

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кошелев Анатолий Владимирович

**Квантовые основные состояния в синтетических
аналогах низкоразмерных медь-содержащих минералов**

1.3.10 - физика низких температур

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2023

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости
Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: **Волкова Ольга Сергеевна**
доктор физико-математических наук

Чареев Дмитрий Александрович
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Овчинников Сергей Геннадьевич**

доктор физико-математических наук, профессор,
руководитель научного направления, Институт физики ФИЦ
КНЦ СО РАН имени Л.В. Киренского

Пресняков Игорь Александрович
доктор физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник Химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени
М.В. Ломоносова»

Вавилова Елена Леонидовна
кандидат физико-математических наук, старший научный
сотрудник, Казанский физико-технический институт им. Е.К.
Завойского - обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2023 г. в 15 часов 20 минут на
заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.
8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.5/2709>

Автореферат разослан « ____ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т. Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Изучение явлений, определяющих квантовые основные состояния материи, относится к наиболее актуальным проблемам физики. К таким явлениям принадлежат сверхтекучесть, сверхпроводимость, бозе-эйнштейновская конденсация, различные виды магнитного упорядочения, включая формирование экзотических магнитных структур и спиновых жидкостей. Особый интерес представляет поиск новых экзотических магнитных структур в природных объектах, которые отличаются высокой стабильностью и богатством возможных химических модификаций. В настоящем исследовании сделан акцент на системах, содержащих катионы меди Cu^{2+} со спином $S=1/2$. Такой спин в низкоразмерных магнитных системах допускает реализацию квантовых кооперативных явлений. В комбинации с большими спинами он может организовывать неколлинеарные магнитные структуры с возможностью взаимосвязи магнитной и упругой подсистем.

Цель работы

Целью работы является установление квантовых основных состояний новых магнитных низкоразмерных минералов, содержащих медь.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- Установление основного состояния в говардэванситах $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($\text{AM}=\text{Li,Na}$) с переменновалентными магнитными цепочками в измерениях теплоёмкости и магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе, диэлектрической проницаемости. Исследование взаимосвязи свойств со структурой в зависимости от заполнения позиции щелочного металла.

- Установление основного состояния в урусовите $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ с решёткой димеров в исследованиях магнитных и тепловых свойств. Определение параметра основного обменного магнитного взаимодействия внутри димера.

- Установление основного состояния в шаттуките $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ с чередующимися двумерными слоями и цепочками в измерениях теплоёмкости и магнитной восприимчивости.

Научная новизна работы

В данной работе впервые систематически исследованы термодинамические и резонансные свойства, установлены параметры квантового основного состояния нескольких соединений (магнитных минералов): говардэванситов $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$

(AM=Li,Na), урусовита $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$, шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$. Выполнена оценка интегралов обменных магнитных взаимодействий в основном состоянии из экспериментальных данных.

1) Впервые установлен характер основного состояния в $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (AM=Li,Na) в зависимости от заполнения позиции щелочного металла. Установлены закономерности для формирования магнитоупорядоченного состояния в Li соединении и спин-стекольного состояния в Na соединении.

2) Впервые установлено отсутствие магнитного упорядочения в $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ в основном состоянии. Определены параметры магнитных димеров и предложена модель основного состояния.

3) Впервые установлено формирование ферримагнитного основного состояния в $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$, благодаря фрустрации обменных магнитных взаимодействий из-за треугольной топологии брусито-подобного магнитного слоя.

Теоретическая и практическая значимость

Современные технологии стремятся к миниатюризации, что требует создания магнитных запоминающих и записывающих элементов меньшего размера. Это смещает фокус исследований в область одно- и двумерных магнетиков. Согласно теореме Мермина – Вагнера, такие системы не испытывают магнитного упорядочения при конечной температуре. Таким образом, установление основного состояния в низкоразмерных магнитных системах является ключевым вопросом, на решение которого направлена настоящая работа. В качестве объектов исследования выбраны синтетические аналоги природных минералов с медью $S=1/2$. Это гарантирует высокую химическую стабильность квантовых магнитных объектов.

В рамках настоящей работы исследованы новые квазиодномерные объекты со структурой говардэвансита $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (AM=Li,Na), и двумерные объекты со структурой урусовита $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ и шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$. Экспериментальные результаты исследований таких материалов стимулируют дальнейшее развитие теоретических подходов к низкоразмерным магнетикам.

Работа выполнялась при поддержке проекта РФФИ 16-32-00509 мол_а «Низкоразмерный магнетизм в новых минералах и их синтетических аналогах». Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-

образовательных организаций, занимающихся созданием квантовых компьютеров, магнитных сенсоров, элементов магнитной записи, в частности МИРЭА, МИИТ, МИЭТ, МФТИ, ИФП РАН, ИФТТ РАН, ФИАН, ИОФАН и др.

Положения, выносимые на защиту:

В рамках данной работы установлены квантовые основные состояния в медь-содержащих минералах говардэванситах $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ($AM=Li,Na$) с переменновалентными магнитными цепочками; урусовите $CuAl(AsO_4)O$ с двумерной решёткой димеров, организуемых кристалл на валентных связях; и шаттуките $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$ с чередующимися двумерными слоями и цепочками.

1) Говардэвансит $LiCuFe_2(VO_4)_3$ демонстрирует формирование магнитоупорядоченного состояния при температурах $T_{N1}=8.4K$ и $T_{N2}=9.4K$. При $T_{N1}<T<T_{N2}$ в нем обнаружен магнитоэлектрический эффект. Говардэвансит $LiCuFe_2(VO_4)_3$ можно рассматривать как первый несобственный мультиферроик, магнитная подсистема которого составлена из двух различных катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} .

2) Говардэвансит $NaCuFe_2(VO_4)_3$ демонстрирует формирование спин-стекольного состояния вблизи $T_{SG}=8K$. Неупорядоченное замерзание катионов натрия в позиции Na2 может приводить к перераспределению зарядовой плотности в подсистеме переходных металлов и спин-стекольным явлениям.

3) Урусовит $CuAl(AsO_4)O$ демонстрирует отсутствие дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 2 К. Его основное состояние может быть описано моделью кристалла на валентных связях, составленного из антиферромагнитных димеров с $\Delta=350K$.

4) Шаттукит $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$ демонстрирует ферромагнитное упорядочение при $T_N=8K$. Малый спонтанный магнитный момент в основном состоянии может быть связан с конкуренцией антиферромагнитных обменных взаимодействий в треугольных мотивах двумерного слоя.

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в диссертационной работе, определяется использованием высокочистых в химическом отношении образцов магнитных минералов, широким спектром применяемых экспериментальных физических методов, воспроизводимостью результатов при повторных измерениях, согласием полученных данных с результатами численных расчетов, а также с экспериментальными данными, известными из литературы.

Апробация работы

Результаты данной диссертационной работы были представлены на пяти международных и внутрисоссийских конференциях и симпозиумах: Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, Россия, 2014), Доклады Научного совета РАН по физике конденсированных сред, секция “Магнетизм” (Москва, Россия, 2014), Applied Mineralogy & Advanced Materials (Castellana Grotte, Италия, 2015), XVIII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”(Казань, Россия, 2015), XIX International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Казань, Россия, 2016).

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ и пяти тезисах конференций.

Личный вклад соискателя. Автор принимал активное участие в выработке направления исследования и поиске объектов исследования. Он самостоятельно выполнил синтез гомардванситов $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ($AM=Li,Na$) и все представленные в диссертации измерения магнитных и тепловых свойств синтетических аналогов медь-содержащих минералов. Остальные экспериментальные данные и расчеты из первых принципов получены в соавторстве (более подробно в главе II). Автором проведен анализ данных, получены основные параметры магнитных подсистем и квантовых основных состояний исследованных соединений, установлены температуры фазовых магнитных переходов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальных методов, трех экспериментальных глав, основных результатов, вывода, библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 86 страницы, включая 62 рисунка и 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 60 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, описаны цели и поставлены задачи работы, показаны научная новизна и апробация. Описан личный вклад автора.

В первой главе приводится обзор литературы. Рассматриваются основные модели низкоразмерного магнетизма, такие как: спиновые димеры, магнитные плакетки,

однородные и альтернированные цепочки, двумерные слои и переменновалентные спиновые цепочки. Приводятся ранее известные данные о свойствах исследованных минералов говардэванситов $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ($AM=Li,Na$), урусовита $CuAl(AsO_4)O$ и шаттукита $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$. Рассматриваются примеры свойств низкоразмерных минералов для каждой модели. Приводится сводная таблица свойств низкоразмерных минералов.

Во второй главе описаны методики синтеза, показана фазовая чистота, а так же рассмотрены кристаллические структуры исследованных образцов. Описаны методики исследования термодинамических свойств, такие как магнитная восприимчивость, теплоёмкость, диэлектрическая проницаемость. Перечислено использованное оборудование, а также методики измерений, проводившихся в партнёрских организациях.

Третья глава посвящена изучению термодинамических свойств говардэванситов $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ($AM=Li,Na$) с переменновалентными магнитными цепочками в структуре, как показано на рисунке 1.

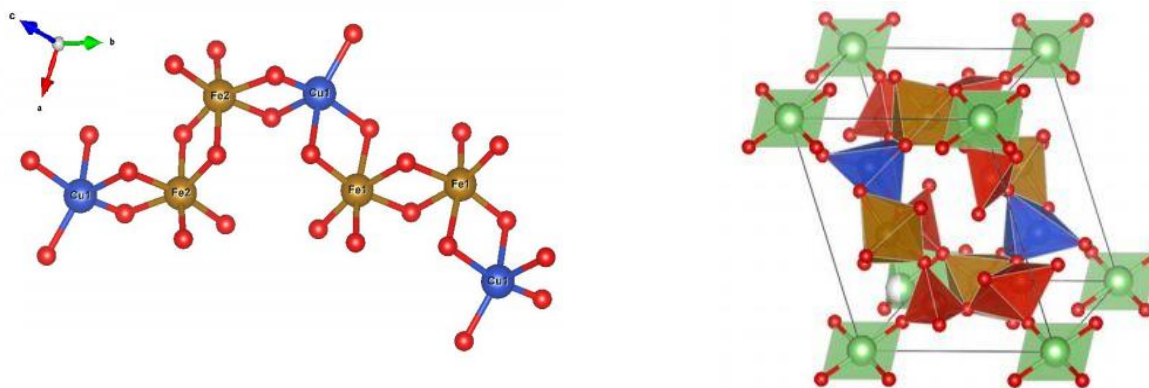


Рис. 1. Левая панель: ферромагнитная цепочка Cu-Fe-Fe-Cu. Структурные димеры Fe1-Fe1 и Fe2-Fe2 соединены через позицию меди Cu^{2+} . Правая панель: кристаллическая структура $LiCuFe_2(VO_4)_3$. Синим обозначены ионы Cu^{2+} в пирамидальном кислородном окружении, коричневым октаэдры (FeO_6), красным тетраэдры (VO_4), зелёным обозначены позиции Li.

Было установлено формирование магнитоупорядоченного состояния в $LiCuFe_2(VO_4)_3$ при температурах $T_{N1}=8.4K$ и $T_{N2}=9.4K$ в измерениях магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токах и теплоёмкости, как показано на рисунке 2.

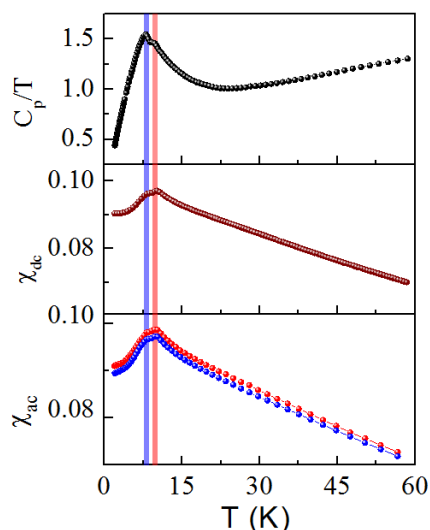


Рис. 2. температурные зависимости приведенной теплоёмкости, магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Розовой и синей линиями показаны температуры магнитного упорядочения $T_{N1}=8.4\text{K}$ и $T_{N2}=9.4\text{K}$

При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, при понижении температуры она начинает отклоняться в антиферромагнитную область, а при температурах $T_{N1}=8.4\text{K}$ и $T_{N2}=9.4\text{K}$ наблюдаются острые аномалии, соответствующие температурам фазовых переходов. Большое значение параметра фрустрации $\Theta/T_{N1}=11.5$ говорит о пониженной размерности магнитной подсистемы данного соединения и о конкурирующих обменных магнитных взаимодействиях внутри магнитной подсистемы $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. При низких температурах аномалии, отвечающие двум магнитным переходам, отчётливо видны в измерениях температурной зависимости теплоёмкости.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ представлена на левой панели рисунка 3. При высоких температурах она хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейсса, а при понижении температуры отклоняется в антиферромагнитную область и проходит через пологий максимум при температуре $T_{SG}=8\text{K}$. При $T < T_{SG}$ наблюдается заметное расхождение графиков магнитной восприимчивости, измеренных в режимах FC и ZFC. Такое поведение характерно для систем, квантовое основное состояние которых является спиновым стеклом. На температурной зависимости теплоёмкости при температуре $T_{SG}=8\text{K}$ присутствует один пологий максимум, как показано на правой панели рисунка 3. Такое поведение характерно для систем, квантовое основное состояние которых является спиновым стеклом.

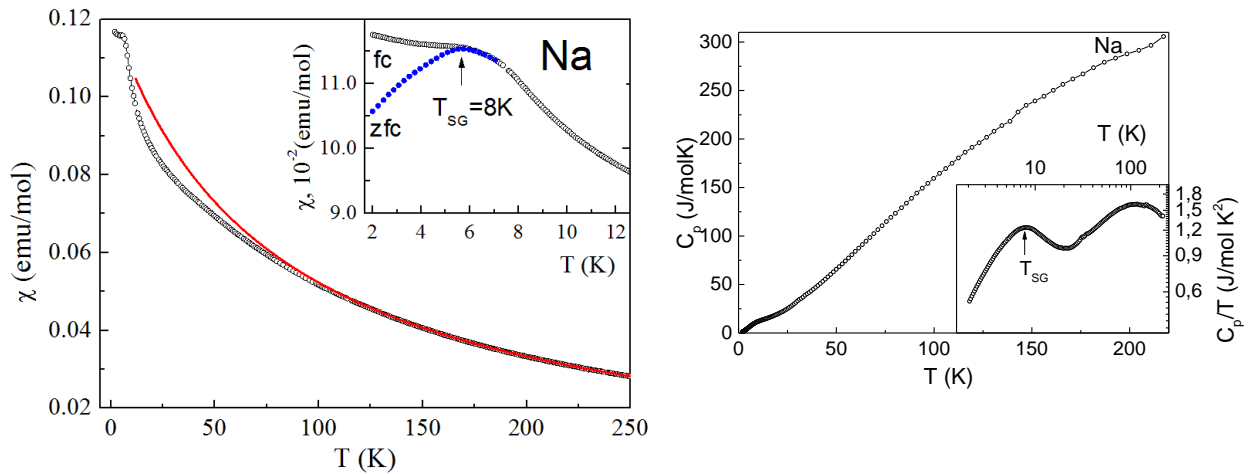


Рис. 3. Левая панель: Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. На вставке показана низкотемпературная область в режимах FC и ZFC, синими и чёрными точками обозначены ZFC и FC зависимости. Правая панель температурная зависимость теплоёмкости $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, на вставке приведена зависимость $C/T(T)$ в логарифмическом масштабе.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в магнитных полях $B=0-7\text{T}$ при частотах 1-20кГц представлены на рисунке 4. При понижении температуры, диэлектрическая проницаемость проходит через широкий частотно зависимый релаксационный максимум при температуре $T^*=40\text{K}$, а также демонстрирует острый пик при температуре T_{N2} и аномалию типа ступеньки при температуре T_{N1} .

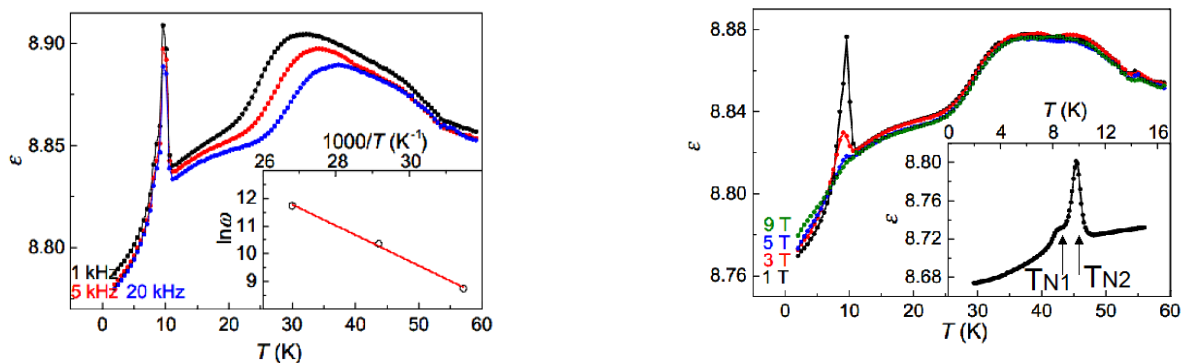


Рис. 4. Левая панель: диэлектрическая проницаемость $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ измеренная на частотах 1-20кГц, на вставке представлена зависимость Аррениуса для высокотемпературного максимума. Правая панель: диэлектрическая проницаемость $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ на частоте 20кГц при вариации магнитного поля от 1 до 9Т. На вставке представлена низкотемпературная область зависимости, полученной в поле $B=1\text{T}$.

Широкий максимум при T^* может быть приписан к кооперативному замерзанию катионов лития в каналах кристаллической структуры [1]. Характеристическая температура

максимума смещается вверх по частоте, подчиняясь закону Аррениуса с активационной энергией $\Delta \approx 0.06$ Эв, как показано на вставке к левой панели рисунка 4. Этот широкий максимум в диэлектрической проницаемости не чувствителен ко внешнему магнитному полю. Однако, магнитное поле быстро подавляет особенности при T_{N1} и T_{N2} . Обнаруженный магнитоэлектрический эффект при формировании магнитоупорядоченного состояния является признаком несобственного мультиферроэлектричества. Дополнительное подтверждение формирования несоизмеримой фазы в интервале температур от T_{N1} до T_{N2} было получено из мессбауэровской спектроскопии, которая выявила широкий интервал расщепления сверхтонкого магнитного поля в указанной области температур.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ измеренная при разных частотах представлена на рисунке 5. Во всём исследованном интервале температур диэлектрическая проницаемость монотонно убывает при понижении температуры, что указывает на отсутствие взаимосвязи между магнитной и электрической подсистемами.

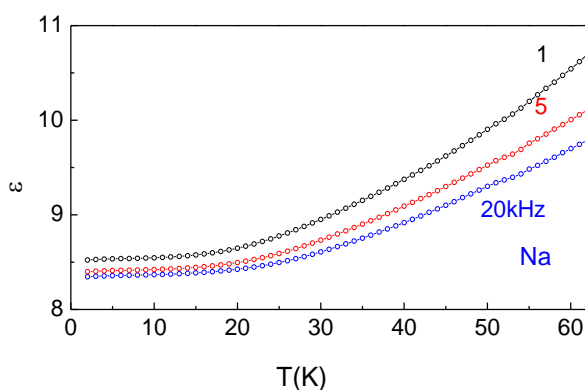


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при частотах 1, 5, 20 кГц.

Было установлено, что наиболее сильными обменными взаимодействиями являются взаимодействия между ближайшими магнитными атомами внутри структурной магнитной цепочки S-S-s-S-S типа. Эти взаимодействия внутри магнитной цепочки имеют как ферромагнитный, так и антиферромагнитный знак и открывают возможность для формирования несоизмеримых магнитных структур в упорядоченном состоянии. Параметры обменных магнитных взаимодействий близки для обоих соединений $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (AM=Li,Na), однако есть важная разница между этими соединениями, связанная с позициями щелочных металлов, заполненными наполовину. Расстояния между

двумя позициями лития составляет 2.42 Å, что допускает их равномерное заполнение и делает возможным процесс коррелированных прыжков, наблюдавшийся в эксперименте [2]. С другой стороны расстояния между наполовину заполненными позициями в Na-соединении составляет 1.05 Å, что исключает их одновременное заполнение и ограничивает кооперативные прыжки. Это приводит к равномерному распределению катионов лития в каналах в случае $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и случайному заполнению этих позиций в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Тем самым, наблюдаемая разница в поведении этих двух соединений может быть связана с беспорядком в расположении ионов Na по сравнению с ионами Li в каналах $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (AM=Li,Na). Этот беспорядок в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ нарушает зарядовый баланс матрицы и приводит к локальному перераспределению обменных магнитных взаимодействий и как следствие спин-стеклольному состоянию системы.

Четвёртая глава посвящена изучению термодинамических свойств урусовита $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ с решёткой димеров $S=1/2$, показанной на рисунке 6.

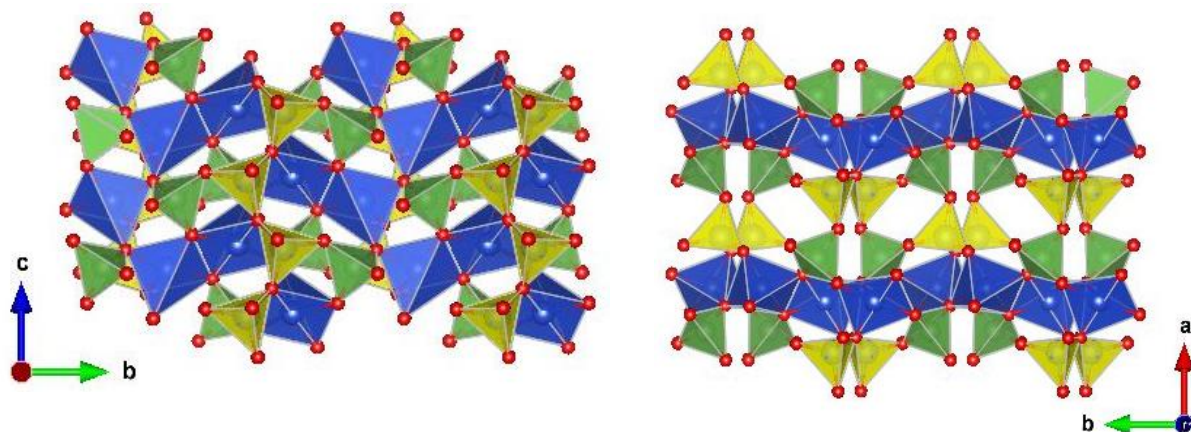


Рис. 6. Структура урусовита. Синим обозначены пирамиды CuO_5 , зелёным и жёлтым обозначены тетраэдры AsO_4 и AlO_4 , соответственно.

Было установлено, что урусовит не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку вплоть до температуры 2К в измерениях температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоёмкости, показанных на левой и правой панелях рисунка 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости была аппроксимирована формулой невзаимодействующих димеров с добавлением не зависящего от температуры вклада и вклада от примесей/дефектов. Величина спиновой щели Δ , равная значению внутридимерного обмена J_1 составляет 350 К. Выше $T^* = 800$ К теоретическая обработка заметно отклоняется от экспериментальных данных. Было установлено, что выше T^* образец испытывает термическое разложение.

Решёточный вклад теплоёмкости хорошо описывается тремя Эйнштейновскими функциями с величинами температур Эйнштейна $\Theta_{E1} = 112$ К, $\Theta_{E2} = 287$ К, и $\Theta_{E3} = 763$ К.

Эти величины энергий, по-видимому, соответствуют колебаниям решётки внутри трёх жёстких структурных единиц в $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$, то есть пирамид CuO_5 , тетраэдров AsO_4 и AlO_4 .

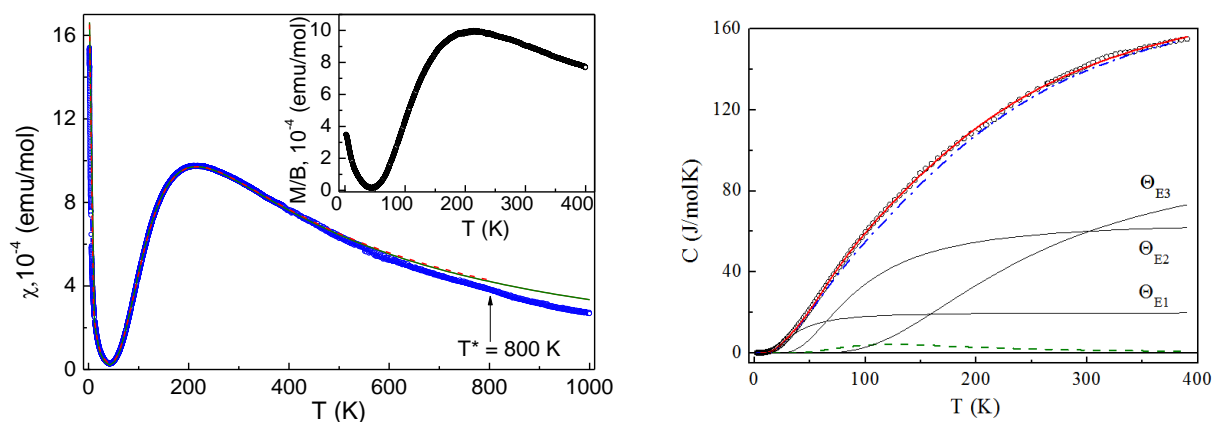


Рис. 7. Левая панель: магнитная восприимчивость урусовита $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ (открытые точки). Сплошной и пунктирной линиями показаны аппроксимации моделью невзаимодействующих димеров в диапазонах температур 2 – 1000 К и 2 – 800 К. T^* обозначена температура термического разложения образца. На вставке представлена зависимость магнитной восприимчивости от температуры в поле $B = 9$ Т. Правая панель: теплоёмкость урусовита $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$. Пунктирной линией обозначен магнитный вклад в модели димеров, штрих – пунктирной линией - решёточный вклад. Так же сплошными линиями приведены три эйнштейновских моды с энергиями $\Theta_{E1} = 112$ К, $\Theta_{E2} = 287$ К, и $\Theta_{E3} = 763$ К.

Были рассчитаны основные обменные магнитные взаимодействия с учётом коэффициента теплового расширения [3], которые составили внутри димера $J_1 = 350$ К и $J_2 = 0.6$ К между димерами. Взаимодействие между слоями составило $J_3 = 8.3$ К. При температуре $T = 1000$ К, эти интегралы изменились за счёт коэффициента теплового расширения и составили $J_1 = 535$ К, $J_2 = 5$ К, $J_3 = 5$ К.

Расхождение между экспериментальными данными магнитной восприимчивости и аппроксимацией составляют около 10 % при $T^* = 800$ К. Было установлено, что оно возникло из-за следующих факторов: изменение вклада Ван – Флека из-за перераспределения энергетических уровней с изменением температуры, учёта внутрислойного J_2 и межслойного J_3 обменных магнитных взаимодействий и наиболее важного фактора - увеличения внутридимерного обменного взаимодействия J_1 от 350 К при комнатной температуре до 535 К при наибольшей из достигнутых температур.

Результатом воздействия одного этого фактора является 10% уменьшение магнитной восприимчивости.

Тем самым, урусовит $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку вплоть до 2 К. Здесь реализуется основное состояние, состоящее из слабо взаимодействующих между собой димеров на решётке типа «пчелиные соты». То есть основным состоянием является кристалл на валентных связях, схематически изображённый на рисунке 8.

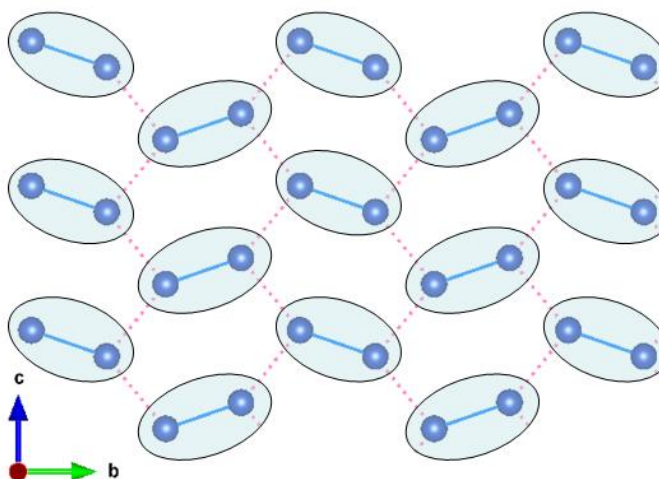


Рис. 8. Модель кристалла на валентных связях в урусовите $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$.

Пятая глава посвящена изучению термодинамических свойств шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ с чередующимися двумерными магнитными слоями и цепочками $S=1/2$, как показано рисунках 9 и 10.

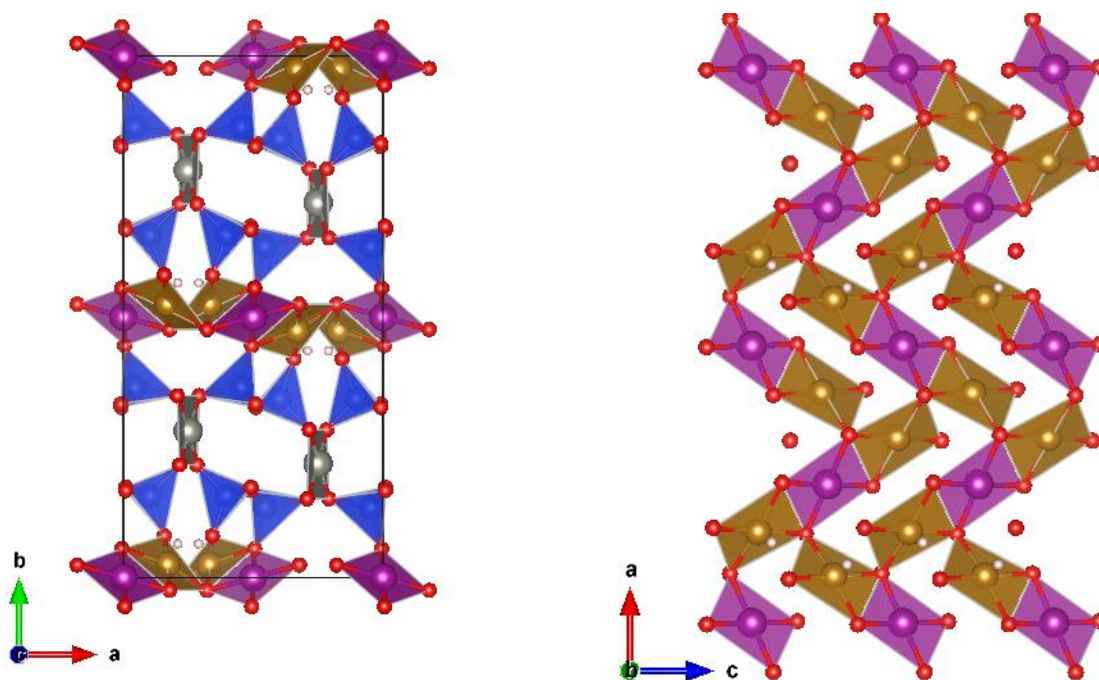


Рис. 9. На левой панели представлен трёхмерный каркас шаттукита, синими тетраэдрами обозначены группы SiO_4 , красным обозначены атомы кислорода, светло-бежевым атомы водорода, фиолетовым, коричневым и серым обозначены плакетки Cu1, Cu2 и Cu3 соответственно. На правой панели бруситоподобный слой шаттукита, состоящий из Cu1 и Cu2 плакеток.

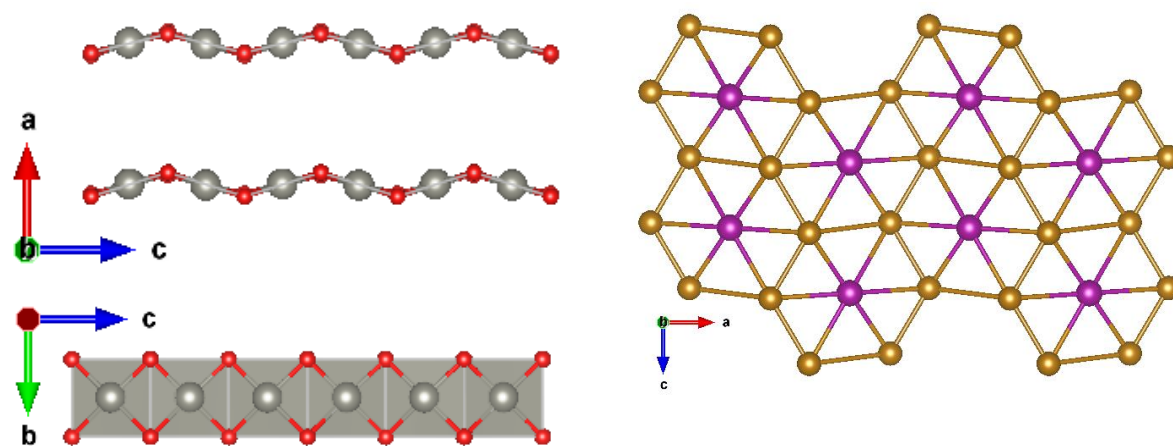


Рис. 10. На левой панели показана структура цепочки атомов Cu3 в шаттуките, на правой панели показана искажённая треугольная решётка Cu1 и Cu2 в слое шаттукита.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости при высоких температурах подчиняется закону Кюри-Вейсса, при понижении температуры начинает отклоняться в антиферромагнитную область, а при $T_N=7\text{K}$ в поле $B=0.1\text{T}$ присутствует излом и резкий рост при понижении температуры, а в поле $B=9\text{T}$ присутствует пологий

максимум. Петли гистерезиса, снятые в интервале температур 2-12К показывают присутствие остаточного магнитного момента при низких температурах, который исчезает в интервале 6-8К, как показано на левой панели рисунка 11.

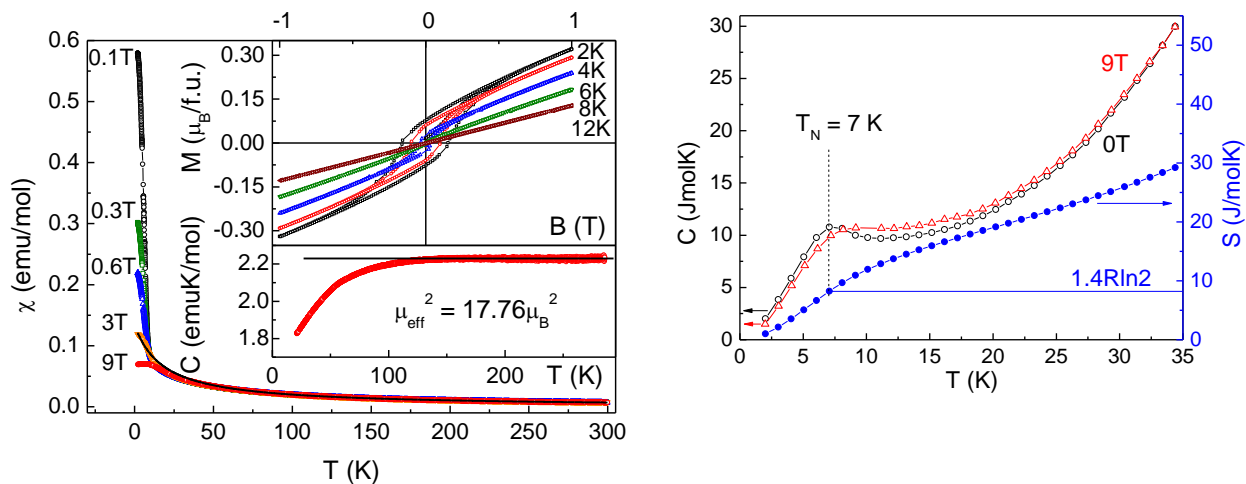


Рис. 11. Левая панель: магнитная восприимчивость, петли гистерезиса и постоянная Кюри в шаттуките $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$. Правая панель: температурные зависимости теплоёмкости шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ в полях $B = 0\text{T}$ и 9T показаны чёрными и красными точками. Температурная зависимость энтропии показана синими точками.

На температурной зависимости теплоёмкости виден округлый максимум при температуре $T_N = 7$ К и магнитном поле $B = 0\text{T}$, смещающийся выше по температуре в магнитном поле $B=9\text{T}$, как показано на правой панели рисунка 11. Это указывает на присутствие ферромагнитной компоненты в магнитоупорядоченном состоянии. Таким образом было установлено, что шаттукит $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ переходит в магнитоупорядоченное состояние при $T_N = 7$ К, на что указывает аномалия на зависимостях теплоёмкости и намагниченности от температуры. Основное состояние характеризуется небольшим нескомпенсированным магнитным моментом, что подтверждается в измерениях полевых зависимостей намагниченности.

Наиболее сильное обменное магнитное взаимодействие было оценено как $J_1=162\text{K}$ между позициями Cu1 и Cu2 внутри зигзагообразной цепочки в плоскости ac . Взаимодействие между зигзагообразными цепочками в кристаллографической плоскости ac было оценено как $J_2=70\text{K}$. Обменные взаимодействия между следующими за ближайшими соседями Cu1-Cu2 и Cu2-Cu2 внутри бруситоподобного слоя были оценены как $J_3=35\text{K}$, а взаимодействие между бруситоподобными слоями было оценено как $J_5=-12\text{K}$. Взаимодействие внутри гофрированной цепочки Cu3 было оценено как $J_4=-12\text{K}$. Основные пути обменных взаимодействий показаны на рисунке 12.

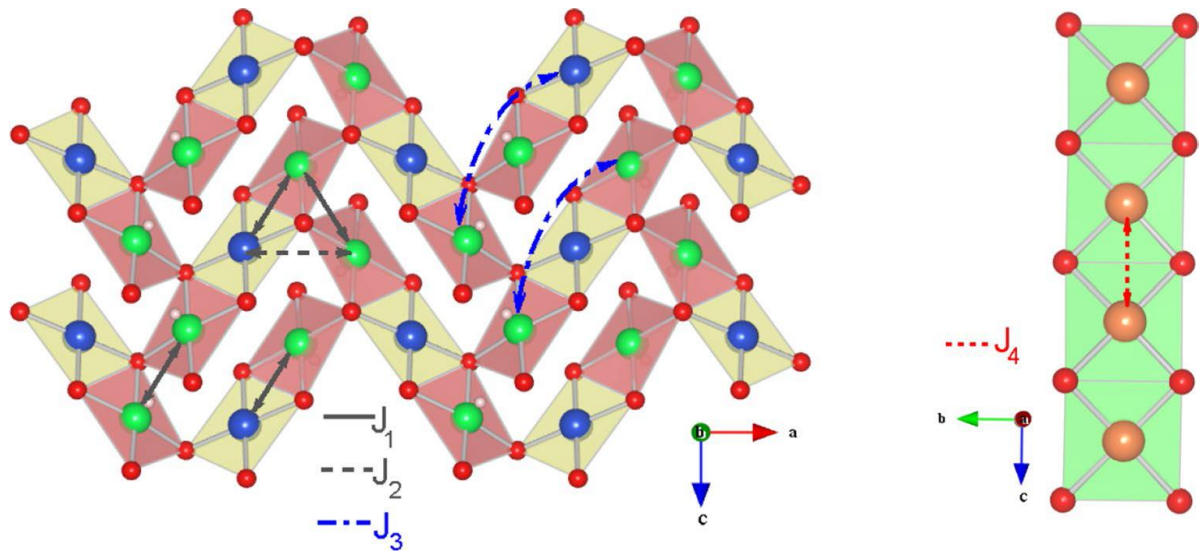


Рис. 12. Основные пути обменных взаимодействий в магнитной подсистеме шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$. Синими зелёными и жёлтыми сферами обозначены позиции Cu1, Cu2 и Cu3, соответственно. Красными сферами обозначены атомы кислорода.

Таким образом, был сделан вывод, что основными обменными взаимодействиями в магнитной подсистеме шаттукита $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ являются взаимодействия внутри бруситоподобного слоя между ближайшими соседями J_1 и J_2 , сравнимые по величине и антиферромагнитные по знаку, что может приводить к фрустрации внутри магнитной подсистемы. Взаимодействия J_4 и J_5 являются ферромагнитными по знаку и по величине находятся на границе точности расчётов.

Из анализа структуры был сделан вывод о сильной фрустрации магнитной подсистемы из-за присутствия в структуре слоёв треугольной решётки. Малое значение магнитной энтропии, выделившейся при $T < T_N$, подтверждает конкуренцию обменных магнитных взаимодействий в системе. Небольшое отношение параметра фрустрации $\Theta/T_N \approx 2$ может быть связано с присутствием ферромагнитных обменных взаимодействий в системе, которые несколько уменьшают температуру Вейсса.

В структуре присутствуют низкоразмерные чередующиеся магнитные слои и цепочки, однако переход в магнитоупорядоченное состояние всё же происходит. Можно предполагать, что этот переход обязан обменным магнитным взаимодействиям через силикатные SiO_3 группы, связывающие низкоразмерные элементы в 3D каркас.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

работы можно сформулировать следующим образом:

1) Установлено формирование магнитоупорядоченного состояния в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температурах $T_{N1}=8.4\text{K}$ и $T_{N2}=9.4\text{K}$ в измерениях теплоёмкости и магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе. В измерениях диэлектрической проницаемости во внешнем магнитном поле при $T_{N1}<T<T_{N2}$ здесь обнаружен магнитоэлектрический эффект, при $T^*>T_{N2}$ обнаружен релаксационный максимум не чувствительный ко внешнему магнитному полю. Эта аномалия связывается с замерзанием ионов лития в каналах $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

2) Установлено формирование спин-стекольного основного состояния при $T_{SG}=8\text{K}$ в измерениях теплоёмкости и магнитной восприимчивости на постоянном токе. Разница в свойствах литиевого и натриевого соединений связывается с разупорядочением ионов натрия в каналах $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, что приводит к перераспределению зарядовой плотности в подсистеме переходных металлов и спин-стекольным явлениям.

3) Установлено отсутствие магнитного упорядочения в $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ вплоть до температуры 2 К в измерениях магнитной восприимчивости и теплоёмкости. В основном состоянии магнитная подсистема состоит из антиферромагнитных димеров с $\Delta=350\text{K}$, которые связаны слабым междимерным взаимодействием в двумерную плоскость, описываемую моделью кристалла на валентных связях. Впервые выявлено влияние коэффициента теплового расширения на параметры магнитной подсистемы в интервале температур 2-800К.

4) Установлено формирование ферромагнитного основного состояния при $T_N=8\text{K}$ в $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ в измерениях теплоёмкости и магнитной восприимчивости. Малый спонтанный магнитный момент в основном состоянии обязан конкуренции антиферромагнитных обменных взаимодействий в треугольных мотивах двумерного слоя.

ВЫВОД

В рамках данной работы установлены квантовые основные состояния в медь-содержащих минералах говардэванситах $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ($AM=Li,Na$) с переменновалентными магнитными цепочками; урусовите $CuAl(AsO_4)O$ с двумерной решёткой димеров, организующих кристалл на валентных связях; и шаттуките $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$ с чередующимися двумерными слоями и цепочками.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ, ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИИ**

- 1) **A. V. Koshelev**, K. V. Zakharov, A. P. Pyatakov, L. V. Shvanskaya, A. A. Shakin, O. S. Volkova, D. A. Chareev, S. Kamusella, H.-H. Klauss, K. Molla, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, and A. N. Vasiliev. Spin-Order-Induced Ferroelectricity and Magnetoelectric Effect in $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ //Physical Review Applied. – 2018. – Т. 10. – №. 3. – С. 034008. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.034008, IF=4.6 (Journal Citation Reports)
- 2) **A. Koshelev**, L. Shvanskaya, O. Volkova, K. Zakharov, F. Theuss, C. Koo, R. Klingeler, S. Kamusella, H.-H. Klauss, S. Kundu, S. Bachhar, A.V. Mahajan, P. Khuntia, D. Khanam, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A. Vasiliev. Thermodynamic and resonant properties of mixed spin compounds $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (A= Li, Na) //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 842. – С. 155763. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155763, IF=6.2 (Journal Citation Reports)
- 3) A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, E.A. Zvereva, **A.V. Koshelev**, V.S. Urusov, D.A. Chareev, V.I. Petkov, M.V. Sukhanov, B. Rahaman and T. Saha-Dasgupta. Valence-bond solid as the quantum ground state in honeycomb layered urusovite $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 14. – С. 144406. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.144406, IF=3.7 (Journal Citation Reports)
- 4) **A.V. Koshelev**, E.A. Zvereva, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A. Vymazalova, F. Laufek, E.V. Kovalchuk, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta and A.N. Vasiliev. The long-range magnetic order and underlying spin model in shattuckite $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$ //Physics and Chemistry of Minerals. – 2016. – Т. 43. – С. 43-49. DOI: 10.1007/s00269-015-0772-7, IF=1.7 (Journal Citation Reports)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M. Salanne, D. Marrocchelli, and G. W. Watson, Cooperative mechanism for the diffusion of Li⁺ ions in LiMgSO₄F, *J. Phys. Chem. C* 116, 18618 (2012).
- [2] S. Kamoun, M. Gargouri, Electrical conductivity and complex electric modulus of NaCuFe₂(VO₄)₃ material, *Ionics* 21 (2015) 765e774.
- [3] Filatov, S. K., Rybin, D. S., Krivovichev, S. V., & Vergasova, L. P. Thermal expansion of new arsenate minerals, bradaczekite, NaCu₄(AsO₄)₃, and urusovite, Cu(AsAlO₅) // *Geology of Ore Deposits*. – 2009. – Т. 51. – С. 827-832.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность проф. Васильеву А.Н. (ФФ МГУ) за общее курирование работ по теме данной диссертации, а также за обеспечение исследовательских и экспериментальных возможностей. Своим научным руководителям проф. Волковой О.С. (ФФ МГУ) за всестороннюю помощь в интерпретации результатов, проф. Чарееву Д.А. (ИЭМ РАН) за помощь в получении и характеристике исследованных в данной работе образцов магнитных минералов. Зверевой Е.А. (ФФ МГУ) за исследования методом ЭПР и ценные комментарии при подготовке диссертации, Захарову К.В. (ФФ МГУ) за измерения диэлектрической проницаемости и интерпретацию полученных результатов, С Камуселле и Х.-Х. Клаусу (Технический Университет Дрездена) за исследования полученных образцов методом мессбауэровской спектроскопии, Бердоносову П.С. (ХФ МГУ), Шванской Л.В. (ГФ МГУ), Некрасову А.Н. (ИЭМ РАН) за синтез образцов, их химическую характеристику и монокристалльную съемку. Т. Саха-Дасгупта и ее сотрудникам (Национальный центр фундаментальных наук им. Н. Н. Бозе, Индия) за теоретическое моделирование электронных подсистем исследованных минералов, так же автор благодарит В. И. Петькова и М.В. Суханова (Нижегородский государственный университет им. Лобачевского) за предоставление синтетического аналога минерала урусовита, академика Урусова В.С. за участие в обсуждении и концептуализацию полученных результатов. Вымозалову А. (Чешская геологическая служба, Прага) за предоставление образца минерала шаттукита.

В заключение автор хочет поблагодарить Козлякову Е.С., Даниловича И.Л., Денисову К.Н. (ФФ МГУ), студентов Зайцева В.Д., Мелконяна Н.Г (ФФ МГУ) а также всех сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического Факультета МГУ.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ по финансовой поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2394.2022.1.5) и Правительства Российской Федерации в рамках проекта 075-15-2021-604.