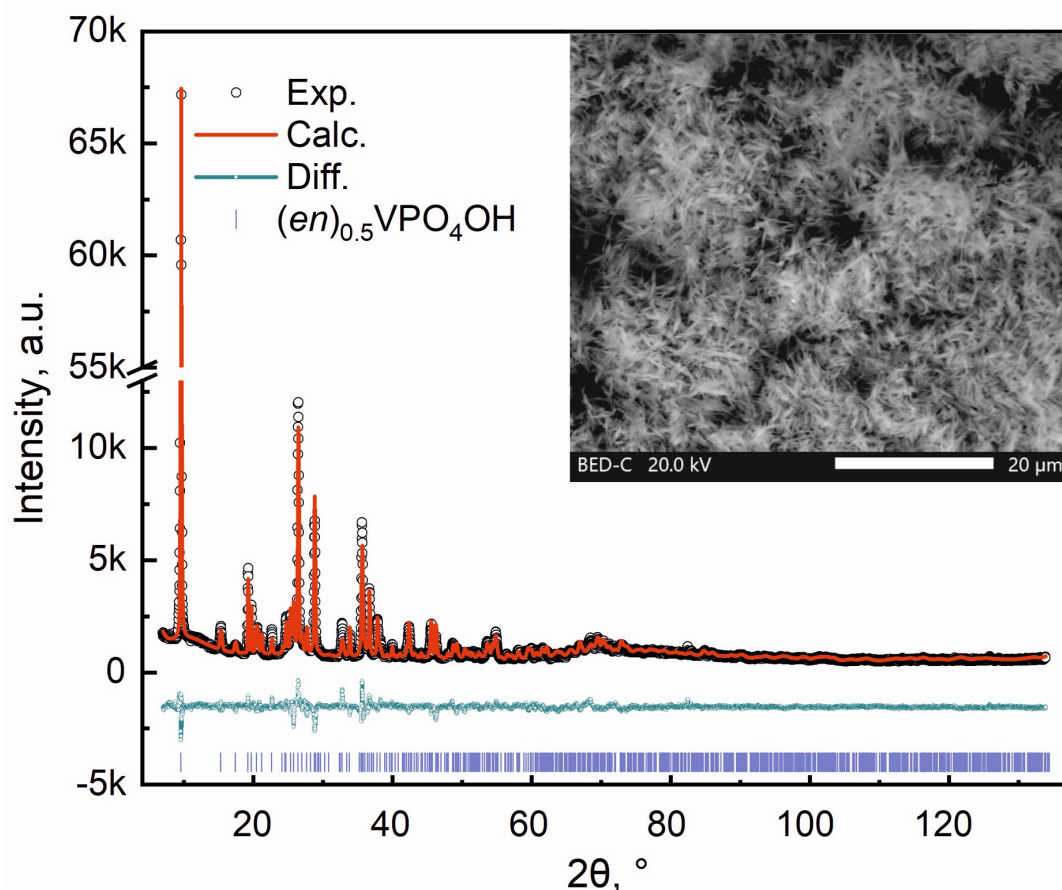


Рисунок 4.8 – Экспериментальные, расчетные и разностные профили дифракции $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$. Вставка: СЭМ-изображение образца [232].

Кристаллическая структура показана на левой вставке рисунка 4.9. Присутствие этилендиаминовых и гидроксильных групп в $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ было подтверждено Фурье-инфракрасной спектроскопией, как показано на рисунке 4.9 (правая часть). Присутствие гидроксильной группы проявляется острым максимумом, расположенным при 3492 см^{-1} ($\nu(OH)$), группа между 3300 и 2400 см^{-1} соответствует колебаниям N–H и C–H в фрагменте enH_2^{2+} . Самый интенсивный максимум ($\sim 3166\text{ см}^{-1}$) связан с N–H, который участвует в образовании водородных связей. При меньших волновых числах (1750 – 1250 см^{-1}) наблюдаются три группы пиков, отражающих присутствие enH_2^{2+} в межслоевом пространстве. Третья пара пиков соответствует модам C–H, максимумы, расположенные в диапазоне 1100 – 500 см^{-1} (за исключением максимума при $810\text{ см}^{-1} - \delta(V-OH)$), связаны с изгибными и валентными колебаниями связей O–P–O. Пик при 1100 см^{-1} соответствует $\delta(P-OH)$.

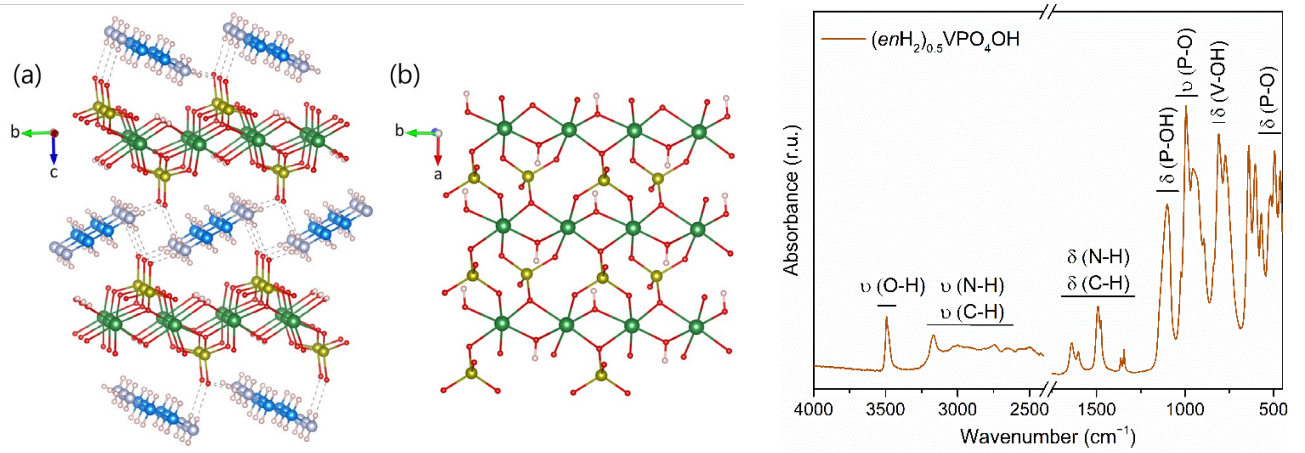


Рисунок 4.9 – Слева: (а) Кристаллическая структура $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$, слои VPO_4OH разделены слоями катионов enH_2^{2+} . (б) Один слой VPO_4OH , соединённый группами PO_4 , образующий слой VPO_4OH . Цвета: атомы ванадия — светло-зеленый, атомы фосфора — желтый, атомы кислорода — красный, атомы азота — светло-голубой, атомы углерода — тёмно-синий, атомы водорода — бледно-розовый. Справа: FRIR спектр $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ [232].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ , полученная при $\mu_0H = 0.1$ Тл в режиме FC, показана на рисунке 4.10 (а). На ней виден широкий корреляционный максимум с центром в районе 150 К, за которым следует быстрый рост при понижении температуры. Рост при низких температурах можно приписать следовому количеству (0.75 %) примесей в образце, которые создают оборванные связи со спином $S = 1/2$ на концах сегментов спиновой цепи. Кривая $\chi(T)$ может быть аппроксимирована суммой закона Кюри, ответственного за примеси, и восприимчивости бездефектной Холдейновской цепочки, заданной разложением Паде (1.32) [149, 150]. При предположении $\Delta = 0.41$ J и g-фактора $g = 2$ наилучшее соответствие, показанное на рисунке 4.10 (а), было получено с использованием не зависящего от температуры члена $\chi_0 = -6.88 \times 10^{-5}$ едн/моль, константа Кюри $C = 0.045$ еднК/моль, температуры Вейсса $\Theta = -2.1$ К и внутрицепочечного обмена $J = 144.7$ К ($\Delta = 59.3$ К). Значение C соответствует $n_{imp} = 0.75$ %. Каждая примесь приносит два $S = 1/2$ оборванных спина на концах сегмента Холдейновской цепочки. Значение χ_0 согласуется с суммой констант Паскаля отдельных ионов в

$(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$. Отрицательный знак температуры Вейсса указывает на слабую антиферромагнитную связь между оборванными связями спина $S = 1/2$.

Полевая зависимость намагниченности $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$, снятая при 2 К, показана на рисунке 4.10 (b). Температурная зависимость удельной теплоёмкости в $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ показана на рисунке 4.10 (c). Вплоть до 2 К не наблюдается никаких особенностей. Экспериментальные данные можно аппроксимировать суммой моделей Дебая ($\Theta_D = 282.5$ К) и Эйнштейна ($\Theta_E = 734.5$ К), как показано зелеными и синими сплошными линиями. Эти две моды отражают наличие тяжелых (V, P) и легких (H, C, N, O) атомов в структуре $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$.

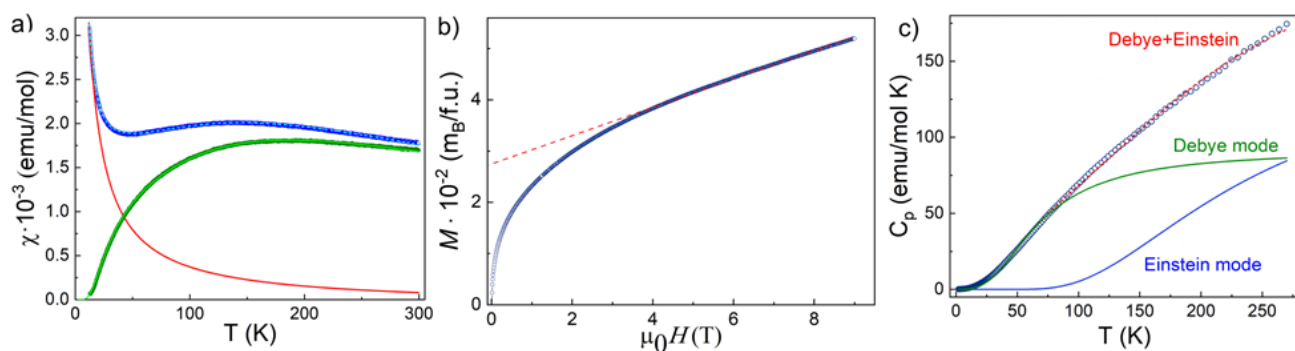


Рисунок 4.10 – (a) Температурная зависимость магнитной восприимчивости, $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ в режиме FC в поле 0.1 Тл. Экспериментальные данные (синие символы) аппроксимированы суммой примесного вклада (красная сплошная линия) и вклада бездефектной цепочки (зеленая сплошная линия). Последний был получен путем удаления примесного вклада.

(b) Полевая зависимость намагниченности при 2 К.

(c) Температурная зависимость удельной теплоемкости, аппроксимированная суммой моделей Дебая (зеленая линия) и Эйнштейна (синяя линия) [232].

Спектры ЯМР ^{31}P , а также скорость спин-решеточной релаксации были измерены, как и предыдущее соединение в магнитном поле 9 Тл в диапазоне температур 2.5 – 310 К. Подобно NH_4VPO_4OH [228], спектры состоят из одной практически симметричной линии, постепенно уширяющейся с понижением температуры. Но ширина линии и её уширение существенно меньше, чем в

предыдущем образце [228]. Температурная зависимость ширины линии ЯМР, оцененная как полная ширина на половине максимума (FWHM), показана на нижней вставке к рисунку 4.10. В отличие от $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ [228] зависимость хорошо описывается степенным законом $\sim T^n$ с $n = -0.40 \pm 0.01$ во всем исследованном диапазоне температур [232].

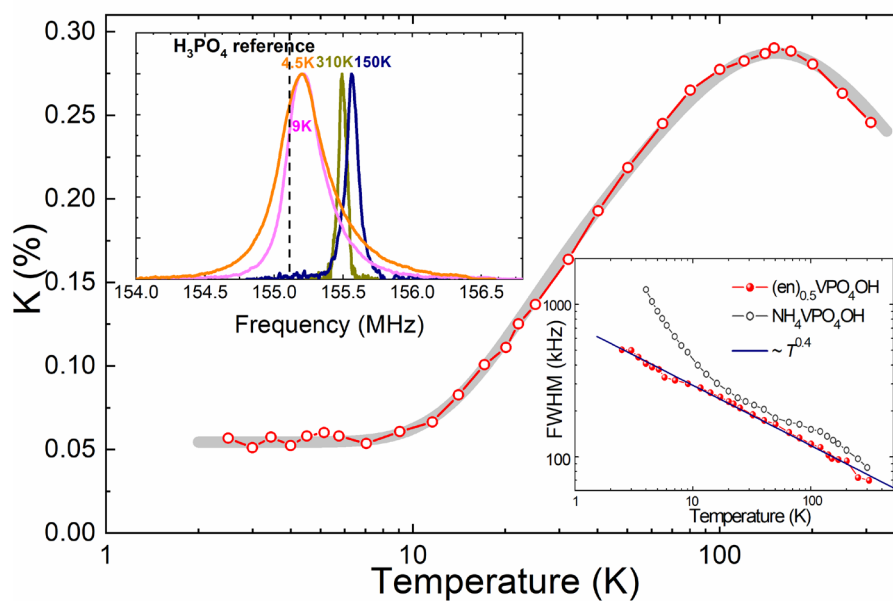


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость сдвига ЯМР ^{31}P $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. Толстая серая линия аппроксимация по формуле Паде (1.32) [149, 150]. Верхняя вставка: спектры ЯМР ^{31}P , полученные при 4.5, 9, 150 и 310 К. Положение частоты Лармора в 85% водном растворе H_3PO_4 в поле 9 Тл обозначено пунктирной линией. Нижняя вставка: FWHM спектров ЯМР ^{31}P как функция температуры в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ [232] и $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ (из предыдущего параграфа [228]).

Во всем температурном диапазоне температурная зависимость экспериментального $K(T)$ была успешно аппроксимирована уравнением Паде (1.32) для Холдейновских цепочек с $J = 118(2)$ К, что даёт величину щели $\Delta = 48.4$ К. Эта щель меньше, чем полученная из кривой $\chi(T)$, поскольку она была получена при гораздо более высоком поле (9 Тл). Основным преимуществом метода ЯМР является то, что определение величины щели из Найтовского сдвига не зависит от примесного вклада. В отличие от $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ [228], $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$

не показывает выраженного низкотемпературного поведения сдвига типа Кюри-Вейсса, который возникает из-за неспаренных спинов $S = 1/2$ на краях конечной длины спиновых цепочек Холдейна $S = 1$. Это наблюдение согласуется с данными по магнитной восприимчивости, которые показывают, что $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ имеет в 4 раза меньше парамагнитных центров, чем NH_4VPO_4OH (0.75 % против 3 % [228]), что указывает на то, что сегменты Холдейновской цепочки $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ существенно длиннее, чем у NH_4VPO_4OH .

Аналогично NH_4VPO_4OH [228] (предыдущий параграф), для получения информации о спиновой динамике системы, была исследована температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации ($1/T_1$) (рисунок 4.11). Кривые восстановления ядерной намагниченности ^{31}P показали двойное экспоненциальное поведение и были аппроксимированы суммой двух растянутых экспоненциальных функций $\exp[-(\tau/T_1)^\beta]$.

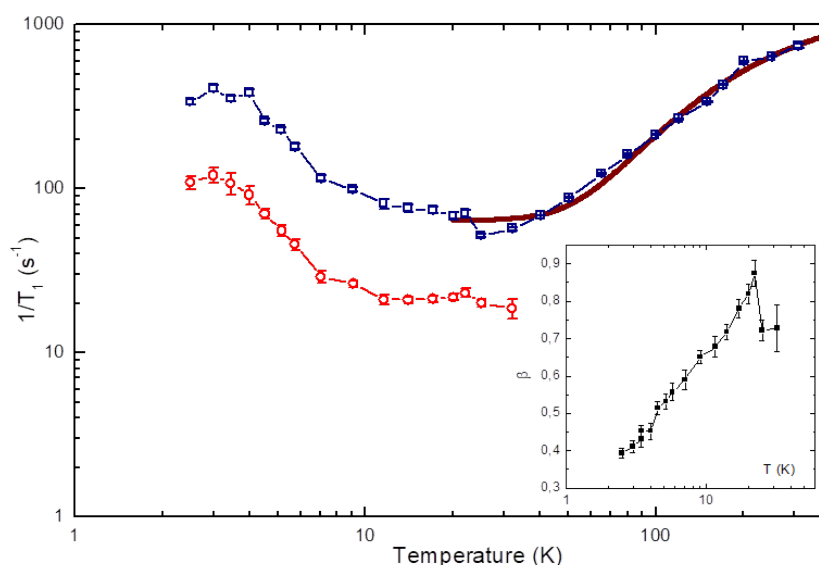


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости скоростей быстрой и медленной компоненты спин-решёточной релаксации ^{31}P $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$, измеренные в поле 9 Тл. Быстрая релаксационная компонента изображена синими квадратами, медленная — красными кружками. Вставка: коэффициент растяжения β медленной релаксационной компоненты в зависимости от температуры [232].

Быстрая компонента выше 40 К доминирует (практически на порядок), следовательно, приписывается каналу релаксации через электронные спины $S = 1$ Холдейновских цепочек. По-видимому, медленная компонента – релаксация через неспаренные краевые спины [231]. Ниже 30 К цепочка приближается к своему основному состоянию спинового синглета, и относительные веса двух релаксационных компонент становятся практически одинаковыми. При понижении температуры ниже 10 К как $1/T_1^{\text{fast}}$, так и $1/T_1^{\text{slow}}$ начинают расти, достигая максимума около 3 К. Такое поведение характерно для образования неупорядоченного спинового стекла неспаренных спинов $S = 1/2$.

Зависимость скорости спин-решёточной релаксации можно описать [233]:

$$1/T_1 = 2\gamma_n^2 k_B T \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n} \quad (3.12)$$

где γ_n — ядерное гиромагнитное отношение, $A(q)$ — сверхтонкая связь, а $\chi''(q, \omega_n)$ — диссипативная составляющая динамической восприимчивости, оцененная на ядерной ларморовской частоте ω_n и волновом векторе q .

Быструю компоненту спин-решеточной релаксации в диапазоне 20–311 К можно описать активационном законом с дополнительным постоянным членом $1/T_1^{\text{fast}} = 1/T_1^{\text{const}} + A \cdot \exp(-\Delta_R/k_B T)$ (толстая линия на рисунке 4.11). Значение щели из этой аппроксимации составило $\Delta_R = 229 \pm 18$ К, что намного выше значения из данных по сдвигу линии. Однако завышение значения спиновой щели в экспериментах по измерению скорости спин-решёточной релаксации является обычным для систем Холдейна; оно возникает, по крайней мере, из-за динамической восприимчивости, участвующей в процессе релаксации, а также $A(q)$, в то время как $K(T)$ и $\chi(T)$ имеют дело только со статической восприимчивостью при $q = 0$ [169]. Различные исследования указывают на разные значения для отношения $\gamma = \Delta_R/\Delta$ между значением щели из релаксационных измерений Δ_R и из сдвига $\Delta = 0.41$ Дж [234]. Одним из наиболее широко принятых значений для γ является 1.5 [135, 158, 235, 236]. Некоторые теоретические исследования оценивают γ как 2 [147, 157], а Raharî и др. даже использовали значения 3 [175]. Однако даже этот подход приводит к существенно большему

значению щели $229/3 \text{ К} = 76 \text{ К}$ чем из данных из сдвига (48.4 К). Некоторое дополнительное расхождение может возникнуть, поскольку большинство оценок Δ_R сделано для относительно низких температур $k_B T < \Delta$, что может быть использовано в нашем случае лишь частично из-за вклада спинового стекла. Тем не менее, важно отметить наблюдение спиновой щели также из данных измерения скорости спин-решёточной релаксации.

Коэффициент растяжения β начинает уменьшаться ниже 20 К, что указывает на увеличение степени беспорядка в системе (вставка на рисунке 4.11). Этот результат коррелирует с увеличением $1/T_1$ ниже 10 К и дает дополнительное доказательство возникновения неупорядоченного состояния спинового стекла при температурах около 3 К.

Результаты ЯМР убедительно демонстрируют, что сегменты спиновой Холдейновской цепочки намного длиннее в $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$, чем в его аналоге NH_4VPO_4OH .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование спиральных магнетиков на базе FeP и охарактеризованы новые металлоорганические Холдейновские соединения. Исследования были проведены с применением ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P . По итогам можно сформулировать следующие основные результаты и выводы диссертационной работы:

- I. Применение метода ЯМР спектроскопии для изучения бинарного гелимагнетика FeP позволило получить новую информацию о несоизмеримой спиральной спиновой структуре и ее эволюции во внешнем магнитном поле.
 - a) Впервые был обнаружен спин-реориентационный переход в FeP. Обнаружено, что происходит поворот спирали внешним магнитным полем без изменения величины наведенного на ядра фосфора магнитного поля.
 - b) Были установлены важные особенности сверхтонких взаимодействий Fe– ^{31}P . Показано существенное преобладание сверхтонких взаимодействий над дипольным. В рамках данной модели, для ЯМР спектра в нулевом внешнем магнитном поле, без введения анизотропии и ангармонизма, была получена широкая двурогая форма линия ЯМР, характерная для анизотропной ангармоничной спирали.
 - c) Разработана и успешно применена феноменологическая модель, подразумевающая фазовое разделение на зависящие от поля объемные фракции с порошковым и ориентированными частями, распределёнными по закону Больцмана. Данная модель может быть успешно применена и для других спиральных магнетиков.
 - d) Продемонстрировано, что все наблюдаемые спектры ^{31}P можно обработать в рамках модели двойной изотропной гармонической спирали магнитных моментов Fe в (ab) -плоскости, в соответствии с данными нейтронной дифракции.

е) Показана стабилизация гелимагнитной структуры FeP при 10%-м замещении фосфора на мышьяк, где, в отличие от чистого фосфида железа, не было обнаружено абсолютно никаких признаков искажения спирали внешним магнитным полем до ~ 12 Тл и спин-реориентационного перехода. Таким образом, 10%-ое замещение фосфора на мышьяк в FeP демонстрирует прекрасный пример стабилизации гелимагнитной структуры без существенного искажения основных параметров решетки и магнитных свойств.

II. Методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P исследованы новые, впервые синтезированные в 2024 году, холдейновские цепочки на основе V^{3+} .

а) Новые соединения $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$, были успешно синтезированы и охарактеризованы с помощью широкого спектра методик, в том числе ЯМР. Установлено, что данные соединения представляют редкий случай спиновой системы Холдейна со спином $S = 1$ на основе ионов V^{3+} .

б) Температурная зависимость сдвига линии ЯМР ^{31}P позволила точно определить величину холдейновской щели в поле 9 Тл: $\Delta = 34.6$ К в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $\Delta = 48.4$ К в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$.

в) Результаты ЯМР показывают, что сегменты спиновой цепочки Холдейна $S = 1$ намного длиннее в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$, чем в его аналоге $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$.

г) Результаты ЯМР свидетельствуют о том, что при понижении температуры ниже $T_{S-G} \approx 6-8$ К в системе $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $\approx 3-4$ К в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ происходит формирование основного состояния типа спинового стекла за счет неспаренных спинов $S = 1/2$ на концах Холдейновских цепочек.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ab initio расчёты – расчёты из первых принципов

CW – метод непрерывной развертки (англ. continuous wave (CW) method) в ЯМР спектроскопии

DFT – метод теории функционала плотности (англ. Density functional theory)

DMRG - перенормировкой матрицы плотности (англ. Density matrix renormalization group)

DOS - Плотность состояний

DSC- дифференциальная сканирующая калориметрия

EDX - Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

en - $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ (Этилендиамин)

FAN – веерная модулированная магнитная структура

FC – режим охлаждения в поле

FID - спад свободной индукции

Field-Sweep - метода снятия ЯМР спектров путём развёртки внешнего магнитного поля на фиксированной частоте

Frequency-Sweep - метода снятия ЯМР спектров путём протяжки по частоте при фиксированном внешнем магнетном поле

FS - модулированная магнитная структура ферромагнитная спираль

FT-IR - ИК-Фурье спектроскопия

FWHM - полная ширина на половине максимума

MPS – матричные произведения (англ. matrix product state) (представление квантового многочастичного состояния)

LSW – модулированная магнитная структура типа продольной спиновой волны

PDOS – проекция плотности состояния (англ. projected density of states)

pitch angle – угол поворота магнитного момента в спиральной структуре

ppm - Миллионная доля

QCP - квантовая критическая точка

QPM – квантовый парамагнетик (англ. quantum paramagnetic)

$\tilde{S} \tilde{S}$ – модулированная магнитная структура скошенная спираль

SDW – магнитная структура типа несоизмеримой волны спиновой плотности

SEM (СЭМ) - сканирующая электронная микроскопия

semi-Dirac point – полу-дираковская точка на зонной структуре

SJR – SCImago Scientific Journal Rankings

SS - модулированная магнитная структура типа «простая спираль»

s-Wave Pairing - s -волновое, спин-синглетное спаривание с $S = 0$, $L = 0$ куперовских пар в БКШ – сверхпроводнике

T_1 – время спин-решёточной релаксации

T_2 – время спин-спиновой релаксации

TG - термогравиметрический анализ

TSW – модулированная магнитная структура типа поперечной спиновой волны

XRD - Порошковая рентгеновская дифракция (англ. X-ray diffraction)

ZFC - режим охлаждения в нулевом внешнем магнитном поле

QMC – метод моделирования квантового Монте-Карло

ZF-NMR – ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле

σ -модель - квантовая нелинейная σ -модель

АФМ – антиферромагнетик

АЦП – Аналого-цифровой преобразователь

БКШ – теория сверхпроводимости Бардина — Купера — Шриффера

ВСК - вращающаяся система координат

ГЭП – градиент электрического поля

КФНТиСП – Кафедра Физики низких температур и сверхпроводимости
Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

ПМ – парамагнетик

ПЧ - Промежуточная частота в радиотехнике, преобразовании и обработке сигналов - частота, образующаяся при смешивании сигнала вспомогательного генератора - гетеродина с сигналом.

Рис. – рисунок

РЧ – радиочастотный

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

Фильтр НЧ – фильтр низких частот

ФМ – ферромагнетик

ЦАП - Цифро-аналоговый преобразователь

ЭВМ – электронная вычислительная машина

ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. профессору А. А. Гиппиусу за постановку научной задачи и руководство на всех этапах выполнения диссертации.

Также выражаю благодарность всему дружному коллективу лаборатории ЯМР твёрдого тела ОФТТ ФИАН за терпение и помощь в проведении работы, ценные замечания и создание творческой атмосферы.

Выражаю признательность всему коллективу кафедры Физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и коллективу отдела аспирантуры ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН за вклад в качественное образование, воспитание научного интереса, а также обучение работе с криогенными жидкостями и установками.

Также хотелось бы поблагодарить программу научного сотрудничества DFG via TRR 80 (Augsburg-Munich) и сотрудников Университета Аугсбурга (Германия) Dr. Norbert Büttgen, Martina Schädler и Markus Prinz-Zwick за помощь в проведении экспериментов из п.3.1 и 3.3.2, обсуждение промежуточных результатов и полезные советы.

Выражаю благодарность д.ф.-м.н. профессору УрФУ А.С. Москвину за неоценимую помощь в интерпретации результатов по исследованию FeP.

Выражаю благодарность в.н.с. ИФТТ РАН к.ф.-м.н. О.М. Вяселеву за предоставленный ЯМР датчик, оснащенный гониометром, благодаря чему стали возможны измерения из раздела 3.3.1.

Благодарность за предоставленные образцы FeP выражаю рабочей группе профессора химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова И.В. Морозова.

А также научной группе профессора физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова А.Н. Васильева за предоставленные образцы Холдейновских цепочек и проведённое совместное исследование.

Особая благодарность сотрудникам гелиевой станции КФНТиСП и Участка обеспечения криогенными жидкостями ФИАН за их усилия по поддержке работы гелиевых и азотных ожижителей, снабжение лабораторий криогенными жидкостями и поддержание важнейшей для экспериментаторов, работающих с криогенными температурами, инфраструктуры по сбору и очистке гелия.

Отдельную благодарность хочется выразить программе обновления приборной базы ФИАН, без её реализации большая часть результатов, представленных в данной диссертации, не была бы получена. Надеюсь, эта программа будет продолжена, что позволит проводить исследования на современном научном оборудовании в стенах ФИАН.

И, наконец, я безмерно благодарен моей семье за поддержку на всех этапах проведения работы.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electric current control of spin helicity in an itinerant helimagnet / N. Jiang, Y. Nii, H. Arisawa [et al.] // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – DOI 10.1038/s41467-020-15380-z.
2. Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides / K. Motizuki, H. Ido, T. Itoh, M. Morifuji. – Springer Berlin Heidelberg, 2010.
3. Reinterpreting the Intercalation-Conversion Mechanism of FeP Anodes in Lithium/Sodium-Ion Batteries from Evolution of the Magnetic Phase / H. Liu, F. Zou, S. Liao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2024. – Vol. 15. – № 17. – P. 4694-4704. – DOI 10.1021/acs.jpcllett.4c00760.
4. Synthesis and magnetic properties of superparamagnetic CoAs nanostructures / P. Desai, N. Ashokaan, J. Masud [et al.] // *Materials Research Express*. – 2015. – Vol. 2. – № 3. – P. 036102. – DOI 10.1088/2053-1591/2/3/036102.
5. Haldane, F. D. M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State / F. D. M. Haldane // *Physical Review Letters*. – 1983. – Vol. 50. – № 15. – P. 1153-1156. – DOI 10.1103/physrevlett.50.1153.
6. Schollwöck, U. Haldane Gap and Hidden Order in the $S = 2$ Antiferromagnetic Quantum Spin Chain / U. Schollwöck, T. Jolicoeur // *Europhysics Letters (EPL)*. – 1995. – Vol. 30. – № 8. – P. 493-498. – DOI 10.1209/0295-5075/30/8/009.
7. Golinelli, O. Haldane gaps in a spin-1 Heisenberg chain with easy-plane single-ion anisotropy / O. Golinelli, Th. Jolicoeur, R. Lacaze // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – № 17. – P. 9798-9805. – DOI 10.1103/physrevb.45.9798.
8. Yamamoto, S. Thermodynamic properties of $S=1$ antiferromagnetic Heisenberg chains as Haldane systems / S. Yamamoto, S. Miyashita // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – № 13. – P. 9528-9538. – DOI 10.1103/physrevb.48.9528.
9. Experiments on Haldane gap in quasi-one-dimensional antiferromagnets / J. P. Renard, V. Gadet, L. P. Regnault, M. Verdaguer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vols. 90–91. – P. 213-216. – DOI 10.1016/s0304-8853(10)80074-5.
10. The Nobel Prize in Physics 2016. – URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/summary/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
11. Haldane topological spin-1 chains in a planar metal-organic framework / P. Tin, M. J. Jenkins, J. Xing [et al.] // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14. – № 1. – DOI 10.1038/s41467-023-41014-1.

12. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains / S. Mishra, G. Catarina, F. Wu [et al.] // *Nature*. – 2021. – Vol. 598. – № 7880. – P. 287-292. – DOI 10.1038/s41586-021-03842-3.
13. Quantum Computational Renormalization in the Haldane Phase / S. D. Bartlett, G. K. Brennen, A. Miyake, J. M. Renes // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 11. – P. 110502. – DOI 10.1103/physrevlett.105.110502.
14. Symmetry-Protected Phases for Measurement-Based Quantum Computation / D. V. Else, I. Schwarz, S. D. Bartlett, A. C. Doherty // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 108. – № 24. – P. 240505. – DOI 10.1103/physrevlett.108.240505.
15. Helimagnetism. – URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Helimagnetism> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
16. Magnetic Structure of Iron Monophosphide / G. P. Felcher, F. A. Smith, D. Bellavance, A. Wold // *Physical Review B*. – 1971. – Vol. 3. – № 9. – P. 3046-3052. – DOI 10.1103/physrevb.3.3046.
17. Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and ³¹P NMR / A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Gippius [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 675. – P. 277-285. – DOI 10.1016/j.jallcom.2016.03.123.
18. Topologically driven linear magnetoresistance in helimagnetic FeP / D. J. Campbell, J. Collini, J. Sławińska [et al.] // *npj Quantum Materials*. – 2021. – Vol. 6. – № 1. – DOI 10.1038/s41535-021-00337-2.
19. Frustration model and spin excitations in the helimagnet FeP / A. S. Sukhanov, Y. V. Tymoshenko, A. A. Kulbakov [et al.] // *Physical Review B*. – 2022. – Vol. 105. – № 13. – P. 134424. – DOI 10.1103/physrevb.105.134424.
20. Tymoshenko, Y. V. Neutron spectroscopy on bond-frustrated helimagnets : PhD thesis / Y. V. Tymoshenko. – Dresden : FAKULTÄT PHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND MATERIALPHYSIK, 2021. – 163 p.
21. Kallel, A. Helimagnetism in MnP-type compounds: MnP, FeP, CrAs and CrAs_{1-x}Sb_x mixed crystals / A. Kallel, H. Boller, E. F. Bertaut // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1974. – Vol. 35. – № 9. – P. 1139-1152. – DOI 10.1016/s0022-3697(74)80132-0.
22. Pankratova, A. K. Incommensurate magnetic order in rare earth and transition metal compounds with local moments / A. K. Pankratova, P. A. Igoshev, V. Y. Irkhin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 33. – № 37. – P. 375802. – DOI 10.1088/1361-648x/ac0d1a.

23. Magnetic Structures and Properties of FeP(1-x)As(x). / K. Selte, A. Kjekshus, T. A. Oftedal, A. F. Andresen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1974. – Vol. 28a. – P. 957-962. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.28a-0957.
24. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела (в двух томах) : in 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Мир. – Москва, 1979. – Т. 1-2.
25. Вонсовский, С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский. – Наука. – Москва, 1971. – 1031 с.
26. Handbook of Magnetism and Magnetic Materials. – Springer International Publishing, 2020.
27. Белов, К. П. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов / К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин // *Успехи физических наук*. – 1964. – Т. 82. – № 3. – С. 449-498. – DOI 10.3367/ufnr.0082.196403b.0449.
28. Изюмов, Ю. А. Модулированные, или длиннопериодические, магнитные структуры кристаллов / Ю. А. Изюмов // *Успехи физических наук*. – 1984. – Т. 144. – № 11. – С. 439-474. – DOI 10.3367/ufnr.0144.198411d.0439.
29. Herpin, A. Étude de l'antiferromagnétisme helicoidal de MnAu₂ par diffraction de neutrons / A. Herpin, P. Meriel // *Journal de Physique et le Radium*. – 1961. – Т. 22. – № 6. – С. 337-348. – DOI 10.1051/jphysrad:01961002206033700.
30. Romaguera, A. Room temperature magnetoelectric magnetic spirals by design / A. Romaguera, M. Medarde // *Frontiers in Materials*. – 2024. – Vol. 11. – DOI 10.3389/fmats.2024.1448765.
31. Tokura, Y. Multiferroics with Spiral Spin Orders / Y. Tokura, S. Seki // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 14. – P. 1554-1565. – DOI 10.1002/adma.200901961.
32. Tokura, Y. Multiferroics of spin origin / Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa // *Reports on Progress in Physics*. – 2014. – Vol. 77. – № 7. – P. 076501. – DOI 10.1088/0034-4885/77/7/076501.
33. Kurumaji, T. Spiral spin structures and skyrmions in multiferroics / T. Kurumaji // *Physical Sciences Reviews*. – 2019. – Vol. 5. – № 1. – DOI 10.1515/psr-2019-0016.
34. Lian LIU. uSR Study of B20 Magnetic Systems: MnSi, Mn_{0.9}Fe_{0.1}Si and Cu₂OSeO₃ : PhD thesis / Lian LIU. – New York : Columbia University, 2016. – 110 p.
35. Superconductivity of 2.2 K under Pressure in Helimagnet CrAs / H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, H. Sugawara // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2014. – Vol. 83. – № 9. – P. 093702. – DOI 10.7566/jpsj.83.093702.

36. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs / W. Wu, J. Cheng, K. Matsubayashi [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – DOI 10.1038/ncomms6508.
37. Pressure dependence of the magnetic order in CrAs: A neutron diffraction investigation / L. Keller, J. S. White, M. Frontzek [et al.] // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91. – № 2. – P. 020409. – DOI 10.1103/physrevb.91.020409.
38. Pressure Induced Superconductivity on the border of Magnetic Order in MnP / J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – № 11. – P. 117001. – DOI 10.1103/physrevlett.114.117001.
39. Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs / N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, J. B. Goodenough // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 177. – № 2. – P. 942-951. – DOI 10.1103/physrev.177.942.
40. Interplay between magnetism, structure, and strong electron-phonon coupling in binary FeAs under pressure / J. R. Jeffries, N. P. Butch, H. Cynn [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 13. – P. 134520. – DOI 10.1103/physrevb.83.134520.
41. In situ high-pressure study of FeP: Implications for planetary cores / T. Gu, X. Wu, S. Qin, L. Dubrovinsky // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2011. – Vol. 184. – № 3–4. – P. 154-159. – DOI 10.1016/j.pepi.2010.11.004.
42. Yan, H. Pressure-induced structural phase transition in iron phosphide / H. Yan // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 107. – P. 204-209. – DOI 10.1016/j.commatsci.2015.05.031.
43. Ziq, K. A. Magnetic Properties of FeAs Single Crystal / K. A. Ziq, A. F. Salem // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2012. – Vol. 26. – № 4. – P. 1185-1188. – DOI 10.1007/s10948-012-2013-3.
44. Magnetoelastic coupling, negative thermal expansion, and two-dimensional magnetic excitations in FeAs / J. L. Niedziela, L. D. Sanjeewa, A. A. Podlesnyak [et al.] // *Physical Review B*. – 2021. – Vol. 103. – № 9. – P. 094431. – DOI 10.1103/physrevb.103.094431.
45. Noncollinear spin-density-wave antiferromagnetism in FeAs / E. E. Rodriguez, C. Stock, K. L. Krycka [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 13. – P. 134438. – DOI 10.1103/physrevb.83.134438.
46. Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 11. – P. 3296-3297. – DOI 10.1021/ja800073m.
47. mp-20287: LaFeAsO. – URL: <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-24945/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.

48. BaFe₂As₂ Crystal Structure. – URL: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1627025 (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
49. mp-22152: NaFeAs. – URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-22152/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
50. Hota, S. First principle study of the electronic and structural properties of NaFeAs superconductor / S. Hota, K. L. Mohanta // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 66. – P. 3349-3354. – DOI 10.1016/j.matpr.2022.07.064.
51. Parker, D. Non-nesting spin-density-wave antiferromagnetism in FeAs from first principles / D. Parker, I. I. Mazin // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 18. – P. 180403. – DOI 10.1103/physrevb.83.180403.
52. Segawa, K. Magnetic and Transport Properties of FeAs Single Crystals / K. Segawa, Y. Ando // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – Vol. 78. – № 10. – P. 104720. – DOI 10.1143/jpsj.78.104720.
53. mp-1005: FeP. – URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1005> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
54. mp-2662: MnP. – URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2662/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
55. mp-427: FeAs. – URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-427/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
56. mp-20717: CrAs. – URL: <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-1078213/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
57. Kazama, N. Magnetic Properties of Cr_{1-x}Mn_xAs System / N. Kazama, H. Watanabe // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1971. – Vol. 30. – № 5. – P. 1319-1329. – DOI 10.1143/jpsj.30.1319.
58. Boller, H. First order crystallographic and magnetic phase transition in CrAs / H. Boller, A. Kallel // *Solid State Communications*. – 1971. – Vol. 9. – № 19. – P. 1699-1706. – DOI 10.1016/0038-1098(71)90344-9.
59. Crystallographic and magnetic properties of FeP / A. KOUMINA, M. BACMANN, D. FRUCHART [et al.] // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. – 1998. – Vol. 23. – № 1–2. – P. 177-180. – DOI 10.1016/s0151-9107(98)80050-0.
60. Magnetic and Electric Properties of FeP₂ Single Crystals / G. Boda, B. Stenström, V. Sagredo [et al.] // *Physica Scripta*. – 1971. – Vol. 4. – № 3. – P. 132-134. – DOI 10.1088/0031-8949/4/3/010.

61. Yuzuri, M. Mössbauer Study of Iron-Arsenic Compounds / M. Yuzuri, R. Tahara, Y. Nakamura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1980. – Vol. 48. – № 6. – P. 1937-1941. – DOI 10.1143/jpsj.48.1937.
62. Raj, P. Mössbauer Studies of Fe₂As / P. Raj, S. K. Kulshreshtha // *Physica Scripta*. – 1976. – Vol. 14. – № 3. – P. 125-128. – DOI 10.1088/0031-8949/14/3/010.
63. Preparation and properties of iron monophosphide / D. Bellavance, M. Vlasse, B. Morris, A. Wold // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1969. – Vol. 1. – № 1. – P. 82-87. – DOI 10.1016/0022-4596(69)90011-5.
64. Incommensurate magnet iron monophosphide FeP: Crystal growth and characterization / I. O. Chernyavskii, S. E. Nikitin, Y. A. Onykiienko [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2020. – Vol. 4. – № 8. – P. 083403. – DOI 10.1103/physrevmaterials.4.083403.
65. Magnetic Structure and Properties of FeAs. / K. Selte, A. Kjekshus, A. F. Andresen [et al.] // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1972. – Vol. 26. – P. 3101-3113. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.26-3101.
66. Magnetic Susceptibility Resistivity and Thermal Expansion Measurements on FeP / B. Westerstrandh, L. Lundgren, U. Gäfvert, B. Carlsson // *Physica Scripta*. – 1977. – Vol. 15. – № 4. – P. 276-280. – DOI 10.1088/0031-8949/15/4/009.
67. Selte, K. On the MnP Type Structure : PhD thesis / K. Selte. – Oslo : Department of Chemistry, University of Oslo, 1974.
68. Elucidation of the helical spin structure of FeAs / T. Frawley, R. Schoonmaker, S. H. Lee [et al.] // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 95. – № 6. – P. 064424. – DOI 10.1103/physrevb.95.064424.
69. Ryan Patrick Rawl. Evolution of Non-collinear Magnetic Structures via Material Engineering Revealed by Neutron Scattering : PhD thesis / Ryan Patrick Rawl. – Knoxville : The University of Tennessee, 2018. – 144 p.
70. Multiple band crossings and Fermi surface topology: Role of double nonsymmorphic symmetries in MnP-type crystal structures / G. Cuono, F. Forte, M. Cuoco [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2019. – Vol. 3. – № 9. – P. 095004. – DOI 10.1103/physrevmaterials.3.095004.
71. Magnetic Structure of CrAs and Mn-Substituted CrAs / H. Watanabe, N. Kazama, Y. Yamaguchi, M. Ohashi // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – Vol. 40. – № 3. – P. 1128-1129. – DOI 10.1063/1.1657559.
72. Kazama, N. Study of the Magnetic Transition of CrAs / N. Kazama, H. Watanabe // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1971. – Vol. 31. – № 3. – P. 943-943. – DOI 10.1143/jpsj.31.943.

73. Felcher, G. P. Magnetic Structure of MnP / G. P. Felcher // *Journal of Applied Physics*. – 1966. – Vol. 37. – № 3. – P. 1056-1058. – DOI 10.1063/1.1708333.
74. Forsyth, J. B. The structure of the metamagnetic phase of MnP / J. B. Forsyth, S. J. Pickart, P. J. Brown // *Proceedings of the Physical Society*. – 1966. – Vol. 88. – № 2. – P. 333-339. – DOI 10.1088/0370-1328/88/2/308.
75. Incommensurate magnetic structure of CrAs at low temperatures and high pressures / A. Eich, A. Grzechnik, Y. Su [et al.] // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2023. – Vol. 79. – № 6. – P. 473-481. – DOI 10.1107/s205252062300817x.
76. Helical magnetic state in the vicinity of the pressure-induced superconducting phase in MnP / S. E. Dissanayake, M. Matsuda, K. Yoshimi [et al.] // *Physical Review Research*. – 2023. – Vol. 5. – № 4. – P. 043026. – DOI 10.1103/physrevresearch.5.043026.
77. Polarized neutron diffraction study in helical magnetic phases of MnP / M. Matsuda, S. E. Dissanayake, J.-G. Cheng [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2018. – Vol. 551. – P. 115-117. – DOI 10.1016/j.physb.2017.11.023.
78. Lattice dynamics in the double-helix antiferromagnet FeP / A. S. Sukhanov, S. E. Nikitin, M. S. Pavlovskii [et al.] // *Physical Review Research*. – 2020. – Vol. 2. – № 4. – P. 043405. – DOI 10.1103/physrevresearch.2.043405.
79. Magnetic Structure and Properties of CrAs. / K. Selte, A. Kjekshus, W. E. Jamison [et al.] // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – Vol. 25. – P. 1703-1714. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.25-1703.
80. Pink, D. A. On the spin wave approximation / D. A. Pink, W. Opechowski // *Physica*. – 1966. – Vol. 32. – № 6. – P. 1019-1032. – DOI 10.1016/0031-8914(66)90139-x.
81. Pink, D. A. On the spin wave approximation. II / D. A. Pink // *Physica*. – 1967. – Vol. 37. – № 4. – P. 492-500. – DOI 10.1016/0031-8914(67)90088-2.
82. Häggström, L. Mössbauer study of the magnetic structure of FeP / L. Häggström, A. Narayanasamy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1982. – Vol. 30. – № 2. – P. 249-256. – DOI 10.1016/0304-8853(82)90205-0.
83. Bailey, R. E. Moessbauer and nuclear magnetic resonance studies of several iron phosphides / R. E. Bailey, J. F. Duncan // *Inorganic Chemistry*. – 1967. – Vol. 6. – № 8. – P. 1444-1447. – DOI 10.1021/ic50054a002.
84. Maeda, Y. Mössbauer studies of solid solution systems of Fe(P, As), (Fe, Co)P, (Fe, Mn)P and (Fe, W)P / Y. Maeda, Y. Takashima // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1973. – Vol. 35. – № 4. – P. 1219-1225. – DOI 10.1016/0022-1902(73)80194-0.

85. Kulshreshtha, S. K. Mossbauer studies of helimagnetic FeAs / S. K. Kulshreshtha, P. Raj // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1979. – Vol. 9. – № 11. – P. 2253-2259. – DOI 10.1088/0305-4608/9/11/015.
86. Magnetic anisotropy and lattice dynamics in FeAs studied by Mössbauer spectroscopy / A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Z. Bukowski // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 582. – P. 167-176. – DOI 10.1016/j.jallcom.2013.08.049.
87. Matsnev, M. E. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // *AIP Conference Proceedings*. – AIP, 2012.
88. Blinc, R. NMR in incommensurate systems: non-local effects / R. Blinc, J. Seliger, S. Zumer // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1985. – Vol. 18. – № 11. – P. 2313-2330. – DOI 10.1088/0022-3719/18/11/014.
89. Detection of an Unconventional Superconducting Phase in the Vicinity of the Strong First-Order Magnetic Transition in CrAs Using ⁷⁵As-Nuclear Quadrupole Resonance / H. Kotegawa, S. Nakahara, R. Akamatsu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – № 11. – P. 117002. – DOI 10.1103/physrevlett.114.117002.
90. Magnetic correlations in the pressure-induced superconductor CrAs investigated by ⁷⁵As nuclear magnetic resonance / K. Matsushima, H. Kotegawa, Y. Kuwata [et al.] // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100. – № 10. – P. 100501. – DOI 10.1103/physrevb.100.100501.
91. Nagai, H. Nuclear Magnetic Resonances of ⁵⁵Mn and ³¹P in Ferromagnetic and Antiferromagnetic MnP / H. Nagai, T. Hihara, E. Hirahara // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1970. – Vol. 29. – № 3. – P. 622-632. – DOI 10.1143/jpsj.29.622.
92. ³¹P NMR study of magnetic phase transitions of MnP single crystal under 2 GPa pressure / G. Fan, B. Zhao, W. Wu [et al.] // *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*. – 2016. – Vol. 59. – № 5. – DOI 10.1007/s11433-016-5783-y.
93. Zhigadlo, N. D. Growth of bulk single-crystal MnP helimagnet and its structural and NMR characterization / N. D. Zhigadlo, N. Barbero, T. Shiroka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P. 1027-1034. – DOI 10.1016/j.jallcom.2017.07.247.
94. Moriya, T. Theory of itinerant electron magnetism / T. Moriya // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – Vol. 100. – № 1–3. – P. 261-271. – DOI 10.1016/0304-8853(91)90824-t.
95. Quantum critical behavior in superconducting $\text{Nax}(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ observed in a high-field Co NMR experiment / Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – № 21. – P. 212506. – DOI 10.1103/physrevb.75.212506.

96. Pressure dependence of the superconducting transition and electron correlations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ / E. Kusano, S. Kawasaki, K. Matano [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – № 10. – P. 100506. – DOI 10.1103/physrevb.76.100506.
97. ^{75}As NMR Study of Hole-Doped Superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c \approx 38$ K) / H. Fukazawa, T. Yamazaki, K. Kondo [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – Vol. 78. – № 3. – P. 033704. – DOI 10.1143/jpsj.78.033704.
98. Why Does Undoped FeSe Become a High- T_c Superconductor under Pressure? / T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – № 17. – P. 177005. – DOI 10.1103/physrevlett.102.177005.
99. Unconventional Superconductivity and Antiferromagnetic Quantum Critical Behavior in the Isovalent-Doped $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$ / Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 10. – P. 107003. – DOI 10.1103/physrevlett.105.107003.
100. Hebel, L. C. Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum / L. C. Hebel, C. P. Slichter // *Physical Review*. – 1959. – Vol. 113. – № 6. – P. 1504-1519. – DOI 10.1103/physrev.113.1504.
101. Hebel, L. C. Nuclear Relaxation in Superconducting Aluminum / L. C. Hebel, C. P. Slichter // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 107. – № 3. – P. 901-902. – DOI 10.1103/physrev.107.901.
102. Evolution of spin-modulated magnetic structure in multiferroic compound $\text{Bi}(1-x)\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ / A. A. Gippius, A. V. Tkachev, N. E. Gervits [et al.] // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152. – № 6. – P. 552-556. – DOI 10.1016/j.ssc.2011.12.028.
103. Winter, J. M. Bloch Wall Excitation. Application to Nuclear Resonance in a Bloch Wall / J. M. Winter // *Physical Review*. – 1961. – Vol. 124. – № 2. – P. 452-459. – DOI 10.1103/physrev.124.452.
104. Janak, J. F. Quantum Theory of Domain-Wall Motion / J. F. Janak // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 134. – № 2A. – P. A411-A422. – DOI 10.1103/physrev.134.a411.
105. Interplay between localized and itinerant magnetism in Co-substituted FeGa_3 / A. A. Gippius, V. Yu. Verchenko, A. V. Tkachev [et al.] // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – № 10. – P. 104426. – DOI 10.1103/physrevb.89.104426.
106. Tse, D. Nuclear Spin-Lattice Relaxation Via Paramagnetic Centers Without Spin Diffusion / D. Tse, S. R. Hartmann // *Physical Review Letters*. – 1968. – Vol. 21. – № 8. – P. 511-514. – DOI 10.1103/physrevlett.21.511.
107. Журенко, С. В. ЯМР спектроскопия бинарных фосфидов 3d-металлов : Бакалаврская Работа / С. В. Журенко. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018. – 40 с.

108. Куркин, М. И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения / М. И. Куркин, Е. А. Туров. – Москва : Наука. Гл.ред. физ.-мат.лит., 1990. – 248 с.
109. Смоленский, Г. А. Физика магнитных диэлектриков / Г. А. Смоленский. – Наука. – Ленинград, 1974. – 454 с.
110. Bethe, H. Zur Theorie der Metalle: I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette / H. Bethe // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Т. 71. – № 3–4. – С. 205-226. – DOI 10.1007/bf01341708.
111. Yang, C. N. One-Dimensional Chain of Anisotropic Spin-Spin Interactions. I. Proof of Bethe's Hypothesis for Ground State in a Finite System / C. N. Yang, C. P. Yang // Physical Review. – 1966. – Vol. 150. – № 1. – P. 321-327. – DOI 10.1103/physrev.150.321.
112. Yang, C. N. One-Dimensional Chain of Anisotropic Spin-Spin Interactions. II. Properties of the Ground-State Energy Per Lattice Site for an Infinite System / C. N. Yang, C. P. Yang // Physical Review. – 1966. – Vol. 150. – № 1. – P. 327-339. – DOI 10.1103/physrev.150.327.
113. Haldane, F. D. M. Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet: Identification with the O(3) nonlinear sigma model / F. D. M. Haldane // Physics Letters A. – 1983. – Vol. 93. – № 9. – P. 464-468. – DOI 10.1016/0375-9601(83)90631-x.
114. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets / I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki // Physical Review Letters. – 1987. – Vol. 59. – № 7. – P. 799-802. – DOI 10.1103/physrevlett.59.799.
115. Valence bond ground states in isotropic quantum antiferromagnets / I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki // Communications in Mathematical Physics. – 1988. – Vol. 115. – № 3. – P. 477-528. – DOI 10.1007/bf01218021.
116. White, S. R. Resonating Valence Bond Theory of Coupled Heisenberg Chains / S. R. White, R. M. Noack, D. J. Scalapino // Physical Review Letters. – 1994. – Vol. 73. – № 6. – P. 886-889. – DOI 10.1103/physrevlett.73.886.
117. Botet, R. Ground-state properties of a spin-1 antiferromagnetic chain / R. Botet, R. Jullien // Physical Review B. – 1983. – Vol. 27. – № 1. – P. 613-615. – DOI 10.1103/physrevb.27.613.
118. Takahashi, M. Monte Carlo calculation of elementary excitation of spin chains / M. Takahashi // Physical Review Letters. – 1989. – Vol. 62. – № 19. – P. 2313-2316. – DOI 10.1103/physrevlett.62.2313.
119. Takahashi, M. Elementary excitations of an anisotropic spin-1 chain / M. Takahashi // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48. – № 1. – P. 311-316. – DOI 10.1103/physrevb.48.311.

120. Takahashi, M. Excitation spectra of $S=1$ antiferromagnetic chains / M. Takahashi // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – № 5. – P. 3045-3051. – DOI 10.1103/physrevb.50.3045.
121. White, S. R. Numerical renormalization-group study of low-lying eigenstates of the antiferromagnetic $S=1$ Heisenberg chain / S. R. White, D. A. Huse // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – № 6. – P. 3844-3852. – DOI 10.1103/physrevb.48.3844.
122. Глазков, В. Н. Электронный спиновый резонанс в низкотемпературных парамагнетиках : диссертация на соискания учёной степени д.ф.-м.н. / В. Н. Глазков. – Москва : ИФП РАН, 2022. – 302 с.
123. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1986. – Vol. 56. – № 4. – P. 371-374. – DOI 10.1103/physrevlett.56.371.
124. Darriet, J. The compound Y_2BaNiO_5 : A new example of a haldane gap in a $S = 1$ magnetic chain / J. Darriet, L. P. Regnault // *Solid State Communications*. – 1993. – Vol. 86. – № 7. – P. 409-412. – DOI 10.1016/0038-1098(93)90455-v.
125. Dominance of long-lived excitations in the antiferromagnetic spin-1 chain NENP / S. Ma, C. Broholm, D. H. Reich [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 69. – № 24. – P. 3571-3574. – DOI 10.1103/physrevlett.69.3571.
126. Wierschem, K. Characterizing the Haldane phase in quasi-one-dimensional spin-1 Heisenberg antiferromagnets / K. Wierschem, P. Sengupta // *Modern Physics Letters B*. – 2014. – Vol. 28. – № 32. – P. 1430017. – DOI 10.1142/s0217984914300178.
127. Botet, R. Finite-size-scaling study of the spin-1 Heisenberg-Ising chain with uniaxial anisotropy / R. Botet, R. Jullien, M. Kolb // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 28. – № 7. – P. 3914-3921. – DOI 10.1103/physrevb.28.3914.
128. Sakai, T. Effect of the Haldane gap on quasi-one-dimensional systems / T. Sakai, M. Takahashi // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 42. – № 7. – P. 4537-4543. – DOI 10.1103/physrevb.42.4537.
129. Inelastic-neutron-scattering study of the spin dynamics in the Haldane-gap system $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$ / L. P. Regnault, I. Zaliznyak, J. P. Renard, C. Vettier // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – № 13. – P. 9174-9187. – DOI 10.1103/physrevb.50.9174.
130. Maximova, O. V. Long range ordered, dimerized, large-D and Haldane phases in spin 1 chain compounds / O. V. Maximova, S. V. Streltsov, A. N. Vasiliev // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2020. – Vol. 46. – № 4. – P. 371-383. – DOI 10.1080/10408436.2020.1852911.

131. Magnetic excitations in coupled Haldane spin chains near the quantum critical point / A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 13. – P. 8921-8930. – DOI 10.1103/physrevb.62.8921.
132. Field-induced magnetic ordering and single-ion anisotropy in the quasi-one-dimensional Haldane chain compound SrNi₂V₂O₈: A single-crystal investigation / A. K. Bera, B. Lake, A. T. M. N. Islam [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – № 22. – P. 224423. – DOI 10.1103/physrevb.87.224423.
133. Distribution of exchange energy in a bond-alternating S=1 quantum spin chain / A. Zheludev, T. Masuda, B. Sales [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – № 14. – P. 144417. – DOI 10.1103/physrevb.69.144417.
134. Support for the Haldane conjecture: Gap for magnetic excitations in the quasi-one-dimensional S=1 Heisenberg antiferromagnet AgVP₂S₆ / H. Mutka, J. L. Soubeyroux, G. Bourleaux, P. Colombet // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 39. – № 7. – P. 4820-4823. – DOI 10.1103/physrevb.39.4820.
135. Dynamics in the S=1 One-Dimensional Antiferromagnet AgVP₂S₆ via ³¹P and ⁵¹V NMR / M. Takigawa, T. Asano, Y. Ajiro [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 76. – № 12. – P. 2173-2176. – DOI 10.1103/physrevlett.76.2173.
136. Spin gap in Tl₂Ru₂O₇ and the possible formation of Haldane chains in three-dimensional crystals / S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja [et al.] // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – № 6. – P. 471-476. – DOI 10.1038/nmat1605.
137. Observation of S=1/2 degrees of freedom in an S=1 linear-chain Heisenberg antiferromagnet / M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65. – № 25. – P. 3181-3184. – DOI 10.1103/physrevlett.65.3181.
138. Renard, J. P. Experimental evidences for an Haldane gap in quasi one-dimensional antiferromagnets / J. P. Renard, L. P. Regnault, M. Verdaguer // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1988. – Vol. 49. – № C8. – P. C8-1425-C8-1429. – DOI 10.1051/jphyscol:19888655.
139. Eggert, S. Néel Order in Doped Quasi-One-Dimensional Antiferromagnets / S. Eggert, I. Affleck, M. D. P. Horton // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 89. – № 4. – P. 047202. – DOI 10.1103/physrevlett.89.047202.
140. Jolicoeur, T. Physics of integer-spin antiferromagnetic chains: Haldane gaps and edge states / T. Jolicoeur, O. Golinelli // *Comptes Rendus. Chimie*. – 2019. – Vol. 22. – № 6–7. – P. 445-451. – DOI 10.1016/j.crci.2019.05.005.
141. Milestones of low-D quantum magnetism / A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, M. Markina // *npj Quantum Materials*. – 2018. – Vol. 3. – № 1. – DOI 10.1038/s41535-018-0090-7.

142. Стрельцов, С. В. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции / С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – № 11. – С. 1205-1235. – DOI 10.3367/ufne.2017.08.038196.
143. Generalization of the Haldane conjecture to SU(3) chains / M. Lajkó, K. Wamer, F. Mila, I. Affleck // Nuclear Physics B. – 2017. – Vol. 924. – P. 508-577. – DOI 10.1016/j.nuclphysb.2017.09.015.
144. Gozel, S. Haldane Gap of the Three-Box Symmetric SU(3) Chain / S. Gozel, P. Nataf, F. Mila // Physical Review Letters. – 2020. – Vol. 125. – № 5. – P. 057202. – DOI 10.1103/physrevlett.125.057202.
145. Haldane, F. D. M. Nobel Lecture: Topological quantum matter / F. D. M. Haldane // Reviews of Modern Physics. – 2017. – Vol. 89. – № 4. – P. 040502. – DOI 10.1103/revmodphys.89.040502.
146. Sachdev, S. Low Temperature Spin Diffusion in the One-Dimensional Quantum O(3) Nonlinear σ Model / S. Sachdev, K. Damle // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 78. – № 5. – P. 943-946. – DOI 10.1103/physrevlett.78.943.
147. Jolicur, Th. σ -model study of Haldane-gap antiferromagnets / Th. Jolicur, O. Golinelli // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50. – № 13. – P. 9265-9273. – DOI 10.1103/physrevb.50.9265.
148. Nightingale, M. P. Gap of the linear spin-1 Heisenberg antiferromagnet: A Monte Carlo calculation / M. P. Nightingale, H. W. J. Blöte // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33. – № 1. – P. 659-661. – DOI 10.1103/physrevb.33.659.
149. Law, J. M. Padé approximations for the magnetic susceptibilities of Heisenberg antiferromagnetic spin chains for various spin values / J. M. Law, H. Benner, R. K. Kremer // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – Vol. 25. – № 6. – P. 065601. – DOI 10.1088/0953-8984/25/6/065601.
150. Rational Design of 2D Magnetic Metal–Organic Coordination Polymers Assembled from Oxalato and Dipyridyl Spacers / U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2006. – Vol. 6. – № 8. – P. 1839-1847. – DOI 10.1021/cg0601608.
151. Essler, F. H. L. Haldane-gap chains in a magnetic field / F. H. L. Essler, I. Affleck // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. – 2004. – Vol. 2004. – № 12. – P. P12006. – DOI 10.1088/1742-5468/2004/12/p12006.
152. Comparison of S=0 and S=1/2 impurities in the Haldane chain compound Y₂BaNiO₅ / J. Das, A. V. Mahajan, J. Bobroff [et al.] // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – № 14. – P. 144404. – DOI 10.1103/physrevb.69.144404.
153. Долотенко, М. И. Магнитокумулятивные генераторы МК-1 сверхсильных магнитных полей / М. И. Долотенко. – РФЯЦ-ВНИИЭФ. – Саров, 2015. – 224 с.

154. Исследование Gd_2BaNiO_5 в сверхсильном магнитном поле / А. И. Быков, Е. А. Бычкова, А. Н. Васильев [и др.] // II Всероссийская Научная Школа Национального центра физики и математики И научно-производственного центра физики ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» «По Проблемам Исследований В Сильных И Сверхсильных Магнитных Полях» для студентов старших курсов, аспирантов, молодых ученых и специалистов ТЕЗИСЫ 21–24 мая 2024 года г. Саров. – Саров, 2024. – С. 69-70.
155. Ultrahigh magnetic field study on Gd_2BaNiO_5 : Suppression of the Haldane gap / A. Bykov, F. Temnikov, A. Korshunov [et al.]. – Text : electronic // *Physical Review B*. – № Accepted 4 December, 2024. – URL: <https://journals.aps.org/prb/accepted/0007406b16f1954a18e938e3837de1ae926e6d9e8> (date accessed: 11.12.2024).
156. Thermodynamic studies on single-crystalline Gd_2BaNiO_5 / E. A. Popova, R. Klingeler, N. Tristan [et al.] // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – № 17. – P. 174402. – DOI 10.1103/physrevb.85.174402.
157. Sagi, J. Theory of nuclear magnetic relaxation in Haldane-gap antiferromagnets / J. Sagi, I. Affleck // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – № 14. – P. 9188-9203. – DOI 10.1103/physrevb.53.9188.
158. NMR relaxation in the spin-1 Heisenberg chain / S. Capponi, M. Dupont, A. W. Sandvik, P. Sengupta // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100. – № 9. – P. 094411. – DOI 10.1103/physrevb.100.094411.
159. Dupont, M. Temperature dependence of the NMR relaxation rate $1/T_1$ for quantum spin chains / M. Dupont, S. Capponi, N. Laflorencie // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94. – № 14. – P. 144409. – DOI 10.1103/physrevb.94.144409.
160. Temperature dependence of the NMR spin-lattice relaxation rate for spin-1/2 chains / E. Coira, P. Barmettler, T. Giamarchi, C. Kollath // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94. – № 14. – P. 144408. – DOI 10.1103/physrevb.94.144408.
161. Konik, R. M. Haldane-gapped spin chains: Exact low-temperature expansions of correlation functions / R. M. Konik // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – № 10. – P. 104435. – DOI 10.1103/physrevb.68.104435.
162. Damle, K. Universal Relaxational Dynamics of Gapped One-Dimensional Models in the Quantum Sine-Gordon Universality Class / K. Damle, S. Sachdev // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – № 18. – P. 187201. – DOI 10.1103/physrevlett.95.187201.
163. Anomalous Spin Diffusion in One-Dimensional Antiferromagnets / J. De Nardis, M. Medenjak, C. Karrasch, E. Ilievski // *Physical Review Letters*. – 2019. – Vol. 123. – № 18. – P. 186601. – DOI 10.1103/physrevlett.123.186601.

164. Sirker, J. Conservation laws, integrability, and transport in one-dimensional quantum systems / J. Sirker, R. G. Pereira, I. Affleck // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 3. – P. 035115. – DOI 10.1103/physrevb.83.035115.
165. Dupont, M. Universal spin dynamics in infinite-temperature one-dimensional quantum magnets / M. Dupont, J. E. Moore // *Physical Review B*. – 2020. – Vol. 101. – № 12. – P. 121106. – DOI 10.1103/physrevb.101.121106.
166. 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) / P. Gaveau, J. P. Boucher, L. P. Regnault, J. P. Renard // *Europhysics Letters (EPL)*. – 1990. – Vol. 12. – № 7. – P. 647-652. – DOI 10.1209/0295-5075/12/7/013.
167. Experimental evidence for the lowest excitation mode in the $s=1$ Haldane-gap system: High-field proton magnetic relaxation in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ / N. Fujiwara, T. Goto, S. Maegawa, T. Kohmoto // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – № 14. – P. 7837-7840. – DOI 10.1103/physrevb.45.7837.
168. 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 ^1H NMR / N. Fujiwara, T. Goto, S. Maegawa, T. Kohmoto // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – № 18. – P. 11860-11869. – DOI 10.1103/physrevb.47.11860.
169. Spin susceptibility and low-lying excitations in the Haldane-gap compound Y_2BaNiO_5 / T. Shimizu, D. E. MacLaughlin, P. C. Hammel [et al.] // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52. – № 14. – P. R9835-R9838. – DOI 10.1103/physrevb.52.r9835.
170. Static properties of the $S=1$ one-dimensional antiferromagnet AgVP_2S_6 / M. Takigawa, T. Asano, Y. Ajiro, M. Mekata // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52. – № 18. – P. R13087-R13090. – DOI 10.1103/physrevb.52.r13087.
171. Schollwöck, U. The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states / U. Schollwöck // *Annals of Physics*. – 2011. – Vol. 326. – № 1. – P. 96-192. – DOI 10.1016/j.aop.2010.09.012.
172. NMR study of naturally occurring ^{13}C in the Haldane-gap material $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ / A. P. Reyes, H. N. Bachman, X. P. Tang [et al.] // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – № 13. – P. 8079-8082. – DOI 10.1103/physrevb.55.8079.
173. Nuclear magnetic relaxation of proton in an $S = 1$ Haldane gap linear chain system $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ / S. Sato, T. Goto, M. Yamashita, T. Ohishi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vols. 177–181. – P. 689-690. – DOI 10.1016/s0304-8853(97)00952-9.
174. Finite-temperature dynamical correlations for the dimerized spin-1/2 chain / E. Coira, P. Barmettler, T. Giamarchi, C. Kollath // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 98. – № 10. – P. 104435. – DOI 10.1103/physrevb.98.104435.

175. NMR study of $51V$ in quasi-one-dimensional integer spin chain compound $SrNi_2V_2O_8$ / B. Pahari, K. Ghoshray, R. Sarkar [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 1. – P. 012407. – DOI 10.1103/physrevb.73.012407.
176. $51V$ NMR study of the quasi-one-dimensional alternating chain compound $BaCu_2V_2O_8$ / K. Ghoshray, B. Pahari, B. Bandyopadhyay [et al.] // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – № 21. – P. 214401. – DOI 10.1103/physrevb.71.214401.
177. Ишханов, Б. С. Частицы и атомные ядра : Классический университетский учебник / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, Н. П. Юдин. – МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва : URSS, 2018. – 671 с.
178. Гречишкин, В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах / В. С. Гречишкин. – Наука. – Москва, 1973. – 264 с.
179. Гиппиус, А. А. Специальный практикум по радиоспектроскопии конденсированного состояния / А. А. Гиппиус, Е. А. Зверева. – Издательство физического факультета МГУ. – Москва, 2020. – 90 с.
180. Чижик, В. И. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. : 2-е изд. / В. И. Чижик. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского университета, 2009. – 700 с.
181. Фарар, Т. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фарар, Э. Беккер. – Мир. – Москва, 1973. – 164 с.
182. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – Мир. – Москва, 1981. – 448 с.
183. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – Издательство иностранной литературы. – Москва, 1963. – 551 с.
184. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – Мир. – Москва, 1992. – 403 с.
185. Гиппиус, А. А. Экспериментальная низкотемпературная ЯМР-спектроскопия конденсированного состояния / А. А. Гиппиус, С. В. Журенко, А. В. Ткачёв. – Отдел оперативной печати физического факультета МГУ. – Москва, 2021. – 118 с.
186. Hahn, E. L. Spin Echoes / E. L. Hahn // *Physical Review*. – 1950. – Vol. 80. – № 4. – P. 580-594. – DOI 10.1103/physrev.80.580.
187. Ernst, R. R. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance / R. R. Ernst, W. A. Anderson // *Review of Scientific Instruments*. – 1966. – Vol. 37. – № 1. – P. 93-102. – DOI 10.1063/1.1719961.

188. Геращенко, А. П. Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем : диссертация на соискания учёной степени д.ф.-м.н. / А. П. Геращенко. – Екатеринбург : ИФМ УрО РАН, 2019. – 256 с.
189. The size effect of BiFeO₃ nanocrystals on the spatial spin modulated structure / N. E. Gervits, A. V. Tkachev, S. V. Zhurenko [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 25. – № 37. – P. 25526-25536. – DOI 10.1039/d3cp02850j.
190. High-T_c Superconductivity and Antiferromagnetism in Multilayered Copper Oxides – A New Paradigm of Superconducting Mechanism– / H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, Y. Kitaoka // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2012. – Vol. 81. – № 1. – P. 011008. – DOI 10.1143/jpsj.81.011008.
191. ⁵⁵Mn NMR spectra of Mn 12 single-molecule magnets: Single crystal versus aligned powder studies / A. G. Harter, N. E. Chakov, R. Achey [et al.] // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24. – № 16-17. – P. 2346-2349. – DOI 10.1016/j.poly.2005.03.117.
192. Yamada, Y. An Analysis Method of Antiferromagnetic Powder Patterns in Spin-Echo NMR under External Fields / Y. Yamada, A. Sakata // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1986. – Vol. 55. – № 5. – P. 1751-1758. – DOI 10.1143/jpsj.55.1751.
193. NMR and Neutron Scattering Studies of Quasi One-Dimensional Magnet CuV₂O₆ / J. Kikuchi, K. Ishiguchi, K. Motoya [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2000. – Vol. 69. – № 8. – P. 2660-2668. – DOI 10.1143/jpsj.69.2660.
194. Tankeyev, A. P. Nuclear magnetic resonance in magnets with a spiral magnetic structure / A. P. Tankeyev, M. A. Borich, V. V. Smagin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – Vol. 115. – № 3. – P. 232-242. – DOI 10.1134/s0031918x14030119.
195. Лёше, А. Ядерная индукция / А. Лёше. – Издательство иностранной литературы. – Москва, 1963. – 684 с.
196. Модернизация спектрометров ядерного магнитного резонанса Bruker на современной цифровой базе / С. В. Журенко, А. В. Ткачёв, А. В. Гунбин, А. А. Гиппиус // *Приборы и техника эксперимента*. – 2021. – № 3. – С. 88-94. – DOI 10.31857/s0032816221020257.
197. NMR Instruments | Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – URL: <https://www.bruker.com/tw/products/mr/nmr.html> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
198. Ткачёв, А. В. Магнитная структура основного состояния низкоразмерных систем на основе меди и ванадия по данным ядерно-резонансной спектроскопии : диссертация на соискания учёной степени к.ф.-м.н. / А. В. Ткачёв. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. – 183 с.

199. NMR and the periodic table / eds. R. K. Harris, B. E. Mann. – London : Acad. Press, 1978. – 459 p.
200. The periodic table of the elements by WebElements. – URL: <https://www.webelements.com/atoms.html> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
201. NMR Periodic Table for half-integer quadrupole spins. – URL: <https://www.pascal-man.com/periodic-table/periodictable.shtml> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
202. Thomas Vosegaard. NMR Periodic Table Version 1.1.0. – URL: <https://periodic.pastis.dk/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
203. Interactive NMR Isotope and Frequency Map. – URL: https://pages.nyu.edu/jerschow/NMRmap/NMRmap_deployed.html (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
204. NMR Periodic Table. – URL: https://nmr.rider.edu/nmr/NMR_tutor/periodic_table/nmr_pt_frameset.html (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
205. Harris, R. K. N.m.r. and the periodic table / R. K. Harris. – Text : electronic // Chemical Society Reviews. – 1976. – Vol. 5. – P. 1. – DOI 10.1039/cs9760500001. – URL: <https://xlink.rsc.org/?DOI=cs9760500001> (date accessed: 15.12.2024).
206. ЯМР-исследование магнитной структуры и сверхтонких взаимодействий в бинарном гелимагнетике FeP / А. А. Гиппиус, С. В. Журенко, N. Büttgen [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – № 5. – С. 836. – DOI 10.21883/ftt.2019.05.47576.23f.
207. NMR Analysis of the Magnetic Structure and Hyperfine Interactions in a FeP Binary Helimagnetic / A. A. Gippius, S. V. Zhurenko, N. Büttgen [et al.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61. – № 5. – P. 723-727. – DOI 10.1134/s1063783419050081.
208. NMR study of magnetic structure and hyperfine interactions in the binary helimagnet FeP / A. A. Gippius, A. V. Tkachev, S. V. Zhurenko [et al.] // Physical Review B. – 2020. – Vol. 102. – № 21. – P. 214416. – DOI 10.1103/physrevb.102.214416.
209. Helimagnetism and competition of exchange interactions in bulk giant magnetoresistance alloys based on MnAu₂ / L. Udvardi, S. Khmelevskiy, L. Szunyogh [et al.] // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – № 10. – P. 104446. – DOI 10.1103/physrevb.73.104446.
210. Short-Range and Long-Range Order in AFM–FM Exchange Coupled Compound LiCu₂(VO₄)(OH)₂ / A. Koshelev, E. Zvereva, L. Shvanskaya [et al.] // The Journal of

Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 29. – P. 17933-17942. – DOI 10.1021/acs.jpcc.9b01534.

211. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu_2O_2 / A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – № 2. – P. 020406. – DOI 10.1103/physrevb.70.020406.

212. Exotic phases of frustrated antiferromagnet LiCu_2O_2 / A. A. Bush, N. Büttgen, A. A. Gippius [et al.] // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – № 5. – P. 054428. – DOI 10.1103/physrevb.97.054428.

213. Gippius, A. A. Spin polarization of the magnetic spiral in NaCu_2O_2 as seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy / A. A. Gippius, A. S. Moskvina, S.-L. Drechsler // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – № 18. – P. 180403. – DOI 10.1103/physrevb.77.180403.

214. Hiyamizu, S. Magnetization processes in helical MnP / S. Hiyamizu, T. Nagamiya // *International Journal of Magnetism*. – 1971. – Vol. 2. – P. 33-50. – DOI 10.1051/jphyscol:19711345.

215. Sosnowska, I. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 / I. Sosnowska, A. K. Zvezdin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vols. 140–144. – P. 167-168. – DOI 10.1016/0304-8853(94)01120-6.

216. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ system studied using ^{57}Fe NMR / A. V. Zalesskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush // *Physics of the Solid State*. – 2003. – Vol. 45. – № 1. – P. 141-145. – DOI 10.1134/1.1537425.

217. Джексон, Дж. Классическая электродинамика / Дж. Джексон. – Мир. – Москва, 1965. – 704 с.

218. Журенко, С. В. Геликоидальная спиновая структура и сверхтонкие взаимодействия в фосфиде железа по данным ядерного магнитного резонанса : Магистерская диссертация / С. В. Журенко. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. – 49 с.

219. Inorganic Crystal Structure Database (FIZ Karlsruhe) : ICSD 633046. – URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.

220. Upgrade of a Bruker NMR Spectrometers Using a Modern Digital Base / S. V. Zhurenko, A. V. Tkachev, A. V. Gunbin, A. A. Gippius // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2021. – Vol. 64. – № 3. – P. 427-433. – DOI 10.1134/s0020441221020202.

221. Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound // *Physical Review*. – 1948. – Vol. 73. – № 7. – P. 679-712. – DOI 10.1103/physrev.73.679.
222. Honda, Z. Magnetic Field versus Temperature Phase Diagram of a Quasi-One-Dimensional $S=1$ Heisenberg Antiferromagnet / Z. Honda, H. Asakawa, K. Katsumata // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81. – № 12. – P. 2566-2569. – DOI 10.1103/physrevlett.81.2566.
223. Spin dynamics in the linear-chain $S=1$ antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{ClO}_4)$ / A. Zheludev, S. E. Nagler, S. M. Shapiro [et al.] // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – № 22. – P. 15004-15009. – DOI 10.1103/physrevb.53.15004.
224. Magnetization Process of Haldane Materials TMNIN and NINAZ / T. Takeuchi, H. Hori, T. Yosida [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1992. – Vol. 61. – № 9. – P. 3262-3266. – DOI 10.1143/jpsj.61.3262.
225. Near-ideal molecule-based Haldane spin chain / R. C. Williams, W. J. A. Blackmore, S. P. M. Curley [et al.] // *Physical Review Research*. – 2020. – Vol. 2. – № 1. – P. 013082. – DOI 10.1103/physrevresearch.2.013082.
226. Keene, T. D. Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks: A System with Competing Chelating Ligands / T. D. Keene, M. B. Hursthouse, D. J. Price // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – Vol. 9. – № 6. – P. 2604-2609. – DOI 10.1021/cg800769z.
227. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Novel Brackebuschite-Type Transition Metal Vanadates: $\text{Ba}_2\text{M}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$, $\text{M} = \text{V}^{3+}$, Mn^{3+} , and Fe^{3+} , with Interesting Jahn–Teller and Spin-Liquid Behavior / L. D. Sanjeewa, M. A. McGuire, V. O. Garlea [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 14. – P. 7014-7020. – DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b01037.
228. Lamellar Crystal Structure and Haldane Magnetism in $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ / A. Sh. Samarin, I. A. Trussov, Z. V. Pchelkina [et al.]. – Text : electronic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – Vol. 63. – № 3. – P. e202316719. – DOI 10.1002/anie.202316719. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202316719> (date accessed: 15.12.2024).
229. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – № 16. – P. 11169-11186. – DOI 10.1103/physrevb.54.11169.
230. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol. 6. – № 1. – P. 15-50. – DOI 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

231. Magnetic properties of the Haldane-gap material $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2](\text{BF}_4)$ / E. Čížmár, M. Ozerov, O. Ignatchik [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2008. – Vol. 10. – № 3. – P. 033008. – DOI 10.1088/1367-2630/10/3/033008.
232. Observation of Haldane magnetism in organically templated vanadium phosphate $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ / A. Sh. Samarin, S. S. Fedotov, H.-J. Koo [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2024. – Vol. 53. – № 38. – P. 15842-15848. – DOI 10.1039/d4dt01675k.
233. Moriya, T. Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics / T. Moriya // *Progress of Theoretical Physics*. – 1956. – Vol. 16. – № 1. – P. 23-44. – DOI 10.1143/ptp.16.23.
234. Liu, A.-H. Novel Organically Templated Vanadyl(IV) Diarsenate and Monoarsenate with Chain Structures: Solvothermal Synthesis and Characterization of $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\text{As}_2\text{O}_7]$ and $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_{0.5}[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\text{AsO}_4]$ / A.-H. Liu, S.-L. Wang // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 37. – № 13. – P. 3415-3418. – DOI 10.1021/ic980061m.
235. NMR and dc susceptibility studies of NaVGe_2O_6 / B. Pedrini, J. L. Gavilano, D. Rau [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – № 2. – P. 024421. – DOI 10.1103/physrevb.70.024421.
236. Damle, K. Spin dynamics and transport in gapped one-dimensional Heisenberg antiferromagnets at nonzero temperatures / K. Damle, S. Sachdev // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – № 14. – P. 8307-8339. – DOI 10.1103/physrevb.57.8307.