

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических  
наук

Научные руководители:

д.ф.-м.н. Волкова О.С.

д.х.н., доцент Чареев Д. А.

**Москва, 2023**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА I. КВАНТОВЫЕ КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МИНЕРАЛАХ.....	11
§1.1. Димеры и плакетки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах.....	11
§1.2 Однородные и альтернированные цепочки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах .....	20
§1.3. Двумерные слои $S=1/2$ в низкоразмерных минералах.....	29
§1.4. Двумерные слои и однородные цепочки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах.....	35
§1.5. Переменновалентные спиновые цепочки в низкоразмерных минералах.....	35
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ .....	42
§2.1. Синтез и структура низкоразмерных минералов $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ( $AM=Li,Na$ ), $CuAl(AsO_4)O$ , $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$ .....	42
§2.2. Методика измерения магнитных свойств .....	49
§2.3. Методика измерения тепловых свойств .....	52
§2.4. Методика измерения диэлектрической проницаемости.....	53
§2.5. Дополнительные привлечённые методики в партнёрских организациях.....	55
ГЛАВА III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УПРУГОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В МИНЕРАЛАХ ТИПА ГОВАРДЭВАНСИТА $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ( $AM=Li,Na$ ) .....	56
§3.1. Магнитные и тепловые свойства говардэванситов .....	56
§3.2. Диэлектрическая проницаемость говардэванситов.....	60
§3.3. Модель квантового основного состояния говардэванситов.....	61
ГЛАВА IV. КРИСТАЛЛ НА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЯХ В МИНЕРАЛЕ УРУСОВИТ $CuAl(AsO_4)O$ .....	64
§4.1. Магнитные свойства урусовита.....	64
§4.2. Теплоёмкость урусовита .....	65
§4.3. ЭПР спектроскопия урусовита .....	66
§4.4. Модель квантового основного состояния урусовита. ....	68

ГЛАВА V. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ ФЕРРИМАГНЕТИЗМ	
В МИНЕРАЛЕ ШАТТУКИТ $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)$ .....	71
§5.1. Магнитные и тепловые свойства шаттукита .....	71
§5.2. ЭПР спектроскопия шаттукита. ....	73
§5.3. Модель квантового основного состояния шаттукита. ....	74
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....	76
ВЫВОД.....	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	78

## Обозначения и сокращения

AF – антиферромагнитный

FC - режим измерения магнитных свойств с развёрткой по температуре после охлаждения в поле

ZFC - режим измерения магнитных свойств с развёрткой по температуре после охлаждения без поля

VSM – вибрационный магнитометр, vibrating sample magnetometer

PPMS – система измерения физических свойств, physical property measurement system

ACMS – магнитометр в переменном поле, AC-magnetic system

$N_A$  – число Авогадро

$\mu_B$  – магнетон Бора

$k_B$  – константа Больцмана

R – газовая постоянная

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение базовых свойств спиновых и электронных жидкостей в минералах полезно для того, чтобы представлять себе механизмы формирования квантовых основных состояний в природе и находить аналогии между квантовыми кооперативными явлениями. К таким явлениям относятся сверхпроводимость и экзотические формы низкоразмерного и фрустрированного магнетизма. Они встречаются как в широко распространенных, так и в редких минералах.

Сверхпроводимость была обнаружена и исследована в миассите  $Rh_{17}S_{15}$ , палладсците  $Pd_{17}Se_{15}$  и калаверите  $AuTe_2$ . Миассит демонстрирует черты сильно коррелированной электронной подсистемы, тогда как в палладсците наблюдается сверхпроводимость, описываемая теорией Бардина-Купера-Шриффера. Калаверит обнаруживает сверхпроводимость, связанную с разрушением димеров  $Te_2$ .

Чрезвычайно красочна палитра магнитных явлений, наблюдаемых в минералах на основе ионов переходных металлов. Некоторые минералы на основе меди реализуют при низких температурах состояния щелевой или бесщелевой спиновой жидкости. Это, в частности, случаи кристалла на валентных связях в клиноклазе  $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$  или синглетного спинового состояния в эдвардсците  $Cd_2Cu_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Другой интересный класс магнитных материалов представлен минералами, образующими экзотические длиннопериодные магнитные структуры, как это имеет место во францисците  $Cu_3BiSe_2O_8Cl$  и толбачите  $CuCl_2$ .

### **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  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ) 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  $CuAl(AsO_4)O$  с решёткой димеров в исследованиях магнитных и тепловых свойств. Определение параметра основного обменного магнитного взаимодействия внутри димера.
- Установление основного состояния в шаттуките  $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$  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  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ), урусовита  $CuAl(AsO_4)O$ , шаттукита  $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$ . Выполнена оценка интегралов обменных магнитных взаимодействий в основном состоянии из экспериментальных данных.

1) Впервые установлен характер основного состояния в  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ) 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  $CuAl(AsO_4)O$  в основном состоянии. Определены параметры магнитных димеров и предложена модель основного состояния.

3) Впервые установлено формирование ферромагнитного 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  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li,Na}$ ), 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  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li,Na}$ ) с переменновалентными магнитными цепочками; урусовите  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  с двумерной

решёткой димеров, организующих кристалл на валентных связях; и шаттуките  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  с чередующимися двумерными слоями и цепочками.

1) Говардэвансит  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  демонстрирует формирование магнитоупорядоченного состояния при температурах  $T_{N1}=8.4\text{K}$  и  $T_{N2}=9.4\text{K}$ . При  $T_{N1}<T<T_{N2}$  в нем обнаружен магнитоэлектрический эффект. Говардэвансит  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  можно рассматривать как первый несобственный мультиферроик, магнитная подсистема которого составлена из двух различных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

2) Говардэвансит  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  демонстрирует формирование спин-стекольного состояния вблизи  $T_{SG}=8\text{K}$ . Неупорядоченное замерзание катионов натрия в позиции Na2 может приводить к перераспределению зарядовой плотности в подсистеме переходных металлов и спин-стекольным явлениям.

3) Урусовит  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  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  $\Delta=350\text{K}$ .

4) Шаттукит  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  демонстрирует ферримагнитное упорядочение при  $T_N=8\text{K}$ . 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 внутрироссийских 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 (Castellaneta Marina, 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.

- 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)

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал активное участие в выработке направления исследования и поиске объектов исследования. Он самостоятельно выполнил синтез гюверданситов  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  (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 объём диссертации составляет 86 страниц, включая 62 рисунка и 1 таблица. Список цитируемой литературы содержит 60 наименований.

# ГЛАВА I. КВАНТОВЫЕ КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МИНЕРАЛАХ

Термодинамические свойства и квантовые основные состояния магнитных минералов и их синтетических аналогов крайне разнообразны [1]. Магнитные минералы являются чрезвычайно популярными объектами исследований в современной физике конденсированного состояния. Такая популярность обусловлена разнообразием топологий магнитных подсистем и реализующихся квантовых основных состояний.

В числе объектов, которые находятся в фокусе современных исследований, находятся соединения на основе ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ), объединённых прямой связью через кислород  $\text{Cu-O-Cu}$  в димеры (клиноклаз  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ ), плакетки (либетенит  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ ), однородные цепочки (линарит  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ ), альтернированные цепочки (малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), квадратные слои (диаболит  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ ), решётки кагоме (гербертсмитит  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , эдвардсит  $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , вессигнеит  $\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_5\text{H})_2$ , волбортит  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , францисит  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ). Катионы меди могут быть дополнены другими переходными металлами. В говардэвансите  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  формируют переменновалентные цепочки, связанные тетраэдрами немагнитных  $\text{V}^{5+}\text{O}_4$ . Эти классы магнетиков представляют интерес с точки зрения реализации экзотических квантовых основных состояний, таких как щелевая и бесщелевая спиновая жидкость и магнитоупорядоченных фаз.

## §1.1. Димеры и плакетки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах

Выигрыш в энергии от обменного магнитного взаимодействия  $J_{ij}$  магнитных моментов, выстроенных в однородную цепочку, с операторами полного спина  $\hat{S}_i$  в модели Гейзенберга описывается выражением [2]

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

Для пары спинов, объединённых в димер, этот гамильтониан можно упростить до выражения

$$\hat{H} = J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2)$$

Решение такого гамильтониана представляет собой систему из синглетного и триплетного уровней, разделённых энергетической щелью  $\Delta=J$ , как показано на Рис. 1.

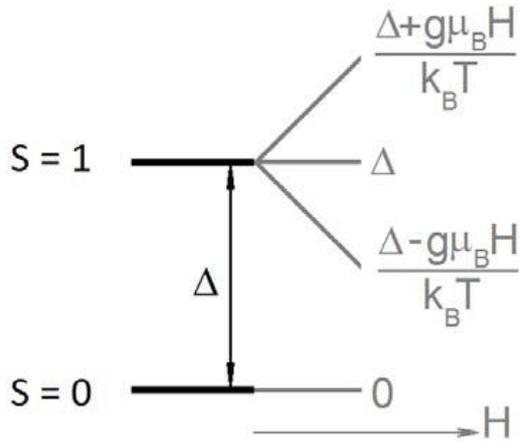


Рис. 1. Энергетическая диаграмма уровней димера  $S=1/2$ .

Учёт статистической суммы в свободной энергии системы и её дифференцирование по полю позволяет рассчитать намагниченность, которая пропорциональна магнитной восприимчивости для одного моля ионов:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left( 3 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right)}, \quad (3)$$

где  $g$  обозначен  $g$  - фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k_B$  – константа Больцмана.

На рис.2 представлена зависимость  $\chi(T)$  для  $\Delta=100\text{K}$ ,  $g=2$ . При высоких температурах она подчиняется закону Кюри-Вейсса, демонстрирует широкий максимум при  $T_{\text{max}}=0.625\Delta$  и обращается в ноль при  $T=0\text{K}$ .

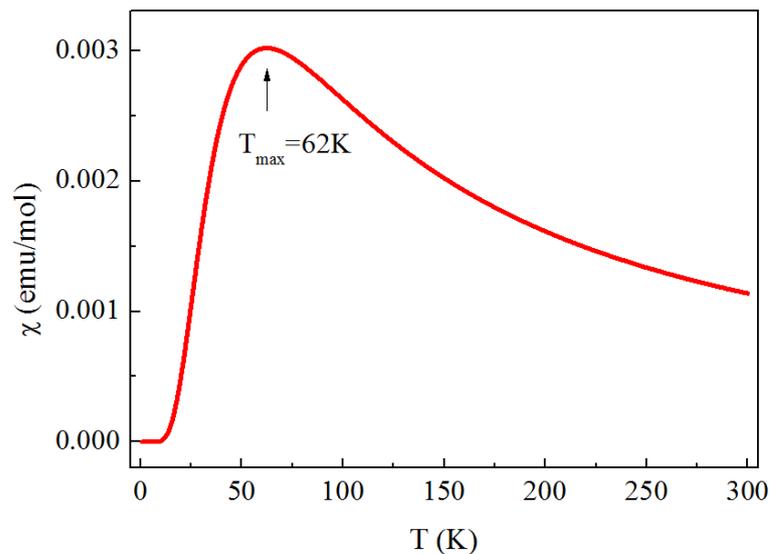


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнитного димера  $S=1/2$  для  $g=2$ ,  $\Delta=100\text{K}$ .

Учёт междимерных взаимодействий  $J'$  может несколько усложнить формулу 3:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left[3 + \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + \frac{J'}{k_B T}\right]}. \quad (4)$$

Разность квадрата средней энергии и среднего квадрата энергии позволяет рассчитать теплоёмкость для одного моля ионов как

$$C = \frac{3}{2}R \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2}, \quad (5)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Температурная зависимость теплоёмкости АF димера  $S=1/2$  приведена на Рис.3. Зависимость  $C/R$  при низких температурах экспоненциально убывает

$C : R\left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ , затем демонстрирует широкий максимум, а при высоких

температурах теплоёмкость пропорциональна  $C : R\left(\frac{\Delta}{2T}\right)^2$ .

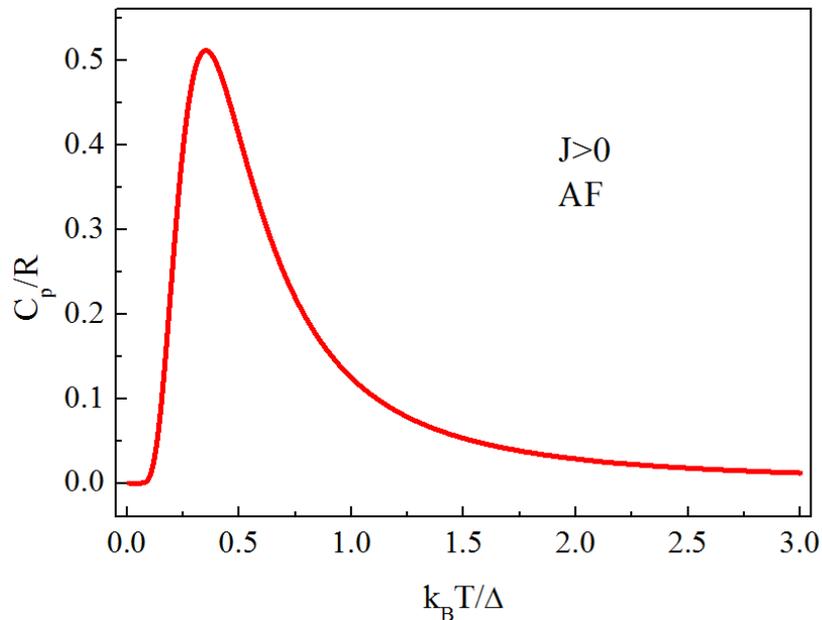


Рис.3. Температурная зависимость приведенной теплоёмкости от отношения температуры к  $\Delta$  для антиферромагнитного димера  $S=1/2$ .

Модель антиферромагнитных димеров со спином  $S=1/2$  реализована в минералах каллагханит  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и клиноклаз  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ .

Каллагханит [3]  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет моноклинную кристаллическую решетку с пространственной группой  $C2/c$  и в своей структуре содержит изолированные димеры  $\text{Cu}_2(\text{OH})_6$  на основе иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , как показано на рис. 4. Междимерное взаимодействие ослаблено за счёт присутствия промежуточных карбонатных групп, молекул воды и немагнитных ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Угол связи Cu-O-Cu в димерах составляет  $96,14^\circ$  при комнатной температуре.

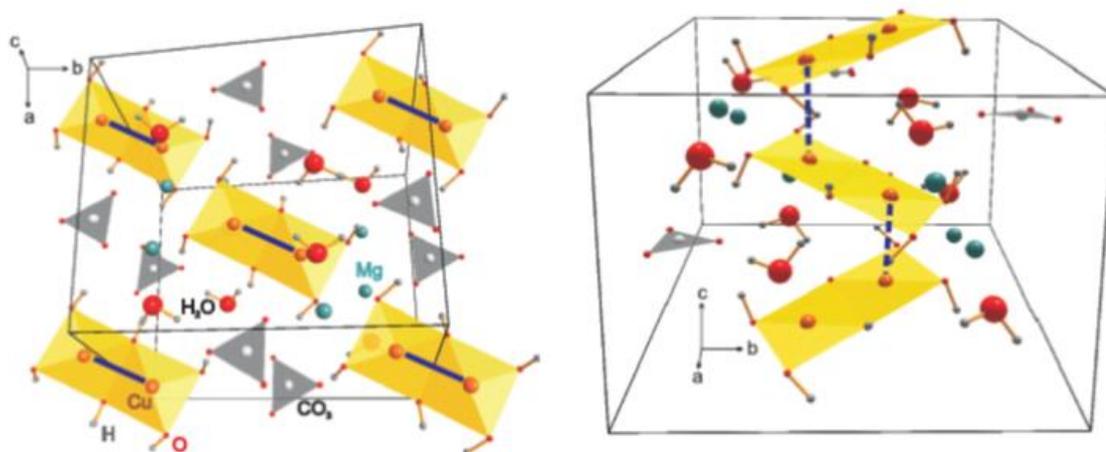


Рис. 4. На левой и правой панелях показана кристаллическая структура каллагханита с димерами  $\text{Cu}_2(\text{OH})_6$ , изображенными желтым цветом и группами  $\text{CO}_3$  серым. Сплошными и пунктирными синими линиями показаны внутримерное обменное взаимодействие  $J_0$  и самое сильное междимерное взаимодействие  $J'_0$ . [3]

График температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в поле  $B=1\text{T}$  показан на рис. 5. Он характеризуется широким максимумом при температуре 4К и отсутствием признаков дальнего магнитного упорядочения во всём исследованном интервале температур. Для описания графика магнитной восприимчивости была использована модель димеров (формула 3) с учётом температурно независимого вклада и примесного Кюри-Вейссовского вклада, показанная на рис. 5 зелёным цветом. Данная модель показала хорошую сходимость с экспериментальным графиком и значение антиферромагнитного обменного взаимодействия внутри димера  $J_0 = 7\text{K}$ .

Для учёта междимерного взаимодействия была использована модель альтернированной ферро-антиферромагнитной цепочки с параметром альтернирования  $\alpha = -J'_0/J_0$  от 0 до 2, где  $J'_0$  ферромагнитное обменное взаимодействие между димерами. На рис. 5 показаны аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости

моделью ферро-антиферромагнитной цепочки. Так же для оценки междимерного взаимодействия были проведены теоретические расчёты из первых принципов, которые позволили оценить Таким верхний предел междимерного взаимодействия как  $J'_0 < -1.5K$ .

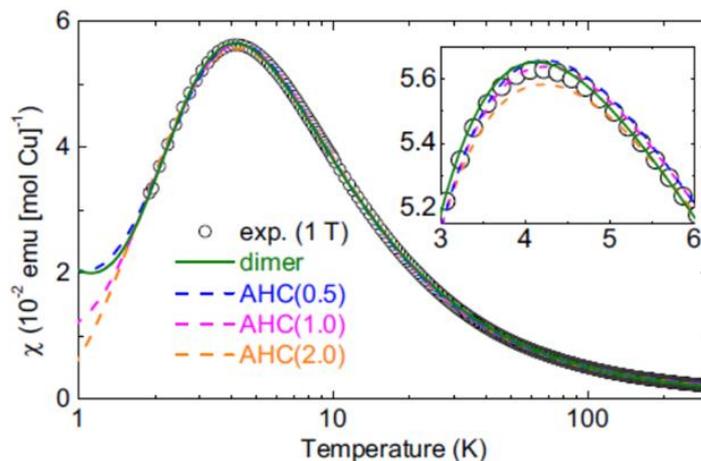


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости каллагханита в поле  $B=1T$  и аппроксимация моделью изолированных димеров и альтернированных ферро-антиферромагнитных цепочки с разными параметрами альтернирования. [3]

В кристаллической структуре клиноклаза [4]  $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$  присутствуют два вида неэквивалентных магнитных димеров на основе иона  $Cu^{2+}$ . Ион меди  $Cu^{2+}$  имеет три кристаллографические позиции в пирамидальном окружении. Расстояния Cu-O в базальной плоскости пирамиды (1.9 Å - 2.1 Å) короче, чем расстояния до апикального кислорода (около 2.3 Å). Поэтому с магнитной точки зрения можно рассматривать ионы  $Cu^{2+}$  в планарном кислородном окружении. Пирамиды Cu1 и Cu2 имеют общее ребро и образуют структурный димер D1. Димеры D1 связаны между собой через угол и образуют цепочки вдоль оси  $c$ , связанные через  $AsO_4$  тетраэдры в слое в плоскости  $bc$ , как показано на левой панели рис. 6. Атомы Cu3 так же находятся в пирамидальном кислородном окружении. Пирамиды Cu3O5, соединённые через ребро, образуют структурный димер D2, заключенный между двумя слоями D1 димеров в «сэндвич». Такие «сэндвичи» связаны между собой через (OH) группы, как показано на правой панели Рис. 6.

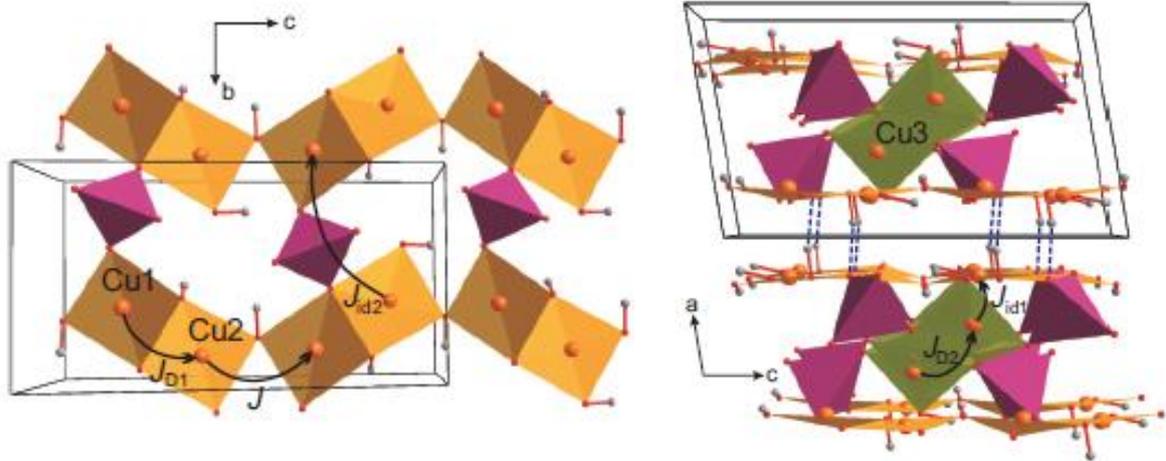


Рис. 6. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ . На левой панели изображены димеры D1 (жёлтые и коричневые пирамиды), соединённые через  $\text{AsO}_4$  тетраэдры (фиолетовый). На правой панели димеры D2 (зелёные) заключённые в «сэндвич» из D1 слоёв. [4]

Температурная зависимость магнитной восприимчивости в интервале 2 - 380 К в поле 5 Т приведена на Рис. 7. На графике представлена только часть широкого корреляционного максимума, характерного для димеризованных спиновых систем. Высокотемпературные измерения были невозможны, поскольку образец испытывает термическое разложение. Аппроксимация простой моделью димеров с  $J=415\text{K}$  плохо описывает экспериментальные данные, как показано на Рис.7. Поскольку кристаллическая структура имеет 2 вида хорошо определяемых структурных димеров, то была использована модель «2+1». В этой модели для каждого димера используется выражение для модели изолированных димеров с разными обменными взаимодействиями. Результаты аппроксимации приведены на Рис. 7.

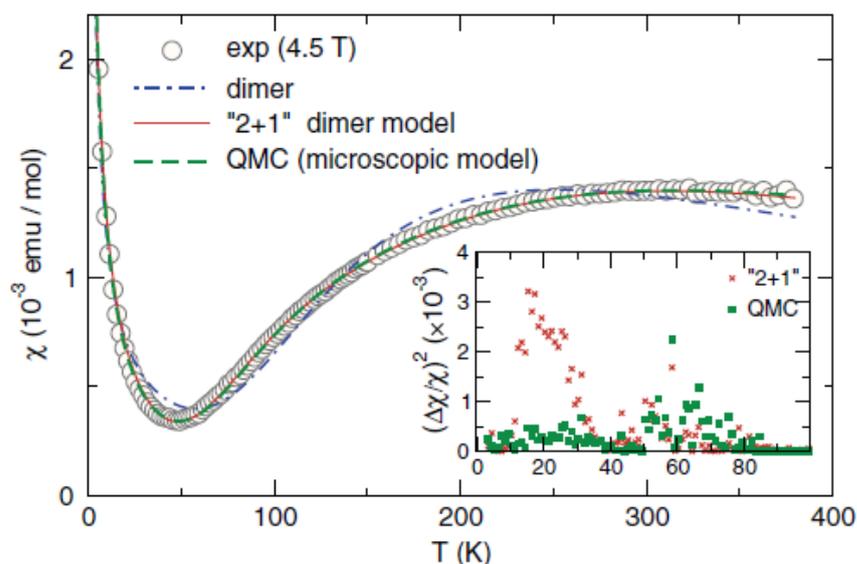


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости клиноклаза. На графике показаны экспериментальные данные а так же аппроксимации моделями димеров, «2+1» и микроскопической моделью. [4]

Полученные значения для обменных взаимодействий внутри димеров в рамках первопринципных расчётов и аппроксимаций моделями невзаимодействующих димеров хорошо совпали и составили  $J_{D1} = 703$  К,  $J_{D2} = 289$  К,  $g = 1.86$ . Для обменного взаимодействия  $J_{D1}=703$ К структурный и магнитный димер не совпадают. Наиболее сильное обменное взаимодействие  $J=884$ К присутствует между соединёнными через вершину плакетками Cu1 и Cu2. Междимерные взаимодействия оказались равными  $J_{D1}=153$ К,  $J_{id1}=159$ К. Магнитный димер для взаимодействия  $J_{D2}$  совпадает со структурным и параметры обмена внутри и между димерами составили  $J_{D2}=423$ К,  $J_{id2}=130$ К.

Оба описанных выше соединения не испытывают магнитного упорядочения вплоть до самых низких, достигнутых в ходе экспериментов температур. Их основным состоянием является спиновый синглет, характеризующийся щелью в спектре магнитных возбуждений, равной обменному взаимодействию внутри димера.

В рамках данной работы будет рассмотрен минерал урусовит  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ , имеющий в своей структуре слабо взаимодействующие магнитные димеры  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$ . Магнитные и тепловые свойства данного минерала будут рассмотрены в главе III. Он был найден в районе вулкана Толбачик на Камчатке и назван в честь российского академика Вадима Сергеевича Урусова. Природный объект имеет светло-зелёную, голубоватую окраску, обладает алмазным блеском [5]. Его твёрдость составляет 5 по шкале Мооса [6]. Кроме структуры, которая обсуждается ниже в экспериментальных главах, был определён коэффициент теплового расширения  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ , график

которого представлен на Рис. 8. В целом, линейный коэффициент теплового расширения составляет порядка  $6 \cdot 10^{-5}$ [6].

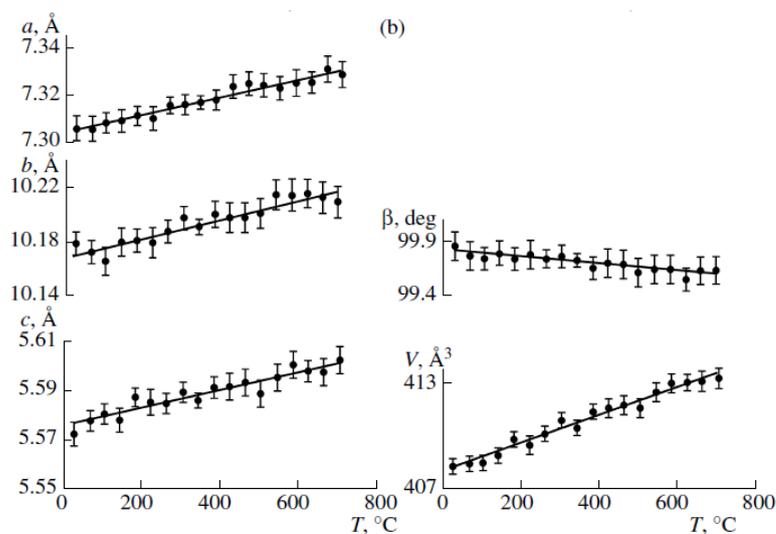


Рис. 8. Анизотропный коэффициент теплового расширения урусовита вдоль разных осей, а так же температурная зависимость угла  $\beta$  моноклинной ячейки и объёма элементарной ячейки. [6]

Для четырёх спинов  $S=1/2$ , объединённых в тетрамер с одним обменным взаимодействием между ближайшими соседями  $J$ , гамильтониан может быть записан следующим образом:

$$\hat{H} = J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_1). \quad (6)$$

Тогда магнитная восприимчивость такой антиферромагнитной плакетки описывается выражением [7]:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{2k_B T} \frac{2 + \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + 5\exp\left(\frac{-J}{k_B T}\right)}{7 + 3\exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + 5\exp\left(\frac{-J}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{2J}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

Такие плакетки были обнаружены в минерале либетените [7]  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ . В кристаллической структуре этого соединения присутствуют две позиции катионов меди. Катионы Cu1 в октаэдрическом кислородном окружении соединены между собой через ребро и формируют однородные цепочки вдоль оси  $c$ , как показано на левой панели рис.9. Катионы Cu2 в пирамидальном кислородном окружении соединены между собой через ребро в димеры. Плакетки организованы двумя катионами Cu1 и двумя катионами Cu2, как показано на правой панели рис.9.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$   $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  представлена на рис. 10. На зависимости присутствует широкий максимум в области 120К, ниже которого магнитная восприимчивость стремится к нулю. При самых низких

температурах есть незначительное возрастание восприимчивости Кюри-Вейссовского типа, которое связывают обычно с дефектами и примесями. Обработка зависимости  $\chi(T)$  с учётом температурно-независимого и примесного вкладов позволила оценить интеграл обменного магнитного взаимодействия  $J=138\text{K}$ .

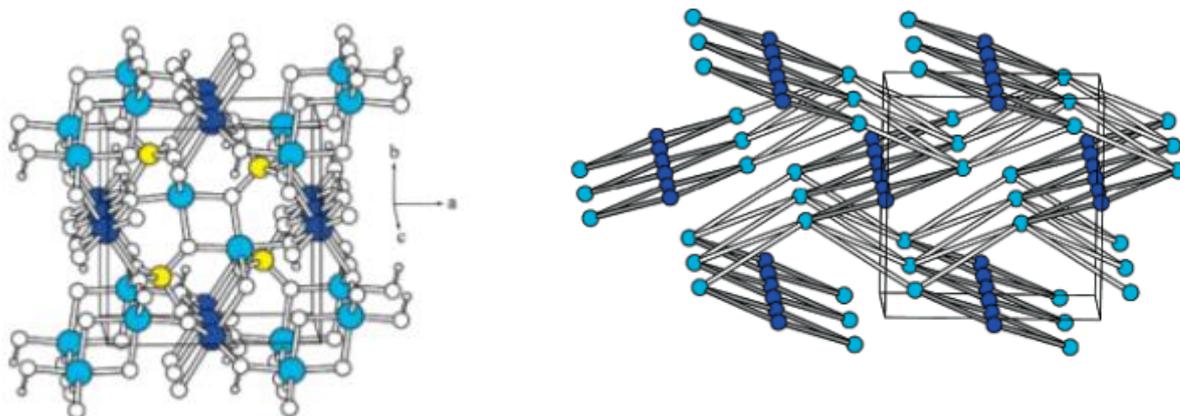


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ . На левой панели катионы Cu1, Cu2, P, O и H показаны тёмно-синими, голубыми, жёлтыми, большими и малыми белыми сферами. На правой панели показаны только катионы меди. Линиями обозначены пути основных обменных магнитных взаимодействий в плакетке (тёмно-серый цвет) и между плакетками (белый цвет) [7].

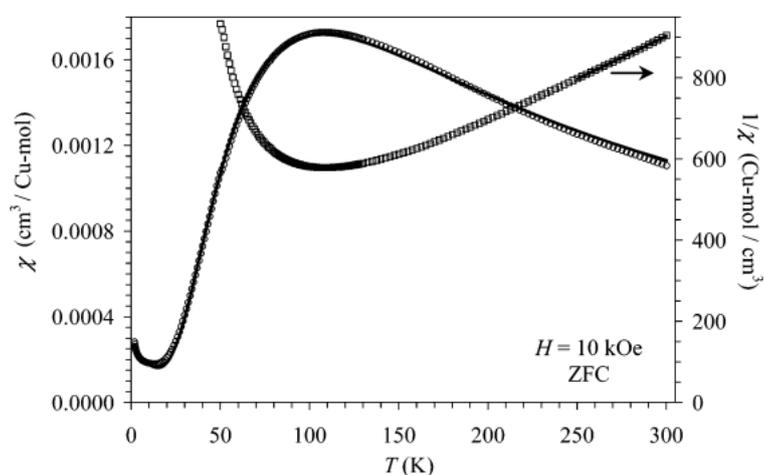


Рис.10. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ . Сплошной линией показана теоретическая обработка в модели квадратных антиферромагнитных плаеток  $S=1/2$  [7].

## §1.2. Однородные и альтернированные цепочки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах

Более сложной моделью низкоразмерного магнетизма для иона  $\text{Cu}^{2+}$  является магнитная одномерная цепочка. Основное состояние такой цепочки впервые исследовалось в работе [8] и описывалось моделью бесщелевой спиновой жидкости. Термодинамические свойства были рассчитаны для гамильтониана

$$H = J \sum_{i=1}^N \{S_i^z S_{i+1}^z + \gamma(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)\} - g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (8)$$

где  $\gamma$  обозначает анизотропию в модели Изинга ( $\gamma=0$ ) и Гейзенберга ( $\gamma=1$ )

Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоёмкости содержат широкий максимум, как показано на рисунке 11 [9]:

$$\frac{\chi_{max}|J|}{g^2 \mu_B^2} = 1.4692, \quad \frac{k_B T_{max}}{|J|} = 0.641 \quad (9)$$

$$\frac{C_{max}}{Nk_B} = 0.35, \quad \frac{k_B T_{max}}{|J|} = 0.481 \quad (10)$$

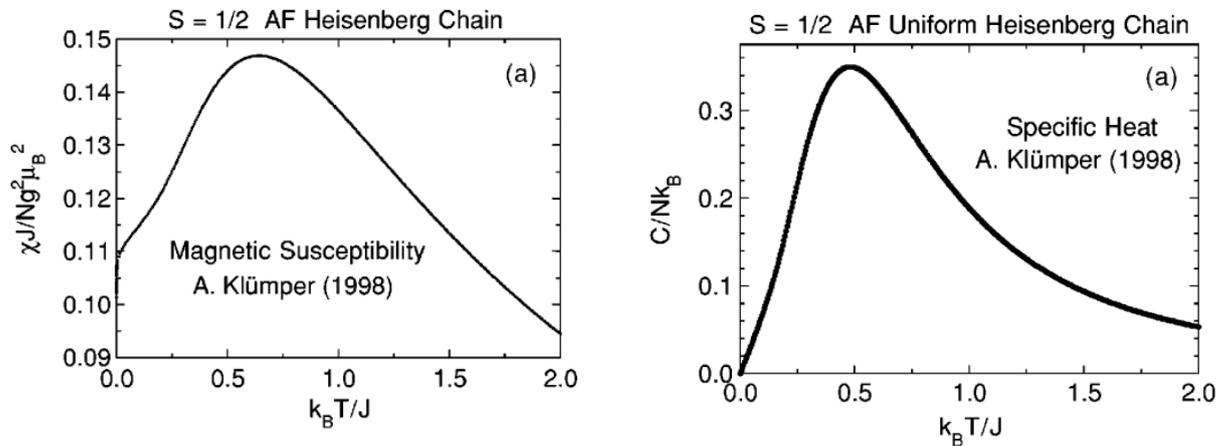


Рис.11. Зависимости приведенной магнитной восприимчивости (слева) и теплоёмкости (справа) от отношения температуры к обменному магнитному взаимодействию для однородной антиферромагнитной цепочки [9].

Для цепочки с двумя чередующимися антиферромагнитными обменными магнитными взаимодействиями  $J_1$  и  $J_2$  в спектре магнитных возбуждений появляется щель. Отношение обменных магнитных взаимодействий называется параметром альтернирования  $\alpha=J_1/J_2$ . Предельные значения параметра альтернирования преобразуют систему в однородную цепочку для  $\alpha=1$  или невзаимодействующие димеры для  $\alpha=0$ . Величина щели альтернированной цепочки определяется как [9]

$$\frac{\Delta(\alpha)}{J_1} = (1-\alpha)^{3/4}(1+\alpha)^{1/4} \quad (11)$$

Численные расчеты магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и теплоемкости  $C(T)$  альтернированных гейзенберговских цепочек в широком интервале температур выполнены в работе [10]. Результаты этих расчетов приведены на рис. 12. Для любых значений параметра  $\alpha$  на кривых  $\chi(T)$  и  $C(T)$  присутствует широкий максимум. Положение максимума на зависимости  $\chi(T)$  не зависит от  $\alpha$ , а положение максимума на зависимости  $C(T)$  зависит от  $\alpha$  и слабо зависит от  $J$ .

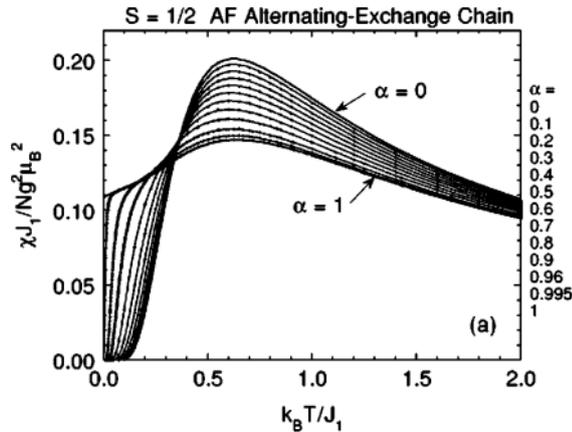


Рис. 12. Зависимости приведенной магнитной восприимчивости от отношения температуры к интегралу обменного магнитного взаимодействия для альтернированной цепочки при вариации параметра альтернирования [9].

Дополнительное магнитное обменное взаимодействие со следующим за ближайшим соседом  $J_{NNN}$  в дополнение к основному обмену между ближайшими соседями  $J_{NN}$  может приводить к конкуренции этих обменов и повышению общей фрустрации однородной цепочки, которая обозначается как  $\alpha = J_{NNN}/J_{NN}$ . Общая диаграмма состояний фрустрированной однородной цепочки включает щелевое, бесщелевое и ферромагнитное основные состояния при вариации параметра фрустрации. Спин-щелевое состояние фрустрированной цепочки для  $\alpha=0.5$  описывается моделью Маджумдара-Гош [11].

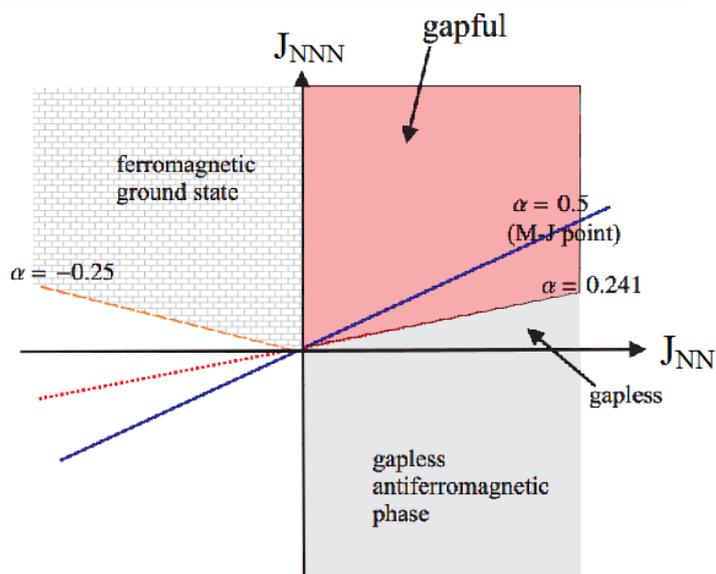


Рис. 13. Фазовая диаграмма состояний фрустрированной однородной цепочки в зависимости от параметра  $\alpha$  [11].

Модель однородной антиферромагнитной неупорядоченной цепочки  $S=1/2$  была обнаружена в минерале намибит  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . В кристаллической структуре этого соединения катионы меди находятся в двух кристаллографических позициях с октаэдрическим окружением атомов кислорода, как показано на левой панели рис. 14. Октаэдры  $\text{Cu1O}_6$  и  $\text{Cu2O}_6$  поочередно соединённые через вершину формируют однородные цепочки вдоль оси  $b$ . На температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  широкий максимум находится выше температур проведённых измерений. Тем самым, зависимость  $\chi(T)$  демонстрирует некоторое падение и Кюри-Вейссовский рост с понижением температуры, как показано на правой панели рисунка 14. Первопринципные расчёты интегралов обменных магнитных взаимодействий позволили определить величину главного обмена в цепочке как  $J=555\text{K}$ . Теоретический расчёт зависимости  $\chi(T)$  с полученным  $J$  показан сплошной линией. В измерениях теплоёмкости этого соединения есть указание на формирование спин-стеклового состояния среди дефектов и примесей вблизи  $10\text{K}$  [12].

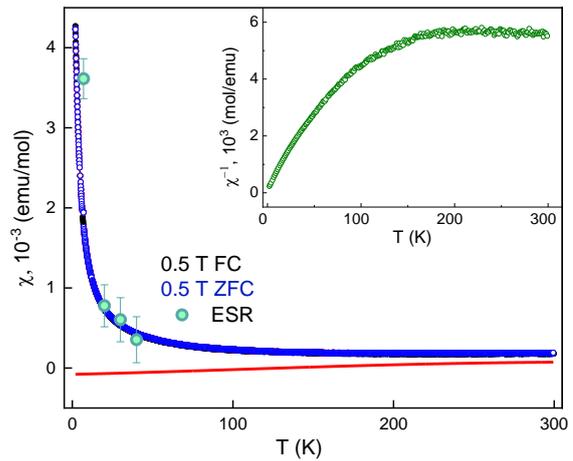
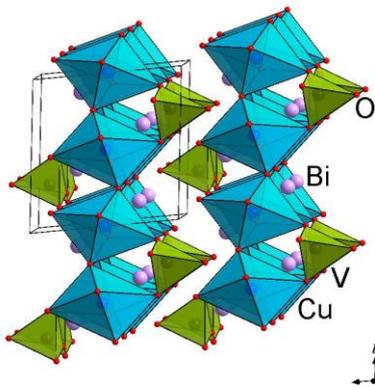


Рис. 14. Левая панель: кристаллическая структура намибита  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Катионы меди находятся в октаэдрическом кислородном окружении, катионы ванадия находятся в пирамидальном кислородном окружении, катионы висмута показаны отдельными сферами. Правая панель: температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ . Сплошной линией показан теоретический расчёт магнитной восприимчивости в модели однородной антиферромагнитной цепочки. Точками показаны значения магнитной восприимчивости, полученные из обработки спектров электронного парамагнитного резонанса [12].

Модель фрустрированной однородной цепочки была обнаружена в минерале линарит  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ . Линарит имеет моноклинную элементарную ячейку, основой магнитной подсистемы в данном минерале являются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Базальные атомы кислорода принадлежат  $(\text{OH})^-$  группам. Апикальный атом кислорода входит в  $(\text{SO}_4)^{6-}$  группу. Октаэдры  $(\text{CuO}_4)^{6-}$  соединяются через ребро в базальной плоскости в слегка гофрированные цепочки, идущие вдоль оси  $b$ , как показано на Рис. 15. [13]

Данные магнитной восприимчивости в диапазоне 1.8 - 400 К в магнитном поле 0.4 Т для разных кристаллографических направлений представлены на Рис. 15. На графике виден корреляционный максимум в районе 5 К, чуть ниже по температуре виден заметный излом при 2.75 К, указывающий на установление дальнего магнитного порядка. Из высокотемпературных данных была определена температура Вейсса  $\Theta = 27$  К. Положительная температура Вейсса указывает на преобладание ферромагнитных взаимодействий. Отношение  $\Theta/T_N \approx 10$  связано с высокой степенью фрустрированности магнитной подсистемы. [13]

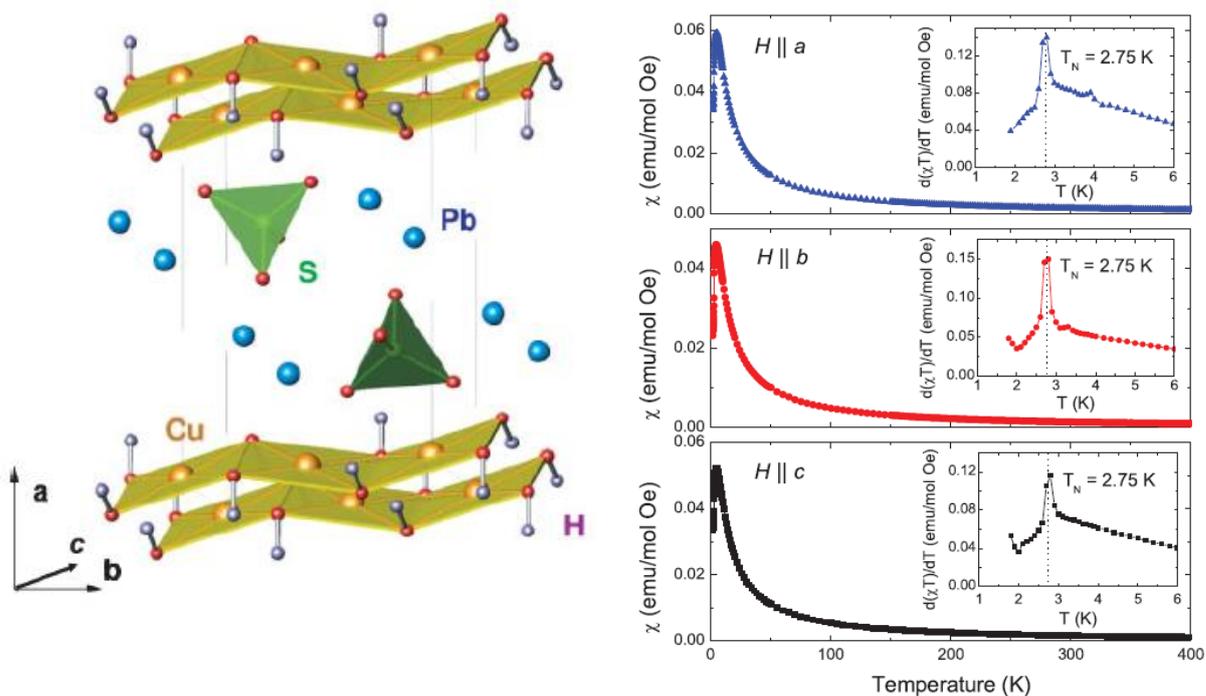


Рис. 15. Левая панель: кристаллическая структура линарита, жёлтыми плакетками показаны квадраты  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$ , зелёными тетраэдрами группы  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , голубыми сферами ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , серыми сферами ионы  $\text{H}^+$ . Правая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  вдоль разных направлений, на вставках производная магнитной восприимчивости [13].

На Рис. 16 представлен график зависимости теплоёмкости от температуры, на котором видна аномалия  $\lambda$ -типа при температуре  $T=2.75\text{K}$ , совпадающая с  $T_N$  из данных магнитной восприимчивости. Расчёты из первых принципов показали, что в гофрированной цепочке магнитный обмен между ближайшими соседними магнитными атомами является ферромагнитным и составляет  $J_1 = -100\text{K}$ , а обмен со следующим за ближайшим соседним магнитным атомом антиферромагнитный и составляет  $J_2 = 36\text{K}$ . Таким образом, линарит очень близок к квантовой критической точке  $\alpha = |J_2/J_1| = 0.25$ , со значением  $\alpha = 0.36$ . В этой точке происходит переход между ферромагнитным основным состоянием и несоизмеримой геликоидальной фазой.[14]

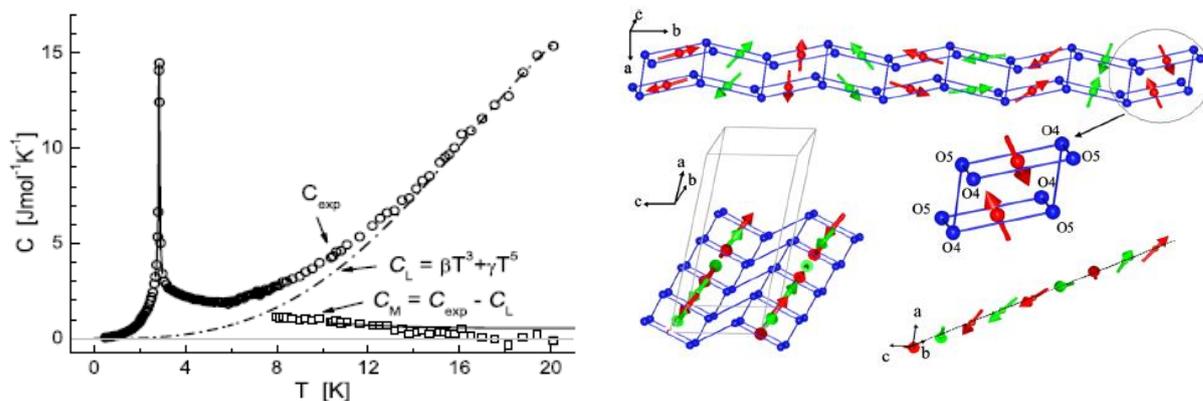


Рис. 16. Левая панель: температурная зависимость теплоёмкости линарита  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  экспериментальные данные показаны точками, теоретически рассчитанный вклад решётки показан штрих-пунктирной линией, магнитный вклад показан квадратами. [14] Правая панель: модель основного геликоидального состояния линарита в нулевом поле по данным нейтронографии. [15]

Геликоидальное основное состояние, вызванное сильной фрустрацией магнитной подсистемы вдоль оси  $b$ , в нулевом поле, было установлено с помощью нейтронной дифракции. На Рис. 16. показана магнитная структура линарита в магнитоупорядоченном состоянии в нулевом поле. Основываясь на этих данных, можно ожидать сложного магнитного поведения в полях  $H//b$ . [15]

На Рис. 17 представлены графики магнитной восприимчивости и теплоёмкости в интервале температур 0.9 - 3 К и интервале магнитных полей 0 – 7 Т. Эти данные показывают наличие множества фаз, сменяющих друг друга при изменении температуры и магнитного поля. Начиная с низких полей, восприимчивость показывает понижение  $T_N$  с увеличением поля вплоть до  $B = 2.5\text{Т}$ . Затем, при понижении температуры, в полях между 2.8 и 3.2 Т наблюдается второй переход. Наконец, для полей  $B \geq 3.2\text{ Т}$ , опять наблюдается только один переход, температура которого растет до  $B = 4.5\text{ Т}$  с повышением магнитного поля. В поле  $B = 4.5\text{ Т}$  он подавляется, а затем в полях больше 4.5 Т температура перехода понижается с ростом магнитного поля. Поведение теплоёмкости так же говорит о присутствии фазовых переходов, как показано на рис.17. Так же в поле 7 Т присутствуют два пика вместо одного.[15]

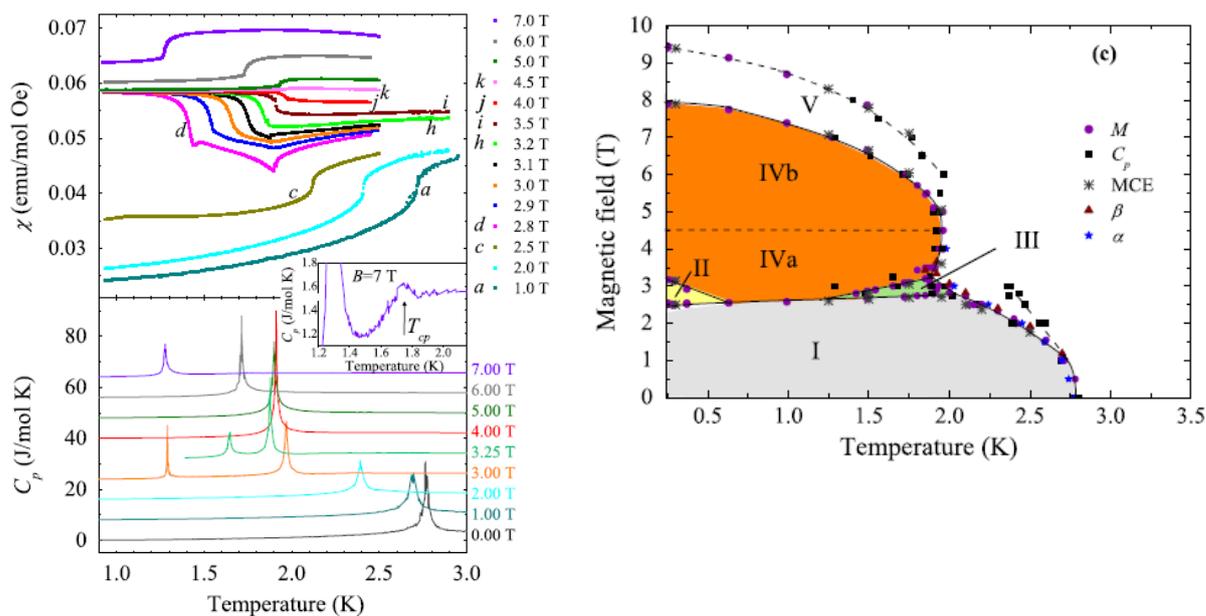


Рис. 17. Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоёмкости в разных магнитных полях в линарите  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  при низких температурах. Правая панель: магнитная фазовая диаграмма линарита [15].

На основе этих измерений, а также на основе измерения магнитокалорического эффекта (МСЕ), коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ), магнитострикции ( $\beta$ ) и полевых зависимостей ( $M$ ), была построена нетривиальная магнитная фазовая диаграмма линарита, представленная на Рис. 17. Она содержит 5 разных фазовых областей. Фаза I представляет собой геликоидальную фазу и существует при температурах от 0 до 2.8 К и магнитных полях от 0 до 2.4 Т. В фазе II наблюдается петля гистерезиса на полевой зависимости намагниченности. Фаза III соответствует области между двумя аномалиями на графике теплоёмкости. Фазы IVa и IVb разделяются линией  $B = 4.5$  Т. На этой линии происходит изменение знака наклона графика магнитной восприимчивости. В области IVa есть небольшой ферромагнитный момент, возможно связанный с кантированием магнитных моментов, а в области IVb он приходит к насыщению. Также выделяется область V, которая может быть связана с эффектами ближнего порядка [15].

Модель альтернированной антиферромагнитной цепочки  $S=1/2$  реализована в малахите  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Малахит-это распространённый медь-содержащий минерал с химической формулой  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Он имеет моноклинную элементарную ячейку  $P2_1/a$ , где ион  $\text{Cu}^{2+}$  находится в октаэдрическом окружении кислорода. Октаэдры в базальной плоскости соединены альтернированно в цепочки вдоль оси  $a$  через угол и ребро, как показано на Рис. 18. Связанные через ребро октаэдры образуют структурный  $(\text{Cu}_2\text{O}_{10})$

димер. Цепочки слабо связаны между собой через  $\text{CO}_3$  группы. Внутри димера  $\text{Cu-O-Cu}$  углы составляют  $94.7^\circ$  и  $106.4^\circ$  (в среднем  $100.5^\circ$ ), а угол связи между димерами составляет  $122.1^\circ$  [16,17].

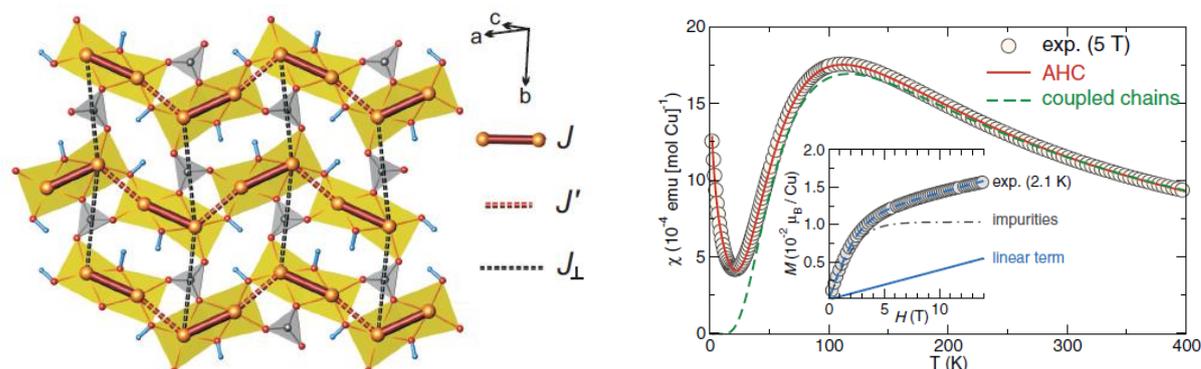


Рис.18. Левая панель: кристаллическая структура малахита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Жёлтыми октаэдрами показаны  $\text{CuO}_6$ , серыми треугольниками ( $\text{CO}_3$ ) группы. Сплошными и пунктирными линиями показаны основные пути обменного взаимодействия. Правая панель: температурная зависимость магнитной восприимчивости малахита. На вставке показана зависимость магнитного момента от поля. Пунктирными и сплошными линиями показаны теоретические обработки [17].

График зависимости магнитной восприимчивости от температуры приведён на правой панели Рис. 18. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при высокой температуре подчиняется закону Кюри-Вейсса  $\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta)$  с параметрами  $\chi_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  emu/mol,  $C = 0.4802$  emu/mol и  $\Theta = -120.5$  К. Никаких признаков дальнего магнитного порядка не обнаружено вплоть до температуры 2 К. g-фактор, определённый из эффективного магнитного момента, равен 2.26, что типично для  $\text{Cu}^{2+}$  соединений. Отрицательная температура Вейса  $\Theta$  и широкий максимум на графике магнитной восприимчивости в районе 111 К говорят о том, что антиферромагнитное взаимодействие в парамагнитной области является доминирующим [17].

Аппроксимация графика температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью параметрического выражения для модели Гейзенберговской альтернированной цепочки дала два главных обменных взаимодействия в цепочке  $J = 189$  К и  $J' = 89$  К, g-фактор составил 2.18. Таким образом, используя формулу 11, была получена оценка для величины спиновой щели  $\Delta = 129$  К [17].

Модель альтернированных цепочек очень хорошо описывает график температурной зависимости восприимчивости. Однако, она не учитывает межцепочечное взаимодействие через ( $\text{CO}_3$ ) группы, которое не приводит к формированию дальнего

магнитного порядка, но может влиять на величину энергетической щели. Чтобы понять природу межцепочечных взаимодействий, были произведены расчёты из первых принципов. Из них следуют величины обменных интегралов:  $J = 193$  К,  $J' = 109$  К,  $J^{\perp} = 50$  К (межцепочечное взаимодействие). Обменные взаимодействия между слоями, вдоль оси  $b$  по оценкам не превышают 10К, и поэтому могут не учитываться. Величина щели, оцененная из первопринципных расчётов, составляет  $\Delta = 119$ К [17].

Соотношение основных обменных взаимодействий внутри альтернированной цепочки составило  $J/J'=0.3$ . Таким образом, малахит представляет собой редкий пример магнитной системы на спине  $S=1/2$ , в которой совпадают структурный и магнитный димеры.

Были проведены также измерения намагниченности малахита в сильных импульсных магнитных полях вплоть до 60Т и постоянных магнитных полях до 14 Т (см. вставку на рис. 18.). Поскольку малахит имеет большую спиновую щель  $\Delta = 119$  К, то величина критического поля, которое полностью подавляет магнитную щель  $H_c=80$ Т. Поскольку  $H_c$  лежит заметно выше достигнутых в ходе эксперимента 60 Т, то намагниченность не достигает величины насыщения. Имеющийся при низких магнитных полях сигнал имеет две компоненты, одна из которых, линейный вклад, объясняется взаимодействием Дзялошинского-Мория, а вторая - это примесный вклад, описываемый функцией Бриллюэна [17].

Другим примером реализации одномерной цепочки является минерал тенорит  $\text{CuO}$ . Тенорит имеет моноклинную кристаллическую ячейку с группой симметрии  $C2/c$ , а магнитная подсистема состоит из двух видов зизагообразных цепочек, составленных из связанных по вершинам плакеток  $\text{CuO}_4$ , вдоль кристаллографических направлений [10-1] и [101]. Тенорит имеет высокую температуру магнитного упорядочения  $T_N=229$ К, установленную в измерениях магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и поляризации в широком интервале температур [18].

При температуре  $T_N=229$ К наблюдается излом на температурной зависимости магнитной восприимчивости, соответствующий переходу из парамагнитной фазы в упорядоченную несоизмеримую фазу, этому излому соответствует острый пик на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, как показано на левой панели Рис. 19. Также при этой температуре возникает спонтанная поляризация как показано на правой панели Рис. 19. Более того, наблюдалась петля гистерезиса на зависимости поляризации от электрического поля. Таким образом, оксид меди  $\text{CuO}$  проявляет свойства несобственного мультиферроика ниже температуры  $T_N$ . При

дальнейшем понижении температуры при  $T_M=212\text{K}$  на температурной зависимости магнитной восприимчивости присутствует еще один излом, отвечающий магнитному фазовому переходу из несоизмеримой в соизмеримую магнитоупорядоченную фазу. При этой же температуре наблюдается небольшое падение диэлектрической проницаемости (вставка к Рис. 19), сопровождаемое исчезновением спонтанной поляризации, как показано на вставке к нижней левой панели Рис.19. [18]

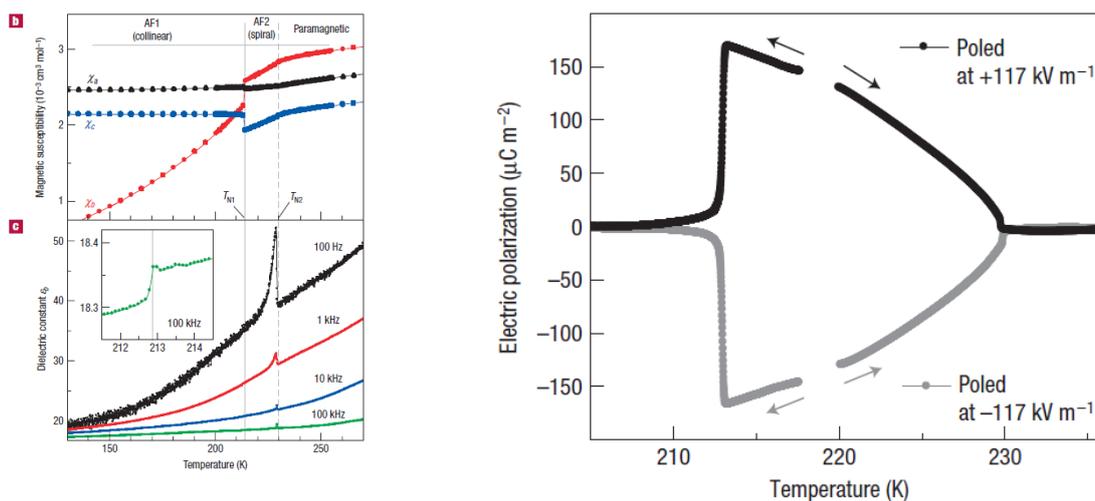


Рис. 19. Левая панель: температурная зависимость диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости CuO. Показаны температуры фазовых переходов  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ . Правая панель: Температурная зависимость поляризации CuO. [18]

### §1.3. Двумерные слои $S=1/2$ в низкоразмерных минералах

Двумерные Гейзенберговские решётки  $S=1/2$  остаются разупорядоченными при любых конечных температурах в соответствии с теоремой Мермина-Вагнера [19]. Среди них выделяется отдельный класс фрустрированных решёток из-за конкуренции обменных магнитных взаимодействий. В простых квадратных решётках борьба обменных взаимодействий может происходить между обменом по ребру  $J_1$  и по диагонали  $J_2$ , как показано на рисунке 20.

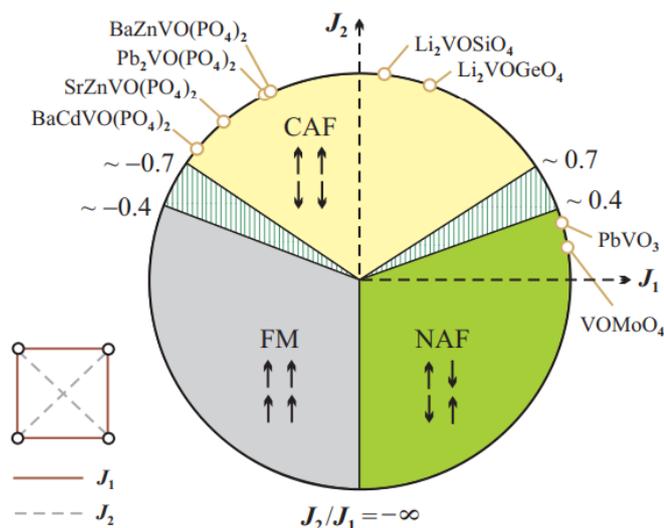


Рис.20. Магнитная фазовая диаграмма квадратных фрустрированных решёток.[20]

Другим классом фрустрированных решёток, реализуемых в минералах, является решётка типа кагоме. Основной структурной единицей такой решетки является треугольник, составленный из магнитных катионов, которые связаны между собой антиферромагнитным обменным взаимодействием, как показано на левой панели рисунка 21. Это фрустрированная магнитная единица, поскольку нельзя одновременно расположить три магнитных момента навстречу друг другу. В двумерном магнитном слое кагоме треугольники магнитных катионов соединены между собой через вершины, как показано на правой панели рисунка 21. Все магнитные моменты связаны между собой антиферромагнитными обменными взаимодействиями, обозначенными буквой  $J$ . Такая модель спиновой системы является кандидатом на основное спин – жидкостное состояние, обсуждавшееся в работах [21, 22]. В литературе активно обсуждается природа этого основного состояния – наличие спиновой щели, применимость модели кристалла на валентных связях. Предполагается, что магнитная теплоёмкость такого слоя должна быть пропорциональна  $T^2$ .

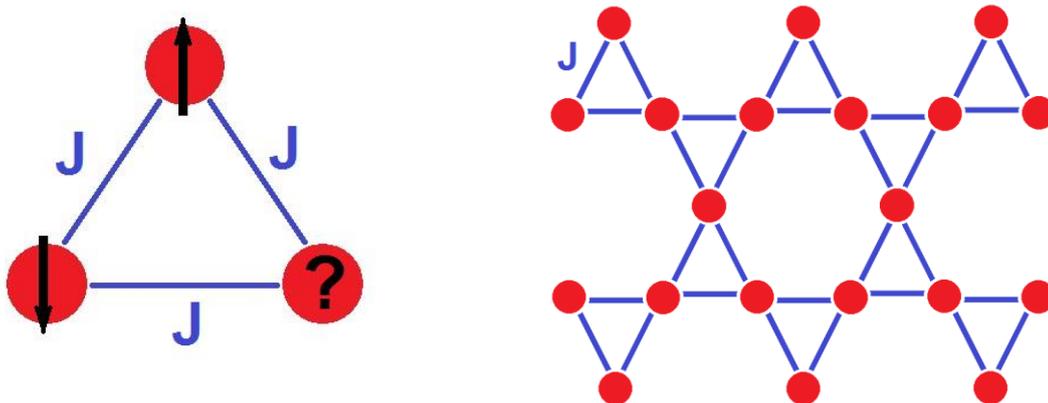


Рис. 21. Левая панель: топология антиферромагнитных обменных магнитных взаимодействий в магнитном треугольнике, составленном из магнитных центров, обозначенных красными сферами. Правая панель: топология двумерной магнитной решётки кагоме.

Модель квадратной решётки на спине  $S=1/2$  реализуется в минерале диаболейт  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . Структура диаболейта представляет собой слои изолированных  $\text{CuO}_4$  плакеток в плоскости  $ab$ , эти слои связаны между собой  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2$  слоями, как показано на Рис. 22. [23]

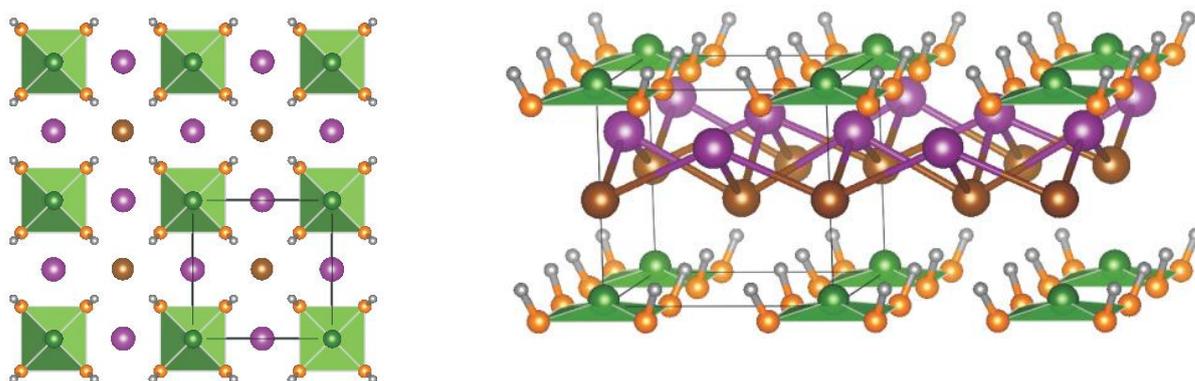


Рис. 22. Кристаллическая структура диаболейта  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . Зелёным цветом обозначены плакетки  $\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_4$ , фиолетовыми сферами обозначены атомы свинца, коричневыми сферами обозначены атомы хлора. [23]

Магнитная восприимчивость диаболейта была измерена в магнитном поле 5 Т в диапазоне температур 2-380 К. Её график представлен на Рис. 22. График магнитной восприимчивости демонстрирует широкий максимум в районе  $T_{\text{max}} \approx 32\text{K}$ . При понижении

температуры на зависимости присутствует перегиб при  $T_N \sim 11-12$  К, положение которого зависит от величины магнитного поля, что говорит об установлении дальнего магнитного порядка. Выше 200 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри - Вейсса параметрами  $\chi_0 = - 2 \cdot 10^{-4}$  emu/mol,  $C = 0.512$  emu/mol·K,  $\Theta = -35$  К. Величина  $C$  даёт значение  $g$ -фактора  $g=2.32$ , которое характерно для  $\text{Cu}^{2+}$  ионов.[23]

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  хорошо описывается моделью двумерного Гейзенберговского квадратного слоя  $S = 1/2$ , с параметрами  $J = 35$  К,  $g = 2.34$ ,  $\chi_0 = - 2 \cdot 10^{-4}$  emu/mol. Эти параметры находятся в хорошем согласии с параметрами, определёнными из закона Кюри-Вейсса для высокотемпературной части. Однако, модель плохо описывает данные, расположенные по температуре ниже максимума восприимчивости. Это объясняется присутствием вакансий  $\text{Cu}^{2+}$  ионов в решётке. На Рис. 22. приведены зависимости для 5 и 10 % вакансий. Модель с 5% хорошо описывает экспериментальные данные.

Возникновение вакансий объясняется разложением образца по механизму  $\text{Pb}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) + \text{CuO}$ . На Рис. 23. приведены данные измерения магнитной восприимчивости и теплоёмкости в разных магнитных полях. Аномалия на этих зависимостях, соответствующая установлению дальнего магнитного порядка между 11 и 12 К, сдвигается вверх по температуре с повышением магнитного поля. Также были проведены расчёты из первых принципов. Обменные магнитные взаимодействия составили  $J_1 = 38$  К по ребру плакетки,  $J_2 = 0.5$  К по диагонали,  $J^\perp = 1.0$  К между слоями вдоль оси  $c$ ,  $J^{\perp'} = 0.4$  К, между слоями вдоль направления  $[101]$ .

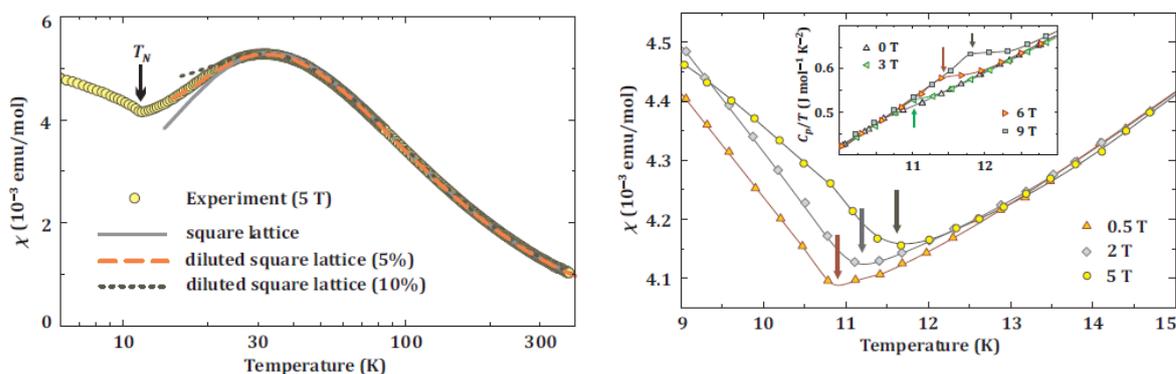


Рис. 23. На левой панели жёлтыми точками показана температурная зависимость магнитной восприимчивости диаболейта  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  в поле  $B=5\text{T}$ . Серой линией показан теоретический расчёт для модели квадратной решётки. Серым пунктиром показан теоретический расчёт для модели с 10% вакансий. Оранжевым пунктиром показан расчёт для модели с 5% вакансий. На правой панели показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости в полях  $B=0.5\text{T}$ ,  $2\text{T}$  и  $5\text{T}$ . На вставке приведены температурные зависимости теплоёмкости в нулевом магнитном поле и в полях  $B=3\text{T}$ ,  $6\text{T}$ ,  $9\text{T}$ . [23]

Примером минерала с магнитной подсистемой на основе фрустрированной решётки кагоме со спином  $S=1/2$  является вессигнеит с химической формулой  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ . Этот минерал обладает двумя модификациями  $\alpha$  и  $\beta$ .  $\alpha$ -фаза содержит небольшое искажение слоя кагоме, как показано на левой панели рисунка 24.  $\beta$ -фаза состоит из идеальных слоёв кагоме. Магнитные слои составлены из октаэдров  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ , соединённых по ребру и разделены тетраэдрами  $\text{VO}_4$  и ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . [24]

Температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости  $\alpha$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ , измеренные в поле  $B=0.1\text{T}$  представлены на правой панели рисунка 24. Аппроксимация законом Кюри-Вейсса в температурном интервале  $200\text{-}300\text{K}$  даёт большую отрицательную температуру Вейсса  $\Theta=-77\text{K}$  и оценку эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}=1.98\mu_{\text{B}}/\text{Cu}$ . Аппроксимацией моделью кагоме решётки в температурном интервале  $150\text{-}300\text{K}$  были получены значения обменного магнитного взаимодействия  $J=53\text{K}$  и  $g$ -фактора  $g=2.16$ . Несмотря на сравнительно большое значение обменного магнитного взаимодействия вплоть до температуры  $2\text{K}$  нет магнитного упорядочения или спин-стеклового основного состояния.

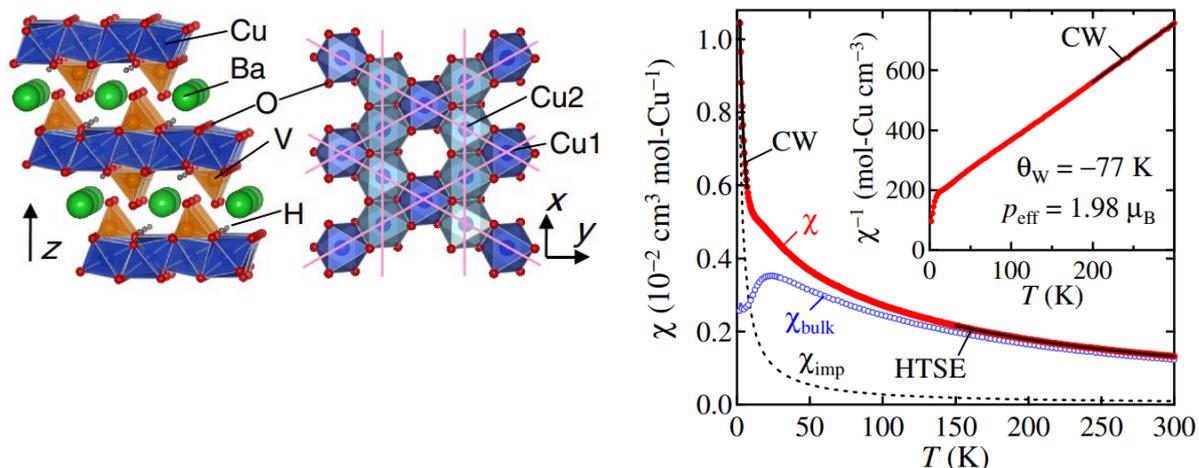


Рис. 24. На левой панели показана кристаллическая структура вессигнеита  $\alpha$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ . Синим цветом показаны октаэдры  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ , зелёными сферами ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , коричневым цветом обозначены тетраэдры  $\text{VO}_4$ . На правой панели представлены температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\alpha$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ . [25]

На температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\beta$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  присутствует заметный рост ниже 13К и острый пик при  $T_N=9\text{K}$ , как показано на рисунке 25. ЯМР-спектроскопия позволила связать аномалию при 13К с появлением негомогенных статических моментов и пик при 9К с формированием дальнего антиферромагнитного порядка. ЯМР спектры, полученные при 1.4К указывают на формирование 120-градусной магнитной структуры спиновых компонент находящихся в плоскости, как показано на правой панели рисунка 25.

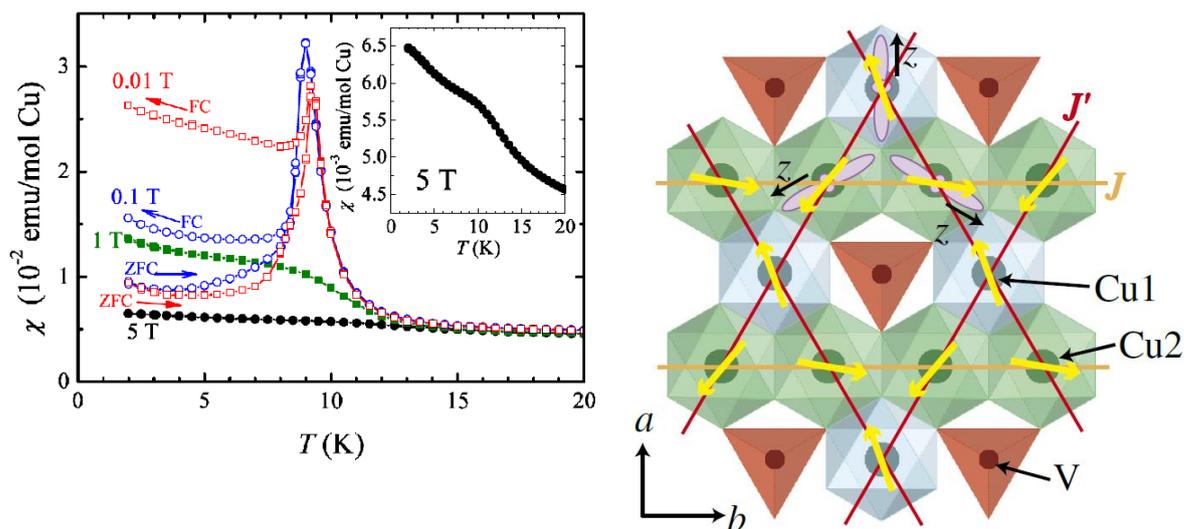


Рис. 25. Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\beta$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ , измеренные в различных магнитных полях в режимах охлаждения в поле и без поля. Правая панель: модель магнитной структуры в плоскости  $ab$  для  $\beta$ - $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ . [26]

#### §1.4. Двумерные слои и однородные цепочки $S=1/2$ в низкоразмерных минералах

Примером системы, в которой сосуществуют однородные одномерные цепочки и двумерные магнитные слои, является минерал шаттукит  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ . Магнитные и тепловые свойства данного минерала рассматриваются в главе IV.

Минерал шаттукит  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  сравнительно редок, обладает ярко-голубым цветом. Его твёрдость составляет 3.5 по шкале Мооса. Впервые он был открыт на руднике Шаттук, штат Аризона, США в 1915 году. Его структура решалась и уточнялась независимо несколько раз в работах [27-29], были измерены спектры оптического поглощения, рамановские спектры [30], а так же спектр электронного парамагнитного резонанса при температуре  $T = 120 \text{ K}$  [31], показанный на Рис. 26. Определённые из этого спектра значения продольной и поперечной компонент  $g$ -фактора составили  $g_{\parallel}=2.402$   $g_{\perp}=2.038$ .

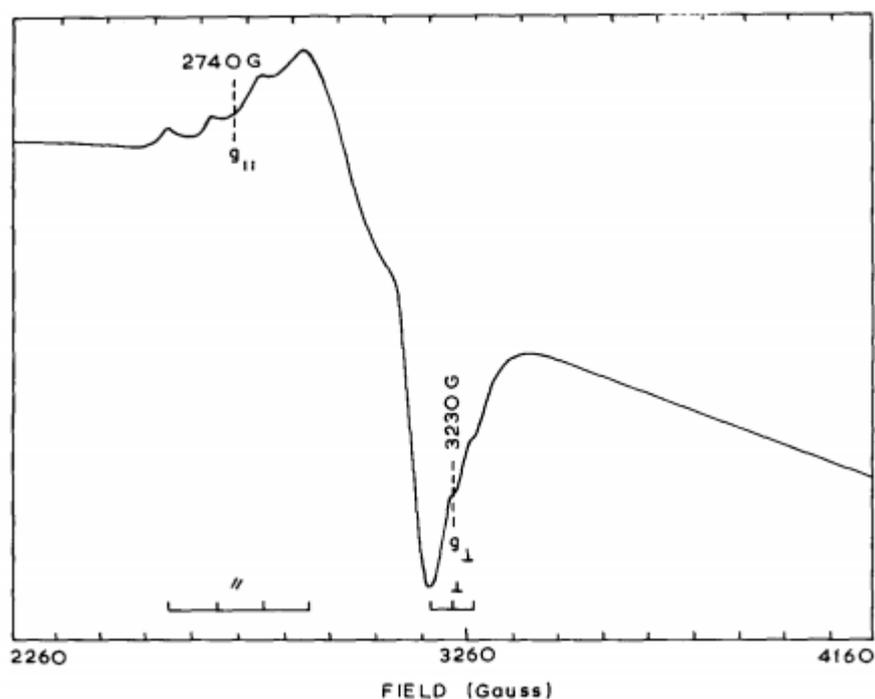


Рис. 26. ЭПР спектр шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  при 120 К. [31]

#### §1.5. Переменновалентные спиновые цепочки в низкоразмерных минералах

Переменновалентные спиновые цепочки были обнаружены в соединениях со структурой говардэвансита. Минерал говардэвансит  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  назван в честь Говарда Эванса, известного американского минералога и кристаллографа. Впервые он был

открыт в 1987 году на вулкане Изалько, республика Сальвадор. [32] Природный минерал чёрного цвета обладает металлическим блеском.

На данный момент известно множество соединений со структурой говардэвансита, например:  $Me_3Ti_4(PO_4)_6$ ,  $Me_3Cr_4(PO_4)_6$  ( $Me=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn$ ) [33-35]. Однако, исследование их свойств ограничивается решением кристаллической структуры и выборочным исследованием физических свойств. Например, в соединении  $Co_3Fe_4(PO_4)_6$  с помощью рассеяния нейтронов было показано распределение ионов Co и Fe по своим позициям, а в соединениях  $Cu_{3-x}Fe_{4+x}(PO_4)_6$  с помощью исследования мессбауэровских спектров при комнатной температуре был исследован характер кислородного окружения атомов железа.

Сложный фосфат железа  $Fe_7(PO_4)_6$  был исследован с помощью измерения магнитной восприимчивости, теплоемкости и диэлектрической проницаемости в широком интервале температур и магнитных полей. Так же была исследована возможность интеркаляции данного соединения натрием и получен образец  $Na_{0.65}Fe_7(PO_4)_6$ . Термодинамические свойства образцов с натрием и без натрия кардинально отличались друг от друга. [36]

Магнитная восприимчивость обоих образцов представлена на Рис.27. При высоких температурах магнитная восприимчивость обоих соединений подчиняется закону Кюри-Вейсса. При понижении температуры зависимости магнитной восприимчивости отклоняются от закона Кюри-Вейсса вверх. При температурах  $T_{N2}=45.5K$  для  $Fe_7(PO_4)_6$  и  $T_N=33K$  для  $Na_{0.65}Fe_7(PO_4)_6$  происходит антиферромагнитное упорядочение в обоих соединениях. При дальнейшем понижении температуры становится заметным расхождение графиков снятых в FC и ZFC режимах. На графике магнитной восприимчивости для соединения  $Fe_7(PO_4)_6$  присутствует еще один излом при  $T_{N1}=16K$ , соответствующий переходу в неколлинеарную антиферромагнитную фазу, а для соединения  $Na_{0.65}Fe_7(PO_4)_6$  наблюдается широкий максимум при  $T=22K$ .

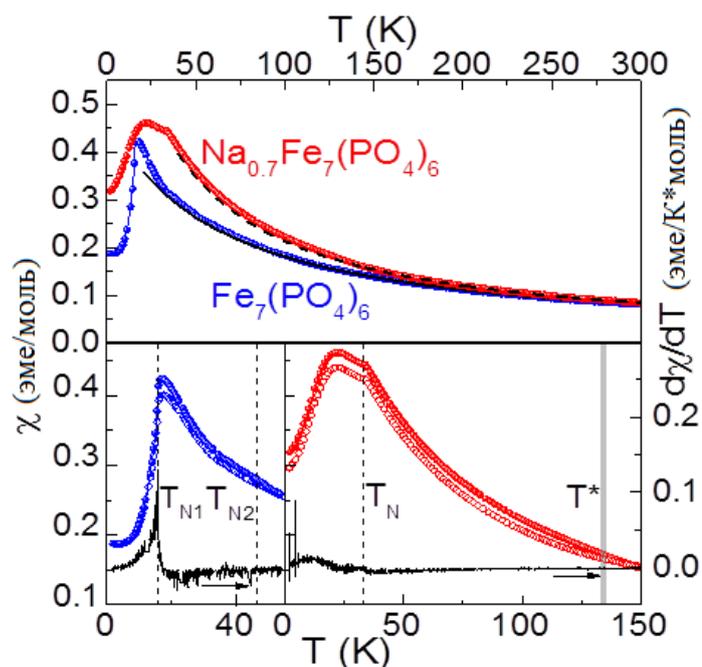


Рис.27. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ . На верхней панели сплошной и пунктирной линиями представлены аппроксимации графиков законом Кюри-Вейсса. На нижней панели представлены графики первой производной магнитной восприимчивости. [36]

На левой панели рисунка 28 представлены температурные зависимости теплоёмкости. Для соединения  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  на температурной зависимости теплоемкости видны две аномалии  $\lambda$ -типа при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ , соответствующие фазовым переходам второго рода. В соединении  $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  присутствует одна аномалия  $\lambda$ -типа и аномалия типа Шоттки.

Так же в обоих соединениях были проведены измерения диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Данные измерения представлены на правой панели рисунка 28. Для соединения  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  при температуре  $T_{N1}=16\text{K}$  наблюдается небольшой излом. Такое поведение является характерным для соединений с переходом в неколлинеарную фазу. Для соединения  $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  при низких температурах аномалия не наблюдается, однако при температурах близких к комнатной наблюдается аномалия в виде ступеньки, зависящая от частоты измерений. Данная аномалия, по-видимому, соответствует замерзанию атомов щелочного металла в своих позициях.

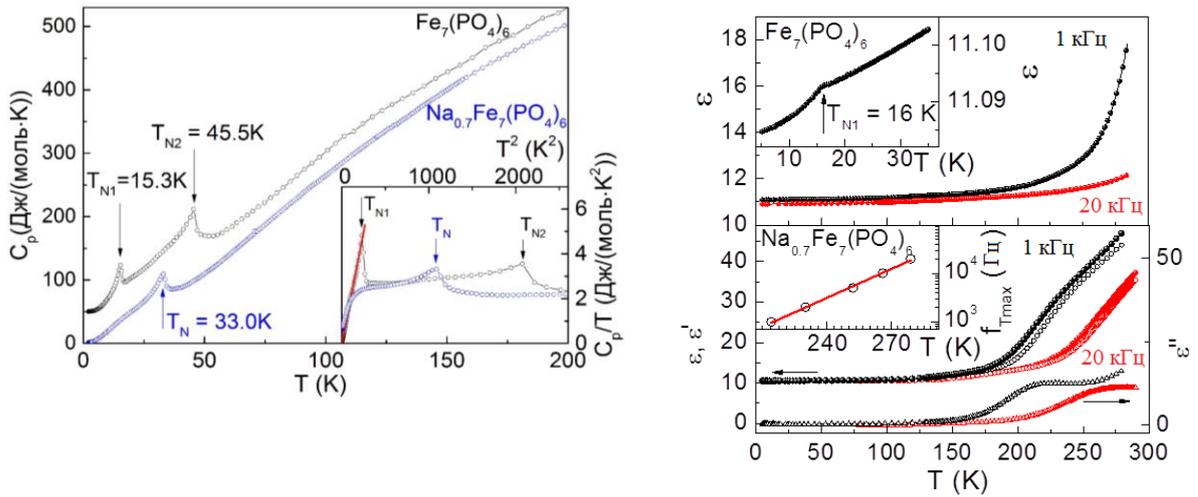


Рис. 28 левая панель: температурная зависимость теплоёмкости  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ . Правая панель: температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ . [36]

Другими представителями соединений из семейства минерала говардэвансита, имеющими в своей структуре переменновалентные спиновые цепочки являются соединения  $\text{A}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{A}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Для  $\text{A}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  соединения проявляют схожие магнитные свойства и показывают антиферромагнитное упорядочение при 12.5-15K [37]. Система  $\text{Mg}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$  остается парамагнетной во всем исследованном интервале температур. Графики температурной зависимости магнитной восприимчивости приведены на Рис.29.

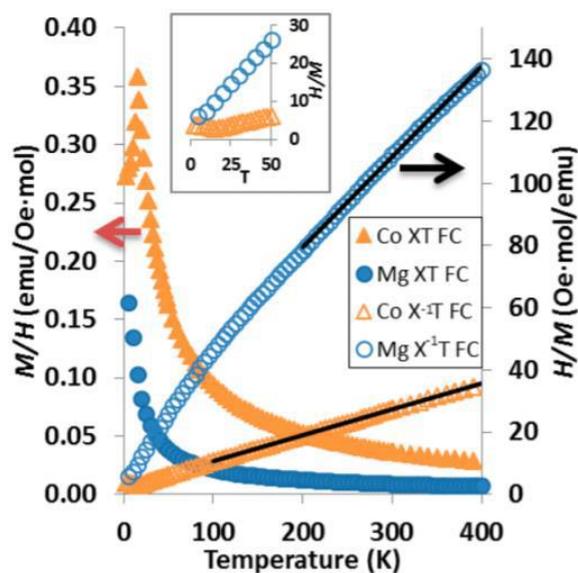


Рис 29. Магнитные свойства семейства соединений  $\text{A}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{A}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). [37]

Соединения  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ) исследовались в измерениях магнитной восприимчивости, теплоёмкости, электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. [38, 39]

$LiCuFe_2(VO_4)_3$  при высоких температурах является парамагнетиком с эффективным магнитным моментом  $\mu_{eff}=8.6\mu_B$  на формульную единицу. При понижении температуры зависимость проходит через максимум при  $T_{max}=9.6K$ , а затем формируется дальний антиферромагнитный порядок при температуре  $T_N=7K$ . Оценены основные обменные магнитные взаимодействия квазиодномерного магнетика  $LiCuFe_2(VO_4)_3$ , показывающие сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри цепочки и фрустрирующее межцепочечное обменное магнитное взаимодействие, что хорошо согласуется с большой по величине отрицательной температурой Вейсса  $\Theta=-81K$ , а так же большим параметром фрустрации  $f=\Theta/T_N=12$ . [38]

Из спектра электронного парамагнитного резонанса, представляющего собой широкую изотропную линию, снятую при комнатной температуре, был определён фактор Ланде  $g=2$ , хорошо согласующийся с данными намагничённости. Мессбауэровские спектры, снятые в парамагнитной области, показали наличие двух кристаллографических позиций ионов железа  $Fe^{3+}$  в высокоспиновом состоянии ( $S=5/2$ ), а также наличие примерно 2% позиций железа с большим координационным числом, что позволяет предположить замещение части позиций ионов  $Li^+$  в кристаллической решётке на атомы железа.

При высоких температурах магнитная восприимчивость  $NaCuFe_2(VO_4)_3$  подчиняется закону Кюри-Вейсса с большой отрицательной температурой Вейсса  $\Theta=-75K$ , что говорит о преобладающих антиферромагнитных взаимодействиях в магнитной подсистеме. При понижении температуры температурная зависимость магнитной восприимчивости проходит через излом при температуре  $T_N=11K$ , как показано на левой панели рисунка 30. При температурах ниже  $T_n=3.5K$  есть расхождение между ZFC и FC режимами. Данное расхождение обусловлено большим беспорядком в распределении катионов железа по кристаллографическим позициям, чем в  $LiCuFe_2(VO_4)_3$ . [39]

Формирование дальнего магнитного порядка было подтверждено в измерениях теплоёмкости, как показано на правой панели рисунка 30. При температуре  $T=8.5$  присутствует широкий максимум, сдвигающийся вверх по температуре во внешнем магнитном поле.

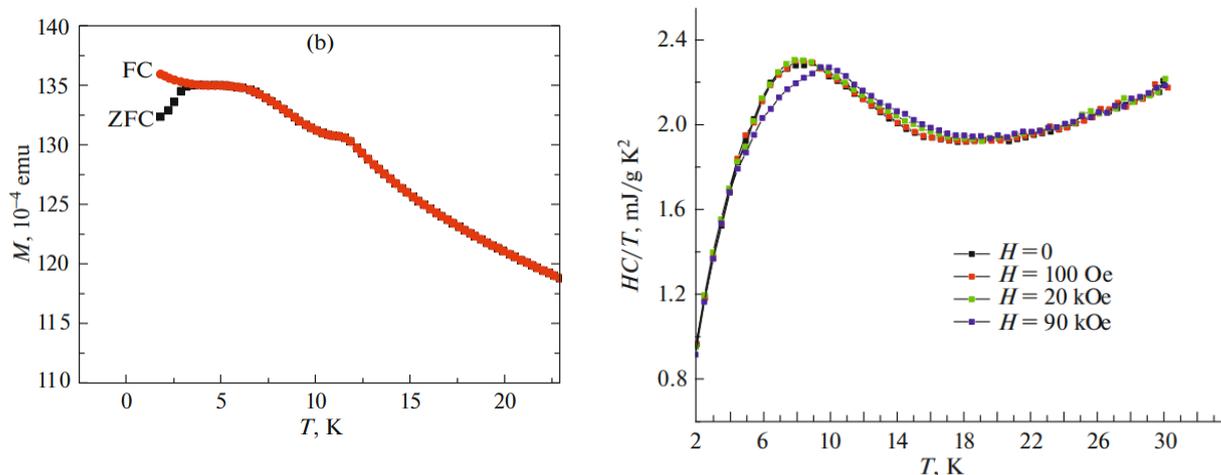


Рис. 30 левая панель: температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  Правая панель: температурная зависимость теплоёмкости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  [39]

Тем самым можно заключить что в литературе представлен заметный объём информации о физических свойствах и квантовом основном состоянии в синтетических аналогах низкоразмерных медь-содержащих минералов. Краткая сводка имеющихся параметров магнитной подсистемы приведена в таблице 1.

Минерал, химическая формула.	Магнитная структура.	Обменные взаимодействия и величина щели.	Тип основного состояния.	Работа.
Каллагханит $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Слабо связанные димеры	$\Delta \approx 7 \text{ K}$	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 2К.	[3]
Клиноклаз $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	Два неэквивалентных димера	$J_{D1} = 703 \text{ K}$ $J_{D2} = 289 \text{ K}$	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 2К.	[4]
Либетенит $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$	Квадратные спиновые кластеры	$\Delta \approx 138 \text{ K}$ .	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 1.8 К.	[7]
Намибит $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$	Однородная Антиферромагнитная цепочка	$J = 555 \text{ K}$	Спин-стекольное состояние	[12]
Линарит $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$	Фрустрированные однородные цепочки	$J_1 = 100 \text{ K}$ , $J_2 = -36 \text{ K}$ .	Антиферромагнетик, $T_N = 2.75 \text{ K}$	[13-15]
Малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Слабо связанные альтернированные цепочки	$J_1 = 193 \text{ K}$ , $J_2 = 109 \text{ K}$ , $\Delta = 119 \text{ K}$ .	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 2К.	[16,17]
Тенорит	Две		Мультиферроик.	[18]

CuO	зизагообразных цепочки		$T_N=229\text{K}$ , $T_M=212\text{K}$	
Диаболейт $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$	Квадратная решётка	$J = 35\text{K}$ .	Антиферромагнетик, $T_N=11\text{K}$	[23]
Вессигнеит $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	Фрустрированная решётка кагоме	$J=53\text{K}$	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 2К.	[24-26]
Эвхроит $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Фрустрированная дельта цепочка	$\Delta \approx 56\text{K}$ .	Не испытывает перехода к дальнему магнитному порядку выше 2К.	[40]
Диоптаз $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Спиральные антиферромагнитные цепочки, связанные ферромагнитным взаимодействием.	$J_1 = -78\text{K}$ . $J_2 = 37\text{K}$ .	Дальний магнитный порядок устанавливается при $T_N = 15\text{K}$ .	[41]
Азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Алмазоподобная цепочка.	$J_1 = 19\text{K}$ , $J_2 = 24\text{K}$ , $J_3 = 8.6\text{K}$ .	Ближний магнитный порядок устанавливается в два этапа при $T_1=20\text{K}$ и $T_2=5\text{K}$ .	[42]
Эдвардсит $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-4}\text{H}_2\text{O}$	Решётка кагоме	$J=51\text{K}$	Кантированный ферримагнетик, $T_N=4.3\text{K}$	[43]
Лангит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Казидвумерная фрустрированная решётка	Сложные фрустрированные взаимодействия	$T_N=5.7\text{K}$	[44]
Триппкеит $\text{CuAs}_2\text{O}_4$	Одномерные фрустрированные цепочки	$J_{NN}=42.3$ , $J_{NNN}=-25.9$	Ферромагнетик $T_C=7.4\text{K}$	[45]
Хенмилит $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{V}(\text{OH})_4]_2$	Спиновая лестница с двумя направляющими	Сложные взаимодействия внутри спиновой лестницы	Антиферромагнетик $T_N=0.2\text{K}$	[46]
Толбачит $\text{CuCl}_2$	Фрустрированная FM-AFM цепочка		Несоизмеримая магнитная структура $T_N=23.9\text{K}$	[47]
Федотовит $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	Халдейновские цепочки из тетраэдрических спиновых кластеров $\text{Cu}^{2+}$	$J_1=-35\text{K}$ , $J_2=125\text{K}$ , $J_{\text{inter}}=180\text{K}$	Халдейновское основное состояние ниже $T=4\text{K}$ .	[48]

## ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

### §2.1. Синтез и структура низкоразмерных минералов $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ( $AM=Li,Na$ ), $CuAl(AsO_4)O$ , $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$

Для синтеза  $CuAl(AsO_4)O$  один моль водного раствора  $Al(NO_3)_3$  был смешан с одним молекул раствором  $Cu(NO_3)_2$ . Затем,  $\frac{1}{2}$  моля мышьяковой кислоты  $H_3AsO_4$  добавлялся в смесь. Полученный продукт был высушен при  $90^\circ$  и  $250^\circ C$  и отожжён при  $600^\circ$ ,  $800^\circ$  и  $1000^\circ C$  на воздухе в течение 24 часов. Пошаговый отжиг сопровождался перетираем образца в агатовой ступке для гомогенизации. На каждой стадии синтеза качество образца проверялось с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-600 Cu K $\alpha$  излучение в масштабе  $2\theta$  в интервале  $10-60^\circ$ ). Согласно данным рентгеновской дифракции образец, отожжённный при  $600^\circ C$ , представляет собой в основном фазу  $AlAsO_4$ . Отжиг при  $800^\circ C$  приводит к образованию исследуемой фазы  $CuAl(AsO_4)O$ , а дальнейшее повышение температуры до  $1000^\circ C$  приводит к улучшению кристаллизации образца. Дифрактограмма использованного в исследованиях образца показана на Рис.31. Синтез и рентгенофазовый анализ были выполнены сотрудниками университета имени Лобачевского в Нижнем Новгороде Петковым В.И. и Сухановым М.В.

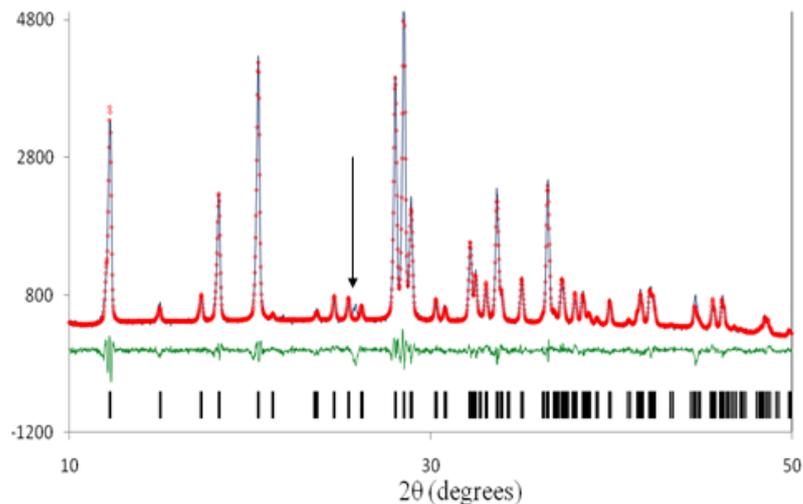


Рис.31. Рентгенограмма урусовита  $CuAl(AsO_4)O$ , снятая при 300 К, Cu K $\alpha$  излучение. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией показан теоретический расчёт. Сплошной линией под рентгенограммой показана разница между экспериментом и теорией. Стрелкой показан пик примесной фазы  $AlAsO_4$ . Чёрными вертикальными линиями обозначены Брегговские пики. [49]

Кристаллическая структура урусовита  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  при комнатной температуре описывается пространственной группой  $P2_1/c$  с параметрами  $a = 7.3266(2)$ ,  $b = 10.2427(3)$ ,  $c = 5.5946(3)$  Å,  $\beta = 99.808(2)^\circ$ ,  $Z = 4$  [5]. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в центре искажённой кислородной пирамиды. Расстояния Cu - O варьируются в диапазоне от 1.96 до 2.73 Å со средним значением 2.05 Å. Две соседних пирамиды  $\text{CuO}_5$  разделяют общее ребро в базальной плоскости и формируют структурный димер. Два соседних димера разделяют общий угол в  $bc$  – плоскости и формируют структуру, подобную «пчелиным сотам», как показано на левой панели Рис.32. Два таких слоя «пчелиных сот» соединены через  $\text{AsO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  тетраэдры, как показано на правой панели Рис.32. Слои «пчелиных сот» расположены друг над другом вдоль оси  $a$ .

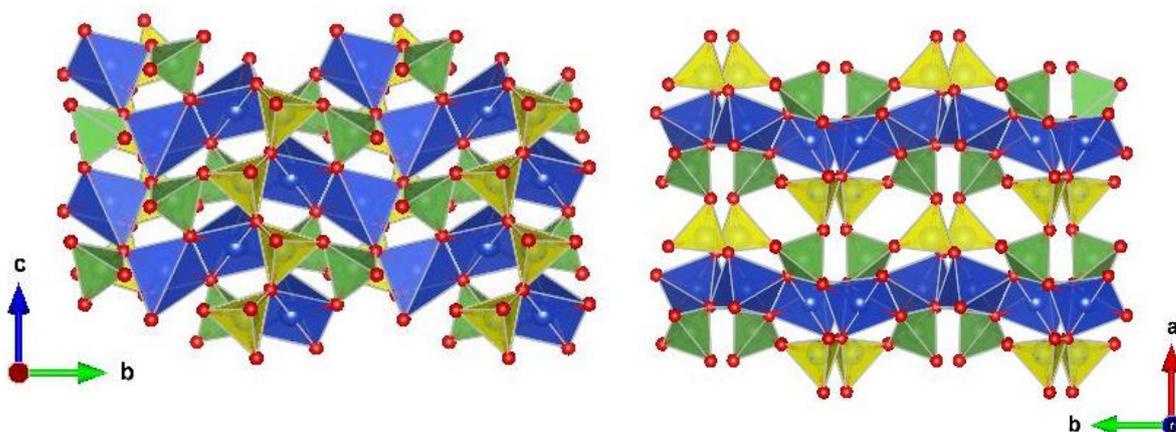


Рис.32. Структура урусовита. Синим обозначены пирамиды  $\text{CuO}_5$ , зелёным и жёлтым обозначены тетраэдры  $\text{AsO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , соответственно.

Природный образец шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  массой примерно  $m = 1$  г был куплен в магазине минералов в Праге, Чехия. Место его происхождения было задекларировано как плато Каоковельд, Намибия. Небольшой кусочек ярко голубого шаттукита, массой примерно 100 мг был отколот от природного образца, перетёрт в агатовой ступке, и подвергнут рентгенофазовому анализу. Так же, небольшой кусочек массой несколько миллиграмм, был залит эпоксидной смолой, отшлифован и подвергнут рентгенофлуоресцентному микроанализу. По данным рентгенофазового анализа, показанного на рисунке 33, было сделано заключение о следовых количествах немагнитной примеси минерала клиноциозита с формулой  $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ . Примесей, содержащих магнитные ионы, обнаружено не было.

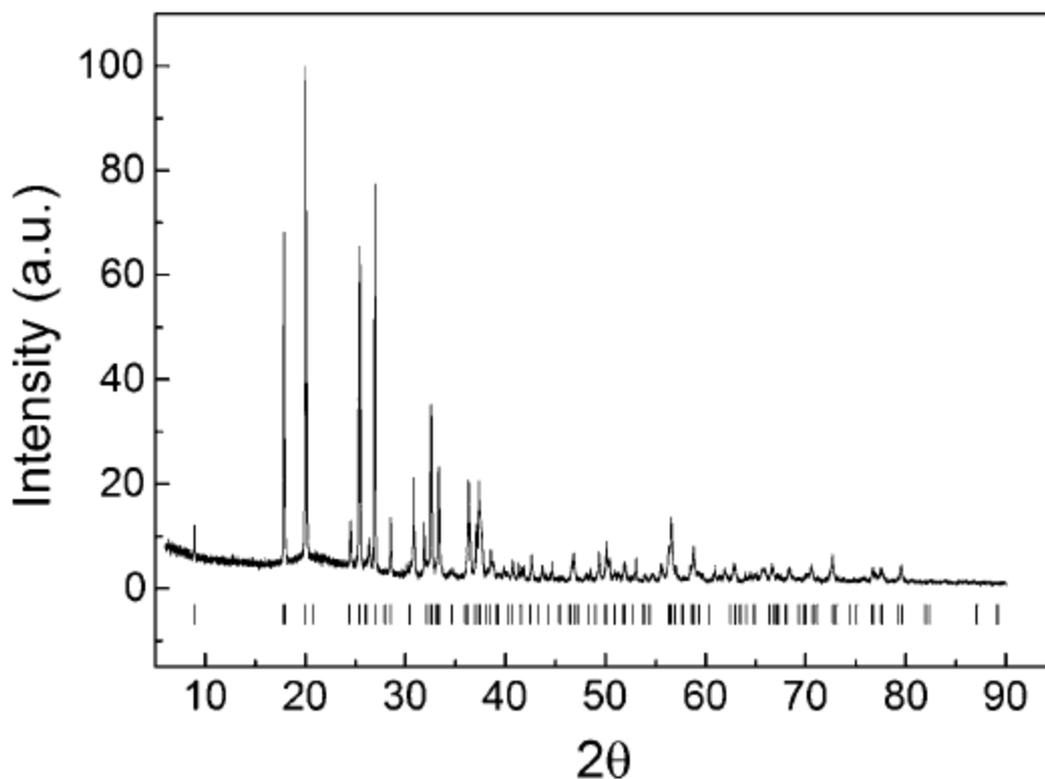
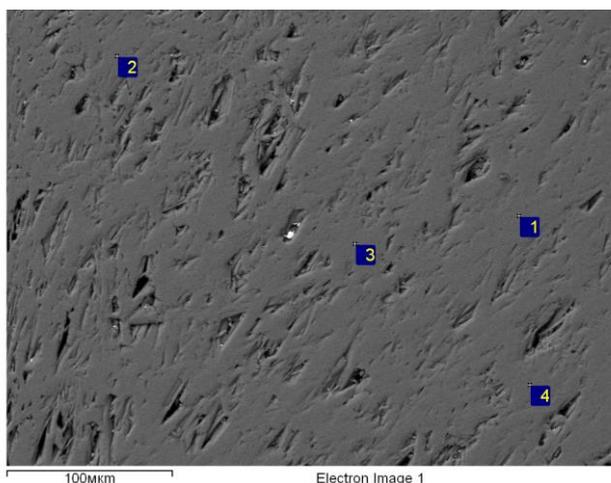


Рис.33. Рентгенограмма шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ , снятая при 300 К,  $\text{Cu K}\alpha$  излучение. Сплошной линией показаны экспериментальные данные. Чёрными вертикальными линиями обозначены Брегговские пики. [50]

Методом рентгенофлуоресцентного микроанализа было обнаружено небольшое отклонение от стехиометрии  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  в сторону недостатка меди. Соотношение  $\text{Cu} / \text{Si}$  составило 5 / 4.55. Для других элементов не было обнаружено отклонения от стехиометрии. Шлиф был однороден. Данные рентгенофлуоресцентного микроанализа приведены на Рис.34.



Спектр	В стат	Si	Cu	O
1	Да	18.54	22.19	59.27
2	Да	19.41	20.89	59.70
3	Да	19.36	20.95	59.68
4	Да	19.39	20.91	59.70
Среднее		19.17	21.24	59.59
Станд. отклонение		0.43	0.64	0.21
Макс.		19.41	22.19	59.70
Мин.		18.54	20.89	59.27

Рис.34. Рентгенофлуоресцентный микроанализ  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ . На левой панели изображён аналитический шлиф и отмечены точки, в которых измерялся элементный состав. На правой панели представлен элементный состав в каждой точке. Элементов кроме Cu, Si, O обнаружено не было.

Снятие и характеристика спектров рентгенофлуоресцентного микроанализа производились сотрудниками ИГЕМ РАН Тагировым Б.Р., Моховым А.В., Ковальчук Е.В. на приборе цифровой сканирующий электронный микроскоп TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микронзондового анализа INCA Energy 450/XT (20 kV).

Так же на оптическом микроскопе в ИГЕМ ГАН Тагировым Б. Р. Были получены фотографии поверхности шаттукита в большом масштабе, показанные на Рис.35.

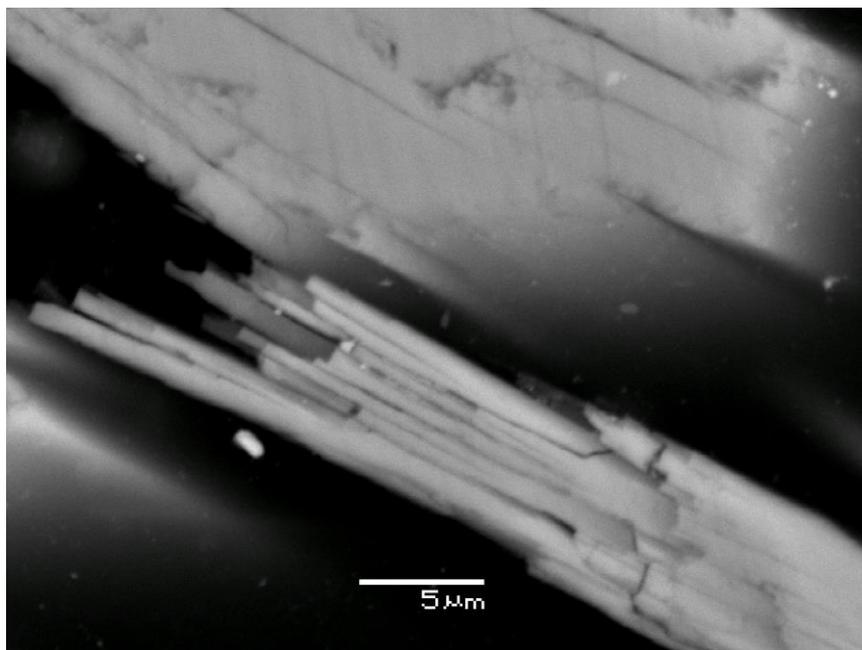


Рис.35. Фотография поверхности шаттукита в масштабе 5µm. Образец имеет игольчатую текстуру, что указывает на сильную анизотропию элементарной ячейки.

Шаттукит  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами  $a = 9.885(1)$ ,  $b = 19.832(2)$ ,  $c = 5.3825(8)$  Å,  $Z = 4$ , пространственная группа  $R\text{cab}$  [29]. В структуре шаттукита присутствуют 3 позиции  $\text{Cu}^{2+}$  в планарном кислородном окружении. Плакетки Cu1 и Cu2 образуют бруситоподобный слой в плоскости  $ac$ , а плакетки Cu3 образуют однородные цепочки вдоль оси  $c$ . Слои и цепочки соединены через тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в трёхмерный каркас, как показано на рис.36. на левой панели.

Бруситоподобный слой состоит из Cu2-Cu1-Cu2 тримеров, соединённых между собой, как показано на правой панели рис.36.. Углы Cu1-O-Cu2 в тримере составляют  $100.08^\circ$  и  $99.45^\circ$ , в среднем  $99.77^\circ$ , а расстояние Cu1-Cu2 в тримере  $3.032\text{Å}$ . Есть два вида связи между тримерами в слое: Cu2-O-Cu2 с углом  $101.87^\circ$  и расстоянием между атомами меди  $3.13\text{Å}$ , а также связь Cu1-O-Cu2 с углом  $110.6^\circ$  и расстоянием  $3.32\text{Å}$  между атомами меди.

Ионы Cu3, образуют цепочки вдоль оси  $c$ , как показано на левой панели рис.37. Углы Cu-O-Cu составляют  $99.45^\circ$  и  $100.08^\circ$ , в среднем  $99.77^\circ$ , расстояния Cu-Cu равно  $2.69\text{Å}$ , а среднее расстояние Cu-O в плакетке составляет  $1.92\text{Å}$ .

Если в бруситоподобном слое нарисовать связи Cu-Cu, то получится искажённая треугольная решётка, показанная на правой панели рис.37. Среднее расстояние между атомами меди составляет  $3.25\text{Å}$ .

Такое расположение атомов представляет собой уникальный случай наличия в решётке одновременно однородных цепочек и сильно фрустрированной треугольной решётки.

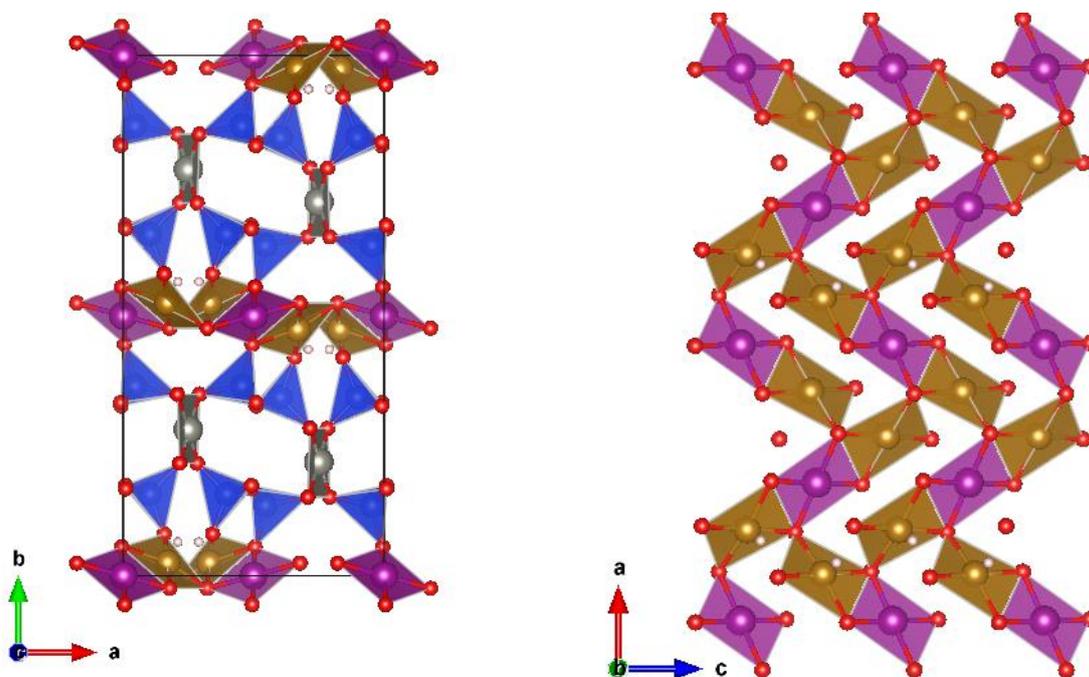


Рис.36. На левой панели представлен трёхмерный каркас шаттукита, синими тетраэдрами обозначены группы  $\text{SiO}_4$ , красным обозначены атомы кислорода, светло-бежевым атомы водорода, фиолетовым, коричневым и серым обозначены плакетки  $\text{Cu1}$ ,  $\text{Cu2}$  и  $\text{Cu3}$  соответственно. На правой панели бруesitoподобный слой шаттукита, состоящий из  $\text{Cu1}$  и  $\text{Cu2}$  плакеток.

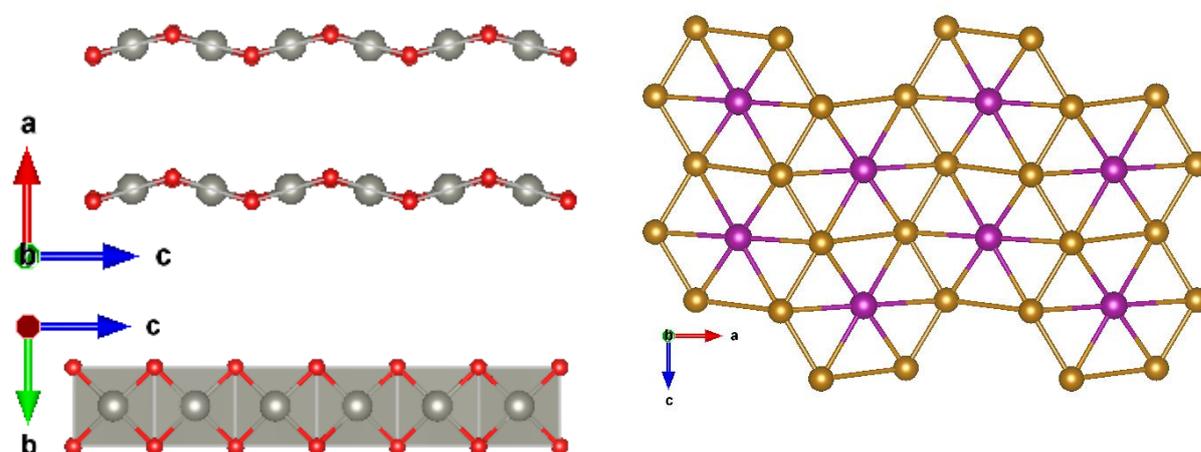


Рис.37. На левой панели показана структура цепочки атомов  $\text{Cu3}$  в шаттуките, на правой панели показана искажённая треугольная решётка  $\text{Cu1}$  и  $\text{Cu2}$  в слое шаттукита.

Образцы говардэванситов  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li,Na}$ ) были получены методом твердофазного синтеза [51]. В качестве прекурсоров были использованы оксид меди  $\text{CuO}$ , оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ , оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (предварительно отожжённый в вакууме), а также карбонаты щелочных металлов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Исходные реагенты были взяты в

стехиометрическом соотношении, перемолоты в агатовой ступке и отожжены на воздухе в два этапа при температурах 600°C и 640°C в течение 72 часов.

Полученные образцы были проверены на соответствие фазового и элементного состава методами рентгенофазового и рентгенфлуорисцентного микроанализа сотрудником геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Шванской Л.В. Экспериментальный рентгеновский спектр и теоретический расчёт для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  представлены на рис.38. Полученные спектры свидетельствуют об отсутствии примесных фаз. Рентгенфлуорисцентный микроанализ показал стехиометрическое соотношение атомов  $\text{Cu}/\text{Fe}/\text{V} \approx 1/2/3$  в исследованных образцах соответствующее формуле  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li},\text{Na}$ ).

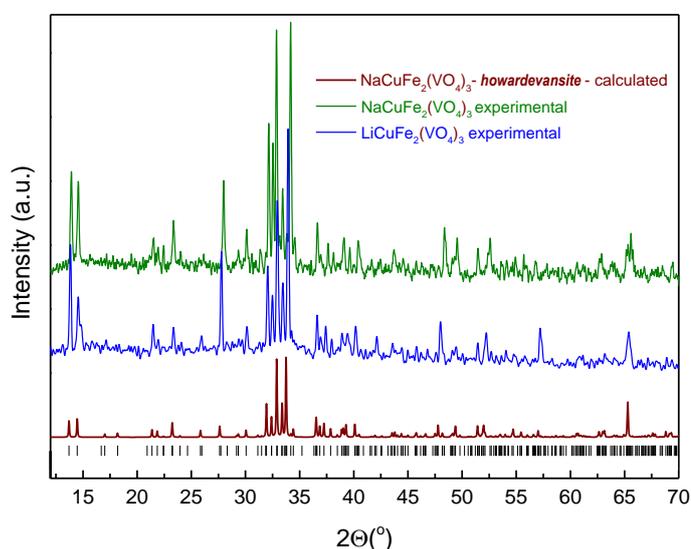


Рис.38. Рентгенограммы  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li},\text{Na}$ ), полученные на излучении  $\text{CoK}$ . Зелёной и синей линиями показаны экспериментальные данные для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , коричневой линией показана теоретическая рентгенограмма. [51]

Триклинная кристаллическая структура [32] (пространственная группа симметрии  $P1$ ) минерала говардэвансита имеет восемь независимых кристаллографических катионных позиций: одна позиция меди, по две независимых позиции для каждого атома Fe и Li, а также три позиции для атомов ванадия. Атомы Fe1 и Fe2 в октаэдрическом кислородном окружении соединяются через общее ребро и образуют структурные димеры Fe1- Fe1 и Fe2-Fe2, как показано на левой панели рисунка 39. Структурные димеры связаны через атом  $\text{Cu}^{2+}$  в пирамидальном кислородном окружении и образуют структурные s-S-s ферромагнитные цепочки вдоль направления  $[001]$ , как показано на левой панели рисунка 38. Структурные цепочки соединяются через  $(\text{VO}_4)$  -группы в 3D

структуру, как показано на правой панели рис. 39. В пустотах структуры находятся две позиции атомов щелочного металла Li, одна из которых заполнена полностью, а другая наполовину.

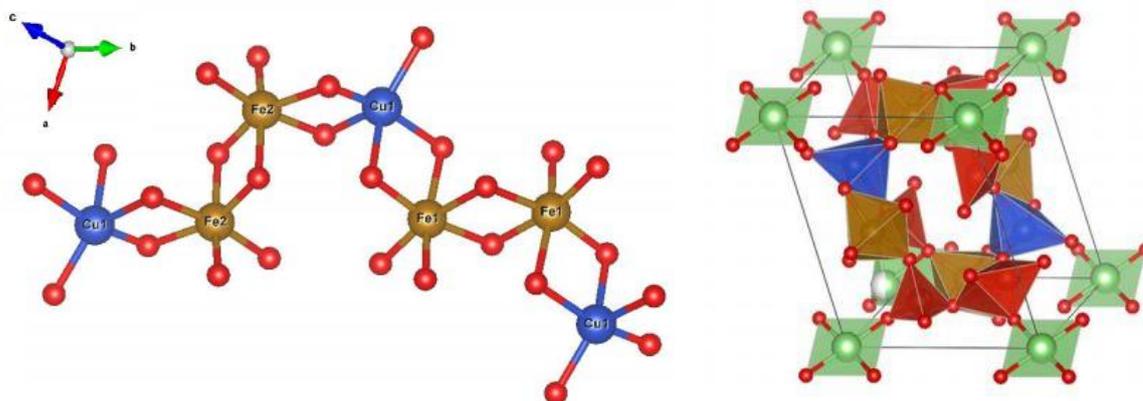


Рис. 39. Левая панель: ферримагнитная цепочка Cu-Fe-Fe-Cu. Структурные димеры Fe1-Fe1 и Fe2-Fe2 соединены через позицию меди Cu<sup>2+</sup>. Правая панель: кристаллическая структура LiCuFe<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Синим обозначены ионы Cu<sup>2+</sup> в пирамидальном кислородном окружении, коричневым октаэдры (FeO<sub>6</sub>), красным тетраэдры (VO<sub>4</sub>), зелёным обозначены позиции Li.

## §2.2. Методика измерения магнитных свойств

Для исследования магнитных свойств на постоянном и переменном токе использовались вибрационный магнитометр (VSM) и АС-магнитометр (ACMS) Системы Измерения Физических Свойств (Physical Property Measurement System PPMS-9T) «Quantum Design».

Блок-схема вибрационного магнитометра показана на левой панели рисунка 40. Он состоит из линейного VSM движителя, для вибрации образца, приемных катушек и электроники, обеспечивающей работу линейного мотора, регистрацию и обработку сигнала с приемных катушек. Прибор позволяет регистрировать наведенный индукционный ток в приемных катушках при колебании образца синхронно с опорным сигналом от движителя. Наименьшая измеряемая намагниченность составляет 10<sup>-9</sup> А·м<sup>2</sup>. Такая точность измеряемого сигнала достигается за счёт компактных приемных катушек, намотанных навстречу друг другу. Образец совершает вертикальные осцилляции с амплитудой 1 – 3 мм на частоте 40 Гц. Порошковый образец помещается в плексигласовую форму, которая фиксируется в латунном держателе, показанном на правой панели рис.40. Эта конструкция фиксируется на винтовом креплении на конце вставки.

Вибрационный магнитометр работает в интервале температур от 2 К до 400 К с точностью поддержания температуры 2 %. Магнитное поле может изменяться от - 9 Т до + 9 Тл с однородностью распределения 0.01 % на 3 см. Остаточное поле составляет менее 5 Ое в режиме осцилляции и менее 30 Ое в режиме выхода на заданное поле без осцилляций.

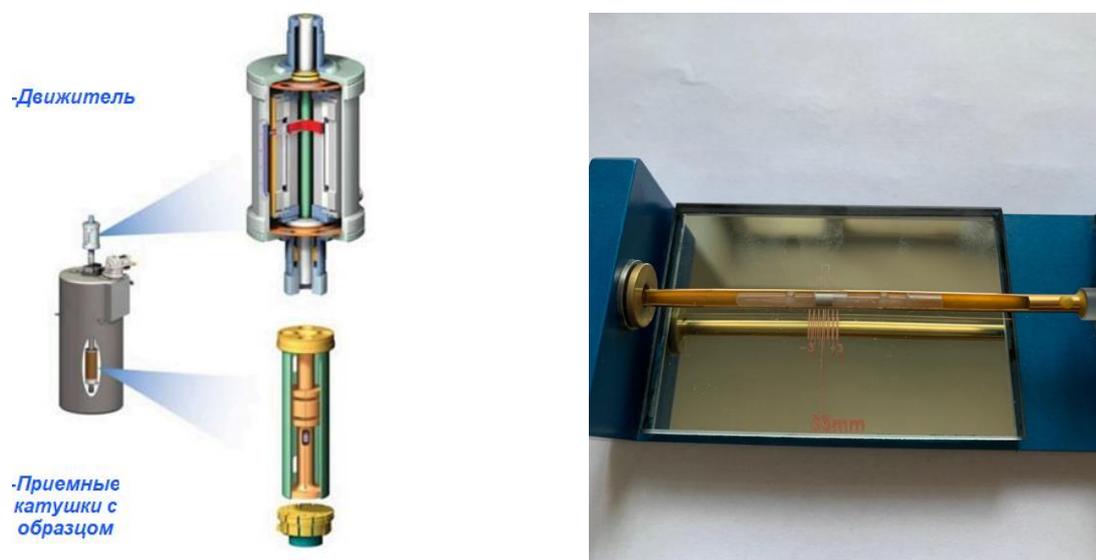


Рис. 40. Левая панель: блок-схема вибрационного магнитометра системы измерения физических свойств. [52] Правая панель: фотография плексигласовой формы с порошковым образцом, смонтированной в латунный держатель.

АС-магнитометр позволяет выполнять измерения динамической магнитной восприимчивости в интервале 2 – 400 К. Магнитное поле от -9 Т до +9 Т создается с помощью сверхпроводящего магнита (1), показанного на Рис. 41, с однородностью  $\pm 0.01\%$  на 3 см.

Как показано на рис. 41, магнитометр содержит две детектирующие катушки (2), возбуждающую (3) и компенсирующую (4) катушки, термометр (5). Образец (6) размещается на конце тонкого жесткого держателя- штока (7). Шток быстро и плавно продольно перемещается с помощью серводвигателя (8). Детектирующие медные катушки намотаны навстречу друг другу для компенсации помех. Возбуждающая катушка намотана продольно вдоль детектирующих катушек. Она может создавать переменное поле до  $\pm 10$  Э в интервале частот от 10 Гц до 10 кГц. Компенсирующая катушка расположена снаружи возбуждающей катушки. Эти катушки намотаны навстречу друг другу так, что снаружи поля от двух катушек компенсируют друг друга. Сигнал с приемных катушек сравнивается с опорным сигналом генератора (9) с помощью фазового

детектора (10) для улучшения соотношения сигнала – шум и содержит действительную  $\chi'$  и мнимую  $\chi''$  части, связанные соотношениями:

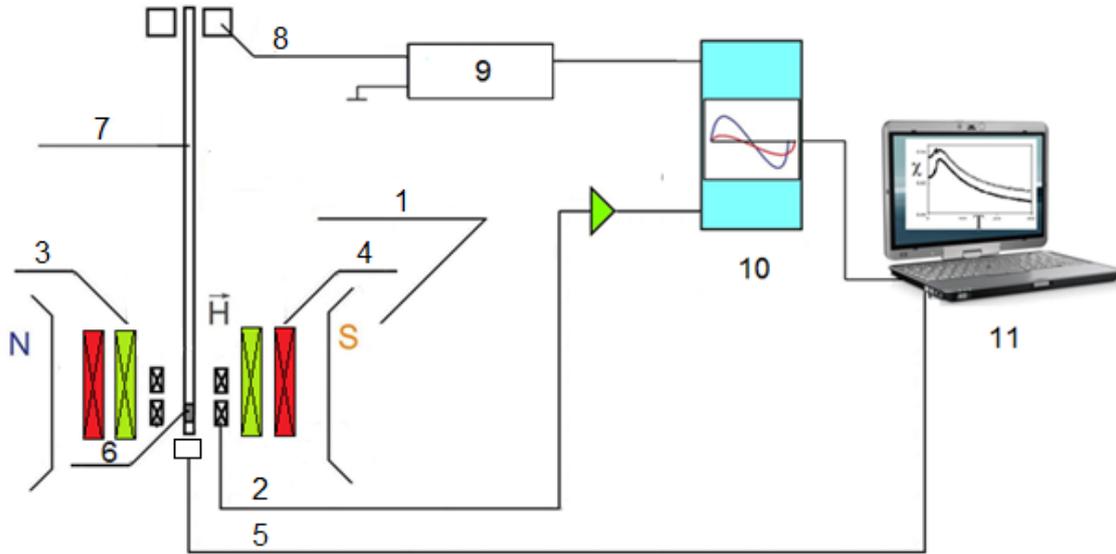


Рис. 41. Схема опции измерения магнитных свойств в переменном поле Цифрами обозначены следующие блоки и части: 1 - сверхпроводящий магнит, 2 - детектирующие катушки, 3 - катушка возбуждения переменного магнитного поля, 4 - катушка компенсации переменного магнитного поля, 5 – термометр, 6 – образец, 7 – шток, 8 – серводвигатель, 9 – генератор, 10 - синхронный детектор, 11 – компьютер.

$$\begin{aligned} \chi' &= \chi \cos \varphi & \chi &= \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \\ \chi'' &= \chi \sin \varphi & \varphi &= \arctan \left( \frac{\chi''}{\chi'} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Результирующие сигналы фиксируются с помощью компьютера (11). Наименьший детектируемый сигнал составляет  $10^{-8}$  эме.

### §2.3. Методика измерения тепловых свойств

Для измерения тепловых свойств образцов использовался квазиadiaбатический калориметр Системы Измерения Физических Свойств (Physical Property Measurement System PPMS-9T) «Quantum Design».

Держатель калориметра состоит из сапфировой подложки, подвешенной внутри рабочего кольца с помощью тонких нитей, выступающих в роли нагревателей и термометров, изолируемого от внешней среды блестящей крышкой, как показано на рисунке 42.



Рис. 42. Фотография держателя калориметра без крышки. [53]

Для монтажа таблеток образцов диаметром 3 мм на сапфировую подложку использовался клей Arizon N, как показано на рис.43. Для учета его вклада предварительно выполнялось калибровочное измерение теплоемкости клея в интервале 2 – 300 К. Все измерения теплоёмкости выполнялись в условиях высокого вакуума, порядка  $10^{-5}$  Торр.

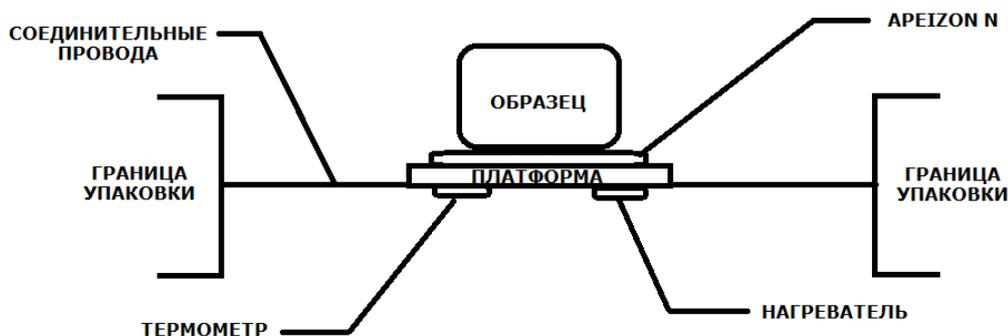


Рис. 43. Общая схема калориметрической ячейки с образцом. [53]

В ходе измерения на образец подается энергия в виде прямоугольных импульсов от 0 до  $P_0$  во временном интервале времени от 0 до  $t_1$ . Между подложкой с температурой  $T_0$  и образцом с температурой  $T$  существует идеальный в первом приближении тепловой контакт с сопротивлением  $R_1$ . Температура образца при нагреве и последующем охлаждении изменяется по экспоненциальному закону:

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})), P(t) \neq 0 \quad (13)$$

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t_1}{\tau})) \exp(-\frac{(t-t_1)}{\tau}), P(t) = 0 \quad (14)$$

Причем время релаксации  $\tau$  определяется теплоемкостью  $C$  по формуле:  $\tau = R_l/C$ , а термическое сопротивление определяется по формуле  $R_l = T/P_0$ . Тогда теплоемкость описывается уравнением:

$$C = \frac{R_l}{\tau} = \frac{T}{\tau \cdot P_0} \quad (15)$$

То есть определяется временем релаксации  $\tau$ , которое определяется из аппроксимации экспоненциального хода температуры. Точность измерения теплоемкости составляет около двух процентов в интервале температур от 2 до 300 К.

#### §2.4 Методика измерения диэлектрической проницаемости.

Измерение диэлектрической проницаемости производилось на емкостном мосте, совмещённом со СКВИД-магнитометром Системы Измерения Магнитных Свойств (Magnetic Property Measurement System MPMS-7T) «Quantum Design».

Данная установка позволяет проводить измерения при вариации частоты от 50 до 20 кГц при температурах от 2 до 300 К в магнитных полях до 7 Т.

В измерениях использовался фазово-чувствительный детектор Andeen-Hagerling 2700A с разрешением 2.4–16 аФ в зависимости от частоты. Вместе с основным сигналом прибор синхронно фиксирует тангенс угла потерь до  $1.5 \cdot 10^{-8}$ , проводимость до  $3 \cdot 10^{-7}$  нСм или сопротивление до  $1.7 \cdot 10^6$  ГОм. Время одного измерения составляет от 30 мс до 0.4 с. Измерения производились при напряжении 15 В.

Для измерения диэлектрической проницаемости образец готовился в виде плоскопараллельной пластины диаметром до 6 мм и толщиной до 3 мм. Далее на пластину с обеих сторон наносилась серебряная паста “LietSilber”, как показано на рис. 44. Полученный конденсатор монтировался на измерительной вставке для системы MPMS 7T, на которой контролировалась температура, с помощью силиконового температурного датчика LakeShore CX-1050-SD-НТ. Вариация магнитного поля от -7 до +7Т с однородностью распределения 0.01% по 4 см осуществлялась с помощью соленоида, размещённого внутри дьюара MPMS-7T. Ёмкость конденсатора пересчитывалась в диэлектрическую проницаемость с учётом геометрии образца.



Рис. 44. Характерный вид конденсатора для измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости.

## §2.5. Дополнительные привлечённые методики в партнёрских организациях

Для установления основного состояния синтетических аналогов медь-содержащих минералов дополнительно привлекались методика электронного парамагнитного резонанса доцента кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ Зверевой Е.А., мессбауэровской спектроскопии профессора Х.-Х. Клаусса из Технического Университета Дрездена, Германия. Модели магнитной структуры дополнительно подтверждались первопринципными расчетами интегралов обменных магнитных взаимодействий, выполненными в группе профессора Т. Шахадасгупта из С.Н. Бозе Центра естественных наук Калькутта, Индия.

## ГЛАВА III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УПРУГОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В МИНЕРАЛАХ ТИПА ГОВАРДЭВАНСИТА $AMCuFe_2(VO_4)_3$ ( $AM=Li,Na$ )

### §3.1. Магнитные и тепловые свойства говардэванситов

Температурная зависимость магнитной восприимчивости Li-говардэвансита  $LiCuFe_2(VO_4)_3$  измеренная в магнитном поле  $B=0.1T$  в режиме FC представлена на левой панели рис.45. Высокотемпературная часть подчиняется закону Кюри-Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (16)$$

с параметрами  $\chi_0 = -8 \cdot 10^{-4}$  emu/mol,  $C=9.29$  emu·K/mol и  $\Theta=-86K$ . Температурно-независимый вклад  $\chi_0$  имеет отрицательный знак и соответствует сумме диамагнитных констант Паскаля [54]. Константа Кюри  $C$  соответствует сумме магнитных моментов ионов меди  $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ ) и железа  $Fe^{3+}$  ( $S=5/2$ ). Эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}=8.62\mu_B$  хорошо соотносится с теоретической оценкой  $\mu_{eff}=8.54\mu_B$  и ранее опубликованными данными [38] для данного соединения. Большая по модулю и отрицательная по знаку температура Вейсса  $\Theta$  говорит о доминировании антиферромагнитных взаимодействий в магнитной подсистеме  $LiCuFe_2(VO_4)_3$ .

При понижении температуры зависимость  $\chi(T)$  отклоняется от закона Кюри-Вейсса в антиферромагнитную область и демонстрирует два острых пика при температурах  $T_{N1}=8.4K$  и  $T_{N2}=9.4K$ , соответствующих фазовым переходам. Данные аномалии подавляются большими магнитными полями. 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  $LiCuFe_2(VO_4)_3$ .

При низких температурах аномалии, отвечающие двум магнитным переходам, отчётливо видны в измерениях температурной зависимости теплоёмкости и магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе, как показано на правой панели рисунка 45. [55]

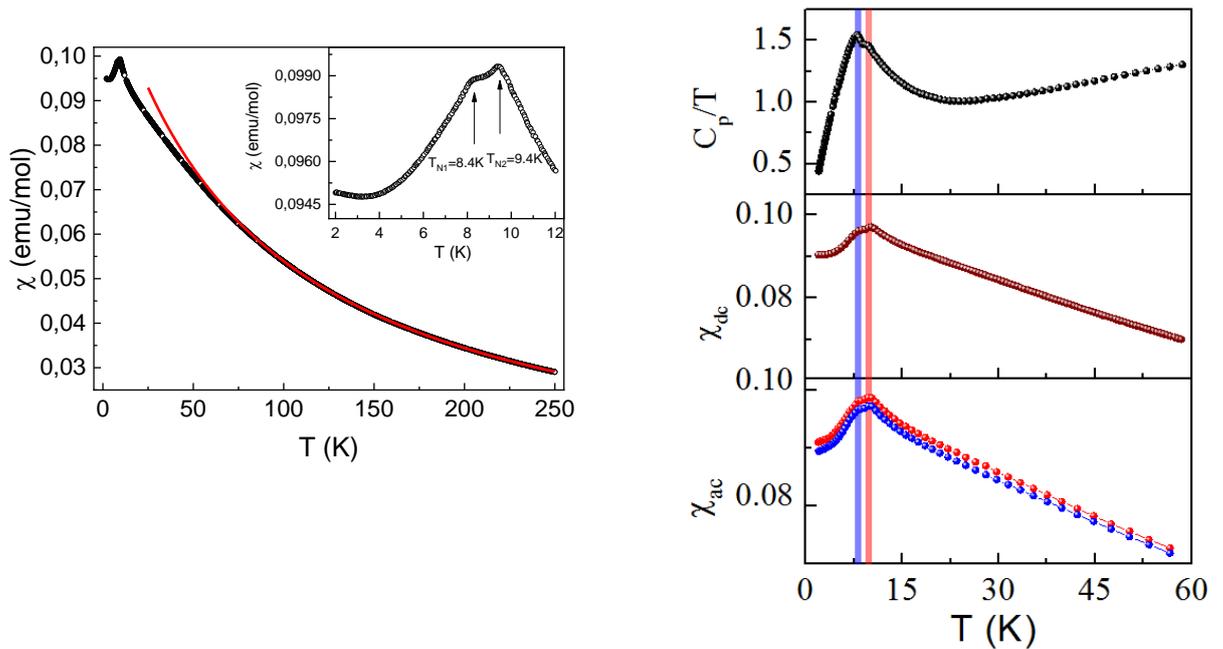


Рис.45. Левая панель: температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Чёрными точками обозначены экспериментальные данные, красной линией обозначена аппроксимация законом Кюри-Вейсса. На вставке представлена низкотемпературная область в увеличенном масштабе. Правая панель: температурные зависимости приведенной теплоёмкости, магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе в  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . [55]

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  во внешнем магнитном поле  $B=0.1\text{Т}$  в режимах FC и ZFC представлена на рис.46. При высоких температурах  $T>150\text{ К}$  график хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейсса с параметрами  $\chi_0=-2.5\cdot 10^{-5}\text{ emu/mol}$ ,  $C=9.2\text{ emu}\cdot\text{K/mol}$ ,  $\Theta=-76\text{K}$ . При понижении температуры график магнитной восприимчивости отклоняется от закона Кюри-Вейсса и проходит через пологий максимум при температуре  $T_{\text{SG}}=8\text{K}$ . При  $T<T_{\text{SG}}$  наблюдается заметное расхождение графиков магнитной восприимчивости, измеренных в режимах FC и ZFC. Такое поведение характерно для систем, квантовое основное состояние которых является спиновым стеклом. [56]

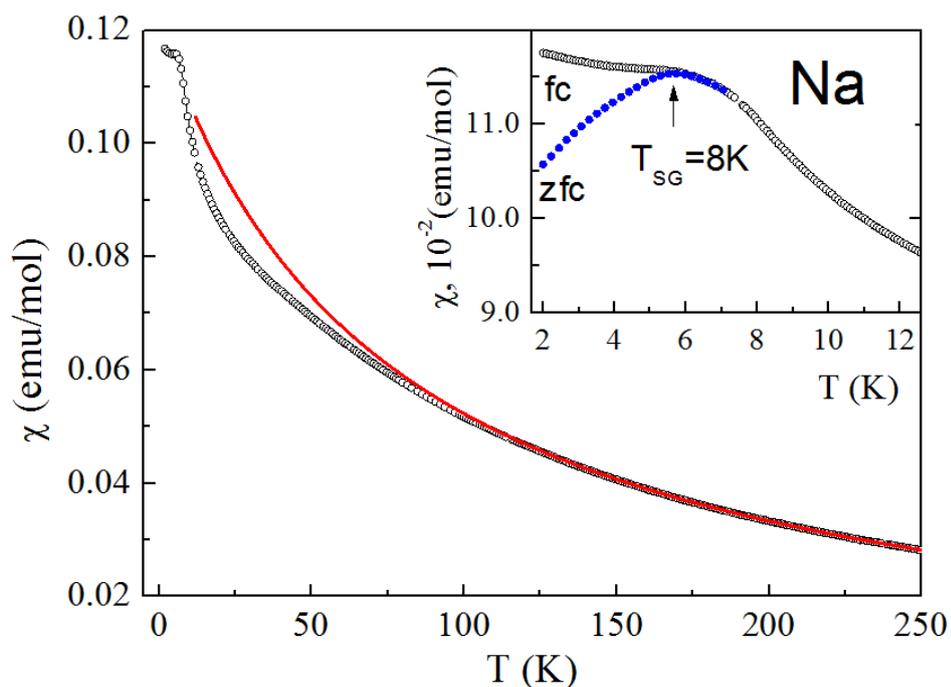


Рис. 46. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Красной сплошной линией представлена обработка по закону Кюри-Вейсса. На вставке показана низкотемпературная область в режимах FC и ZFC, синими и чёрными точками обозначены ZFC и FC зависимости.

Температурные зависимости теплоёмкости для соединений  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  представлены на рисунке 47. Для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при температурах  $T_{N1}=8.4\text{K}$  и  $T_{N2}=9.4\text{K}$  присутствуют два пологих максимума, соответствующих пикам на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при температуре  $T_{SG}=8\text{K}$  присутствует один пологий максимум. [56]

Таким образом, можно предположить формирование дальнего антиферромагнитного порядка в соединении  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  в два этапа при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ . Для соединения  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  можно предположить формирование спин-стекольного состояния вблизи  $T_{SG}=8\text{K}$ .

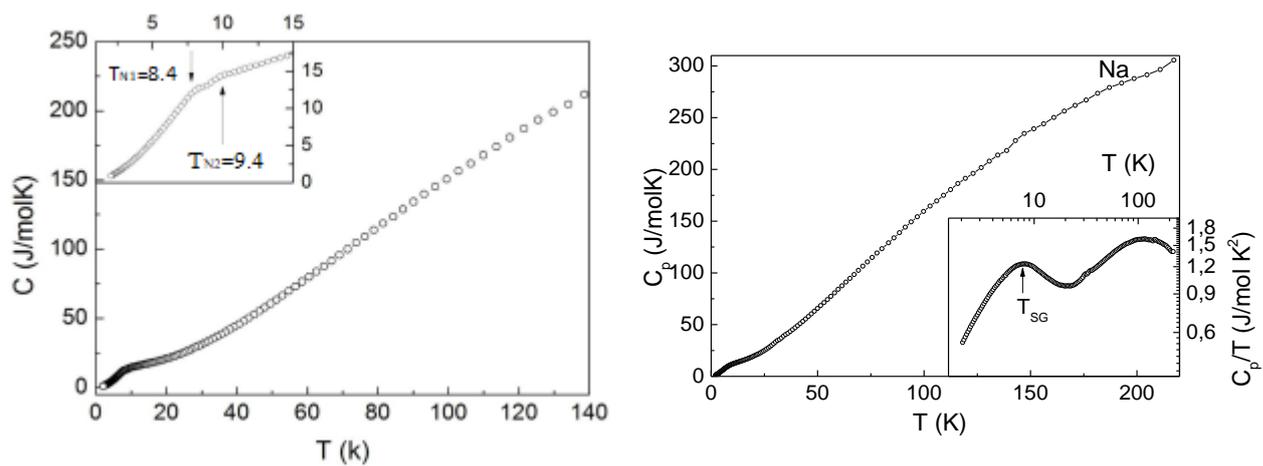


Рис.47. Левая панель: температурная зависимость теплоёмкости  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . На вставке приведена низкотемпературная область. Правая панель: температурная зависимость теплоёмкости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , на вставке приведена зависимость  $C/T(T)$  в логарифмическом масштабе. [55,56]

### §3.2. Диэлектрическая проницаемость гювандэванситов

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  в магнитных полях  $B=0-7\text{T}$  при частотах  $1-20\text{кГц}$  представлены на рисунке 48. При понижении температуры, диэлектрическая проницаемость проходит через широкий частотно зависимый релаксационный максимум при температуре  $T^*=40\text{K}$ , а так же демонстрирует острый пик при температуре  $T_{N2}$  и аномалию типа ступеньки при температуре  $T_{N1}$ .

Широкий максимум при  $T^*$  может быть приписан к кооперативному замерзанию катионов лития в каналах кристаллической структуры [55]. 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 48. 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. В целом появление острых особенностей на зависимости  $\epsilon(T)$ , как показано на вставке к правой панели рисунка 48 для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  напоминает поведение оксида меди [18], где оно связывалось с формированием несоизмеримой магнитной подструктуры ниже  $T_{N2}$  и последующим переходом из несоизмеримой в соизмеримую магнитную фазу ниже  $T_{N1}$ . 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.[55]

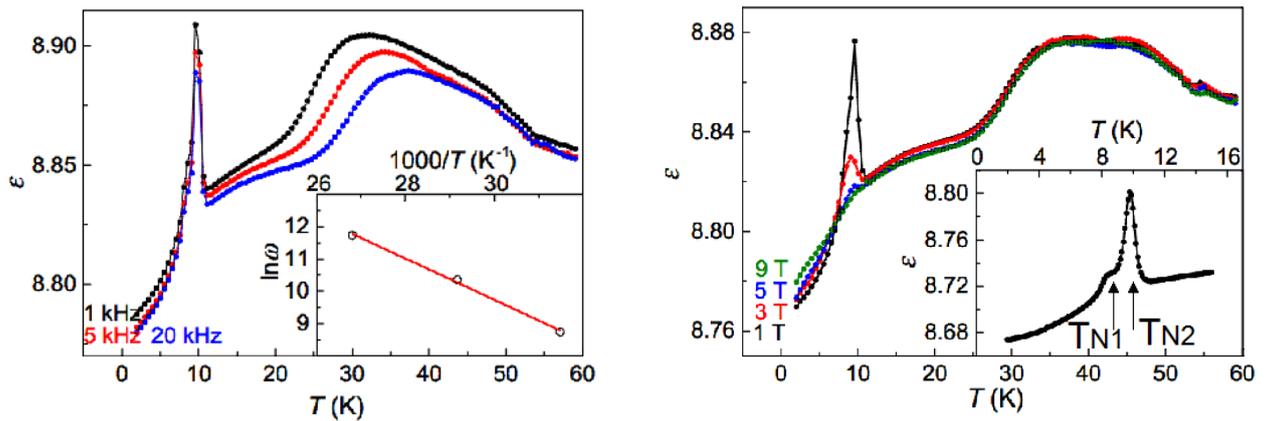


Рис.48. Левая панель: диэлектрическая проницаемость  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  измеренная на частотах 1-20кГц, на вставке представлена зависимость Аррениуса для высокотемпературного максимума. Правая панель: диэлектрическая проницаемость  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  на частоте 20кГц при вариации магнитного поля от 1 до 9Т. На вставке представлена низкотемпературная область зависимости, полученной в поле  $B=1\text{T}$ . [55]

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  измеренная при разных частотах представлена на рисунке 49. Во всём исследованном интервале температур диэлектрическая проницаемость монотонно убывает при понижении температуры, что указывает на отсутствие взаимосвязи между магнитной и электрической подсистемами. [56]

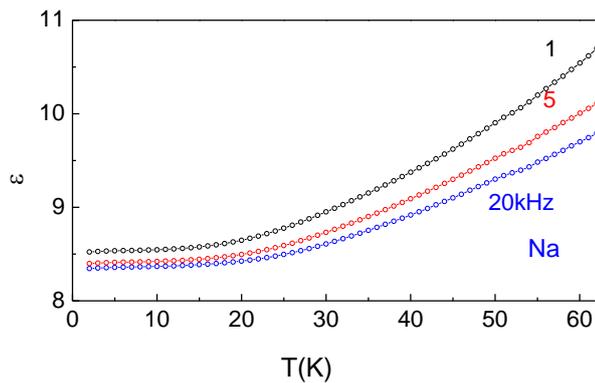


Рис. 49. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при частотах 1, 5, 20 кГц.

### §3.3. Модель квантового основного состояния говардэванситов

Основные обменные магнитные взаимодействия  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li,Na}$ ) показаны на рисунке 50. Наиболее сильными обменными взаимодействиями являются

взаимодействия между ближайшими магнитными атомами внутри структурной магнитной цепочки S-S-s-S-S типа. Так, наибольшим обменом является внутримерное обменное взаимодействие Fe1-O-Fe1 составляющее  $J_4=16$  К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_4=15.4$  К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Обменное взаимодействие внутри второго структурного димера Fe2-O-Fe2 составляет  $J_2=11.8$  К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_2=14.4$  К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Взаимодействие между атомами Cu-O-Fe1 составляет  $J_3=12.5$ К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_3=12.4$  К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Все три данных основных обменных взаимодействия являются антиферромагнитными. Ферромагнитное внутрицепочечное взаимодействие Cu-O-Fe2 является сравнительно слабым и составляет  $J_1= - 1.3$  К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_1=-1.8$  К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ .

Внутрицепочечные взаимодействия между следующими за ближайшими соседями меньше основных магнитных взаимодействий между ближайшими соседями на порядок и составляют  $J_5= - 1.04$  К,  $J_5' = -0.12$  К,  $J_5''=0.58$  К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_5= - 1.27$  К,  $J_5' = - 1.04$  К,  $J_5''=0.69$  К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ . Взаимодействия внутри магнитной цепочки имеют как ферромагнитный, так и антиферромагнитный знак и открывают возможность для формирования несоизмеримых магнитных структур в упорядоченном состоянии. Межцепочечное взаимодействие, между двумя соседними цепочками S-S-s-S-S типа антиферромагнитное и составило  $J_6=1.27$ К для  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $J_6=1.5$ К для  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ .

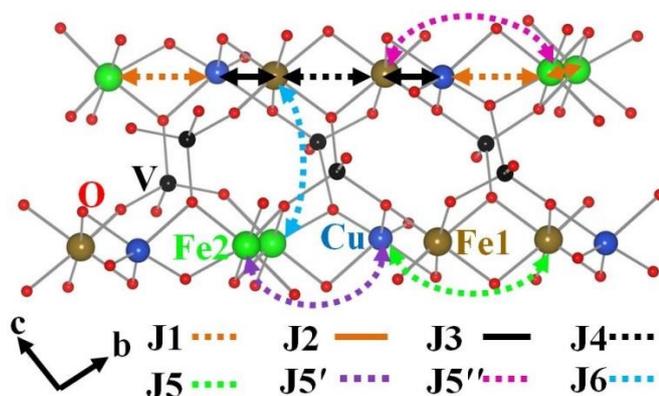


Рис.50. Пути основных обменных магнитных взаимодействий в  $\text{AMCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{AM}=\text{Li,Na}$ ). Синими, зелёными, чёрными и красными сферами показаны атомы меди, железа и кислорода соответственно. [55]

В целом, все параметры обменных магнитных взаимодействий близки, однако есть важная разница между этими соединениями, связанная с позициями щелочных металлов, заполненными наполовину. Как показано на рисунке 51, расстояния между двумя позициями лития составляет 2.42 А, что допускает их равномерное заполнение и делает

возможным процесс коррелированных прыжков, наблюдавшийся в эксперименте [57,58]. С другой стороны расстояния между наполовину заполненными позициями в Na-соединении составляет 1.05Å, что исключает их одновременное заполнение и ограничивает кооперативные прыжки.

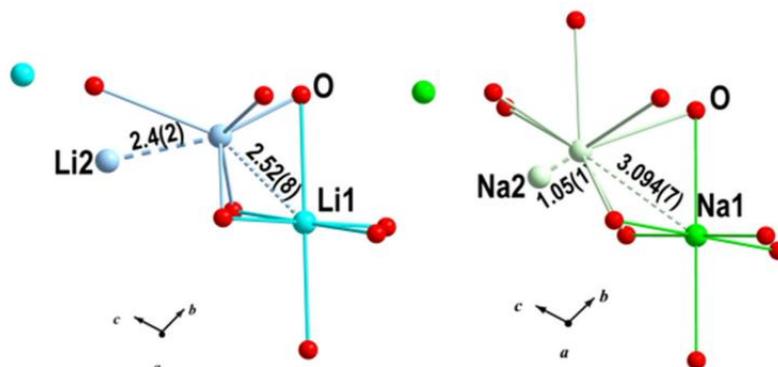


Рис.51. Расстояния между соседними катионами Li и Na в структуре  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ). Красными сферами показаны атомы кислорода, голубыми и пурпурными сферами позиции Li1 и Li2, серыми и зелёными сферами позиции Na1 и Na2. [56]

Это приводит к равномерному распределению катионов лития в каналах в случае  $LiCuFe_2(VO_4)_3$  и случайному заполнению этих позиций в  $NaCuFe_2(VO_4)_3$ . Тем самым, наблюдаемая разница в поведении этих двух соединений может быть связана с беспорядком в структуре ионов Na по сравнению с ионами Li в каналах  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ), как показано на рисунке 52. Этот беспорядок в  $NaCuFe_2(VO_4)_3$  нарушает зарядовый баланс матрицы и приводит к локальному перераспределению обменных магнитных взаимодействий и как следствие спин-стеклольному состоянию системы.

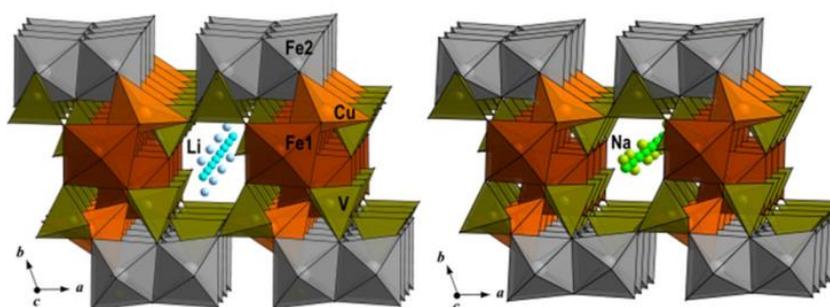


Рис.52. Распределение катионов лития и натрия в каналах структуры  $AMCuFe_2(VO_4)_3$  ( $AM=Li,Na$ ). Коричневым и серым показаны октаэдры Fe1 и Fe2, оранжевым пирамиды Cu, тёмно-зелёным тетраэдры V, голубыми сферами позиции лития, зелёными сферами позиции натрия. [56]

## ГЛАВА IV. КРИСТАЛЛ НА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЯХ В МИНЕРАЛЕ УРУСОВИТ

### CuAl(AsO<sub>4</sub>)O

#### §4.1. Магнитные свойства урусовита.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренная в поле  $B = 1$  Т в интервале температур 2 – 1000 К, в CuAl(AsO<sub>4</sub>)O приведена на Рис.53. Она показывает преобладающий вклад примесей/дефектов при низких температурах и немонотонную зависимость сигнала при повышении температуры. Чтобы выявить вклад от низкоразмерной матрицы, измерение магнитного момента  $M$  было проведено в магнитном поле  $B = 9$  Т в интервале температур 2 – 400 К, как показано на вставке к Рис.53. При температуре  $T_{\max} \sim 215$  К намагничённость проходит через широкий максимум и уменьшается при повышении температуры.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , измеренная в поле  $B = 1$  Т в интервале температур 2 -1000 К, была аппроксимирована формулой невзаимодействующих димеров с добавлением не зависящего от температуры вклада и вклада от примесей/дефектов, описываемого законом Кюри:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{imp}}{k_B T} + \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T [3 + \exp(J_1 / k_B T)]} \quad (17)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k_B$  – константа Больцмана. Температурно-независимый вклад был определён как  $\chi_0 = -7.9 \cdot 10^{-5}$  ему/мол и представляет собой сумму диамагнитных констант Паскаля от элементов, входящих в состав CuAl(AsO<sub>4</sub>)O [54], и парамагнитного вклада Ван-Флека [49], возникающего из-за расщепления  $d$  оболочки иона  $Cu^{2+}$ . Величина константы Кюри примесного вклада составила  $C_{imp} = 0.0034$  ему/молК. Она позволяет оценить концентрацию дефектов и примесей из величины эффективного момента, квадрат которого пропорционален константе Кюри,  $\mu_{eff}^2 = 8C_{imp}$ . С другой стороны, он может быть теоретически определён для  $n$  магнитных центров, приходящихся на формульную единицу, как

$$\mu_{eff}^2 = n_{imp} g^2 S(S+1) \mu_{eff}^2 \quad (18)$$

Средний  $g$  – фактор матрицы ионов  $Cu^{2+}$ , полученный из аппроксимации составил  $g = 2.185$ . Тем самым, концентрация примесных центров была определена как  $n_{imp} = 0.7\%$ . Величина спиновой щели  $\Delta$ , равная значению внутридимерного обмена  $J_1$  составляет 350 К. Выше  $T^* = 800$  К теоретическая обработка заметно отклоняется от экспериментальных данных. Аппроксимация в интервале 2 – 800 К даёт сходные параметры магнитной подсистемы.

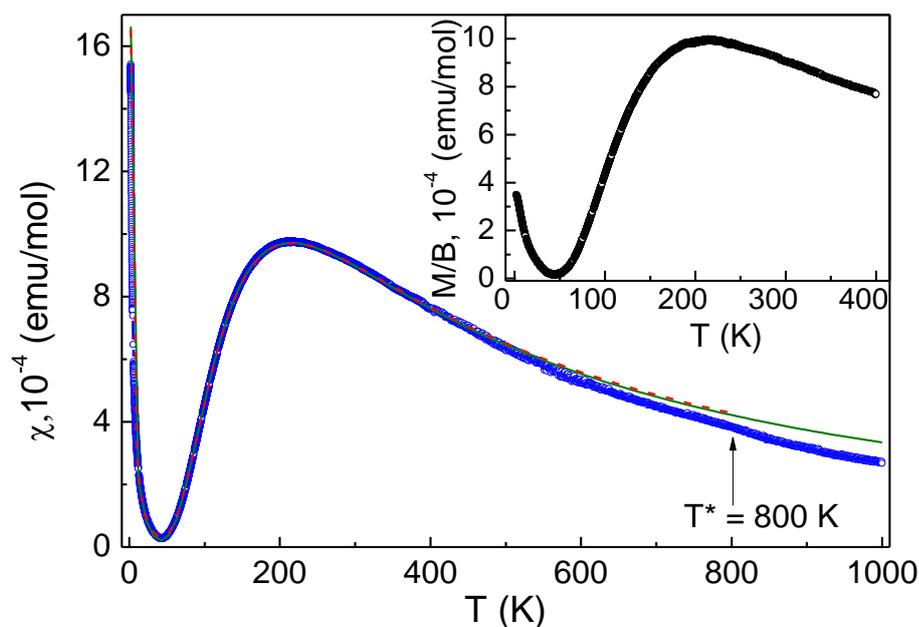


Рис.53. Магнитная восприимчивость урусовита  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  (открытые точки). Сплошной и пунктирной линиями показаны аппроксимации моделью невзаимодействующих димеров в диапазонах температур 2 – 1000 К и 2 – 800 К.  $T^*$  обозначена температура термического разложения образца. На вставке представлена зависимость магнитной восприимчивости от температуры в поле  $B = 9 \text{ Т}$ . [49]

Исследуемое вещество химически стабильно при атмосферном давлении воздуха до температуры  $1000^\circ \text{C}$ . Однако измерения магнитной восприимчивости были проведены в условиях динамического высокого вакуума. В данном случае возможно частичное разложение образца на  $\text{AlAsO}_4$  и  $\text{CuO}$ , которое было подтверждено в независимом исследовании рентгеновской дифракции. Измерения магнитной восприимчивости на свежих образцах хорошо воспроизводимы, однако повторные измерения на одном и том же образце приводят к систематическому уменьшению измеряемой величины  $\chi$  выше температуры  $T^* = 800 \text{ К}$ .

#### §4.2. Теплоёмкость урусовита

Температурная зависимость теплоёмкости  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  показана на Рис.54. Никаких признаков фазового перехода во всём исследованном интервале температур найдено не было. Величина спиновой щели, определённая из измерений магнитной восприимчивости, была использована для расчёта температурной зависимости магнитной теплоёмкости в соответствии с формулой (5). Этот теоретический расчёт показан пунктирной зелёной линией на Рис.54. Вычитание магнитной составляющей из полной теплоёмкости даёт решёточный вклад  $C_{\text{lat}}$ . Решёточный вклад хорошо описывается тремя Эйнштейновскими функциями [59]:

$$C_{Einstein} = 3Rs \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right)^2}, \quad (19)$$

где  $s$  – число атомов на формульную единицу, а температура Эйнштейна  $\Theta_E$  является коэффициентом масштабирования  $\Theta_E = h\omega_E/k_B$ , пропорциональным единой Эйнштейновской частоте колебаний атомов  $\omega_E$ . Полученные величины температур Эйнштейна составили  $\Theta_{E1} = 112$  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  $\text{CuO}_5$ , тетраэдров  $\text{AsO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ .

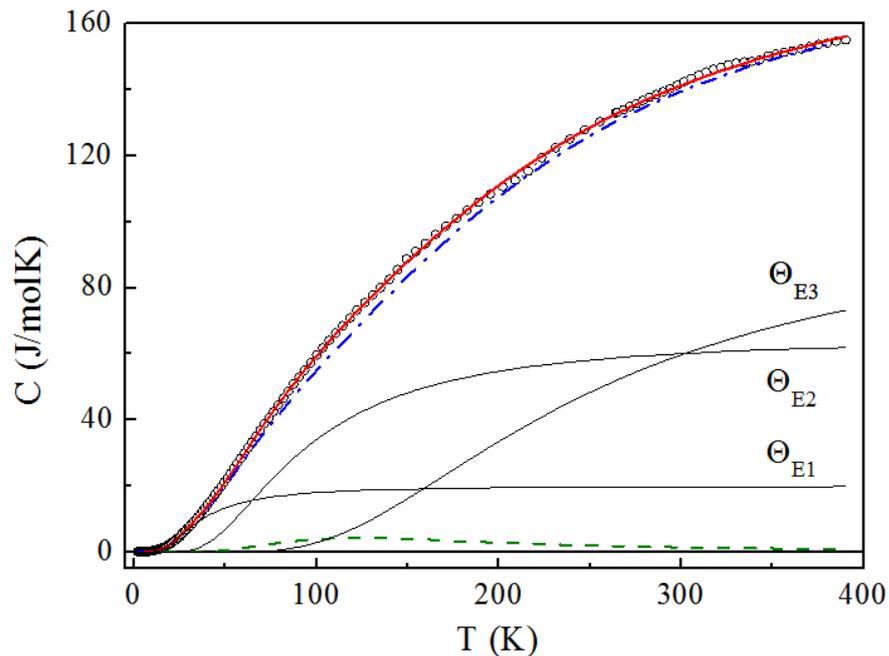


Рис.54. Теплоёмкость урусовита  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ . Пунктирной линией обозначен магнитный вклад в модели димеров, штрих – пунктирной линией – решёточный вклад. Так же сплошными линиями приведены три эйнштейновских моды с энергиями  $\Theta_{E1} = 112$  К,  $\Theta_{E2} = 287$  К, и  $\Theta_{E3} = 763$  К. [49]

#### §4.3. ЭПР спектроскопия урусовита

Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса порошка  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  при вариации температуры выполнялось в интервале 6-300К. При высоких температурах ( $T \geq 90$ К) наблюдалась одна почти изотропная плавная линия поглощения, приписываемая ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , показанная на левой панели рис. 55. Этот спектр был обработан одной функцией Лоренца [49]. Полученный из обработки средний эффективный  $g$  – фактор при комнатной температуре равнялся  $g = 2.05$ . Такое значение является обычным для  $\text{Cu}^{2+}$  ионов в пирамидальном окружении [60]. С понижением

температуры измеренный  $g$  – фактор остаётся независимым от температуры вплоть до 90 К. При  $T < 90\text{K}$ , вид спектров электронного парамагнитного резонанса менялся. Наблюдалась сильно анизотропная линия поглощения с заметной сверхтонкой структурой. Такая форма линии связана, скорее всего, с присутствием примесей/дефектов.

Интеграл линии сигнала ЭПР представляет собой величину, пропорциональную магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{ESR}}$ . Он приведен на правой панели рис. 55. В хорошем соответствии с данными магнитной характеристики зависимость  $\chi_{\text{ESR}}(T)$  демонстрирует широкий максимум при  $T_{\text{max}}=200\text{K}$ . Обработка этой зависимости в модели невзаимодействующих димеров по формуле (3) с фиксированным  $g=2.05$  позволила оценить величину энергетической щели  $\Delta=345\text{K}$ .

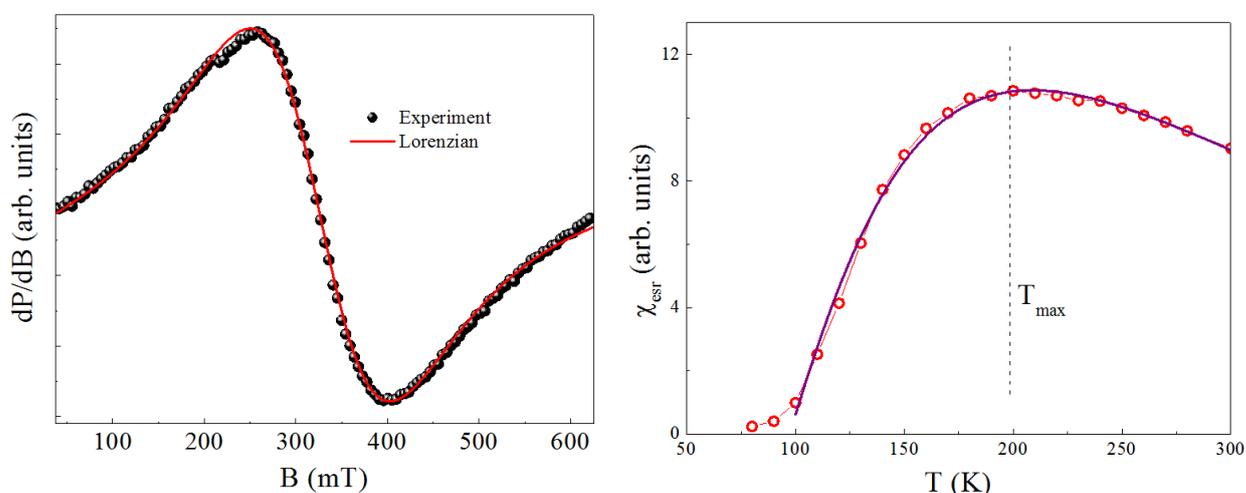


Рис.55. Левая панель: типичный ЭПР спектр для урусовита  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$  при  $T=200\text{K}$ . Сплошной линией показана аппроксимация функцией Лоренца. Правая панель: Температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученной из обработки спектров ЭПР. Сплошной линией показана теоретическая обработка в модели невзаимодействующих димеров. Пунктиром отмечена температура максимума. [49]

#### §4.4. Модель квантового основного состояния урусовита

Для установления квантового основного состояния из первых принципов были рассчитаны интегралы обменных магнитных взаимодействий в урусовите  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ . При  $T = 300\text{K}$  внутримерный и междимерный интегралы обменных магнитных взаимодействий, показанные сплошными и пунктирными линиями на рис.56, составили  $J_1 = 350\text{K}$  и  $J_2 = 0.6\text{K}$ . Взаимодействие между слоями равнялось  $J_3 = 8.3\text{K}$ . При температуре  $T = 1000\text{K}$ , эти интегралы несколько изменились за счёт коэффициента теплового расширения и составили  $J_1 = 535\text{K}$ ,  $J_2 = 5\text{K}$ ,  $J_3 = 5\text{K}$ .

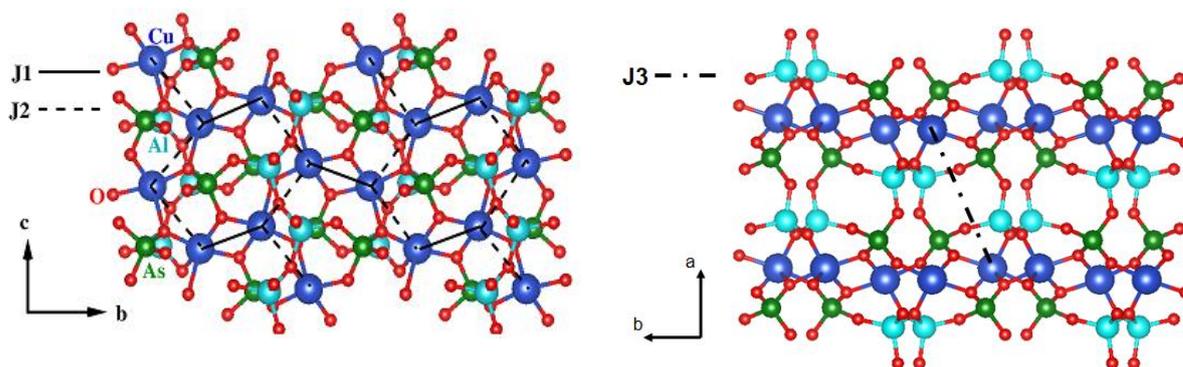


Рис.56. Структура урусовита. Сплошной, пунктирной и штрих-пунктирной линиями показаны основные пути обменного взаимодействия: внутри димеров  $J_1$ , между димерами  $J_2$  и между слоями  $J_3$ . Синими сферами показаны атомы меди, бирюзовыми сферами - атомы алюминия, зелёными сферами - атомы мышьяка, красными сферами - атомы кислорода. [49]

Расхождение между экспериментальными данными магнитной восприимчивости и аппроксимацией составляют около 10 % при  $T^* = 800\text{K}$  и 25% при 1000 K. Разные химические и физические факторы ответственны за это расхождение.

Было рассчитано расщепление 3d орбиталей в пирамидальном окружении  $\text{Cu}^{2+}$ , показанное на Рис.57. Вклад Ван – Флека в магнитную восприимчивость может записываться как:

$$\chi_{v,v} = \frac{4N_A \mu_B^2}{\Lambda} \quad (20)$$

где  $\Lambda$  соответствует энергии, разделяющей уровни d – орбиталей в пирамидальном кристаллическом поле. Поскольку есть перераспределение энергетических уровней с изменением температуры, как показано на Рис.57. Общее расщепление d – оболочки меди немного изменяется, проявляясь в уменьшении парамагнитного вклада. Таким образом,

вклад Ван-Флека меняется от  $\chi_{vV} = 7.47 \cdot 10^{-5}$  emu/mol при 300К до  $\chi_{vV} = 7.26 \cdot 10^{-5}$  при 1000 К. Однако, разница в 3% не позволяет объяснить расхождение между экспериментальными данными по магнитной восприимчивости и аппроксимацией.

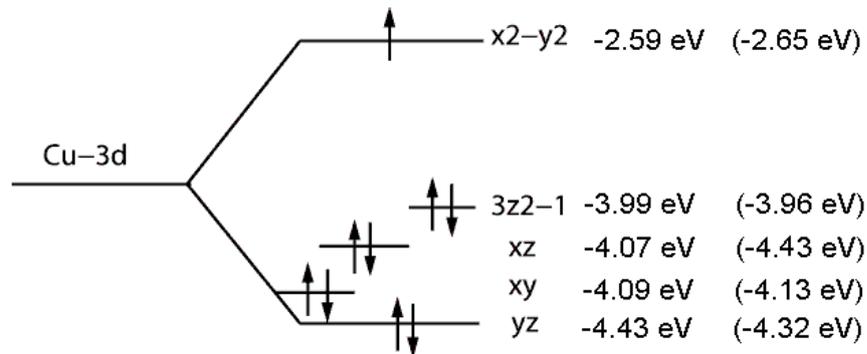


Рис.57. Распределение энергетических уровней 3d орбиталей иона  $\text{Cu}^{2+}$  в урусовите. В скобках приведены значения для температуры 1000 К. [49]

Другим фактором, влияющим на абсолютную величину  $\chi$ , является присутствие междимерных взаимодействий. Учёт внутриспоскокного  $J_2$  и межспоскокного  $J_3$  обменного взаимодействия между димерами возможен по формуле:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{imp}}{k_B T} + \frac{N\mu_B^2 g^2}{k_B T [3 + \exp(J_1/k_B T) + J^*/k_B T]}, \quad (21)$$

где общее междимерное взаимодействие с учётом ближайших соседей составляет  $J^* = 2J_2 + J_3 = 9.5$  К при комнатной температуре и 15 К при наибольшей достигнутой в данном исследовании температурой. Этот фактор уменьшает магнитную восприимчивость при высоких температурах меньше чем на 1%.

Наиболее важным фактором является увеличение 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 Рис.58.

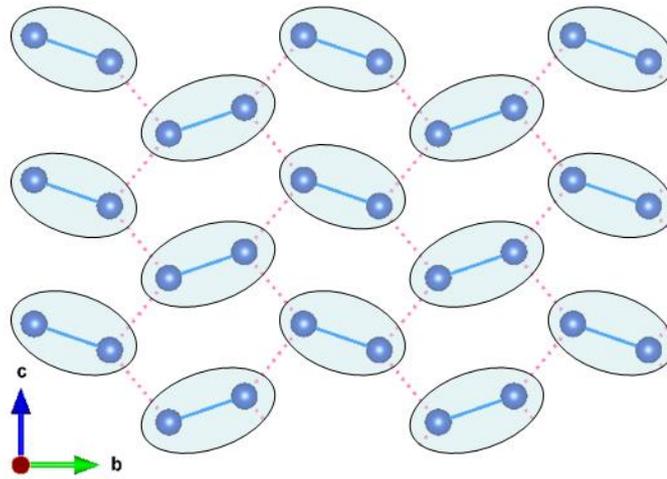


Рис.58. Модель кристалла на валентных связях в урусовите  $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ . [49]

ГЛАВА V. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ ФЕРРИМАГНЕТИЗМ В МИНЕРАЛЕ ШАТТУКИТ  
 $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$

§5.1. Магнитные и тепловые свойства шаттукита

Температурная зависимость магнитной восприимчивости шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ , измеренная в диапазоне температур от 2 до 300 К и магнитных полях до 9Т показана на Рис.59. В широком интервале температур магнитная восприимчивость не зависит от приложенного поля, но при низких температурах она к полю очень чувствительна. Из аппроксимации законом Кюри-Вейсса (формула 16) высокотемпературной области получены температурно-независящий вклад  $\chi_0 = 10^{-4}$  emu/mol, температура Вейсса  $\Theta = -13.5$  К и константа Кюри  $C = 2.2$  emuK. Отрицательная температура Вейсса указывает на то, что преобладающим при высоких температурах является антиферромагнитное взаимодействие. Величина  $C$  позволяет оценить квадрат эффективного магнитного момента и  $g$ -фактор, который по формуле (18) составляет  $g=2.17$ . При понижении температуры экспериментальные данные начинают отклоняться от закона Кюри – Вейсса, что указывает на антиферромагнитные корреляции ближнего порядка. Это хорошо видно на графике константы Кюри  $C(T)$  на вставке к Рис.59. При  $T_N = 7$  К на графике температурной зависимости магнитной восприимчивости в поле  $B = 0.1$  Т при температуре  $T_N=7$ К присутствует излом и резкий рост при понижении температуры, а в поле  $B = 9$  Т присутствует пологий максимум, что может свидетельствовать об установлении дальнего магнитного порядка с ферромагнитной компонентой. Ферромагнитная компонента, скорее всего, связана с обменом типа Дзялошинского – Мория из-за сильной анизотропии обменных магнитных взаимодействий.

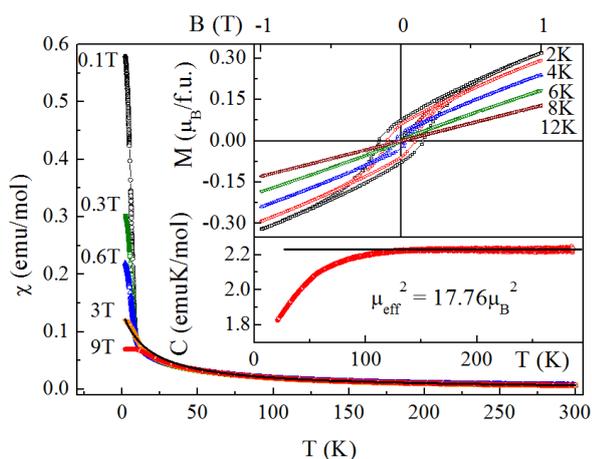


Рис.59. Магнитная восприимчивость, петли гистерезиса и постоянная Кюри в шаттуките  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ . [50]

На верхней вставке к рисунку 59 показаны петли гистерезиса, измеренные в интервале температур от 2 до 12 К. Они показывают присутствие остаточного магнитного момента при низких температурах, который исчезает в интервале 6 -8К. [50]

Переход в магнитоупорядоченное состояние подтверждается так же поведением температурной зависимости теплоёмкости  $C(T)$ , которая была измерена в нулевом магнитном поле и в поле  $B = 9Т$ , как показано на рис.60. На температурной зависимости теплоёмкости виден округлый максимум при температуре  $T_N = 7 К$  и магнитном поле  $B = 0Т$ , смещающийся выше по температуре в магнитном поле  $B=9Т$ . Это указывает на присутствие ферромагнитной компоненты в магнитоупорядоченном состоянии. Магнитная энтропия, выделяемая ниже  $T_N$ , составляет  $1.4R\ln 2$  или приблизительно 30% от теоретического значения  $S_{\text{magn}} = 5R\ln 2$ . Температурная зависимость  $S_{\text{magn}}$  показана на Рис.60. синим цветом.

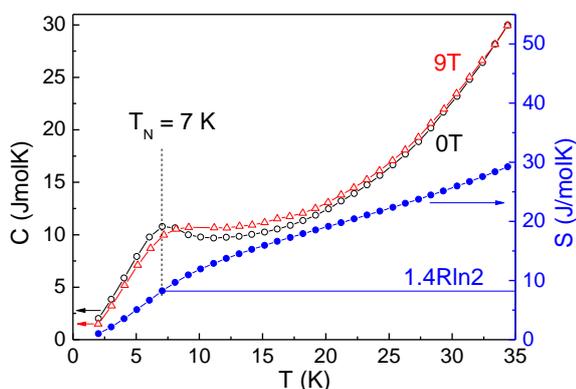


Рис.60. Температурные зависимости теплоёмкости шаттукита  $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$  в полях  $B = 0Т$  и  $9Т$  показаны чёрными и красными точками. Температурная зависимость энтропии показана синими точками. [50]

## §5.2. ЭПР спектроскопия шаттукита

Спектры электронного парамагнитного резонанса для порошкового образца шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  были сняты в диапазоне температур 8-300 К. [59] Характерный спектр, измеренный при 8К, приведён на рис.61. Он свидетельствует об анизотропном  $g$  – факторе. Для оценки параллельной и перпендикулярной компонент  $g$  – тензора линия поглощения была аппроксимирована суммой стандартных лоренцевских функций. Обе компоненты остаются практически независимыми от температуры на всём исследованном интервале температур. В среднем они равняются  $g_{\parallel} = 2.19$  и  $g_{\perp} = 2.07$ , что позволяет оценить среднее значение  $g$ -фактора равным 2.11. Это значение находится в хорошем согласии с данными магнитной характеристики и предыдущими измерениями шаттукита [31].

При низких температурах в спектре так же видна слабо различимая сверхтонкая структура. Поскольку оба стабильных изотопа  $^{63}\text{Cu}$  (природное содержание 69%) и  $^{65}\text{Cu}$  (природное содержание 31%) имеют ненулевой ядерный магнитный момент  $I = 3/2$ , можно ожидать четыре сверхтонкие компоненты ( $N_{\text{hf}} = 2I + 1$ ) в ЭПР спектре. Действительно, при  $T = 8\text{K}$  два набора четырёх линий представлены над плавной анизотропной центральной линией от параллельной и перпендикулярной компонент  $g$  – тензора. Постоянные сверхтонкого взаимодействия были определены как  $^{63,65}A_{\parallel} \approx 399\text{MHz}$  и  $^{63,65}A_{\perp} \approx 96\text{MHz}$ , которые находятся в хорошем согласии с данными, опубликованными ранее и для других соединений  $\text{Cu}^{2+}$  в тетраэдрических полях.[60]

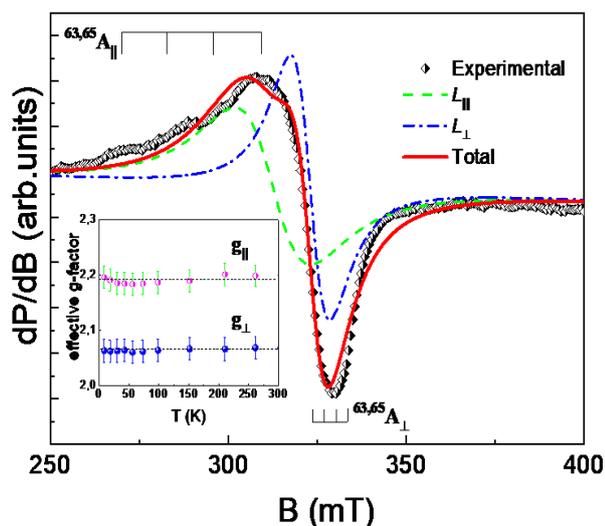


Рис.61. Спектр электронного парамагнитного резонанса шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  при  $T = 8\text{K}$ . [50]

### §5.3. Модель квантового основного состояния шаттукита

Магнитная подсистема шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  содержит три кристаллографические позиции ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в искажённом планарном окружении  $\text{Cu}1$ ,  $\text{Cu}2$ ,  $\text{Cu}3$ , как представлено на рисунке 62.

Наиболее сильное обменное магнитное взаимодействие было оценено как  $J_1=162\text{K}$  между позициями  $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$  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  $\text{Cu}1$ - $\text{Cu}2$  и  $\text{Cu}2$ - $\text{Cu}2$  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  $\text{Cu}3$  было оценено на  $J_4=-12\text{K}$ .

Таким образом, можно сделать 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. [50]

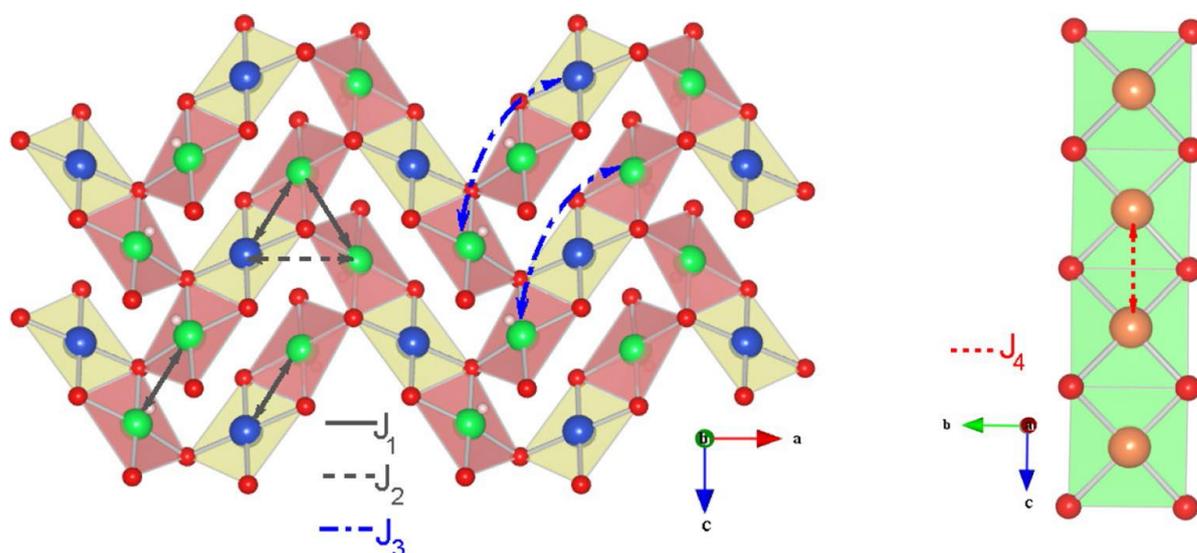


Рис.62. Основные обменные взаимодействия в магнитной подсистеме шаттукита  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ . Синими зелёными и жёлтыми сферами обозначены позиции  $\text{Cu}1$ ,  $\text{Cu}2$  и  $\text{Cu}3$ , соответственно. Красными сферами обозначены атомы кислорода. [50]

Шаттукит  $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$  переходит в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N = 7\text{K}$ , 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.

Из анализа структуры можно сделать 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  $\text{SiO}_3$  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 связывалась с разупорядочением ионов натрия в каналах  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , что приводило 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 ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Inosov D. S. Quantum magnetism in minerals // *Advances in Physics*. – 2018. – Т. 67. – №. 3. – С. 149-252.
- [2] Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus // *Zeitschrift für Physik*. – 1928. – Vol. 49. – 10. – P. 619-636.
- [3] Lebernegg, S., Tsirlin, A. A., Janson, O., & Rosner, H. Nearly compensated exchange in the dimer compound callaghanite  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Physical Review B*. – 2014. – Т. 89. – №. 16. – С. 165127.
- [4] Lebernegg, S., Tsirlin, A. A., Janson, O., & Rosner, H. Two energy scales of spin dimers in clinoclase  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$  // *Physical Review B*. – 2013. – Т. 87. – №. 23. – С. 235117.
- [5] Vergasova, L. P., Filatov, S. K., Gorskaya, M. G., Molchanov, A. A., Krivovichev, S. V., & Ananiev, V. V. Urusovite,  $\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy*. – 2000. – Т. 12. – №. 5. – С. 1041-1044.
- [6] Filatov, S. K., Rybin, D. S., Krivovichev, S. V., & Vergasova, L. P. Thermal expansion of new arsenate minerals, bradaczekite,  $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ , and urusovite,  $\text{Cu}(\text{AsAlO}_5)$  // *Geology of Ore Deposits*. – 2009. – Т. 51. – С. 827-832.
- [7] Belik, A. A., Koo, H. J., Whangbo, M. H., Tsujii, N., Naumov, P., & Takayama-Muromachi, E. Magnetic properties of synthetic libethenite  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ : a new spin-gap system // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Т. 46. – №. 21. – С. 8684-8689.
- [8] Bonner J. C., Fisher M. E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling // *Physical Review*. – 1964. – Т. 135. – №. 3A. – С. A640.
- [9] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, and P. C. Canfield. Thermodynamics of spin  $S=1/2$  antiferromagnetic uniform and

alternating-exchange Heisenberg chains //Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 14. – С. 9558.

[10] Bonner J.C., Friedberg S.A., Kobayashi H., Meier D.L., Blöte H.W.J. Alternating linear – chain antiferromagnetism in copper nitrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  // Phys. Rev. B - 1983.-Vol.27.- P.248-260.

[11] Kwek L.C., Takahashi Y., Choo K.W. Spin chain under next nearest neighbor interaction // Journal of Physics: Conference Series.-2009.-Vol.143.-P.012014.

[12] Шванская Л.В., Бушнева Т.Д., Иванова А.Г., Пчелкина З.В., Васильчикова Т.М., Волкова О.С., Васильев А.Н. Низкоразмерный магнетизм в намибите  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  //ЖЭТФ.-2023.-Т. 164.- №. 4.-принята в печать.

[13] A. U. B. Wolter, F. Lipps, M. Schäpers, S.-L. Drechsler, S. Nishimoto, R. Vogel, V. Kataev, B. Büchner, H. Rosner, M. Schmitt, M. Uhlarz, Y. Skourski, J. Wosnitza, S. Süllow, and K. C. Rule. Magnetic properties and exchange integrals of the frustrated chain cuprate linarite  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  //Physical Review B. – 2012. – Т. 85. – №. 1. – С. 014407.

[14] M. Baran, A. Jędrzejczak, H. Szymczak, V. Maltsev, G. Kamieniarz, G. Szukowski, C. Loison, A. Ormeci, S.-L. Drechsler, H. Rosner. Quasi-one-dimensional  $S=1/2$  magnet  $\text{Pb}[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2]$ : frustration due to competing in-chain exchange //physica status solidi c. – 2006. – Т. 3. – №. 1. – С. 220-224.

[15] B. Willenberg, M. Schäpers, K. C. Rule, S. Süllow, M. Reehuis, H. Ryll, B. Klemke, K. Kiefer, W. Schottenhamel, B. Büchner, B. Ouladdiaf, M. Uhlarz, R. Beyer, J. Wosnitza, and A. U. B. Wolter. Magnetic frustration in a quantum spin chain: The case of linarite  $\text{PbCuSo}_4(\text{OH})_2$  //Physical Review Letters. – 2012. – Т. 108. – №. 11. – С. 117202.]

[16] Janod E., Leonyuk L., Maltsev V. Experimental evidence for a spin gap in the  $s=1/2$  quantum antiferromagnet  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  //Solid state communications. – 2000. – Т. 116. – №. 9. – С. 513-518.

- [17] Lebernegg, S., Tsirlin, A. A., Janson, O., & Rosner, H. Spin gap in malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and its evolution under pressure //Physical Review B. – 2013. – T. 88. – №. 22. – C. 224406.
- [18] Kimura, T., Sekio, Y., Nakamura, H., Siegrist, T., & Ramirez, A. P. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC //Nature materials. – 2008. – T. 7. – №. 4. – C. 291-294.
- [19] Chubukov A.V., Golosov D.I. Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field // J. Phys. Condens. Matter-1991.-Vol.3.-P.69-82
- [20] Tsirlin A. A., Rosner H. Extension of the spin-1/2 frustrated square lattice model: The case of layered vanadium phosphates //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 21. – C. 214417.
- [21] Sindzingre, P., Misguich, G., Lhuillier, C., Bernu, B., Pierre, L., Waldtmann, C., & Everts, H. U. Magnetothermodynamics of the spin-1/2 Kagomé antiferromagnet //Physical Review Letters. – 2000. – T. 84. – №. 13. – C. 2953.
- [22] Waldtmann, C., Everts, H. U., Bernu, B., Lhuillier, C., Sindzingre, P., Lecheminant, P., & Pierre, L. First excitations of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice //The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. – 1998. – T. 2. – №. 4. – C. 501-507.
- [23] Tsirlin, A. A., Janson, O., Lebernegg, S., & Rosner, H. Square-lattice magnetism of diabolite  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 6. – C. 064404.
- [24] Yoshida, H., Michiue, Y., Takayama-Muromachi, E., & Isobe, M.  $\beta$ -Vesignieite  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ : a structurally perfect  $S=1/2$  kagomé antiferromagnet //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 36. – C. 18793-18796.
- [25] Okamoto Y., Yoshida H., Hiroi Z. Vesignieite  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  as a candidate spin-1/2 kagome antiferromagnet //Journal of the Physical Society of Japan. – 2009. – T. 78. – №. 3. – C. 033701-033701.

- [26] Yoshida, M., Okamoto, Y., Takigawa, M., & Hiroi, Z. Magnetic order in the spin-1/2 kagome antiferromagnet vesignieite //Journal of the Physical Society of Japan. – 2012. – T. 82. – №. 1. – C. 013702.
- [27] Le Bihan M. T. Contribution à l'étude des silicates de cuivre. Différenciation de la shattuckite et de la planchéite. Structure atomique de la shattuckite //Bulletin de Minéralogie. – 1967. – T. 90. – №. 1. – C. 3-7.
- [28] Kawahara A. The crystal structure of shattuckite //Mineralogical Journal. – 1976. – T. 8. – №. 3. – C. 193-199.
- [29] Evans H. T., Mrose M. E. The crystal chemistry of the hydrous copper silicates, shattuckite and plancheite //American Mineralogist. – 1977. – T. 62. – №. 5-6. – C. 491-502.
- [30] Frost R. L., Xi Y. Raman spectroscopic study of the mineral shattuckite  $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$  //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – T. 87. – C. 241-244.
- [31] Sarma K. B. N., Reddy B. J., Lakshman S. V. J. Absorption spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in shattuckite and plancheite //Physics Letters A. – 1982. – T. 92. – №. 6. – C. 305-308.
- [32] Hughes J. M. et al. Howardevansite,  $\text{NaCu}_2\text{Fe}_3(\text{VO}_4)_3$ , a new fumarolic sublimate from Izalco Volcano, El Salvador; descriptive mineralogy and crystal structure //American Mineralogist. – 1988. – T. 73. – №. 1-2. – C. 181-186.
- [33] Groß M., Glaum R. Preparation and single crystal structure refinement of mixed orthophosphates  $\text{M}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$  (M= Mg, Zn, Cu)–copper (II) in compressed octahedral coordination 1 //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1997. – T. 212. – №. 7. – C. 510-518.
- [34] Lightfoot P., Cheetham A. K. Neutron diffraction study of the cation distributions in the systems  $\text{Fe}_{7-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6$  (M= Mn or Co) //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1989. – №. 9. – C. 1765-1769.

- [35] Glaum R. Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate VIII.\* Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ . Das erste gemischtvalente Phosphat mit Cr (II) und Cr (III) //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1993. – T. 205. – №. 1. – C. 69-83.
- [36] Kozlyakova E., Danilovich I., Volkov A., Zakharov K., Dimitrova O., Belokoneva E., Shvanskaya L., Zvereva E., Chareev D., Volkova O., Vasiliev A. Tuning of physical properties of  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  by sodium intercalation //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 744. – C. 600-605.
- [37] Porter S.H., Xiong J., Avdeev M., Merz D., Woodward P.M., Huang Z. Structural, Magnetic, and Optical Properties of  $\text{A}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$  (A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) // Inorg. Chem. — 2010. — Vol. 55. — pp. 5772.
- [38] Drokina, T. V., Petrakovskii, G. A., Bayukov, O. A. E., Vorotynov, A. M., Velikanov, D. A. E., & Molokeev, M. S. Synthesis and structural, magnetic, and resonance properties of the  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  compound //Physics of the Solid State. – 2016. – T. 58. – C. 1981-1988.
- [39] Drokina, T. V., Petrakovskii, G. A., Bayukov, O. A. E., Molokeev, M. S., Vorotynov, A. M., Popkov, S. I., & Velikanov, D. A. E. Physical Properties of a Frustrated Quasi-One-Dimensional  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  Magnet and Effect of Chemical Pressure Induced by the Substitution of Sodium for Lithium //Physics of the Solid State. – 2020. – T. 62. – C. 297-307.
- [40] Hikomitsu Kikuchi, Yutaka Fujii, Daisuke Takahashi, Masaki Azuma, Yuichi Shimakawa, Toshifumi Taniguchi, Akira Matsuo and Koichi Kindo. Spin gapped behavior of a frustrated delta chain compound euchroite //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – T. 320. – №. 1. – C. 012045.
- [41] Janson, O., Tsirlin, A. A., Schmitt, M., & Rosner, H. Large quantum fluctuations in the strongly coupled spin-1/2 chains of green diopside  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  //Physical Review B. – 2010. – T. 82. – №. 1. – C. 014424.
- [42] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai, and H. Ohta. Experimental observation of the 1/3 magnetization plateau in the

diamond-chain compound  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 22. – C. 227201.

[43] Ishikawa H., Okamoto Y., Hiroi Z. Magnetic properties of the spin-1/2 deformed kagome antiferromagnet Edwardsite //Journal of the Physical Society of Japan. – 2013. – T. 82. – №. 6. – C. 063710.

[44] Lebernegg, S., Tsirlin, A. A., Janson, O., Redhammer, G. J., & Rosner, H. Interplay of magnetic sublattices in langite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  //New Journal of Physics. – 2016. – T. 18. – №. 3. – C. 033020.

[45] K. Caslin, R. K. Kremer, F. S. Razavi, A. Schulz, A. Muñoz, F. Pertlik, J. Liu, M.-H. Whangbo, and J. M. Law. Characterization of the spin-1/2 linear-chain ferromagnet  $\text{CuAs}_2\text{O}_4$  //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 1. – C. 014412.

[46] Hajime Yamamoto, Terutoshi Sakakura, Harald O. Jeschke, Noriyuki Kabeya, Kanata Hayashi, Yuya Ishikawa, Yutaka Fujii, Shunji Kishimoto, Hajime Sagayama, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Akira Ochiai, Yukio Noda, and Hiroyuki Kimura. Quantum spin fluctuations and hydrogen bond network in the antiferromagnetic natural mineral henmilite //Physical Review Materials. – 2021. – T. 5. – №. 10. – C. 104405.

[47] M.G. Banks, R.K. Kremer, C. Hoch, A. Simon, B. Ouladdiaf, J.M. Broto, H. Rakoto, C. Lee and M.H. Whangbo. Magnetic ordering in the frustrated Heisenberg chain system cupric chloride  $\text{CuCl}_2$  //Physical Review B. – 2009. – T. 80. – №. 2. – C. 024404.

[48] M. Fujihala, T. Sugimoto, T. Tohyama, S. Mitsuda, R.A. Mole, D.H. Yu, S. Yano, Y. Inagaki, H. Morodomi, T. Kawae, H. Sagayama, R. Kumai, Y. Murakami, K. Tomiyasu, A. Matsuo and K. Kindo. Cluster-based Haldane state in an edge-shared tetrahedral spin-cluster chain: fedotovite  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  //Physical review letters. – 2018. – T. 120. – №. 7. – C. 077201.

[49] 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. – T. 91. – №. 14. – C. 144406.

- [50] 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. – T. 43. – C. 43-49.
- [51] Belik A. A. Synthesis and crystal structure of  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  by rietveld method //Materials research bulletin. – 1999. – T. 34. – №. 12-13. – C. 1973-1980.
- [52] Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual // Quantum Design 6325 Lusk Boulevard San Diego, CA 92121 USA. – 2011.
- [53] Heat Capacity Option User's Manual// Physical Property Measurement System Hardware Manual 6325 Lusk Boulevard San Diego, CA 92121 USA. – 2011.
- [54] Bain G. A., Berry J. F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants //Journal of Chemical Education. – 2008. – T. 85. – №. 4. – C. 532.
- [55] 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. – T. 43. – C. 43-49.
- [56] 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. – T. 842. – C. 155763.
- [57] M. Salanne, D. Marrocchelli, and G. W. Watson, Cooperative mechanism for the diffusion of  $\text{Li}^+$  ions in  $\text{LiMgSO}_4\text{F}$ , J. Phys. Chem. C 116, 18618 (2012).
- [58] S. Kamoun, M. Gargouri, Electrical conductivity and complex electric modulus of  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  material, Ionics 21 (2015) 765e774.
- [59] Tari A. (ed.). The specific heat of matter at low temperatures. – World Scientific, 2003.

[60] Krishna R. M., Gupta S. K. Electron paramagnetic resonance investigations of the  $\text{Cu}^{2+}$  ion in a variety of host lattices-A review //Bulletin of Magnetic Resonance. – 1994. – T. 16. – №. 3. – C. 239-291.

## 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, Бердоносону 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.