

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. 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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

МОСКВА-2024

Работа выполнена в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Гиппиус Андрей Андреевич

Официальные оппоненты:

Герашенко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Свистов Леонид Евгеньевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физических проблем им. П.Л. Капицы (ИФП РАН),

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН).

Защита состоится “21” апреля 2025 года в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.262.01 на базе ФИАН по адресу: 119991 ГСП-1 г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан “_____” февраля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.262.01

доктор физико-математических наук

А. С. Золотко

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время благодаря развитию новых технологий, таких как квантовые вычисления и спинтроника, всё больший интерес представляют исследования магнитных материалов. Кроме прикладного значения, такие исследования представляют большой фундаментальный интерес, т.к. механизм формирования основного состояния во многих магнетиках остается недостаточно изученным.

Научный интерес к бинарным гелимагнетикам структуры **V31** обусловлен их уникальным типом магнитного упорядочения, а именно, двойной геликоидой и крайне нетривиальной зонной структурой. Открытый в 2014 году переход из магнитной в сверхпроводящую фазу в CrAs ($T_c \sim 2.2$ К при 1 ГПа) [1, 2, 3], а в 2015 г. - в MnP ($T_c \sim 1$ К при 8 ГПа) [4] дали дополнительный толчок исследованиям. В двух других гелимагнетиках данной структуры сверхпроводимость не была обнаружена вплоть до 50 ГПа и сверхнизких температур. Наименее исследованным объектом из гелимагнетиков со структурой **V31** является FeP. Кроме того, данное соединение обладает необычной зонной структурой с полу-Дираковской точкой (вдоль одной оси) [5] и считается также перспективным соединением для применения в качестве материала анода литиевых батарей [6].

Другим важным вопросом физики конденсированного состояния является определение свойств основного состояния антиферромагнитной (АФМ) цепочки с различным значением спина. Фредерик Данкан Майкл Холдейн в 1983 г. опубликовал теоретические расчёты [7], 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 [8, 9, 10]. Цепочки целых спинов с щелью в спектре возбуждений чаще всего в литературе называют холдейновскими магнетиками (Haldane magnets) и холдейновскими системами/соединениями (Haldane compounds). За данную теорию в 2016 году была присуждена Нобелевская премия по физике Дэвиду Джеймсу Таулессу, Фредерику Данкану Майклу Холдейну и Джону Майклу Костерлицу «За теоретические открытия топологических фазовых переходов и топологических фаз материи» [11].

Холдейновские цепочки очень редки. Большинство из известных построено на магнитных ионах Ni^{2+} ($3d^8$), а на ионах V^{3+} ($3d^2$) известно лишь две (см. таблицу 1): $AgVP_2S_6$ [12, 13] и $Ba_2V(VO_4)_2(OH)$ [14], причём последняя была открыта в 2015 году. Таким образом, изученные в данной диссертации соединения NH_4VPO_4OH и $(enH_2)_{0.5}VPO_4OH$ являются первыми новыми холдейновскими цепочками на ионах V^{3+} за десятилетие, более того, удвоили количество известных науке холдейновских цепочек на ванадии.

Таблица 1 – Известные холдейновские соединения и их характеристики [15]. Жирным выделен магнитный ион. Щель $\Delta \approx 0.41 J$ [16].

Соединение	J, K	Δ/J	Ссылка
$(CH_3)_4NNi(NO_2)_3$ (TMNIN)	10		[17, 18]
Ni ($C_2H_8N_2$) NO_2PF_6 (NENF)	32		[19]
Ni ($C_5D_{14}N_2$) $_2N_3PF_6$ (NDMAP)	32.6		[20, 21]
Ni (Me ₆ trien)(N-3)ClO ₄ H ₂ O	38.9		[22]
Ni ($C_3H_{10}N_2$) $_2NO_2ClO_4$ (NINO)	39	0.36	[23, 24, 25, 26]
Ni ($C_2H_8N_2$) $_2NO_2BF_4$ (NENB)	45		[27]
Ni ($C_2H_8N_2$) NO_2ClO_4 (NENP)	46.4	0.42	[19, 23, 28]
Ni (bpy)(ox) (bpy = 2,2'-bipyridine; ox = oxalate)	47.3		[29]
Ni ($C_5H_{14}N_2$) $_2N_3ClO_4$ (NDMAZ)	50	0.51	[20]
Sr Ni $_2V_2O_8$	103		[30, 31]
Pb Ni $_2V_2O_8$	110	0.23	[32, 33]
Ni ($C_3H_{10}N_2$) $_2N_3ClO_4$ (NINAZ)	145	0.29	[18, 31, 32]
Gd ₂ Ba Ni O ₅	90		[34, 35]
Y ₂ Ba Ni O ₅	240	0.41	[36, 37, 38, 39]
Ag V P ₂ S ₆	670	0.45	[12, 13]
Ba ₂ V (VO ₄) ₂ (OH)	74	0.39	[14]

Как видно из таблицы 1, существует значительное количество холдейновских цепочек с большим значением внутрицепочечного обмена J , что может позволить использовать их в квантовых вычислениях без применения сверхнизких температур [40].

Цель 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 металлоорганических 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 на его основе 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 металлоорганические соединения на основе иона V^{3+} $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. 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 $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$.
6. Исследовано основное состояние $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. Показано, что $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ содержит большое количество концевых спинов, демонстрирующих спин-

стекольное поведение, тогда как в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ влияние концевых спинов существенно менее заметно. Таким образом, установлено, что $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ значительно ближе к идеальной цепочке Холдейна.

Научная и практическая значимость

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 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.

Сведения об апробации и публикациях результатов работы

Результаты работы прошли широкую апробацию, докладывались автором на 10 российских и международных конференциях и обсуждались на семинарах в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, а также вошли в сборник «Основные результаты научной деятельности ФИАН» за 2021 и 2024 года.

Основные результаты диссертации опубликованы в четырёх рецензируемых международных изданиях, входящих в базу Web of Science, из них три в журналах из списка Топ-25% по импакт-фактору по версии SJR. Все публикации в рецензируемых научных изданиях относятся к категории K1 и соответствуют специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Результаты диссертации также опубликованы в одиннадцати материалах научных конференций и одном материале школы-семинара.

Список публикаций по теме диссертации приведен на стр. 20 – 22 автореферата.

Личный вклад автора

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 Самариным 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. Koo в Kyung Hee University, Республика Корея.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы. Объем диссертации 178 страниц текста, список цитируемой литературы состоит из 236 наименований.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено актуальности темы исследования, представлены цели, задачи и выносимые на защиту положения. Обоснована научная новизна, фундаментальная и прикладная значимость достигнутых результатов. Во введении показан вклад автора и представлен список опубликованных работ.

Первая глава содержит обзор литературы и разделена на две смысловые части. Первая часть посвящена спиральным магнетикам: рассмотрены основные типы несоизмеримых магнитных порядков.

Далее подробно описана кристаллическая структура, термодинамические и магнитные свойства, описана магнитная структура соединений семейства **V31** по данным нейтронной

дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Приведены литературные данные по ЯМР двух соединений, изоструктурных исследуемому.

Вторая часть первой главы посвящена холдейновским цепочкам. Описаны теоретические модели, включая температурное поведение магнитной восприимчивости, теплоёмкости и $M(H)$. Далее рассматриваются теоретические модели и экспериментальные результаты по ЯМР холдейновских систем.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной методики, применяемой в данном исследовании. Кратко описаны основы ЯМР-спектроскопии, методы регистрации сигналов ЯМР, включая метод спинового эха Хана. Приведено описание метода развёртки по частоте при фиксированном внешнем магнитном поле (Frequency-Sweep NMR) и метода развёртки магнитного поля на фиксированной частоте (Field-Sweep NMR), а также их преимущества и недостатки. Обоснован выбор конкретных методик для проводимых в работе измерений.

Далее основы ЯМР релаксометрии: методы измерения времени спин-решёточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Данные методы измерения использовались в диссертации для анализа спиновой динамики системы.

Также приводится описание метода ЯМР-спектроскопии в нулевом внешнем магнитном поле (ZF-NMR) (см. рисунок 1, левая панель). Получено уравнение формы линии ЯМР во внешнем магнитном поле для поликристаллических магнетиков в упорядоченном состоянии, магнитная структура которых не искажена внешним полем (с постоянным локальным полем) (Рис.1 правая панель).

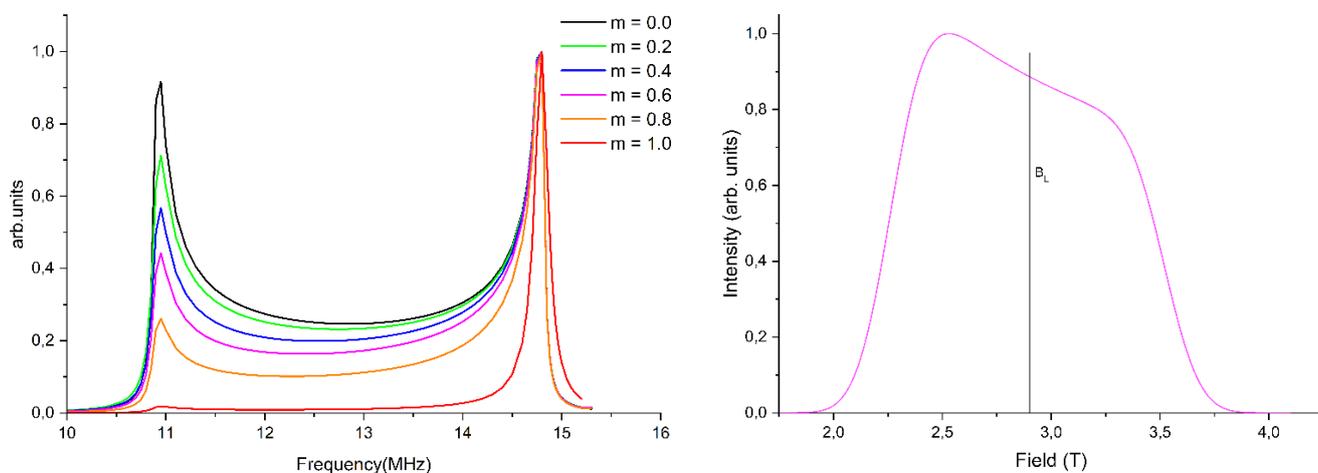


Рисунок 1 – Левая панель: Влияние на форму спектра ZF-NMR параметра ангармонизма m [41]. Правая панель: Симуляция Field-Sweep ЯМР спектра моделью из работы [42].

В конце второй главы описан высокочастотный полностью цифровой ЯМР-спектрометр, работающий на несущей частоте, без применения методик понижения частоты, с рабочей частотой до 1 ГГц.

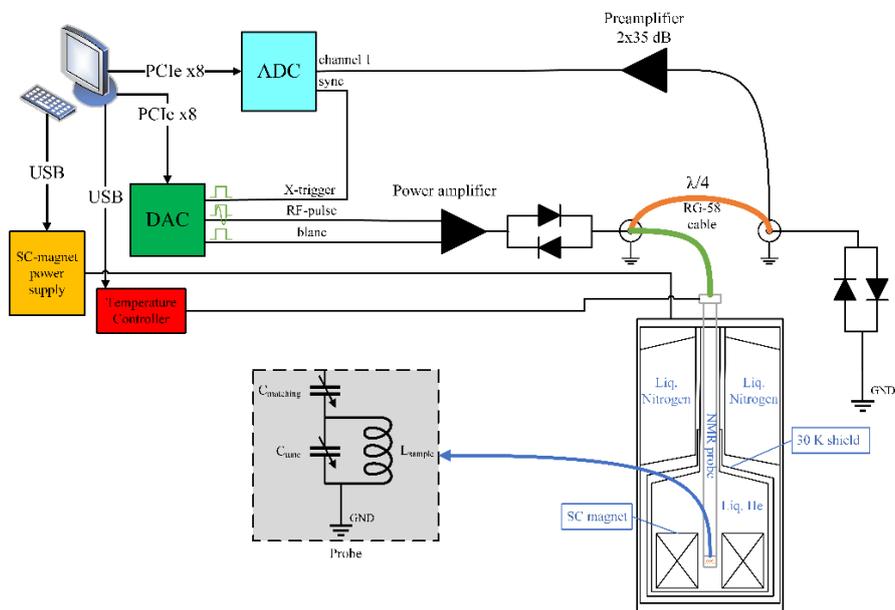


Рисунок 2 Блок-схема высокочастотного полностью цифрового ЯМР-спектрометра, работающего по принципу прямой генерации и оцифровки сигнала.

Сигнал от образца после предварительного усиления (рисунок 2) передаётся непосредственно на АЦП с вертикальным разрешением 14 бит. Дальнейшая обработка данных производится в среде NI LabView вычислительными средствами ПК, в частности, квадратурное детектирование осуществляется домножением на математически вычисленные значения функций \sin и \cos в каждой временной точке массива. Использование в качестве ЦАП генератора произвольных сигналов позволяет задавать любую форму возбуждающих импульсов методом прямого цифрового синтеза (DDS). Данный подход к созданию спектрометра позволяет существенно повысить временную и фазовую стабильность регистрации крайне слабых сигналов ЯМР или ЯКР, а, главное, избавиться от искажений и наводок, свойственных серийным спектрометрам.

Третья глава посвящена ЯМР-спектроскопии магнитных систем с пространственной модуляцией спиновой структуры. Исследуется семейство соединений $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0, 0.1$).

На поликристаллическом образце FeP были получены Field-Sweep ЯМР-спектры для всех значений фиксированных частот и, соответственно, ларморовских полей, которые не могут быть описаны стандартной моделью ЯМР магнетиков во внешнем магнитном поле (рисунок 1 правая панель).

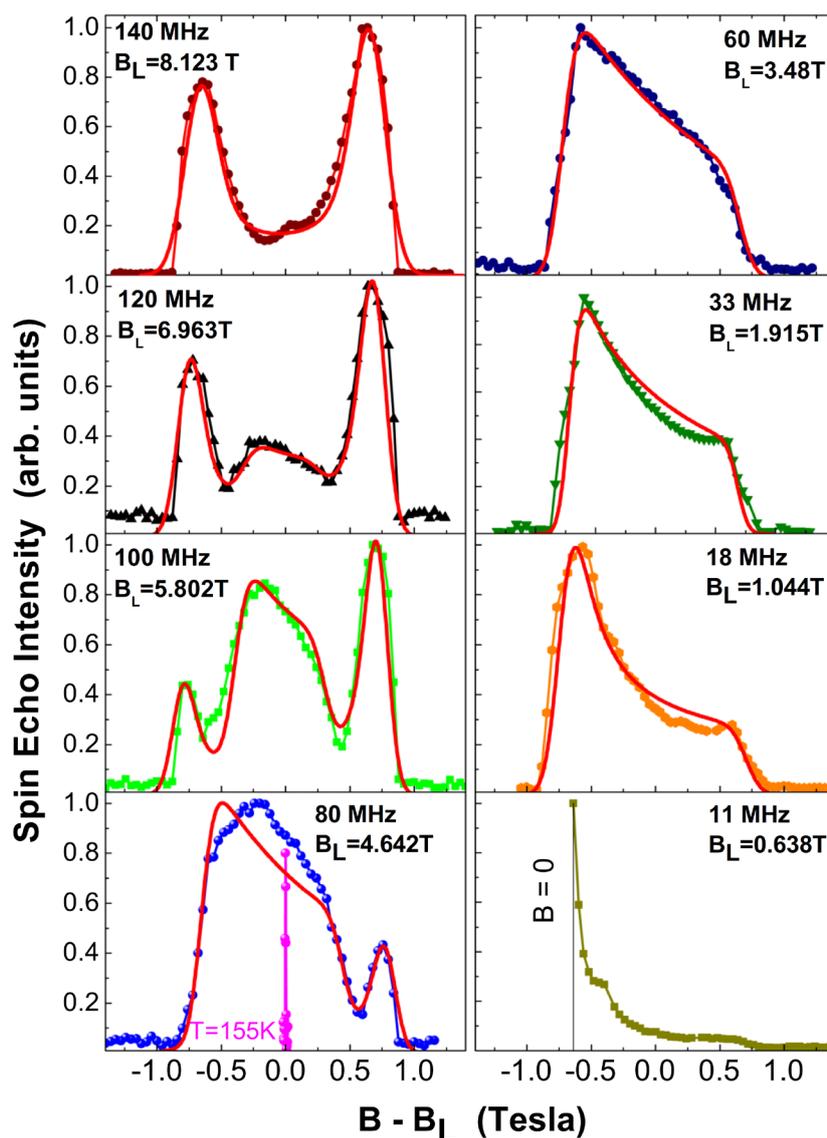


Рисунок 3 Спектры ЯМР ^{31}P порошкового образца FeP, измеренные при 1.55 К на различных фиксированных частотах. Частота и значения Ларморовского поля B_L указаны внутри каждого спектра. Для сравнения спектр ЯМР ^{31}P , измеренный при 80 МГц в парамагнитном состоянии при 155 К, изображен на левой нижней панели. Сплошные красные линии представляют собой теоретические спектры, рассчитанные для каждой заданной частоты согласно разработанной в рамках данной работы феноменологической модели [A2].

Спектры порошкового образца FeP в гелимагнитном состоянии демонстрируют крайне сложную структуру (рисунок 3). На частоте 11 МГц наблюдается сигнал до ввода магнитного поля в соленоид, что позволило в дальнейшем найти сигнал ZF-NMR. В малых полях спектры имеют трапециевидную форму, однако, угол трапеции существенно больше, чем в модели, показанной на правой панели рисунка 1. Для описания спектров в низких полях (рисунок 3, правая часть) было учтено дополнительное искажение геликоида внешним магнитным полем.

Однако, при дальнейшем увеличении внешнего магнитного поля (левая панель рисунка 3) $\mu_0 H_{\text{ext}} > 4$ Тл, наблюдается постепенная трансформация формы линии ЯМР из трапецевидной в асимметричную двурогоую. ЯМР спектры во внешних магнитных полях высоких значений (левая панель рисунка 3) напоминают суперпозицию спектра порошка и спектра монокристаллического гелимагнетика. Изменяя соотношение этих вкладов в сторону уменьшения порошкового вклада с ростом внешнего магнитного поля, можно описать эволюцию спектра ЯМР от трапецевидной формы в слабых полях до ярко выраженной асимметричной двурогой формы линии в сильных полях. Это указывает на спин-реориентационный переход, начинающийся при внешнем поле ≈ 4 Тл.

Показано, что данная феноменологическая модель фазового расслоения на ориентированные и поликристаллические компоненты, соотношение которых зависит от внешнего поля, хорошо описывает экспериментальные данные. Спин-реориентационный переход подтверждён полевой зависимостью теплоёмкости.

Далее приведён ЯМР спектр в нулевом внешнем магнитном поле при гелиевой температуре (рисунок 4).

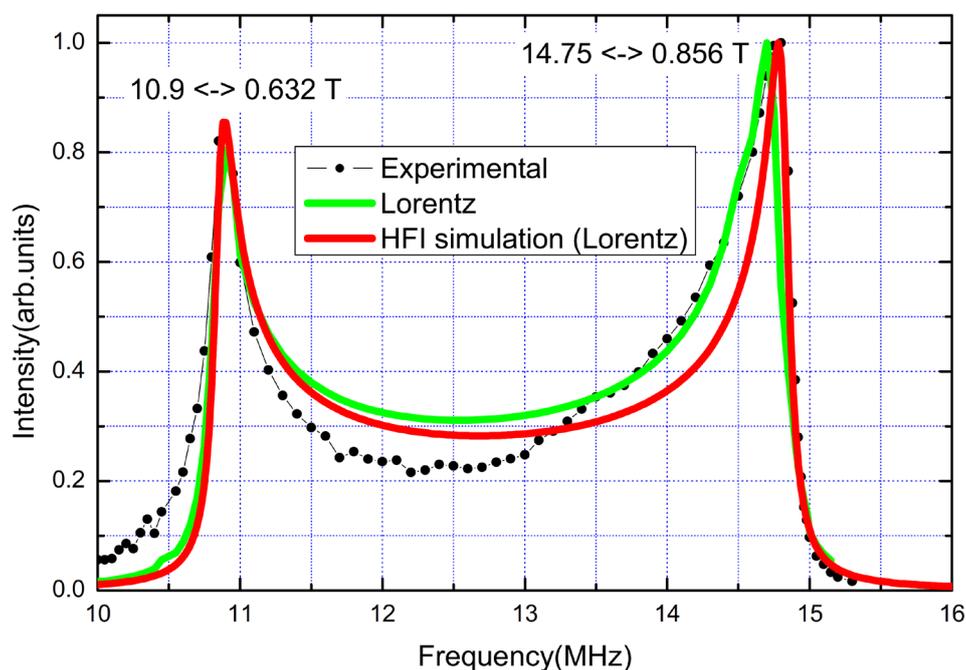


Рисунок 4 ЯМР спектр ^{31}P в нулевом внешнем магнитном поле FeP, измеренный при 4.2 К. Черные точки - экспериментальные данные, зеленая линия - симуляция с параметром ангармонизма $m = 0.32$ и лоренцевой индивидуальной формой линии [A1]. Красная линия — моделирование из тензора сверхтонкого взаимодействия с лоренцевой индивидуальной формой линии ($\delta = 0,06$ МГц) [A2].

Форма ZF-NMR спектра напоминает случай анизотропной ангармоничной геликоиды. Хотя применение модели [43] хоть и даёт удовлетворительное описание эксперимента (рисунок 4 зелёная кривая), данная модель справедлива для ZF-NMR спектра на ядрах магнитных ионов со спином $\frac{1}{2}$, когда как ^{31}P не является таковым и применение этой модели в данном случае не совсем корректно. В связи с этим было решено вычислить дипольные и сверхтонкие вклады первой координационной сферы из структурных данных. Показано, что дипольные поля существенно меньше наблюдаемых наведенных полей на фосфоре, что указывает на то, что основным вкладом является сверхтонкое поле. Все компоненты тензора наведённого поля были с использованием значений магнитных моментов и углов на железе из дифракции нейтронов [44]. Показано, что ассиметричное широкое распределение локальных полей на фосфоре может быть получено без введения ангармонизма и анизотропия магнитной геликоиды на железе.

В следующих разделах третьей главы исследуется монокристалл FeP. Кристаллографическая ось b монокристалла была совмещена с осью измерительной катушки, далее образец вращался вокруг данной оси. Измерения были проведены как до спин-реориентационного перехода на частоте 33 МГц (рисунок 5) так и после спин-реориентационного перехода на частоте 140 МГц.

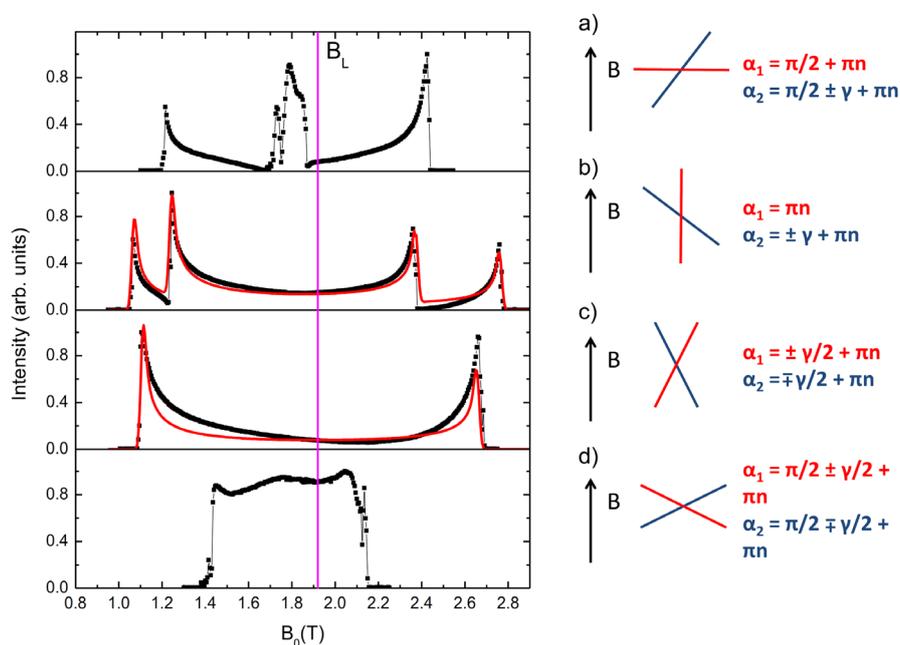


Рисунок 5 Спектры ЯМР ^{31}P монокристалла FeP, измеренные на фиксированной частоте 33 МГц (ниже поля спин-реориентационного перехода) при вращении монокристалла вокруг оси b и соответствующие им ориентации плоскостей локального магнитного поля относительно внешнего поля [A2].

Форма Field-Sweep ЯМР спектра монокристаллического образца FeP ожидаемо изменилась по сравнению с порошковым (рисунок 3), 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. Распределение интенсивности между парой пиков похоже на спектры плоской спирали, локальные поля ^{31}P могут образовывать до четырех плоских спираль с любым возможным направлением локального поля внутри них. Вращение постепенно изменяет расстояние между парами пиков с периодичностью 2π . 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 $(\pi - \alpha)$.

В рамках предлагаемой концепции спектры из рис. 5. можно связать со следующими частными случаями (схематически изображенными на правой панели рисунка 5):

(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 пару пиков с меньшим размахом.

(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.

Итого, простая модель магнитной структуры FeP из нейтронных данных [44] 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.

В четвёртом разделе третьей главы описано нетривиальное явление подавления спин-реориентационного перехода 10% замещением фосфора на мышьяк. Образец $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ был успешно синтезирован и охарактеризован. Для изучения эволюции магнитной структуры при повышении структурного беспорядка, была проведена серия Field-Sweep ЯМР экспериментов при 5 К в широком диапазоне (9 – 190 МГц) фиксированных частот (рисунок 6). Все они имеют сглаженную трапецевидную форму (рисунок 1, правая панель) характерную для спектров порошков любых магнетиков в упорядоченном состоянии, магнитная структура которых не искажена внешним полем.

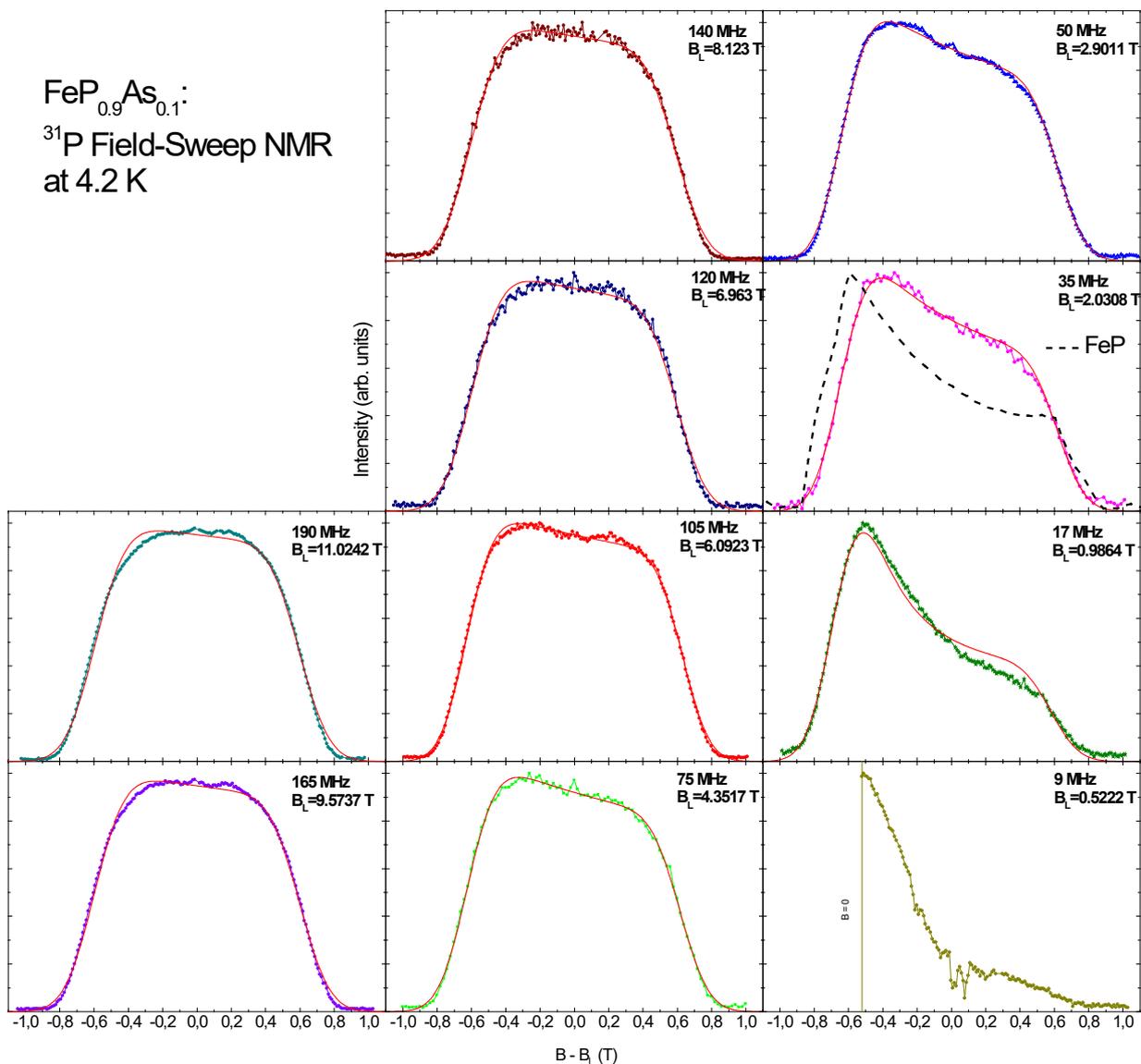


Рисунок 5 Спектры Field-Sweep ЯМР ^{31}P $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ при температуре $T = 5$ К. Красные сплошные линии – симуляция.

Как видно из рисунка 5, при 10%-м замещении фосфора на мышьяк происходит стабилизация геликоида и, в отличие от незамещенного образца, в $\text{FeP}_{0.9}\text{As}_{0.1}$ вплоть до 12 Тл не наблюдается никакого искажения геликоида, наблюдаемого в FeP уже на 18 МГц ($B_L = 1.044$ Тл), и признаков спин-реориентационного перехода.

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

Четвёртая глава посвящена исследованию новых металлорганических холдейновских цепочек на основе V^{3+} $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ методом ЯМР-спектроскопии. Первый раздел посвящен соединению $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$, а второй $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. Оба этих соединения синтезированы впервые в 2024 году А.Ш. Самариным (Сколковский институт науки и технологий), для исследования этих объектов была применён широкий спектр методик.

В обоих соединениях на температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается широкий корреляционный максимум, характерный для холдейновских систем (рисунок 6), однако, резкий гиперболический рост при низких температурах не позволяет однозначно утверждать о холдейновском поведении.

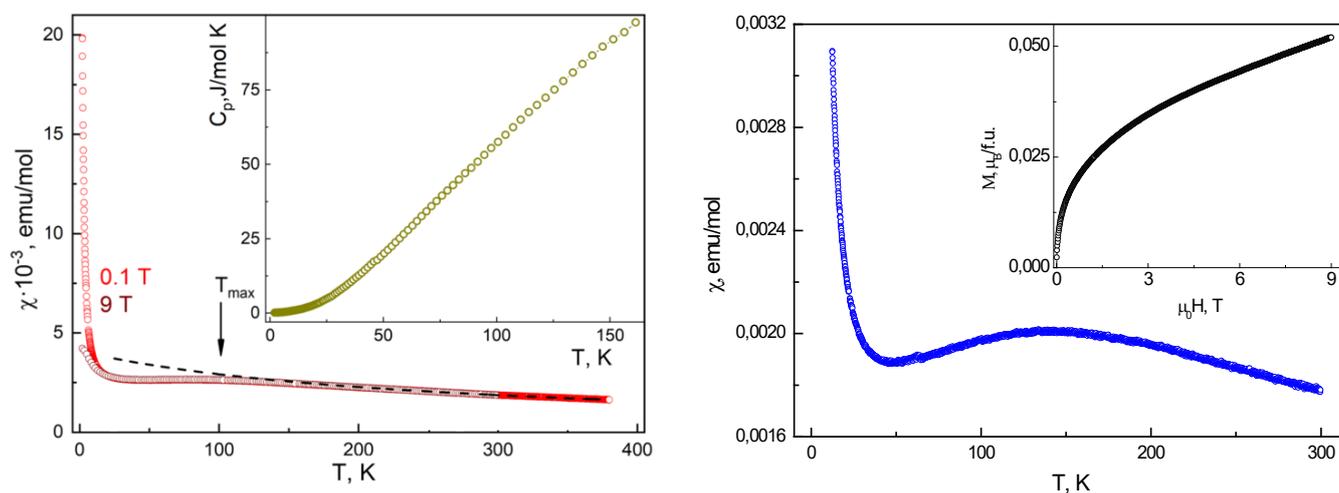


Рисунок 6 Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ слева и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ справа [A3, A4].

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 ^{31}P 85%-ому водному раствору H_3PO_4 , температурная зависимость сдвига линии ЯМР показана на рисунке 7.

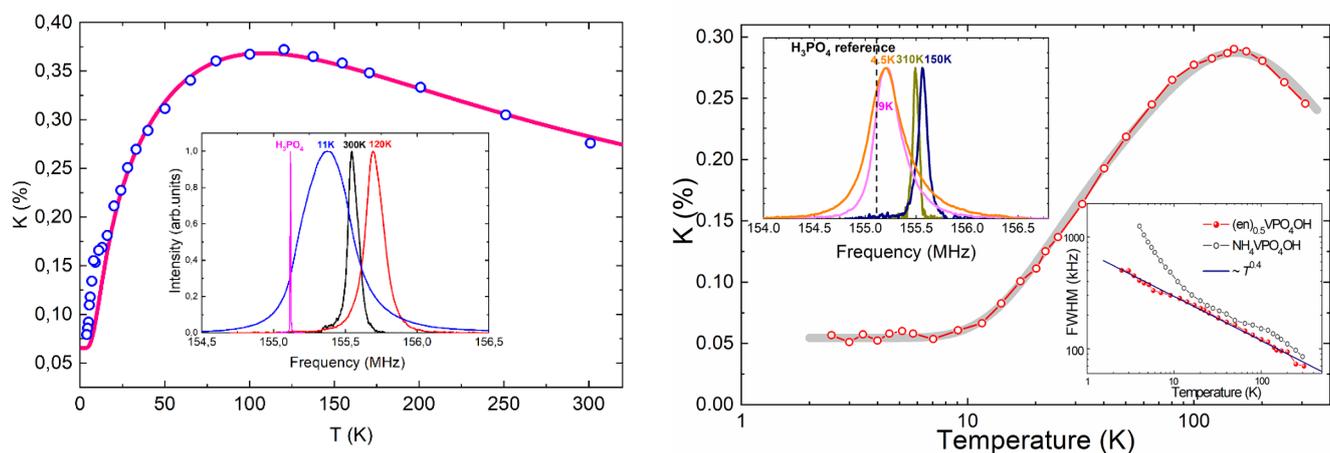


Рисунок 7 Температурные зависимости сдвига линии ЯМР ^{31}P $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ слева и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ справа [A3, A4].

Экспериментальная зависимость $K(T)$ была аппроксимирована разложением Паде [31, 45], откуда был получен параметр внутрицепочечного обменного взаимодействия $J_1=83$ К и значение щели $\Delta = 34.6$ К для $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ и $J_1 = 118(2)$ К, $\Delta = 48.4(1)$ К в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$, что хорошо соотносится с магнитными измерениями и результатами *ab initio* расчётов.

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 8), пока не ясно и требует дополнительного исследования.

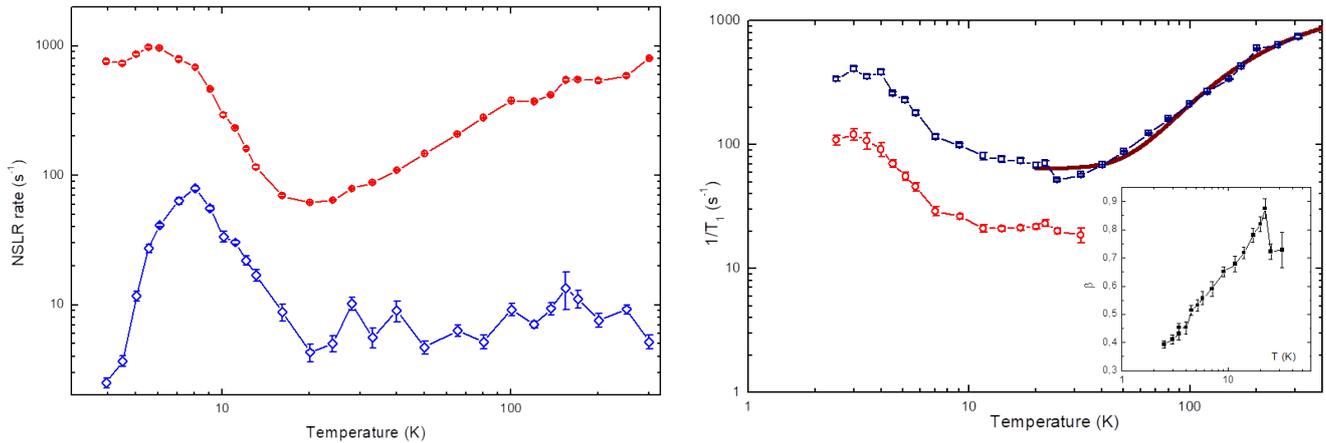


Рисунок 8 Температурные зависимости скоростей спин-решёточной релаксации $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ слева и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ справа [A3, A4].

При самых низких температурах, краевые спины $S = 1/2$ имеют тенденцию застывать в состояние спинового стекла, о чем свидетельствует подъем скорости релаксации (рисунок 8.). За этим подъемом следует широкий максимум, положение которого можно рассматривать, как температуру начала стеклования. Наблюдаемое существенное (на порядок) увеличение $1/T_1$ вызвано критическим замедлением спиновых флуктуаций вблизи температуры замерзания [46, 47].

Результаты ЯМР убедительно демонстрируют, что сегменты спиновой Холдейновской цепочки намного длиннее в $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$, чем в его аналоге $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты 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.

а) 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.

б) Были установлены важные особенности сверхтонких взаимодействий $\text{Fe}-^{31}\text{P}$. 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.

с) 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.

e) 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+} .

a) 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+} .

b) 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 $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$.

с) 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 $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$.

d) 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.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

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. Ткачев, **S. V. Zhurenko**, А. В. Махajan, 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. А. С. Самарин, I. A. Trussov, Z. V. Pchelkina, S. S. Fedotov, Y. A. Ovchenkov, **S. V. Zhurenko**, А. В. Ткачев, А. А. Гиппиус, L. V. Shvanskaya, А. N. Vasiliev. «Lamellar Crystal Structure and Haldane Magnetism in NH₄VPO₄OH» // Angewandte Chemie - International Edition 2024, 63, 3, e202316719.

DOI: 10.1002/ange.202316719

A4. А. Sh. Samarин, S. S. Fedotov, H. -J. Koo, M. -H. Whangbo, А. А. Гиппиус, **S. V. Zhurenko**, А. В. Ткачев, L. V. Shvanskaya, А. 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

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

B1. A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, I. V. Chernyavskii, A. A. Gippius, **S. V. Zhurenko**, M. Schaedler, N. Buettgen, I. V. Morozov, A. V. Shevelkov, A. S. Moskvin. NMR and mössbauer spectroscopy study of binary helimagnet FeP // Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017). — Москва: 2017. — P. 871–871.

B2. **С. В. Журенко**, И. О. Чернявский, И. Г. Силкин. Исследования бинарных пниктидов 3d-металлов методом ЯМР спектроскопии // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2018 / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — Москва: ООО МАКС Пресс, 2018. — С. 304–305.

B3. **С. В. Журенко**, А. А. Гиппиус, А. В. Ткачев, И. В. Морозов, И. О. Чернявский, А. С. Москвин. Магнитная структура и сверхтонкие взаимодействия в гелимагнитных бинарных пниктидах FeP и MnP по данным ЯМР спектроскопии // XXIII Международная конференция Новое в магнетизме и магнитных материалах (НМММ XXIII), 30 июня - 5 июля 2018, сборник трудов. — Москва: 2018. — С. 363–363.

B4. **С. В. Журенко**, А. В. Ткачев, Н. Е. Гервиц, И. О. Чернявский, И. Г. Силкин. Магнитная структура и сверхтонкие взаимодействия в бинарном гелимагнетике FeP по данным ядерного магнитного резонанса // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2019 / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — Москва: ООО МАКС Пресс, 2019. — С. 604–605.

B5. И. О. Чернявский, **С. В. Журенко**. Рост монокристаллов смешанного фосфида-арсенида железа FeP_{1-x}As_x методом иодидного газового транспорта // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2019 / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — Москва: ООО МАКС Пресс, 2019. — С. 473–473.

B6. А. В. Ткачев, А. А. Гиппиус, **С. В. Журенко**, A. V. Mahajan, N. Büttgen, M. Schädler, И. В. Морозов, И. О. Чернявский, А. С. Москвин. Эволюция магнитной структуры бинарного гелимагнетика FeP во внешнем поле по данным ядерного магнитного резонанса // XVII Конференция Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления ТЕЗИСЫ. — ИФВД РАН Москва: 2019. — С. 49–50.

B7. I. O. Chernyavskii, I. V. Morozov, **S. V. Zhurenko**, A. A. Gippius, S. Aswartham, D. V. Efremov, and B. Buchner. Single-crystal growth of iron phosphide-arsenide FeP_{1-x}As_x by the

chemical vapor transport // 5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5), Moscow Russia. — 2019. — P. 209–209.

B8. A. V. Tkachev, A. A. Gippius, **S. V. Zhurenko**, N. Büttgen, M. Schädler, I. V. Morozov, I. O. Chernyavskii, A. S. Moskvina. Evolution of the magnetic structure of a binary helimagnet FeP in an external field by ^{31}P NMR // 17-th International School-Conference Magnetic resonance and its applications Spinus-2020 Proceedings. — Saint Petersburg State University Department of Nuclear Physics Research Methods Saint Petersburg, Russia: 2020. — P. 263–264. ISSN: 2542-2049.

B9. A. A. Gippius, A. V. Tkachev, **S. V. Zhurenko** NMR spectroscopy of helical magnetic systems // International Conference “Functional Materials” ICFM-2021 BOOK OF ABSTRACTS. — V. I. Vernadsky Crimean Federal University Russia, Crimea, Alushta: 2021. — P. 24–24.

B10. **С. В. Журенко**, А. В. Ткачев, А. В. Гунбин, И. В. Морозов, И. Г. Силкин, А. В. Кошелев, А. А. Гиппиус. Подавление спин-реориентационного перехода в бинарном гелимагнетике FeP замещением фосфора на мышьяк по данным ЯМР-спектроскопии // XXV Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах (НМММ). Сборник трудов. — Москва: МИРЭА-Российский технологический университет, 2024. — С. 1–130–1–133.

B11. А. Н. Васильев, А. А. Гиппиус, **С. В. Журенко**, Е. А. Овченков, А. В. Ткачев, Л. В. Шванская. Холдейновские цепочки ванадия в $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ // XXV Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах (НМММ). Сборник трудов. — Москва: МИРЭА-Российский технологический университет, 2024. — С. 1–110–1–112.

B12. **С. В. Журенко**, А. В. Ткачев, А. В. Гунбин, И. Г. Силкин, И. В. Морозов, А. С. Москвина, А. А. Гиппиус. Влияние замещения фосфора на мышьяк на гелимагнитную структуру FeP // II Всероссийская Школа-Семинар НЦФМ По Проблемам Исследований В Сильных И Сверхсильных Магнитных Полях. — ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров: 2024. — С. 51–52.

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.jpcclett.4c00760.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. The Nobel Prize in Physics 2016. – URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/summary/> (date accessed: 11.12.2024). – Text : electronic.
12. 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.

13. Dynamics in the $S=1$ One-Dimensional Antiferromagnet AgVP_2S_6 via ^{31}P and ^{51}V 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.
14. 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. Sanjeeva, M. A. McGuire, V. O. Garlea [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 14. – P. 7014-7020. – DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b01037.
15. 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.
16. 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.
17. Quantum spin dynamics studied by the nuclear magnetic relaxation of protons in the Haldane-gap system $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$ / T. Goto, T. Ishikawa, Y. Shimaoka, Y. Fujii // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 21. – P. 214406. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.214406.
18. 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.
19. Low-temperature crystal structures of two Haldane-gap nickel chains, NENP and NENF / C. P. Landee, K. A. Reza, M. R. Bond, R. D. Willett // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – № 1. – P. 147-153. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.147.
20. Neutron Scattering Studies in the Linear-Chain Haldane Materials, NDMAZ and NDMAP / Y. Koike, N. Metoki, Y. Morii [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2000. – Vol. 69. – № 12. – P. 4034-4042. – DOI 10.1143/JPSJ.69.4034.
21. 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.
22. Dinuclear and Polynuclear Bridged Azido–Nickel(II) Complexes: Synthesis, Structure Determination, and Magnetic Properties / S. S. Massoud, F. A. Mautner, R. Vicente [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 2007. – Dinuclear and Polynuclear Bridged Azido–Nickel(II) Complexes. – № 8. – P. 1091-1102. – DOI 10.1002/ejic.200600725.
23. Magnetization Measurement of NENP and NINO in High Magnetic Field / T. Takeuchi, M. Ono, H. Hori [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1992. – Vol. 61. – № 9. – P. 3255-3261. – DOI 10.1143/JPSJ.61.3255.
24. 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.

25. Crystal growth and characterization of Haldane chain compound $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ / W. Tao, L. M. Chen, X. M. Wang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 327. – № 1. – P. 215-220. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2011.05.013.
26. Crystal structures, magnetic anisotropy properties and orbital interactions in catena-(μ -nitrito)-bis(ethylenediamine)nickel(II) perchlorate and triiodide / A. Meyer, A. Gleizes, J. J. Girerd [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – Vol. 21. – № 5. – P. 1729-1739. – DOI 10.1021/ic00135a006.
27. 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 [и др.] // *New Journal of Physics*. – 2008. – Т. 10. – № 3. – С. 033008. – DOI 10.1088/1367-2630/10/3/033008.
28. Inelastic-neutron-scattering study of the spin dynamics in the Haldane-gap system $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ / 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.
29. $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{ox})]$: a candidate in the class of Haldane gap systems ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine, $\text{ox} = \text{oxalate}$) / J. Černák, N. Farkašová, M. Tomáš [et al.] // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2015. – Vol. 68. – [Ni(*bpy*)(*ox*)]. – № 16. – P. 2788-2797. – DOI 10.1080/00958972.2015.1058485.
30. 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.
31. Field-induced magnetic ordering and single-ion anisotropy in the quasi-one-dimensional Haldane chain compound $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$: 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.
32. 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.
33. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet / Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 83. – № 3. – P. 632-635. – DOI 10.1103/PhysRevLett.83.632.
34. Исследование $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ 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.
35. Ultrahigh magnetic field study on $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$: 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).

36. 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.
37. Y_2BaNiO_5 : A nearly ideal realization of the $S = 1$ Heisenberg chain with antiferromagnetic interactions / G. Xu, J. F. DiTusa, T. Ito [et al.] // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – Y_2BaNiO_5 . – № 10. – P. R6827-R6830. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.R6827.
38. Neutron Scattering Study of Magnetic Excitations in the Spin $S = 1$ One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet Y_2BaNiO_5 / T. Sakaguchi, K. Kakurai, T. Yokoo, J. Akimitsu // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1996. – Vol. 65. – № 9. – P. 3025-3031. – DOI 10.1143/JPSJ.65.3025.
39. Magnetic and Charge Dynamics in a Doped One-Dimensional Transition Metal Oxide / J. F. DiTusa, S.-W. Cheong, J.-H. Park [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1994. – Vol. 73. – № 13. – P. 1857-1860. – DOI 10.1103/PhysRevLett.73.1857.
40. 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.
41. 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.
42. NMR and Neutron Scattering Studies of Quasi One-Dimensional Magnet CuV_2O_6 / 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.
43. Evolution of spin-modulated magnetic structure in multiferroic compound $Bi(1-x)SrxFeO_3$ / 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.
44. 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.
45. 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.
46. Structure, magnetization, and NMR studies of the spin-glass compound $(Li_xV_{1-x})_3BO_5$ ($x \approx 0.40$ and 0.33) / X. Zong, A. Niazi, F. Borsa [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – № 5. – P. 054452. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.054452.
47. $LiZn_2V_3O_8$: a new geometrically frustrated cluster spin-glass / S. Kundu, T. Dey, A. V. Mahajan, N. Büttgen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 32. – № 11. – P. 115601. – DOI 10.1088/1361-648X/ab58dc.