

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Волкова Ольга Сергеевна

КВАНТОВЫЕ ОСНОВНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ

Специальность 01.04.09 – физика низких температур

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико – математических наук

Консультант:
доктор физ. – мат. наук, профессор Васильев А.Н.

Москва, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ	14
§1.1. Изолированные магнитные кластеры.....	15
1.1.1. Димеры.....	15
1.1.2. Тримеры.....	25
1.1.3. Тетрамеры.....	30
1.1.4. Бозе – Эйнштейновская конденсация магнонов.....	35
§1.2. Квазиодномерные магнетики.....	38
1.2.1. Однородная цепочка полуцелочисленных спинов.....	38
1.2.2. Однородная цепочка с конкурирующими обменными взаимодействиями. Модель Маджумдара – Гоша.....	43
1.2.3. Альтернированная цепочка полуцелочисленных спинов.....	46
1.2.4. Однородная цепочка целочисленных спинов.....	52
1.2.5. Спин-Пайерлсовский переход.....	56
1.2.6. Орбитальный механизм димеризации спиновой цепочки.....	61
§1.3. Спиновые лестницы.....	65
1.3.1. Спиновые лестницы с нечетным числом направляющих: спиновая жидкость без щели в спектре спиновых возбуждений.....	65
1.3.2. Спиновые лестницы с четным числом направляющих: спиновая жидкость с энергетической щелью в спектре магнитных возбуждений.....	68
1.3.3. Зарядовый механизм димеризации спиновой лестницы.....	73
1.3.4. Комбинации спиновых цепочек и спиновых лестниц: магнетизм и сверхпроводимость.....	77
§1.4. Квазидвумерные магнетики.....	79
1.4.1. Модель Яфета – Киттеля на треугольной решетке.....	79
1.4.2. Фрустрация обменных взаимодействий в треугольных Решетках и решетках типа «кагоме».....	83
1.4.3. Решетка Шастри – Сазерленда.....	89

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	95
§2.1. Синтез и структура низкоразмерных магнетиков. Фазовый состав образцов.....	95
§2.2. Методика калориметрических измерений.....	96
§2.3. Методики магнитных измерений.....	101
2.3.1. СКВИД – магнитометр.....	101
2.3.2. Вибрационный магнитометр.....	103
2.3.3. Магнитометр импульсных полей.....	104
§2.4. Методики исследования с помощью проникающего излучения, резонансные методики.....	105
ГЛАВА 3. НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ДИМЕРИЗОВАННЫЕ СИЛИКАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	107
§3.1. Управление спиновой щелью в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$) при вариации H_2O	107
§3.2. Плато 3/5 в намагничивании $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$	117
§3.3. Силикат бария-ванадия BaVSi_2O_7 как t_{2g} аналог $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	130
ГЛАВА 4. ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ДИМЕРАХ И ЦЕПОЧКАХ НИТРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	142
§4.1. Низкоразмерный антиферромагнетик $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	142
§4.2. Модель “флага конфедерата” и основное состояние в $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	155
§4.3. Димеры $S=1$ и дальний магнитный порядок в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$..	174
§4.4. Неколлинеарное ферромагнитное состояние в $S=1$ кагоме решетке $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	188
ГЛАВА 5. БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В ЦЕПОЧКАХ И ДВУМЕРНЫХ ПЛОСКОСТЯХ.....	202
§5.1. Альтернированная цепочка и антиферромагнетизм в $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$...	202
§5.2. Слабый ферромагнетизм и обращение намагниченности в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	210

§5.3. Сосуществование активных электрической и магнитной подсистем в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	225
§5.4. Фрустрация обменных взаимодействий в AgFeO_2	245
ГЛАВА 6. НЕТРИВИАЛЬНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ТОПОЛОГИИ «БУМАЖНОЙ» ЦЕПОЧКИ.....	259
§6.1. Трехмерная решетка Шастри – Сазерленда и ее основное состояние в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$	259
§6.2. Эволюция физических свойств в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_4\text{O}_{12}$	283
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	292
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	294
ЛИТЕРАТУРА.....	302

ВВЕДЕНИЕ

Ключ к пониманию фундаментальных свойств материи лежит при низких температурах. В условиях, когда тепловые колебания не скрывают низкоэнергетические взаимодействия, открывается поле квантовых кооперативных явлений, не имеющих аналогов в классической физике. Именно эти явления - сверхпроводимость, экзотический магнетизм, волны спиновой и зарядовой плотности, бозе-эйнштейновская конденсация - актуальны в физике конденсированного состояния. Наиболее ярко эти эффекты проявляются в соединениях, где магнитоактивные ионы формируют каркасы пониженной размерности, как то димеры, цепочки, спиновые лестницы, двумерные плоскости.

Актуальность работы

Фундаментальная значимость заявленной проблемы и ее актуальность определяются тем, что работы по изучению физических свойств новых магнитных материалов направлены на познание наиболее общих эффектов и взаимодействий, формирующих квантовые основные состояния материи. В рамках единой научной картины мира могут рассматриваться не только проблемы физики конденсированного состояния, например, проблема сверхпроводимости, но и космологии и элементарных частиц (в этом плане полезно сопоставить поле Гинзбурга-Ландау и поле Хиггса – Энглера – Браута). В пределах заявленной проблемы рассматриваются и такие «частные» вопросы как нахождение общности между квантовыми кооперативными явлениями в конденсированных средах. Частными, впрочем, эти вопросы можно считать лишь условно, поскольку к физике конденсированного состояния вещества относится основная доля всех физических исследований. Квантовые кооперативные явления - магнетизм, сверхпроводимость, волны зарядовой плотности, бозе-эйнштейновская конденсация и т.д. - образуют особый, наиболее актуальный раздел физики конденсированного состояния. Именно квантовые аспекты в поведении материи

("запутывание" волновых функций, спин-поляризованный транспорт, экзотическая сверхпроводимость) лежат в основе или предполагаются к использованию в наиболее передовых технологиях. Настоящая работа направлена на установление фундаментальной общности и глубинных аналогий между низкоразмерным и фрустрированным магнетизмом, с одной стороны, и сверхпроводимостью, с другой стороны. Эти два явления – магнетизм и сверхпроводимость, считавшиеся долгое время антиподами, обнаруживают общие черты в объектах, находившихся ранее вне поля зрения теоретиков и экспериментаторов. Само обнаружение высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах переходных металлов, которые исходно являются антиферромагнитными изоляторами, полностью изменило вектор развития физики твердого тела. Интерес стали привлекать так называемые «новые магнетики», т.е. вещества с пониженной размерностью магнитной подсистемы и фрустрацией обменного взаимодействия. Стало ясно, что в некоторых из этих систем основным состоянием материи является спиновая жидкость, а свойства этого состояния и его элементарных возбуждений близки к свойствам электронной жидкости в сверхпроводниках. Этим, собственно, и определяется научная значимость заявленной проблемы.

В настоящей работе впервые систематически исследованы термодинамические свойства новых низкоразмерных металлооксидов в целом ряде семейств, включая силикаты переходных металлов $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{11}$, BaVSi_2O_7 ; нитраты переходных металлов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; сложные одно- и двумерных металлооксиды $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, AgFeO_2 ; трехмерные решетки Шастри – Сазерленда $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$. Для получения более полной картины квантовых основных состояний в исследованных объектах первичная термодинамическая характеристика была дополнена и расширена (в сотрудничестве с другими научно – исследовательскими группами) данными о резонансных свойствах, исследований с помощью нейтронов, мюонов, спектров поглощения рентгеновского излучения, теоретических первопринципных расчетов

энергетического спектра. Спецификой проведенных исследований является не только международная коллаборация, сопровождаемая публикациями в ведущих научных журналах по физике конденсированного состояния, но и острая конкуренция. При выполнении настоящей работы происходили конкурентные "пересечения", вплоть до установления приоритета и выяснения даты представления статей к публикации, с Принстонским Университетом, США (работы по $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$), Национальным Центром Исследования Материалов, Цукуба, Япония (работы по AgFeO_2).

Степень разработанности

Проблема низкоразмерного магнетизма известна давно и получила мощный импульс при обнаружении сверхпроводимости в металлооксидных соединениях. В результате исследования первых высокотемпературных сверхпроводников - сложных оксидов на основе меди - было установлено, что, наряду с взаимодействием электронов проводимости с решеткой, важная роль в формировании сверхпроводящего состояния принадлежит магнитной подсистеме. Новые высокотемпературные сверхпроводники - пниктиды и халькогениды железа - также демонстрируют необычные магнитные свойства при высоких температурах. Этот магнетизм, в отличие от "классического" магнетизма железа обладает рядом принципиальных особенностей, что объясняет его современную классификацию как "новый магнетизм". Низкоразмерный магнетизм наиболее ярко проявляется во фрустрированных топологиях, когда формирование дальнего магнитного порядка затруднено или оказывается невозможным. При этом масштаб обменного магнитного взаимодействия может оказаться большим не только азотной, но и комнатной температуры. В такой ситуации магнетизм и сверхпроводимость не только конкурируют, но и "помогают" друг другу. В этом плане легирование сложных купратов носителями заряда не только подавляет антиферромагнетизм, но и открывает путь к формированию сверхпроводящего состояния. Аналогичные процессы разыгрываются и в недавно открытых

"железных" сверхпроводниках. Важно отметить, что исследования в области низкоразмерного магнетизма нацелены не только на повышение функциональных характеристик магнитных материалов, но и формируют новые направления в физике конденсированного состояния. Это, прежде всего, физика спиновых жидкостей, неколлинеарных и экзотических магнитных структур, мультиферроэлектричества и квантовой суперпозиции состояний.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось установление квантовых основных состояний в новых низкоразмерных магнетиках в классах металлооксидных и металлонитратных соединений. Для достижения поставленной в работе цели решались следующие задачи:

- поиск новых низкоразмерных магнетиков,
- синтез низкоразмерных магнетиков,
- анализ структурных и микроструктурных параметров методами рентгеновской дифракции,
- установление магнитных и тепловых характеристик в широких диапазонах магнитных полей и температур,
- установление температур структурных и магнитных фазовых переходов,
- установление параметров квантовых основных состояний.

Научная новизна работы

В настоящей работе впервые установлены механизмы формирования и параметры квантовых основных состояний в целом ряде низкоразмерных магнетиков.

Впервые установлено синглетное основное состояние в квазиодномерных димерных соединениях, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$. В этих материалах обнаружена уникальная возможность управления магнитными параметрами за счет вариации содержания воды. В низкоразмерном антиферромагнетике с

пятикратно – альтернированной цепочкой $S = 1/2$ $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ впервые обнаружено плато $3/5$ на кривой намагничивания.

Впервые исследованы сходства и отличия t_{2g} аналога на основе V BaVSi_2O_7 от широко известного красителя династии Хань на основе меди $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ с магнитоактивной e_g орбиталью. Установлены основные свойства BaVSi_2O_7 , то есть масштаб внутримерных и междимерных обменных взаимодействий.

Впервые определены параметры магнитных состояний, формирующихся при низких температурах в нитратах переходных металлов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ и установлено влияние на них размерных корреляционных эффектов при высоких температурах.

Впервые обнаружены или предсказаны неколлинеарные (экзотические) основные состояния в некоторых низкоразмерных магнетиках. В нитрате никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с антиферромагнитной решеткой типа кагоме со спином $S = 1$ установлено ферримагнитное состояние со спонтанным магнитным моментом. В семействе соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ обнаружено антиферромагнитное основное состояние, для которого предложена модель трех взаимно – ортогональных антиферромагнитных подрешеток.

Теоретическая и практическая значимость работы

Поскольку приоритетной задачей настоящей работы являлось установление общих закономерностей в достижении квантовых основных состояний функциональных материалов, работа по ее выполнению сводилась к изучению весьма широкого круга новых оксидов и нитратов переходных металлов. Исследования по данной тематике проводятся во многих лабораториях мира. В Российской Федерации исследованиям функциональных материалов, предполагаемых для использования в энергосберегающих технологиях, также традиционно уделяется большое внимание. Существующие проблемы в области данного исследования связаны с поиском и улучшением функциональных параметров новых магнитных соединений, приведением их характеристик в соответствие с требованиями инновационных технологий. Для достижения

заявленной цели во всем мире в режиме параллельных исследований решаются конкретные задачи по установлению доминирующих механизмов обменного магнитного взаимодействия, определению параметров обменного взаимодействия в новых магнитных материалах. В результате проведения комплексного исследования этих материалов были получены приоритетные данные об основных закономерностях формирования основного состояния, установлены фазовые диаграммы и определены характеристики магнитной подсистемы при формировании дальнего магнитного порядка. Полученные данные стимулировали развитие теоретических представлений о структуре материи.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-02-00350, 11-02-00083, 14-02-00111, 14-02-92002). Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием квантовых компьютеров и магнитных сенсоров, в частности, МИРЭА, МИИТ, МИЭТ, МФТИ, ИФП РАН, ИФТТ РАН, ФИАН, ИОФАН и др.

Методология и методы исследования

Для выполнения настоящего научного исследования был использован арсенал современного материаловедения, химии твердого тела и физики конденсированного состояния. Путем сочетания методов и подходов, выработанных этими науками, возможна всесторонняя характеристика новых объектов. На основе специально отработанной методики, опирающейся на особенности кристаллической структуры, производился поиск и отбор перспективных неорганических соединений. Кристаллические структуры этих соединений и контроль их качества устанавливались методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Термодинамические свойства материалов изучались в измерениях намагниченности и теплоемкости в широком интервале магнитных полей и температур. В наиболее интересных случаях были проведены измерения намагниченности в импульсных магнитных полях.

Особенности формирования квантовых основных состояний в новых соединениях дополнительно исследовались в сотрудничестве с партнерскими научно – исследовательскими группами методами электронного парамагнитного резонанса, ядерного квадрупольного и магнитного резонанса, в особо интересных случаях, рассеяния нейтронов и мюонов. Теоретическая поддержка полученных экспериментальных результатов также выполнялась в партнерских научно – исследовательских группах и включала аналитические расчеты и численные вычисления параметров зонной структуры.

Положения, выносимые на защиту

Целый ряд новых низкоразмерных соединений, включая димерные и цепочечные силикаты переходных металлов $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, BaVSi_2O_7 и $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{11}$; димеры, цепочки и двумерные плоскости в нитратах переходных металлов $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; цепочки и двумерные плоскости в металооксидах $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ и AgFeO_2 ; трехмерные решетки Шастри – Сазерленда $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, был охарактеризован в исследованиях намагниченности и теплоемкости. Впервые в указанных системах установлено квантовое основное состояние и определены пути его достижения. Полученные результаты могут быть сформулированы в виде следующих выносимых на защиту утверждений:

- Квантовым основным состоянием двух квазиодномерных соединений, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, является спиновый синглет. Величина энергетической щели зависит от количества молекул H_2O в микропористой структуре, обеспечивая уникальную возможность для подстройки этого параметра за счет вариации содержания воды. Квантовым основным состоянием $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ является антиферромагнитная структура, демонстрирующая плато $3/5$ на кривой намагничивания при $T < T_N$. Спин – димерное соединение BaVSi_2O_7 обнаруживает явление Бозе – Эйнштейновской конденсации магнонов, индуцированное внешним магнитным полем при низких температурах;

- Квантовым основным состоянием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является антиферромагнитная структура, формирующаяся при $T_N = 3.25$ К. Спин-флоп и спин-флип превращения описывают эволюцию антиферромагнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подрешетки которой принадлежат различным слоям. В низкоразмерном антиферромагнетике $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ дальний магнитный порядок возникает при $T_N = 4.1$ К, причем термодинамические характеристики указывают на существование в этой фазе димеров $S = 1$ с энергетической щелью $\Delta = 5.5$ К. В нитратокупрате нитрозония $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ ближний магнитный порядок формируется при температуре корреляционного максимума $T_{\text{max}} \sim 105$ К, а дальний магнитный порядок возникает при температуре Нееля $T_N = 0.58$ К. Топология магнитных взаимодействий в этом соединении позволяет описывать его моделью “флага конфедерата”. Квантовым основным состоянием нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ является неколлинеарная ферримагнитная структура, формирующаяся при $T_C = 5.5$ К. Такая структура обязана конкуренции внутрислойных и межслойных антиферромагнитных взаимодействий;

- В ортофосфате хрома $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ при $T_C = 29$ К реализуется ферримагнитное основное состояние. Уникальной особенностью этой структуры является многократное обращение намагниченности при низких температурах. В системе $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ установлено сосуществование ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок обусловлен альтернированием изолированных магнитных цепочек. Формирование дальнего антиферромагнитного порядка при $T_N = 13$ К происходит за счет межцепочечных обменных взаимодействий. В $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ имеет место сосуществование активной электрической и магнитной подсистем. При $T_N = 6.8$ К система переходит в состояние длиннопериодного несоизмеримого геликоида. Квантовое основное состояние в AgFeO_2 реализуется через последовательность магнитных фазовых переходов при $T_1 = 7$ К и $T_2 = 15$ К. Приложение магнитного поля сопровождается в этом соединении метамагнитными превращениями. Квантовое основное состояние низкоразмерного антиферромагнетика $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ с топологией спиновой подсистемы типа «бумажная цепочка» формируется тремя взаимно-

ортогональными магнитными подрешетками. Установлены магнитные характеристики и построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0 - 4$).

Степень достоверности и апробация результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 17 статей, включая 10 статей в журналах из списка Топ – 25% по импакт фактору по версии Thomson Reuters, как то Physical Review Letters, Physical Review B, European Physics Letters (которые также присутствуют в списке Всероссийской Аттестационной Комиссии). Уровень признания полученных в работе результатов может быть оценен также из наукометрических показателей автора, которые на момент представления работы составляли индекс Хирша 10, число цитирований 400, число статей 65.

Основные результаты работы были представлены в виде 39 устных и постерных докладов. Приглашенные доклады были сделаны на I Российско – Тайваньском Симпозиуме по магнетизму, сверхпроводимости и электронной структуре твердых тел, Каошон 2012, IV Международной конференции для молодых ученых, 3-7 июня, 2013, Харьков, Украина и International Conference on Quantum transport and fluctuations at nanoscale, 1 – 5 Сентября, Черногория, 2008. Некоторые аспекты работы были представлены также на семинарах в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, в Институте физических проблем имени П.Л. Капицы Российской Академии Наук, в Институте физики твердого тела и материаловедения имени Лейбница, Дрезден, Германия, в Международной лаборатории сильных магнитных полей, Вроцлав, Польша.

ГЛАВА 1. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

В магнитных системах, где по одному или по нескольким направлениям отсутствует или бесконечно мало обменное магнитное взаимодействие описание физических явлений возможно только на языке квантовой механики. В простейшем случае такой системой являются два локализованных магнитных момента. Для описания обменного магнитного взаимодействия в такой системе используется гамильтониан, предложенный Гайзенбергом в 1928 году [1] и операторы полного спина $\hat{S}_1$ и $\hat{S}_2$ для центров 1 и 2, сформулированные в работе Дирака и Ван – Флека в тридцатых годах [2]:

$$\hat{H}^{Heisenberg} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2, \quad (1.1)$$

где J – это константа обменного взаимодействия Гайзенберга.

Увеличение числа локализованных магнитных центров может приводить к моделям кластеров, цепочек, лестниц, двумерных плоскостей. В многочастичных системах гамильтониан Гайзенберга учитывает лишь взаимодействия между ближайшими соседями $\langle i,j \rangle$:

$$\hat{H}^{Heisenberg} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J\hat{S}_i\hat{S}_j \quad (1.2)$$

Однако, к настоящему моменту разработано довольно большое число теоретических моделей с учетом анизотропных слагаемых обменного взаимодействия, взаимодействий со следующими соседями, которые зачастую приводят к разным решениям для квантового основного состояния низкоразмерных систем. Наибольший интерес представляют ситуации, когда удастся найти экспериментальное подтверждение предсказанных теоретически явлений в реальных объектах.

§1.1. Изолированные магнитные кластеры

1.1.1. Димеры

Для изолированного антиферромагнитного димера из спинов $S = 1/2$, энергетический спектр содержит спиновую щель Δ , отделяющую состояния со спином 0 и 1. Во внешнем магнитном поле, вследствие эффекта Зеемана, уровни, отвечающие спину 1, расщепляются, как показано на рисунке 1.1.

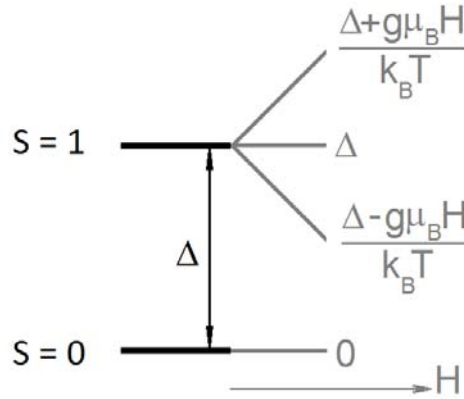


Рисунок 1.1. Схематическое представление энергетической диаграммы димера $S = 1/2$ во внешнем магнитном поле.

Для такой системы можно записать статистическую сумму, как:

$$z = 1 + \exp\left(-\frac{\Delta - g\mu_B H}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta + g\mu_B H}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

где μ_B и k_B обозначают магнетон Бора и константу Больцмана. Статистическая сумма определяет свободную энергию $F = -kT \ln z$. С использованием стандартных термодинамических формул можно получить выражение для температурной зависимости магнитной восприимчивости изолированного димера.

Так, намагниченность димера $S = 1/2$ можно выразить через свободную энергию следующим образом:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = \frac{k_B T}{z} z' = \frac{k_B T}{z} \left(\exp\left(-\frac{\Delta - g\mu_B H}{k_B T}\right) \cdot \left(\frac{g\mu_B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta + g\mu_B H}{k_B T}\right) \cdot \left(-\frac{g\mu_B}{k_B T}\right) \right)$$

$$= \frac{k_B T}{z} \frac{g \mu_B}{k_B T} \left(\exp\left(-\frac{\Delta - g \mu_B H}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta + g \mu_B H}{k_B T}\right) \right) = \frac{g \mu_B}{z} \left(\exp\left(-\frac{\Delta - g \mu_B H}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta + g \mu_B H}{k_B T}\right) \right)$$

а магнитная восприимчивость определяется из производной намагниченности по полю:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right) = g \mu_B \left[\frac{\left(\exp\left(-\frac{\Delta - g \mu_B H}{k_B T}\right) \left(\frac{g \mu_B}{k_B T} \right) - \exp\left(-\frac{\Delta + g \mu_B H}{k_B T}\right) \left(-\frac{g \mu_B}{k_B T} \right) \right) z}{z^2} - \frac{\left(\exp\left(-\frac{\Delta - g \mu_B H}{k_B T}\right) \left(\frac{g \mu_B}{k_B T} \right) + \exp\left(-\frac{\Delta + g \mu_B H}{k_B T}\right) \left(-\frac{g \mu_B}{k_B T} \right) \right) \left(\exp\left(-\frac{\Delta - g \mu_B H}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta + g \mu_B H}{k_B T}\right) \right)}{z^2} \right]$$

Тем самым, если $H = 0$, то

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

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

Приведенная выше формула верна для 1 моля димеров. Для 1 моля ионов она трансформируется в:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left(3 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right)}. \quad (1.4)$$

Здесь величина щели и интеграл обменного магнитного взаимодействия совпадают $\Delta = J$. Зависимость $\chi(T)$ демонстрирует максимум, температура которого определяется условием $\partial \chi / \partial T = 0$ и составляет $T \approx 0.625 J / k_B$. В области высоких температур восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. При низких температурах восприимчивость экспоненциально стремится к нулю.

Для изолированного антиферромагнитного димера из спинов $S = 1/2$, приведенного на рисунке 1, можно также получить формулу для температурной зависимости теплоемкости из стандартных термодинамических выражений.

Так, теплоемкость можно выразить через разности среднего от квадрата энергии и квадрата средней энергии:

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2}, \text{ где } \langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})}{z}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{z} \left\{ (\Delta - g\mu_B H)^2 \exp\left(-\frac{\Delta - g\mu_B H}{k_B T}\right) + \Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) + (\Delta + g\mu_B H)^2 \exp\left(-\frac{\Delta + g\mu_B H}{k_B T}\right) \right\} \\ \langle E \rangle &= \frac{1}{z} \left\{ (\Delta - g\mu_B H) \exp\left(-\frac{\Delta - g\mu_B H}{k_B T}\right) + \Delta \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) + (\Delta + g\mu_B H) \exp\left(-\frac{\Delta + g\mu_B H}{k_B T}\right) \right\}. \end{aligned}$$

Для $H = 0$ $z = 1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$, а среднее квадрата энергии и квадрат средней энергии можно записать:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{z} \left\{ 3\Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right\} = \frac{3\Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}, \quad \langle E \rangle = \frac{1}{z} \left\{ 3\Delta \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right\} = \frac{3\Delta \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}.$$

При этом теплоемкость

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \frac{3\Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)} - \left[\frac{3\Delta \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)} \right]^2 \right\} = \frac{1}{(k_B T)^2} \left\{ \frac{3\Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right) - 9\Delta^2 \exp^2\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2} \right\} = \\ &= \frac{3\Delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{k_B T^2} \left\{ \frac{1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) - 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2} \right\} = 3k_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2}. \end{aligned}$$

Для 1 моля ионов теплоемкость можно описать формулой:

$$C = \frac{3}{2} k_B N_A \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2} = \frac{3}{2} R \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2} \quad (1.5)$$

Тем самым, при низких температурах теплоемкость экспоненциально убывает $C \sim R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$, затем демонстрирует максимум, и при высоких температурах она пропорциональна $C \sim R \left(\frac{\Delta}{2T} \right)^2$.

В объемной кристаллической структуре, как правило, существуют химические связи между отдельно расположенными димерами, что делает возможным обменное магнитное взаимодействие между ними. Эти обменные взаимодействия несколько усложняют общую картину квантового основного состояния. Установление истинной картины обменных взаимодействий представляет собой отдельную задачу. Для выявления этой картины применяются более точная обработка магнитных данных, теоретические расчеты из первых принципов, неупругое рассеяние нейтронов, ядерный магнитный и электронный спиновый резонансы. Причем, в некоторых случаях главный обмен оказывается вне структурной единицы димера со связью металл – кислород – металл.

Для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости взаимодействующих димеров применяется формула (1.4), модифицированная в теории среднего поля [3]:

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left[3 + \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + \frac{J'}{k_B T} \right]}, \quad (1.6)$$

где J соответствует внутридимерному взаимодействию, а J' отвечает суммарному обменному магнитному взаимодействию с n магнитными центрами в соседних димерах $J' = \sum_i n_i J'_i$.

Как будет показано далее, междимерные взаимодействия могут приводить к формированию более сложных объектов в магнитной структуре, как то альтернированная цепочка или двумерная плоскость. Их термодинамические свойства будут рассмотрены в соответствующих разделах далее. Ниже представлена таблица 1.1 с параметрами магнитных димеров со спином $S = \frac{1}{2}$ в

Таблица 1.1. Спин $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнитные димерные металлооксидные системы и их магнитные параметры.

Соединение	Структурные димеры	Обмен J (K)	Обмен между димерами, J' (K)/ модель		Щель, Δ (K)	B_{C1}, B_{C2} (T)	Работа
CsV_2O_5	тетраэдры VO_4 , соединенные через ребро	146, χ , ESR			160 NMR		[10,16,17]
		260	30 t	альтернированная цепочка			[11]
Sr_2VO_4 (orthorhombic)	тетраэдры VO_4 без прямой связи	100, χ					[18]
		104, χ 107, ESR			100, n		[19]
BaVS_2O_7	пирамиды VO_5 , соединенные через силикатные группы	37			37	27.2	настоящая работа
$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	треугольная решетка из вертикальных димеров	25	8		16	12, 23	[6]
		28	6	между соседями в плоскости			[7]
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	треугольная	62	6 Σ		62		[8]

	решетка из вертикальных димеров	64	24 Σ 42 Σ		41	30, 62	[9]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Пирамиды CuO_5 , соединенные через водородные связи	5, χ , C					[20,21]
		5, NMR	1.4 0.1 0.1, FM	альтернированная цепочка между цепочками		1.7, 2.5	[22]
		5, n	1.4	альтернированная цепочка	4.4		[23]
$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	квадратная решетка из вертикальных димеров	52, χ 51, n	2, n, FM	по диагонали в плоскости		52	[4]
		52, M, t	7, M, t 1, M, t	соседи в плоскости, между плоскостями	36	24, 49	[5]
CuTe_2O_5	плоскость из соединенных по ребру пирамид CuO_5	90, χ				90	[12]
		93, χ	41	альтернированная цепочка			[13]
		92	25, 6	двумерная плоскость, димер организован через TeO_4 группу			[14]

					57, ESR	38-41	[15]
--	--	--	--	--	---------	-------	------

χ - оценка обменного взаимодействия из температурной зависимости магнитной восприимчивости;

n - оценка обменного взаимодействия из данных неупругого рассеяния нейтронов;

t - оценка обменного взаимодействия из теоретических расчетов

Σ - оценка обменного взаимодействия из формулы (1.6)

ESR - оценка щели из данных неупругого рассеяния нейтронов;

металлооксидных соединениях. Как правило, в качестве магнитоактивных катионов в таких системах выступают ионы V^{4+} ($3d^1$), Cu^{2+} ($3d^9$), реже Cr^{5+} ($3d^1$).

Одним из самых известных спин – димерных соединений на базе ванадия является CsV_2O_5 . Здесь катионы ванадия присутствуют в магнитном и немагнитном состояниях V^{4+}/V^{5+} . Как показано на правой панели рисунка 1.2, на температурной зависимости магнитной восприимчивости присутствует широкий максимум вблизи 100 К, сопровождающийся падением магнитной восприимчивости практически до нуля и некоторое нарастание при самых низких температурах. Низкотемпературный подъем зависимости $\chi(T)$ связывался с наличием парамагнитных примесных центров, содержание которых составило 0.75%. Обработка температурной зависимости магнитной восприимчивости матрицы, полученная после вычитания примесного вклада, по формуле 1.4, позволила оценить антиферромагнитное обменное взаимодействие в димере как $J = 146$ К для $g = 1.8$.

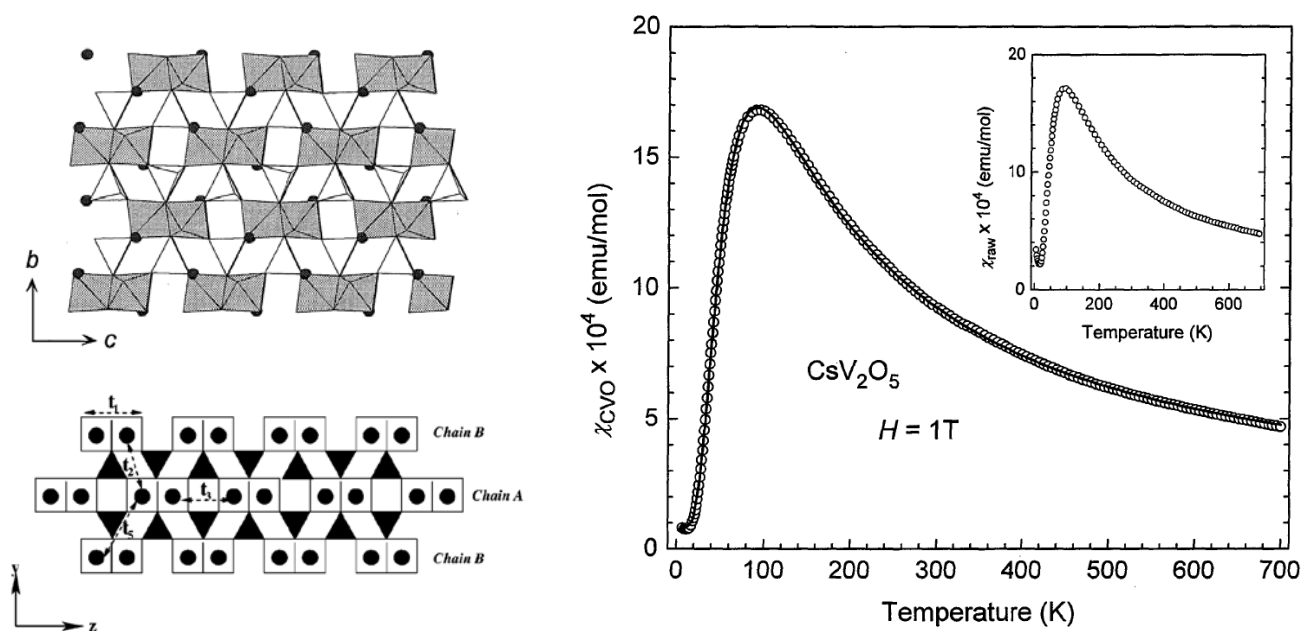


Рисунок 1.2. На левой панели представлен фрагмент кристаллической структуры и его магнитная топология для CsV_2O_5 , где закрашенные и белые пирамиды показывают $V^{4+}O_5$ и $V^{5+}O_5$ полиэдры. На правой панели представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости CsV_2O_5 после вычитания примесного вклада и на вставке исходная зависимость $\chi(T)$ [10, 11].

Установленное аномально низкое значение g – фактора для CsV_2O_5 заставило предположить отклонения в этом соединении от модели изолированных димеров. Теоретические расчеты обменных магнитных взаимодействий в системе из первых принципов, выполненные в работе [11], показали наличие заметного междимерного взаимодействия по пути t_3 , как показано на левой панели рисунка 1.2. Тем самым, для объяснения свойств CsV_2O_5 была предложена модель альтернированной цепочки с обменным взаимодействием в димере $J = 260$ К и между димерами $J' = 30$ К.

1.1.2. Тримеры

В качестве изолированных тримеров $S = 1/2$ выступают, как правило, соединения меди Cu^{2+} и ванадия V^{4+} . Чтобы обеспечить изолированность таких кластеров, нужно заметное разделение их в пространстве, что предполагает использование довольно сложных лигандов. Здесь и далее в качестве тримеров будут рассматриваться треугольные кластеры, для которых гамильтониан может быть записан как

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_1) \quad (1.7)$$

Основное состояние такой системы с суммарным спином $S = 1/2$ двукратно вырождено и отделено щелью $\Delta = 3/2J$ от возбужденного четырехкратно – вырожденного состояния с $S = 3/2$, как показано на рисунке 1.3.

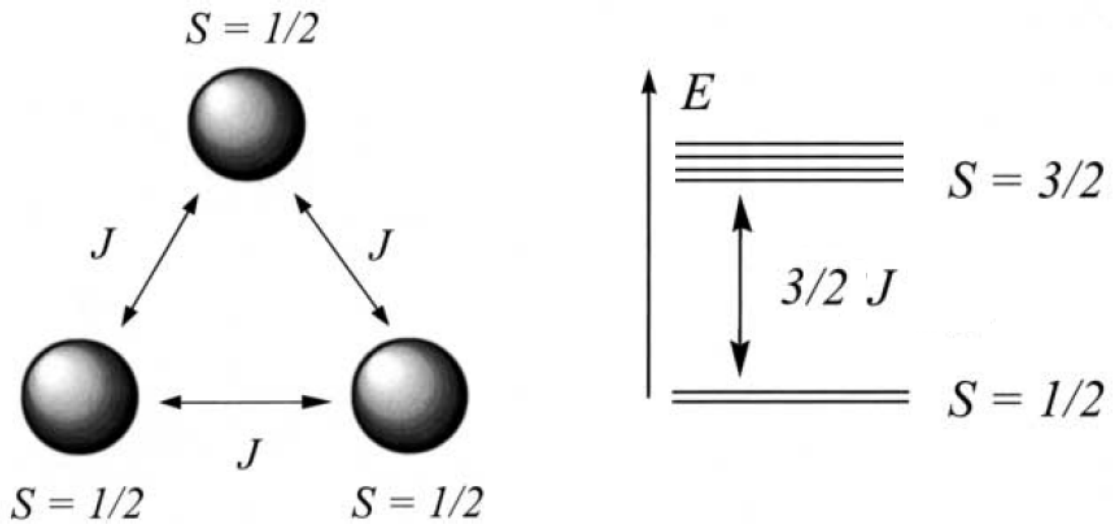


Рисунок 1.3. Схемы спиновой топологии и энергетической диаграммы для антиферромагнитного тримера [24].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости такого кластера описывается выражением [24]:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \frac{1 + 5\exp(\frac{3J}{2k_B T})}{1 + \exp(\frac{3J}{2k_B T})}. \quad (1.8)$$

Пример температурной зависимости магнитной восприимчивости в тримере $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6 \cdot 1.2\text{C}_6\text{H}_{12}$ приведен на рисунке 1.4, левая панель. В этом соединении магнитоактивные катионы меди связаны между собой через лиганды $\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23} = \text{TiBP}$, как показано на правой панели рисунка 1.4. Теоретическая аппроксимация экспериментальных точек приведена сплошной линией для $J = 216 \text{ K}$, $g = 2.07$.

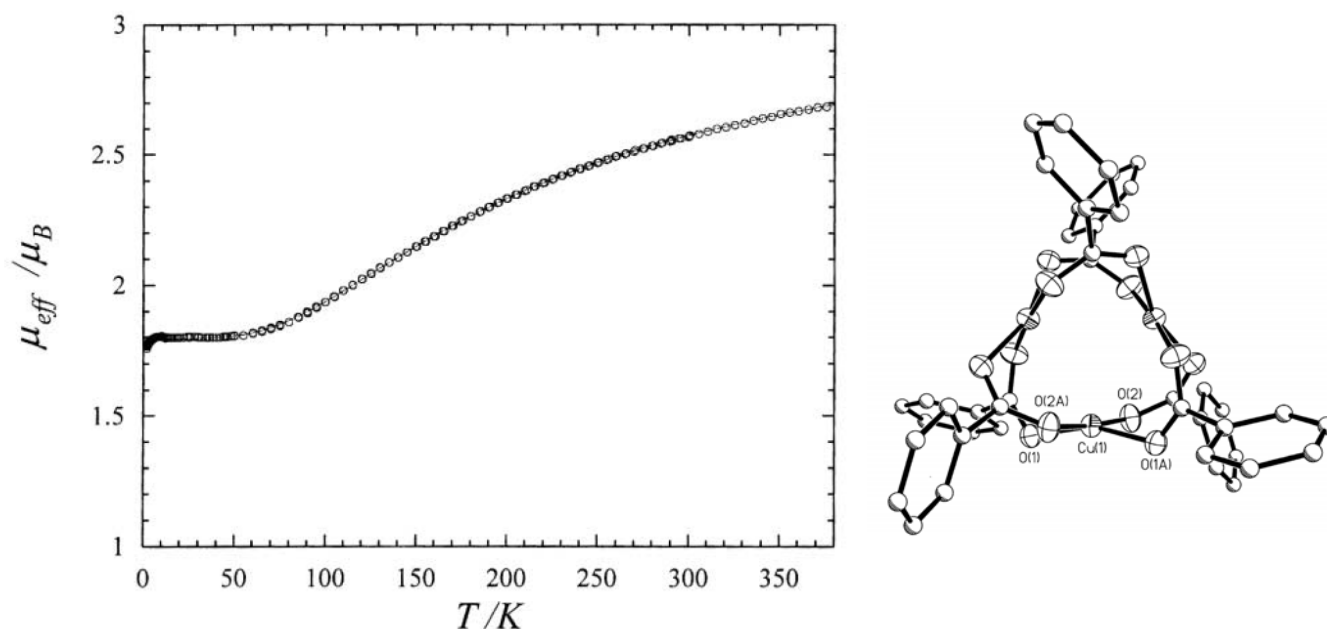


Рисунок 1.4. На левой панели показана температурная зависимость эффективного магнитного момента, измеренная в поле 0.1 Т. Сплошной линией показана теоретическая аппроксимация. На правой панели показана структура магнитного тримера $\text{Cu}_3(\text{TiBP})_6$. Атомы меди и кислорода показаны эллипсоидами, атомы углерода показаны сферами [24].

Таблица 1.2. Антиферромагнитные тримерные системы на спине $S = 1/2$ и их магнитные параметры.

Соединение	Структурные тримеры	Обмен J (К)	Обмен Дзялошинского Морийя D (К)	Работа
$\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6 \cdot 1.2\text{C}_6\text{H}_{12}$	квадраты CuO_4 , соединенные через лиганды $\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23} = \text{TiBP}$	216, χ		[24]
		214, ESR		[25]
		282, n		[26]
$[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$	пирамиды CuNO_4 соединены между собой через базальные атомы кислорода $\angle \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu} \approx 130^\circ$	114, χ		[27]
$\text{Na}_9[\text{Cu}_3\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9(\alpha\text{-W}_9\text{AsO}_{33})_2] 26(\text{H}_2\text{O})$	пирамиды CuO_5 соединены между собой через через W – O лиганды	4, χ	0.5	[28]
		4.03-4.5, ESR		[29]
$\text{K}_{11}\text{H}[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2] 27(\text{H}_2\text{O})$	пирамиды VO_5 соединены между собой через через W – O лиганды	4.8, χ , ESR	0.12	[32]
$\text{K}_{12}[(\text{VO})_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] 29(\text{H}_2\text{O})$	пирамиды VO_5 соединены между собой через через	4.4, χ , ESR		[32]

	W – O лиганды			
--	---------------	--	--	--

χ - оценка обменного взаимодействия из температурной зависимости магнитной восприимчивости,

n - оценка обменного взаимодействия из данных неупругого рассеяния нейтронов,

t - оценка обменного взаимодействия из первопринципных расчетов,

Σ - оценка обменного взаимодействия по формуле (1.6),

ESR - оценка щели из данных электронного парамагнитного резонанса.

На кривых намагничивания $M(H)$ антиферромагнитных тримеров обнаруживаются примечательные особенности. На рисунке 1.5 (левая панель) приведены зависимости $M(H)$ для системы $\text{Na}_9[\text{Cu}_3\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9(\alpha\text{-W}_9\text{AsO}_{33})_2] 26(\text{H}_2\text{O})$ [29]. При введении (импульсного) магнитного поля намагниченность демонстрирует плато при $1.15 \mu_B$, затем скачок до $2.6 \mu_B$ и плавно выходит на момент насыщения $3.4 \mu_B$ в 13 T.

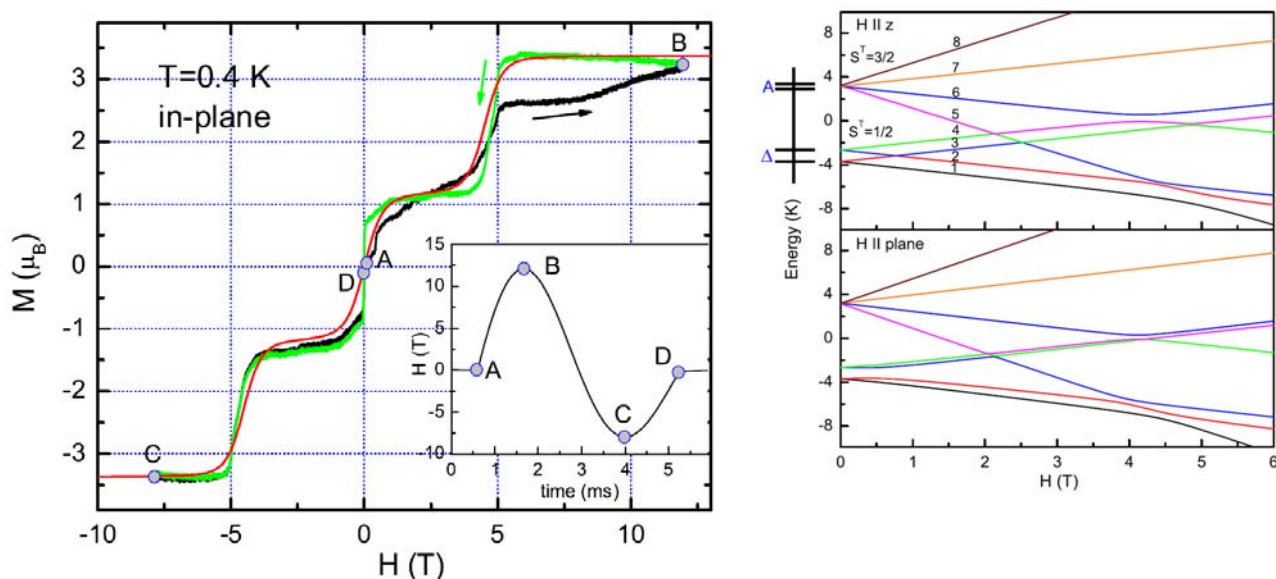


Рисунок 1.5. Полевая зависимость намагниченности для $\text{Na}_9[\text{Cu}_3\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_9(\alpha\text{-W}_9\text{AsO}_{33})_2] 26(\text{H}_2\text{O})$ (левая панель). Диаграмма энергетических уровней во внешнем магнитном поле с учетом взаимодействия Дзялошинского – Мория (правая панель) [29].

Зависимость $M(H)$ демонстрирует плато намагниченности $n g S \mu_B$ при $n = 1, 2, 3$ для $g = 2.25$. При выведении магнитного поля намагниченность скачком уменьшается до $1.15 \mu_B$ и затем до 0. При развертке поля к положительным значениям на зависимости $M(H)$ присутствуют петли гистерезиса, нехарактерные для меди и намагниченность несколько меньше равновесного значения, показанного сплошной линией. При развертке поля к отрицательным значениям на кривой намагничивания отсутствуют гистерезисные явления и выход на промежуточное плато для $n = 2$. Обработка спектров электронного парамагнитного резонанса в этом соединении позволила определить все проекции интеграла

обменного магнитного взаимодействия как 4.0 – 4.5 К и взаимодействия Дзялошинского - Морийя как 0.5 К. Результирующая диаграмма энергетических уровней представлена на правой панели рисунка 1.5. Здесь показано, что в нулевом поле открыта щель $\Delta = 1$ К между крамерсовым и вторым вырожденным дублетом, которая обязана магнитной анизотропии и взаимодействиям Дзяллошинского – Морийя. В нулевом магнитном поле заселенность уровней с суммарными спинами $1/2$ и $-1/2$ соотносятся как $1:\exp(-\Delta/k_B T) = 1:0.72$. Тем самым открывшаяся щель при неравновесных процессах, например быстрой развертке поля, приводит к разной заселенности этих уровней, и, как следствие, к пониженному значению намагниченности. В больших магнитных полях 5-8 Т, происходит пересечение уровней $1/2$ и $3/2$. Однако, в этот процесс вносит вклад только верхний уровень $1/2$, что приводит к плато $2.25\mu_B$. Тогда как при развертке магнитного поля в область отрицательных значений окажутся более выгодными уровни $1/2$, и значение момента на плато составляет $1.45\mu_B$. Тем самым, основное состояние идеального треугольника характеризуется общим спином $S = 1/2$ с вырожденной хиральностью (псевдоспин $1/2$). Взаимодействие Дзялошинского – Морийя снимает это вырождение и приводит к разному поведению при развертках магнитного поля в области положительных и отрицательных значений [29]. В работах [30,31] теоретически была показана возможность использования антиферромагнитных тримеров в качестве кубитов, управляемых электрическим полем сканирующего туннельного микроскопа. В Таблице 1.2 приведены известные антиферромагнитные тримеры в металлооксидах и их магнитные параметры.

1.1.3. Тетрамеры

Среди семейства изолированных тетрамеров $S = 1/2$ в настоящее время обнаружены системы, где магнитные центры формируют плакетки CaV_4O_9 [33] и NaCuAsO_4 [34], а также протяженные линейные структуры, как например, в $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$ [35]. Во всех указанных соединениях в спектре магнитных возбуждений присутствует спиновая щель.

Отличительной чертой последнего фосфата является магнитный тетрамер, сформированный за счет взаимодействия между магнитными ионами Cu^{2+} через промежуточные фосфатные группы PO_4^{3-} . Нужно отметить, что магнитные обменные взаимодействия через промежуточные группы PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} зачастую играют более важную роль, чем магнитный обмен по пути металл – кислород – металл. Рассмотрим термодинамические свойства тетрамеров $S = 1/2$ на примере $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$. Структура магнитного тетрамера и температурная зависимость магнитной восприимчивости представлены на Рис. 1.6. Ионы меди Cu^{2+} находятся в пирамидах CuIO_5 и квадратах Cu2O_4 , которые связаны между собой через одну либо две фосфатные группы.

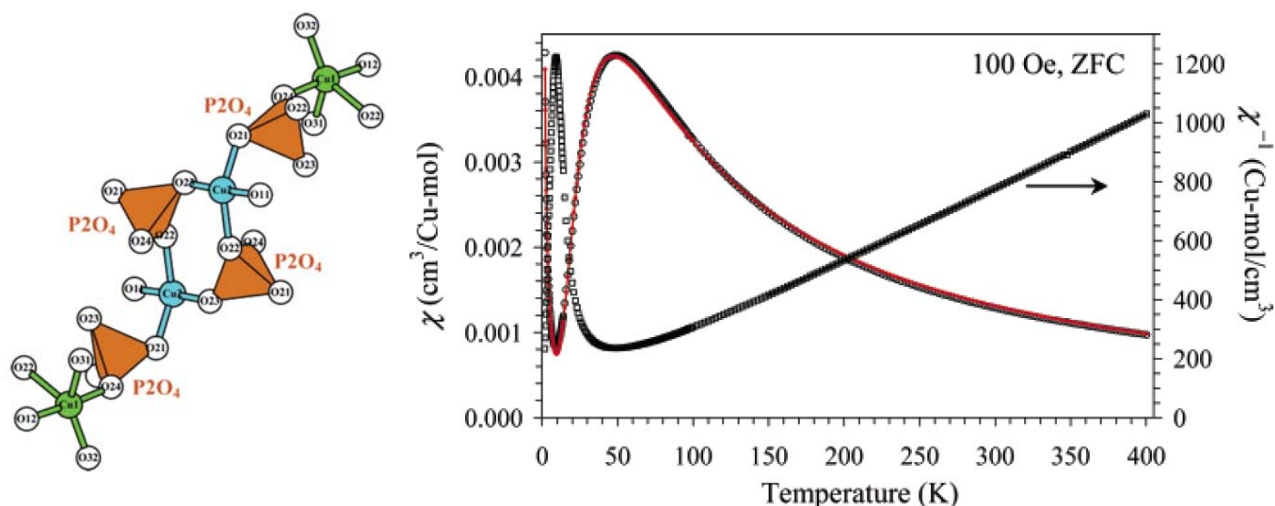


Рисунок 1.6. Левая панель: устройство магнитного линейного тетрамера. Правая панель: температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$. Сплошной линией показана теоретическая обработка в модели линейных тетрамеров [35].

Широкий максимум на зависимости $\chi(T)$ сменяется падением магнитной восприимчивости практически до нуля при низких температурах. Некоторый рост магнитной восприимчивости связан с присутствием примесных центров. Гамильтониан линейного альтернированного тетрамера может быть записан, как

$$\hat{H} = -2J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4) - 2J_2(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) \quad (1.9)$$

Решением такого гамильтониана является система из шести уровней энергии:

$$\begin{aligned}
 E_1(S=2) &= -J_1 - J_2 / 2 \\
 E_2(S=1) &= J_1 - J_2 / 2 \\
 E_3(S=1) &= J_2 / 2 + \sqrt{J_1^2 + J_2^2} \\
 E_4(S=1) &= J_2 / 2 - \sqrt{J_1^2 + J_2^2} \\
 E_5(S=0) &= J_1 + J_2 / 2 + \sqrt{4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2} \\
 E_6(S=0) &= J_1 + J_2 / 2 - \sqrt{4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2}
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Тогда температурная зависимость магнитной восприимчивости тетрамера описывается уравнением [35]:

$$\chi_{tetramer} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \frac{10 \exp(-\frac{E_1}{k_B T}) + 2 \exp(-\frac{E_2}{k_B T}) + 2 \exp(-\frac{E_3}{k_B T}) + 2 \exp(-\frac{E_4}{k_B T})}{5 \exp(-\frac{E_1}{k_B T}) + 3 \exp(-\frac{E_2}{k_B T}) + 3 \exp(-\frac{E_3}{k_B T}) + 3 \exp(-\frac{E_4}{k_B T}) + \exp(-\frac{E_5}{k_B T}) + \exp(-\frac{E_6}{k_B T})} \tag{1.11}$$

Обработка температурной зависимости магнитной восприимчивости по формуле (1.11) суммированной с Кюри – Вейссовским вкладом примесных центров представлена на рисунке 1.6 сплошной линией. Обменные магнитные взаимодействия в тетрамере составили $-2J_1 = 82$ К и $-2J_2 = 59$ К. Величина щели в спектре магнитных возбуждений определяемая как $\Delta = E_4 - E_6$ составила 63 К. Исследование спектров ^{63}Cu ядерного квадрупольного резонанса подтвердило наличие щели в этом соединении $\Delta = 65$ К [35]. Полевая зависимость намагниченности $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$, представленная на рисунке 1.7, демонстрирует практически линейный рост при $H > H_1 = 28$ Т. Спиновая щель может быть определена из соотношения $\Delta_1/k_B = 0.6714gH_1$ как 42 К для $g = 2.2$. В интервале 50 – 63 Т зависимость $M(H)$ демонстрирует плато 1/2, связанное с межкластерными взаимодействиями. Магнитные параметры нескольких $S = 1/2$ тетрамеров приведены в таблице 1.3.

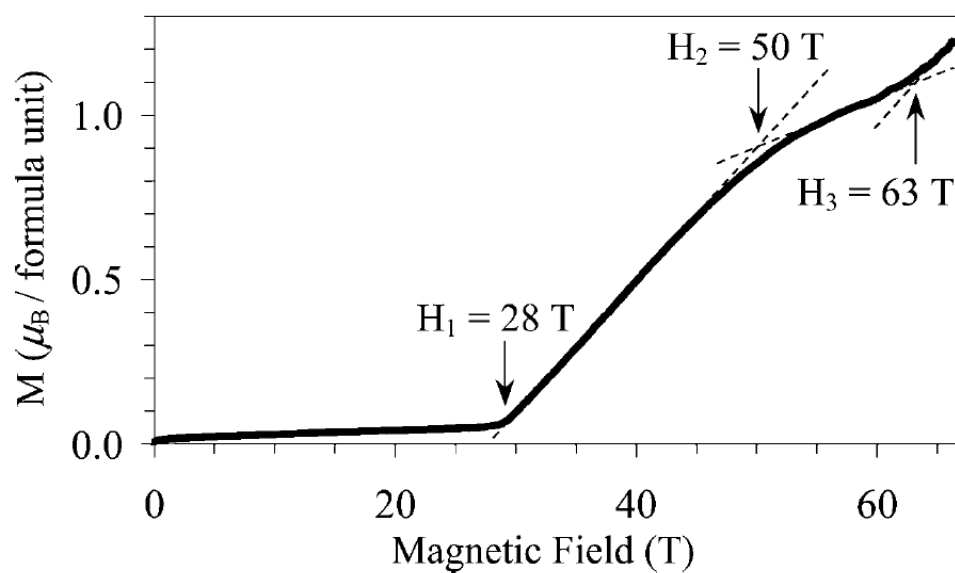


Рисунок 1.7. Полевая зависимость намагниченности $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$, $T = 1.3 \text{ K}$ [35].

Таблица 1.3. Спин $S = \frac{1}{2}$ антиферромагнитные тетрамерные системы и их магнитные параметры.

Соединение	Структурные тетрамеры	Обмены в тетрамере J_1, J_2 (К)	Магнитная щель Δ (К)	Работа
CaV_4O_9	Тетрамер – плакетка, составленный из пирамид VO_5 , соединенных через базальные ребра		110, χ , NMR	[33]
		78.9, 19.7 t		[36, 37]
$\text{NaCu}_4\text{AsO}_4$	Тетрамер – плакетка, составленный из квадратов CuO_4 , соединенных через вершины		59, t	[38]
$\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$	Линейный тетрамер, составленный из соединенных через фосфатные группы квадратов и пирамид $\text{Cu1O}_5 - \text{Cu2O}_4 - \text{Cu2O}_4 - \text{Cu2O}_4 - \text{Cu1O}_5$	82, 59, χ	65, χ , NQR 42, M(H)	[35]

χ - оценка обменного взаимодействия из температурной зависимости магнитной восприимчивости,

M(H) - оценка обменного взаимодействия из полевой зависимости намагниченности,

t - оценка обменного взаимодействия из первопринципных расчетов,

NMR - оценка щели из данных неупругого рассеяния нейтронов.

1.1.4. Бозе – Эйнштейновская конденсация магнонов

Бозе-Эйнштейновская конденсация является одним из наиболее интересных явлений, предсказанных квантовой механикой. Это явление предполагает формирование коллективного квантового состояния, состоящего из одинаковых частиц с целым угловым моментом или спином (бозонов), когда плотность частиц превышает критическое значение [39].

Впервые понятие магнона было введено Блохом для описания редукции намагниченности ферромагнетика при температуре отличной от нуля. Каждый магнон приводит к уменьшению суммарного спина системы на единицу $\hbar$ или намагниченность $g\hbar$, где g является гиромагнитным отношением [40]. В работе [41] было показано точное соответствие между квантовым антиферромагнетиком и решеткой газа Бозе. В частности, аналогия между спинами и бозонами имеет место в антиферромагнитных димерных системах, где близко расположенные пары спинов $S = 1/2$ образуют спин- синглетное ($S = 0$) и триплетное ($S = 1$) состояния. Здесь бозонные возбуждения называются триплонами, которые похожи на магнитные возбуждения упорядоченного антиферромагнетика или магноны. В частности, они имеют такие же квантовые числа, поэтому эти два термина иногда используются как синонимы.

Бозе-эйнштейновская конденсация магнонов предсказывалась в спин – димерных соединениях TiCuCl_3 и $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [42]. Решетка магнитных ионов в таких материалах представляет собой набор димеров, составленных из ионов Cu^{2+} , $S = 1/2$, которые связаны внутри – и междимерными антиферромагнитными взаимодействиями J_0, J_{mnij} :

$$\hat{H} = \sum_i J_0 S_{1,i} S_{2,j} + \sum_{mnij} J_{mnij} S_{m,i} S_{n,j} - g\mu_B H \sum_{mi} S_{m,i}^z \quad (1.12)$$

где μ_B – магнетон Бора, H – внешнее магнитное поле в направлении z ; i, j – число магнитных димеров, $m, n = 1, 2$ их магнитные состояния. Для квадратной решетки, составленной из подобных димеров энергия триплонов определяется как:

$$\varepsilon(\vec{k}) = J_0 + J_1 [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] - g\mu_B H S^z \quad (1.13)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ обозначает волновой вектор, a – постоянную решетки, а $D = 4J_1$ ширину зоны, как показано на рисунке 1.8.

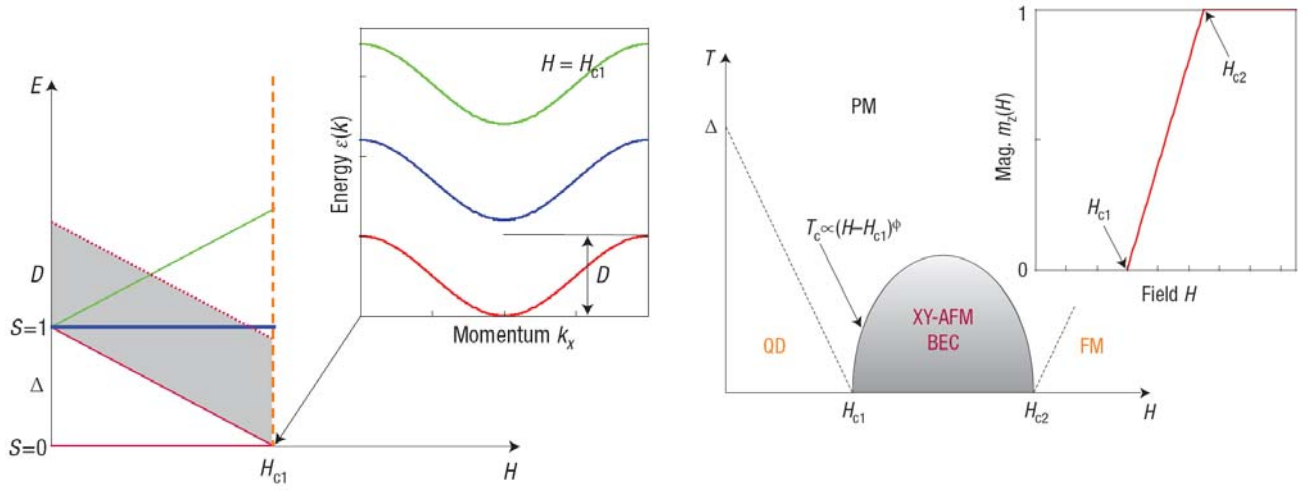


Рисунок 1.8. Левая панель: Зеемановское расщепление триплетных мод, отделенных щелью Δ с энергией D при $k_0 = (\pi/a, \pi/a)$. На вставке представлена дисперсия триплов при критическом поле H_{C1} . Правая панель: результирующая фазовая диаграмма с парамагнитной (PM), ферромагнитной под воздействием поля (FM) и «кантованной» антиферромагнитной (XY AFM) областями [42].

Зеемановский вклад $-\mu_B H S^z$ определяет плотность триплов. При приложении внешнего магнитного поля в спин – димерных системах уровень триплов с $S^z = +1$ опускается и, в конце концов, пересекает ноль, как показано на рисунке 1.8. Это определяет два критических магнитных поля H_{C1} и H_{C2} на фазовой диаграмме, см. рисунок 1.8, правая панель. При нулевой температуре ниже H_{C1} намагниченность равна нулю и существуют только синглеты. Между H_{C1} и H_{C2} намагниченность увеличивается с ростом поля, поскольку все больше триплов появляются в основном состоянии из-за возросшего выигрыша в зеемановской энергии. Выше поля H_{C2} существуют только триплоты, и намагниченность выходит на насыщение. Причем, вблизи H_{C1} и H_{C2} фазовая граница должна следовать степенному закону $T_C \sim (H - H_{C1})^\varphi$ с универсальным степенным показателем $\varphi = 2/3$ в соответствии с теорией [42].

Однако, экспериментальные исследования Бозе – Эйнштейновской конденсации магнонов в спин – димерных системах указывают на отклонения от

степенной зависимости критической температуры от поля. Так, в $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, как показано на рисунке 1.9, ионы меди в квадратном кислородном окружении CuO_4 , соединенные через силикатные группы, формируют димеры $S = 1/2$. Из данных магнитной характеристики и спектров поглощения нейтронного излучения величина магнитной щели установлена как 4.5 мэВ (52 K). Для этого соединения были установлены границы существования фаз на магнитной фазовой диаграмме. Однако, при температуре $T = 0.5$ K наблюдалась смена степенной зависимости от $\nu = 2/3$ для $T > 0.5$ K на $\nu = 1$ для $T < 0.5$ K. В работе [43] было показано, что эти показатели характерны для трех- и двумерных конденсатов Бозе-Эйнштейна. Указанная редукция размерности Бозе – конденсата связывалась с фрустрацией межплоскостных взаимодействий.

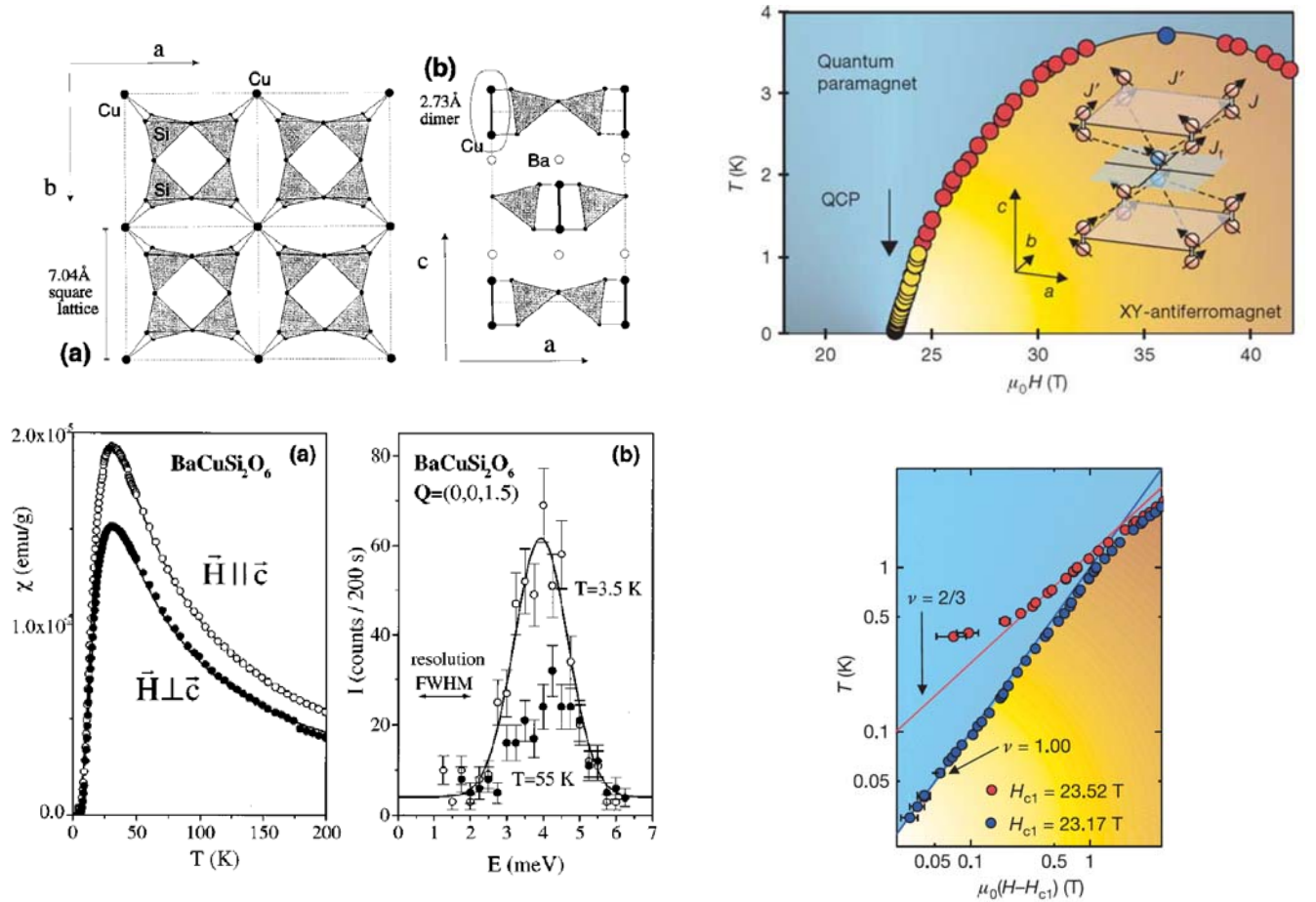


Рисунок 1.9. Левая панель: фрагмент кристаллической решетки, температурные зависимости магнитной восприимчивости и сканы при постоянном Q в $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [4]. Правая панель: фазовая диаграмма и полевая зависимость критической температуры в $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [43].

§1.2. Квазиодномерные магнетики

1.2.1. Однородная цепочка полуцелочисленных спинов

Антиферромагнитная цепочка со спином $S=1/2$:

$$\hat{H} = J \sum_i S_i \cdot S_{i+1}, \quad (1.14)$$

где $J > 0$ обозначает антиферромагнитный обмен между ближайшими соседями может быть точно разрешена, то есть ее собственные значения могут быть получены из уравнений Бете [44]. Первые попытки описания термодинамических свойств такой системы были сделаны еще в 60 – годах в работах [45,46], где довольно хорошо была описана высокотемпературная область.

Расчет магнитной восприимчивости и теплоемкости кольца N спинов Гейзенберга был сделан в работе [46]. Кривые, полученные в пределе $N \rightarrow \infty$, показаны на рисунке 1.10. Пологий максимум на кривой $\chi(T)$ определяется соотношениями:

$$\frac{\chi_{\max} |J|}{g^2 \mu_B^2} \approx 0.7346, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 1.282 \quad 1.15$$

Пологий максимум на кривой $C(T)$ определяется соотношениями:

$$\frac{C_{\max}}{Nk_B} \approx 0.35, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 0.962 \quad 1.16$$

Уточнение низкотемпературных значений магнитной восприимчивости и теплоемкости были получены из нелинейных интегральных уравнений для двух функций элементарных возбуждений [47,48]. Полученные температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости приведены на рисунке 1.11.

Пологий максимум на кривой $\chi(T)$ определяется соотношениями:

$$\frac{\chi_{\max} |J|}{g^2 \mu_B^2} \approx 0.146926279, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 0.6408510 \quad 1.17$$

Пологий максимум на кривой $C(T)$ определяется соотношениями:

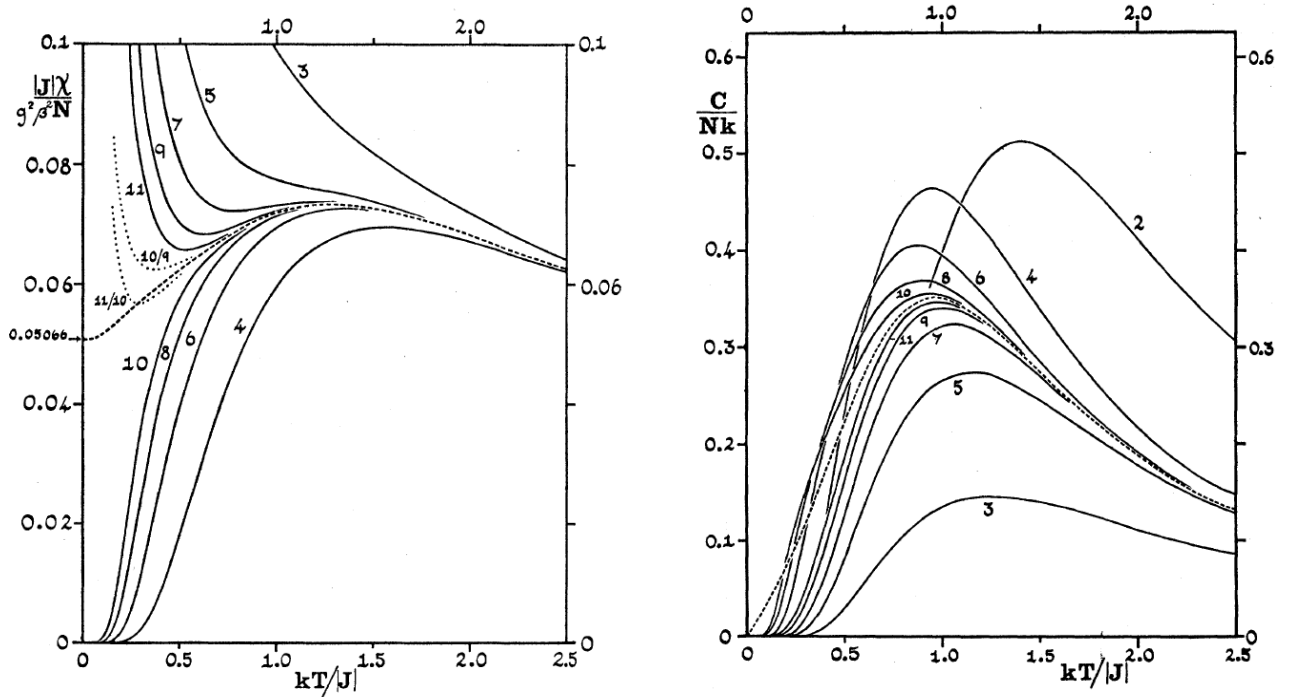


Рисунок 1.10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (слева) и теплоемкости (справа) для Гейзенберговских антиферромагнитных кластеров. Цифрами обозначены число звеньев в кластерах, приближение цепочки $N \rightarrow \infty$ представлены пунктирными линиями [46]. Приведенные графики взяты из оригинальной статьи, где расчеты проведены в записи гамильтониана через $2J$.

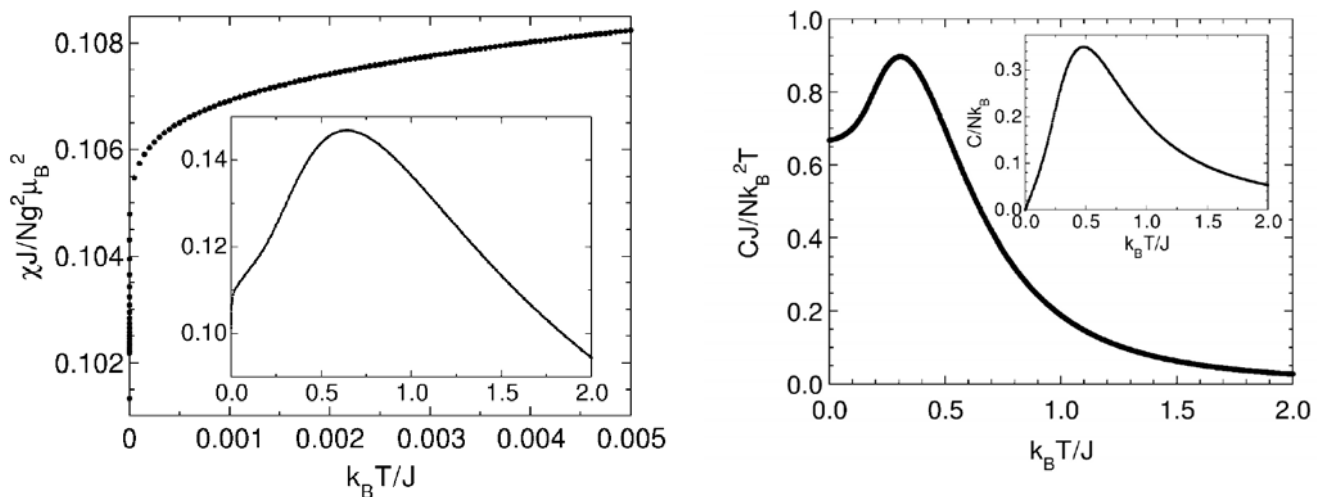


Рисунок 1.11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (слева) и теплоемкости (справа) для Гейзенберговских однородных антиферромагнитных цепочек $S = 1/2$ [48].

$$\frac{C_{\max}}{Nk_B} \approx 0.3497121235, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 0.48028487 \quad (1.18)$$

При обработке экспериментально полученных значений температурной зависимости магнитной восприимчивости удобно использование аналитических выражений. Зависимость $\chi(T)$ для однородной антиферромагнитной цепочки $S = 1/2$ в широком интервале температур может быть представлена полиномом [47]:

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{A_0 + A_1\left(\frac{J}{2k_B T}\right) + A_2\left(\frac{J}{2k_B T}\right)^2}{1 + B_1\left(\frac{J}{2k_B T}\right) + B_2\left(\frac{J}{2k_B T}\right)^2 + B_3\left(\frac{J}{2k_B T}\right)^3}, \quad (1.19)$$

где коэффициенты $A_0=0.25$, $A_1=0.14995$, $A_2=0.30094$, $B_1=1.98620$, $B_2=0.68854$, $B_3=6.06260$.

В подавляющем большинстве квазиодномерных соединений с большими величинами констант обменного взаимодействия при некоторой температуре происходит трехмерное магнитное упорядочение из-за междоцепочечного взаимодействия. Наиболее известным металлооксидным соединением, где свойства однородной антиферромагнитной Гейзенберговской цепочки реализуются в наиболее чистом виде является $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ [49].

В этом соединении магнитоактивные катионы меди ($d_{x^2-y^2}$, $S = 1/2$) находятся в пирамидальном окружении кислородных анионов. Пирамиды, соединенные между собой MoO_4 группами, формируют двумерные плоскости ас, как показано на левой панели рисунка 1.12. Причем, магнитные пирамиды могут взаимодействовать между собой через промежуточные молибденовые группы по путям J и J'. Но если в случае J связь организована через базальные атомы кислорода в пирамиде CuO_5 , то в случае J' молибденовая группа координирует базальные и апикальные атомы кислорода в соседних пирамидах, что значительно ослабляет этот обмен.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ присутствует широкий максимум в области низких температур. Теоретическая обработка в модели однородных антиферромагнитных цепочек представлена пунктирной линией и качественно согласуется с экспериментальными данными

для $J = 10$ К. Экспериментальные значения параметров максимума $\chi_{\max} J / N g^2 \mu_B^2$ $k_B T_{\max} / J$ очень близки к приведенным в формуле 1.17. На температурной зависимости теплоемкости этого соединения также присутствует широкий максимум, как показано на правой панели рисунка 1.12, который проявляется более ярко для магнитной теплоемкости C_M после вычитания решеточного вклада с использованием немагнитного аналога $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$. На зависимости $C_M(T)$ отсутствуют указания на переход в магнитоупорядоченное состояние вплоть до 0.1 К. Экспериментальные значения параметров максимума $C_{\max} R$ и $T_{\max}$ также близки к модели однородной антиферромагнитной цепочки, описываемой формулой 1.18 [49].

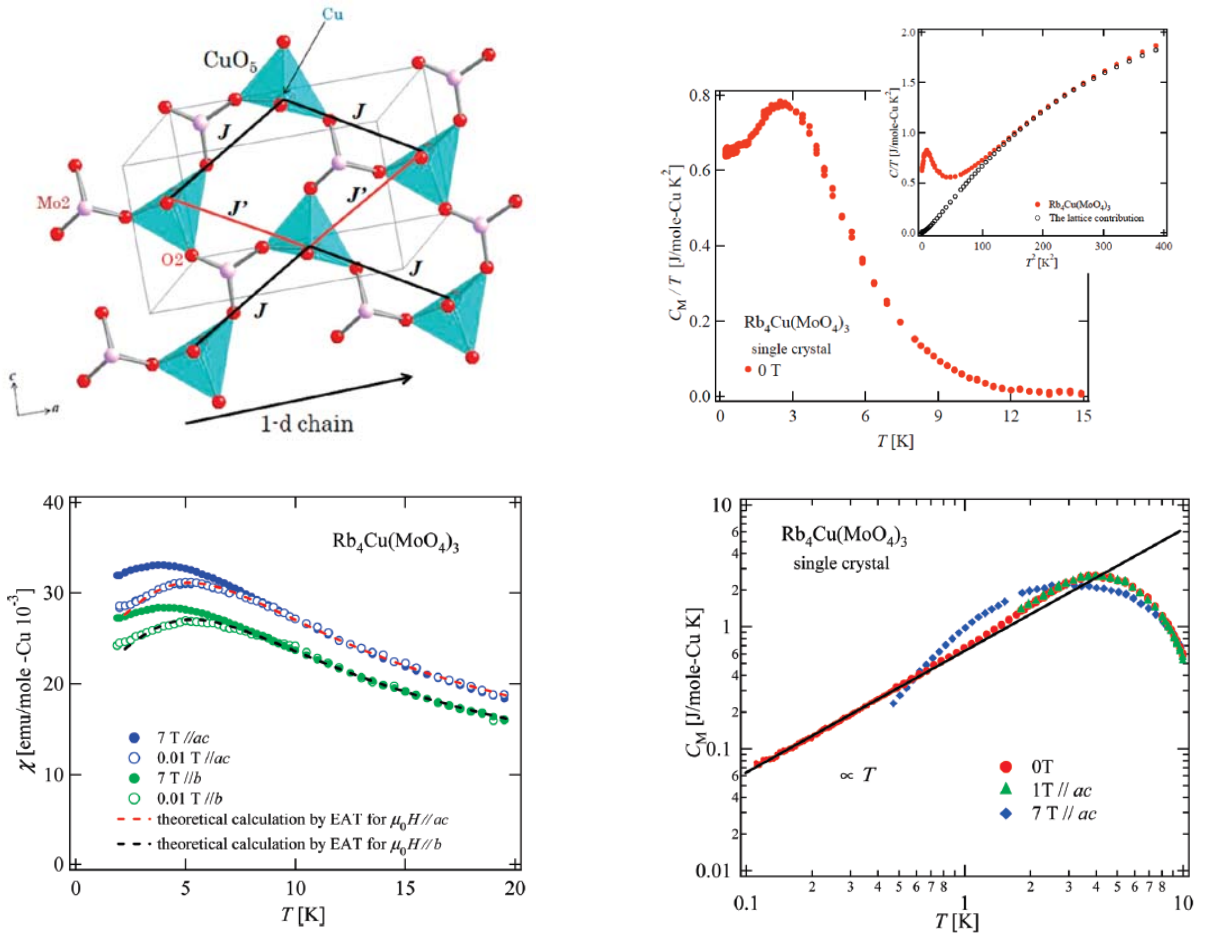


Рисунок 1.12. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры и температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$. Правая панель: температурные зависимости теплоемкости C и магнитного вклада C_M для $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ в разных температурных интервалах [49].

В целом, однородная антиферромагнитная цепочка является бесщелевой магнитной жидкостью и не должна испытывать магнитного упорядочения вплоть до $T = 0$ К. Дальний порядок в цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием J , разрушается переворотом одного спина. При этом магнитная энергия увеличивается на $2J$, а энтропия увеличивается на $k \ln N$. Изменение свободной энергии при перевороте спина записывается как: $\Delta F = 2J - kT \ln N$ и может быть сделано отрицательным при любой сколь угодно низкой температуре, за счет выбора достаточно большого числа звеньев в цепи N [50].

1.2.2. Однородная цепочка с конкурирующими обменными взаимодействиями. Модель Маджумдара – Гоша

Некоторое усложнение модели однородной цепочки Гейзенберга, где соседние магнитные центры связаны обменным взаимодействием J_1 , может быть сделано путем добавления взаимодействия со следующим за ближайшим соседом J_2 , как показано на вставке к рисунку 1.13. Это может приводить к фрустрации и появлению новых основных состояний. Гамильтониан такой системы может быть записан как:

$$\hat{H} = \sum_i J_1 S_i \cdot S_{i+1} + J_2 S_i \cdot S_{i+2} \quad (1.19)$$

В такой записи $J > 0$ отвечает антиферромагнитному взаимодействию (AF), $J < 0$ – ферромагнитному (FM). Фазовая диаграмма такой одномерной цепочки $S = 1/2$ представлена на рисунке 1.13.

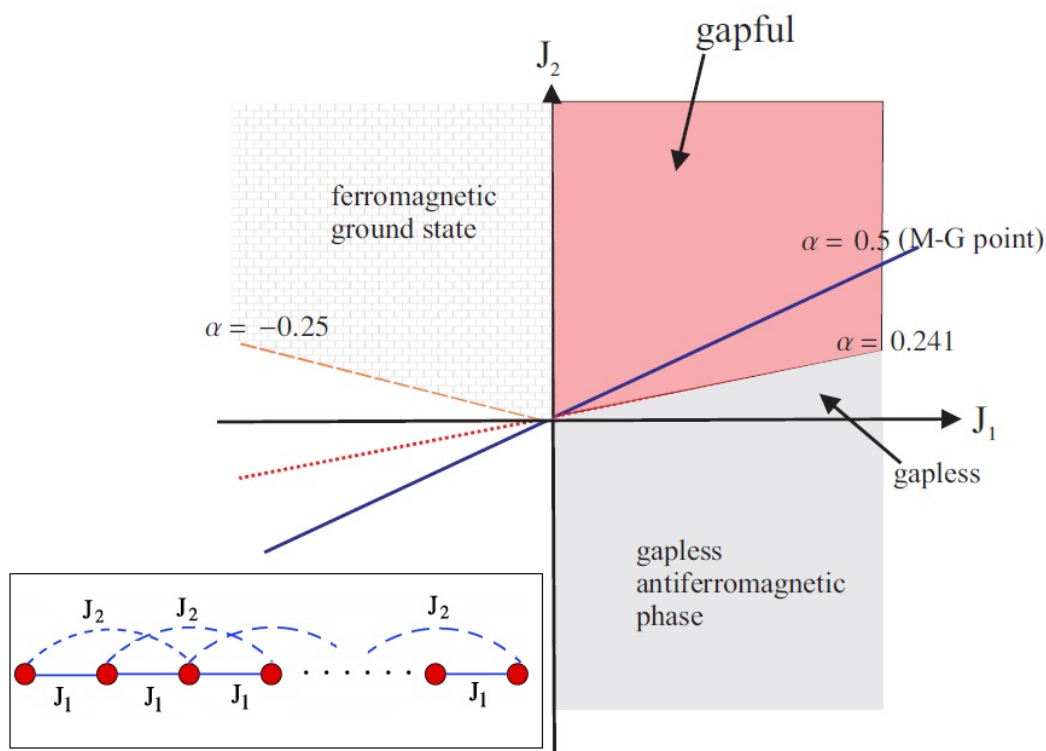


Рисунок 1.13. Фазовая диаграмма Гейзенберговского магнетика с фрустрирующим обменом со следующим за ближайшим соседом [51]. На вставке представлена антиферромагнитная цепочка с обменом между ближайшими соседями J_1 и со следующими за ближайшими соседями J_2 .

Когда $J_1 > 0$ и $J_2 > 0$ (AF-AF), основное состояние такой системы - спиновая жидкость. Увеличение отношения обменных параметров $\alpha = J_2/J_1$ индуцирует фазовый переход из бесщелевого в спин – щелевое состояние димеризованной фазы. Критическая точка α_c определена численно и составляет 0.241. При дальнейшем увеличении отношения обменных параметров до $\alpha = 0.5$ реализуется так – называемая точка Маджумдара – Гоша, когда основное состояние представляет собой набор синглетных пар, составленных из ближайших соседей. Когда $J_1 < 0$ и $J_2 > 0$ (F-AF) и $-1/4 \leq \alpha \leq 0$, то основное состояние является полностью ферромагнитным, а для $\alpha > -1/4$ оно представляет собой несоизмеримую спираль с суммарным моментом $S=0$ и углом поворота $\cos\varphi = -J_1/4J_2 = 1/4\alpha$. Предполагается, что в этом несоизмеримом состоянии щель подавлена [51-55].

Несмотря на большое количество экспериментальных исследований металлоокисных систем с однородными цепочками, фрустрированными J_1 - J_2 взаимодействиями, к настоящему моменту не были обнаружены таковые в критических точках α , разделяющих границы существования фаз на рисунке 1.13. Однако, в работе [56] была предпринята попытка систематизации имеющихся цепочек с конкурирующими FM-AF взаимодействиями по мере приближения к квантовой критической точке $\alpha_c = -1/4$. Как показано на рисунке 1.14, при приближении к квантовой критической точке угол поворота соседних спинов в спирали сокращается, тем самым ее период увеличивается. Наиболее близко расположенным к квантовой критической точке соединением в этой модели был обозначен $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Предположительно, основное состояние в нем представляет собой длиннопериодную несоизмеримую спираль.

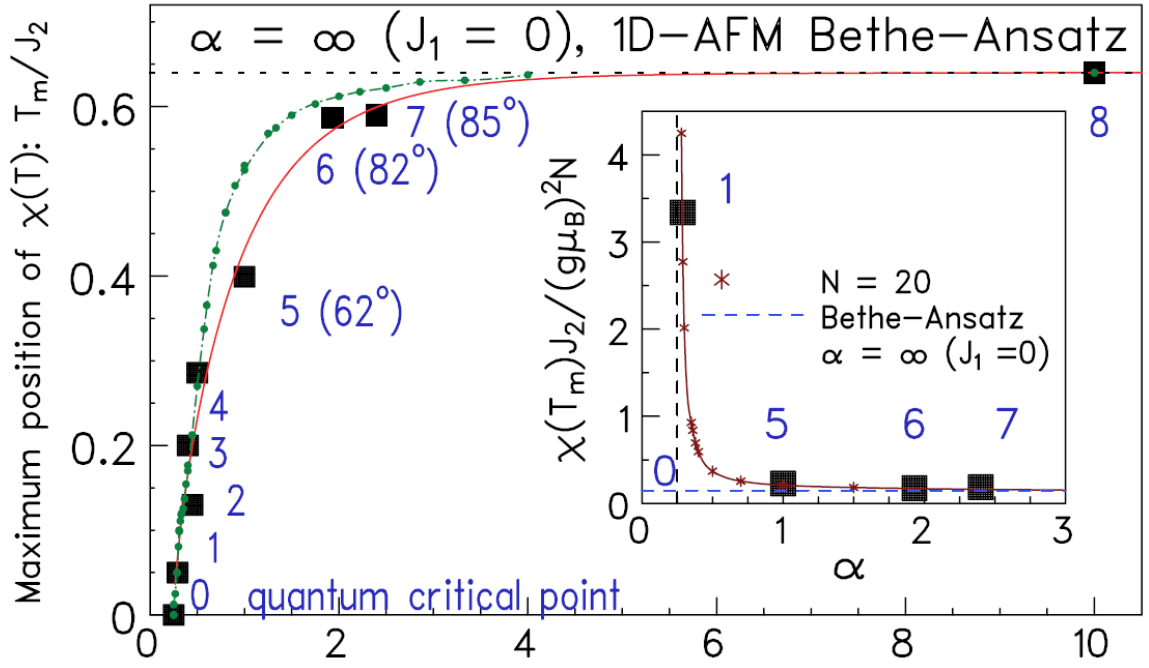


Рисунок 1.14. Эмпирические единицы температуры максимума на восприимчивости T_m^χ , отнесенные к значению параметра J_2 , полученного в модели J_1 - J_2 (FM-AFM) фрустрированной цепочки в купратах (черные квадраты). 0: $\alpha_c = 0.25$; 1: $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$; 2: $\text{Pb}_2[\text{CuSO}_4(\text{OH})_2]$; 3: $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; 4: $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; 5: LiCu_2O_2 ; 6: NaCu_2O_2 ; 7: LiCuVO_4 ; 8: SrCuO_2 . Измеренные значения угла поворота в спирали приведены в скобках. Закрашенные точки представляют результат теоретического расчета методом полной диагонализации в модели J_1 - J_2 на кластере $N=20$. На вставке представлена зависимость для температуры максимума.

1.2.3. Альтернированная цепочка полуцелочисленных спинов

Альтернированная цепочка полуцелочисленных спинов $S=1/2$, схема которой представлена на Рис. 1.15, может эквивалентно описываться следующими гамильтонианами [47]:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J_2 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} = \\ &= \sum_i J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + \alpha J_1 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} = \sum_i J(1+\delta) \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J(1-\delta) \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1},\end{aligned}\quad (1.20)$$

где

$$\begin{aligned}J_1 &= J(1+\delta) = \frac{2J}{1+\alpha}, \alpha = \frac{J_2}{J_1} = \frac{1-\delta}{1+\delta}, \\ \delta &= \frac{J_1}{J} - 1 = \frac{J_1 - J_2}{2J} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, J = \frac{J_1 + J_2}{2} = J_1 \frac{1+\alpha}{2}\end{aligned}\quad (1.21)$$

с антиферромагнитными взаимодействиями $J_1 \geq J_2 \geq 0$ и параметрами альтернирования $0 \leq \alpha, \delta \leq 1$.

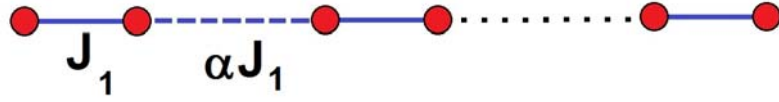


Рисунок 1.15. Схематическая модель цепочки с альтернированным взаимодействием.

Величина щели Δ такой альтернированной цепочки была определена с точностью до 1 % для $0 \leq \alpha \leq 0.9$ как [47, 56]:

$$\Delta^*(\alpha) = \frac{\Delta(\alpha)}{J_1} = (1-\alpha)^{3/4} (1+\alpha)^{1/4}, \Delta^*(\delta) = \frac{\Delta(\delta)}{J} = 2\delta^{3/4}\quad (1.22)$$

В работе [47] в одномагнетонном ($S = 1$) приближении были также получены аналитические формулы для описания температурных зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости при $T \rightarrow 0$ для альтернированных цепочек:

$$\frac{\chi J_1}{N_A g^2 \mu_B^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} f(\Delta^*)} \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^{1/2} e^{-\Delta/k_B T}\quad (1.23)$$

$$\frac{C}{N_A k_B} = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Delta/J_1}{f(\Delta^*)} \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{k_B T}{\Delta} + \frac{3}{4} \left(\frac{k_B T}{\Delta}\right)^2\right] e^{\Delta/k_B T} \quad (1.24)$$

где функция $f(\Delta^*)$, представленная на рисунке 1.16, может быть заменена константой для очень маленькой щели, когда $\alpha \sim 1$ ($\delta \ll 1$), либо может описываться полиномом в интервале $0 < \alpha < 0.4$:

$$f(\Delta^*) = \frac{\pi}{2} - 0.034289\Delta^* - 1.18953\Delta^{*2} + 0.40030\Delta^{*3} \quad (1.25)$$

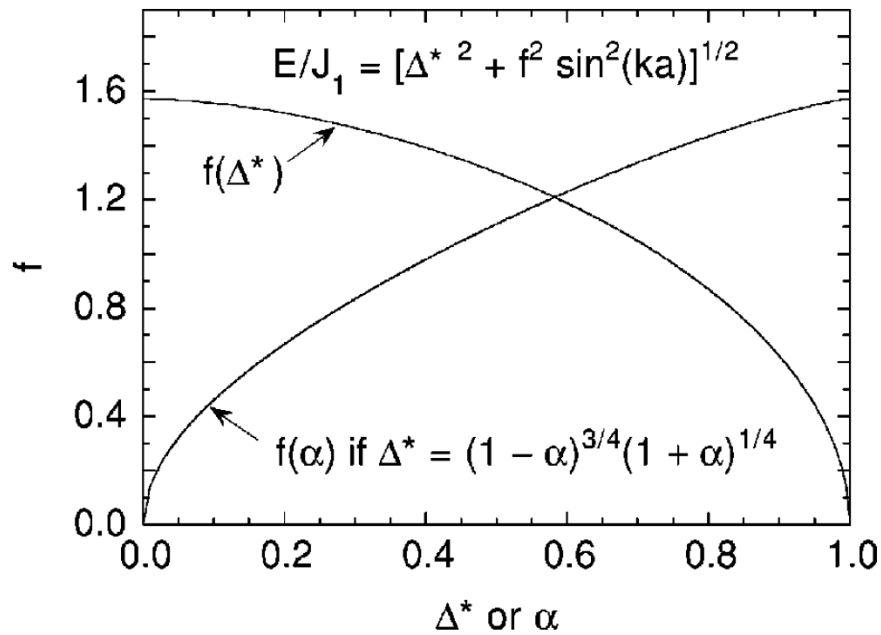


Рисунок 1.16. Функция $f(\Delta^*)$, полученная в одномагнетонном приближении для $S = 1/2$ антиферромагнитной альтернированной цепочки, где спиновая щель $\Delta^* = \Delta/J_1$ [47].

Численные расчеты магнитной восприимчивости χ и теплоемкости C альтернированных гейзенберговских цепочек в широком интервале температур выполнены в работе [58]. Результаты этих расчетов приведены на рисунке 1.17. Для любых значений параметра α на кривых $\chi(T)$ и $C(T)$ присутствует широкий максимум. Положение максимума на зависимости $\chi(T)$ не зависит от α , а положение максимума на зависимости $C(T)$ зависит от α и слабо зависит от J .

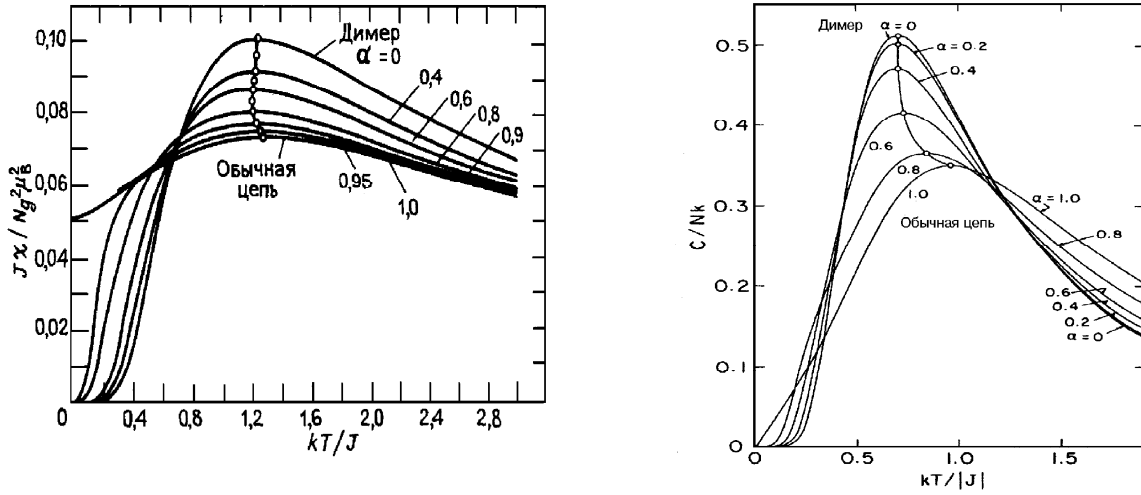


Рисунок 1.17. Расчет магнитной восприимчивости и теплоемкости для цепочек с полуцелочисленным спином с различными степенями альтернирования [50].

В широком интервале температур также получены аналитические зависимости $\chi(T)$ в записи гамильтониана через $2J$, которая может быть представлена сложным полиномом [59]:

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{|J|} \frac{A_0\left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^2 + A_1\left(\frac{k_B T}{|J|}\right) + A_2}{\left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^3 + B_1\left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^2 + B_2\left(\frac{k_B T}{|J|}\right) + B_3}, \quad (1.26)$$

где численные значения коэффициентов составляют для $0 \leq \alpha \leq 0.4$

$$\begin{aligned} A_0 &= 0.25, & A_1 &= -0.12587 + 0.22752\alpha, & A_2 &= 0.019111 - 0.13307\alpha + 0.509\alpha^2 - \\ & & & 1.3167\alpha^3 + 1.0081\alpha^4, & B_1 &= -0.10772 + 1.4192\alpha, & B_2 &= -0.0028521 - 0.42346\alpha + 2.1953\alpha^2 - \\ & & & 0.82412\alpha^3, & B_3 &= 0.37754 - 0.067022\alpha + 5.9805\alpha^2 - 2.1678\alpha^3 + 15.838\alpha^4; \end{aligned}$$

а для $0.4 < \alpha \leq 1$

$$\begin{aligned} A_0 &= 0.25, & A_1 &= -0.13695 + 0.26387\alpha, & A_2 &= 0.017025 - 0.12668\alpha + 0.49113\alpha^2 - \\ & & & 1.1977\alpha^3 + 0.87257\alpha^4, & B_1 &= 0.070509 + 1.3042\alpha, & B_2 &= -0.0035767 - 0.40837\alpha + 3.4862\alpha^2 - \\ & & & 0.73888\alpha^3, & B_3 &= 0.36184 - 0.06528\alpha + 6.65875\alpha^2 - 20.945\alpha^3 + 15.425\alpha^4. \end{aligned}$$

Соединение $(VO)_2P_2O_7$ содержит две близко расположенных цепочки магнитоактивных ионов V^{4+} . Ранее оно рассматривалось как спиновая лестница. Однако, по данным более поздних работ его скорее следует рассматривать в

качестве соединения, в котором присутствуют два вида альтернированных спиновых цепочек. Именно эта модель представлена далее.

Кристаллическая структура $(VO)_2P_2O_7$ показана на рисунке 1.18. Элементарная ячейка содержит восемь неэквивалентных положений ванадия и фосфора. Оба типа альтернированных цепочек (**A** и **B**) направлены вдоль оси b , каждая из них содержит пары связанных по ребру VO_5 пирамид, которые разделены PO_4 тетраэдрами [60].

При самых низких температурах в спектрах ^{31}P ядерного магнитного резонанса $(VO)_2P_2O_7$ был найден только один пик, отвечающий немагнитному основному состоянию этого соединения, как показано на рисунке 1.18. С увеличением температуры этот пик смещается и расщепляется сначала на две, а затем на четыре линии. То есть восемь позиций фосфора разделяются на четыре группы, которые чувствуют различные внутренние поля, создаваемые ионами V. Затем, при самых высоких температурах в спектре вновь наблюдается лишь один пик. Смещение и немонокотонное изменение амплитуд отдельных линий при повышении температуры указывает на нескольких спиновых компонент с различными температурными зависимостями магнитной восприимчивости. Оценка щели для каждой из четырех спиновых компонент проводилась по низкотемпературному ходу сдвига Найта для квадратичного закона дисперсии магнетонов. Четыре линии в спектре ядерного магнитного резонанса разбиваются на две группы, различающиеся температурным ходом сдвига Найта и величиной щели. Для одной группы пиков $\Delta = 35$ К, для другой группы $\Delta = 52$ К. В спектре ^{51}V наблюдался лишь один пик, а величина щели, определяемая по его сдвигу Найта составляла $\Delta = 68$ К. Расхождение в величинах щелей, определяемых из сдвига Найта ^{31}P и ^{51}V , может быть связано с тем, что на ионы фосфора действуют внутренние поля ионов ванадия, принадлежащих разным цепочкам [60].

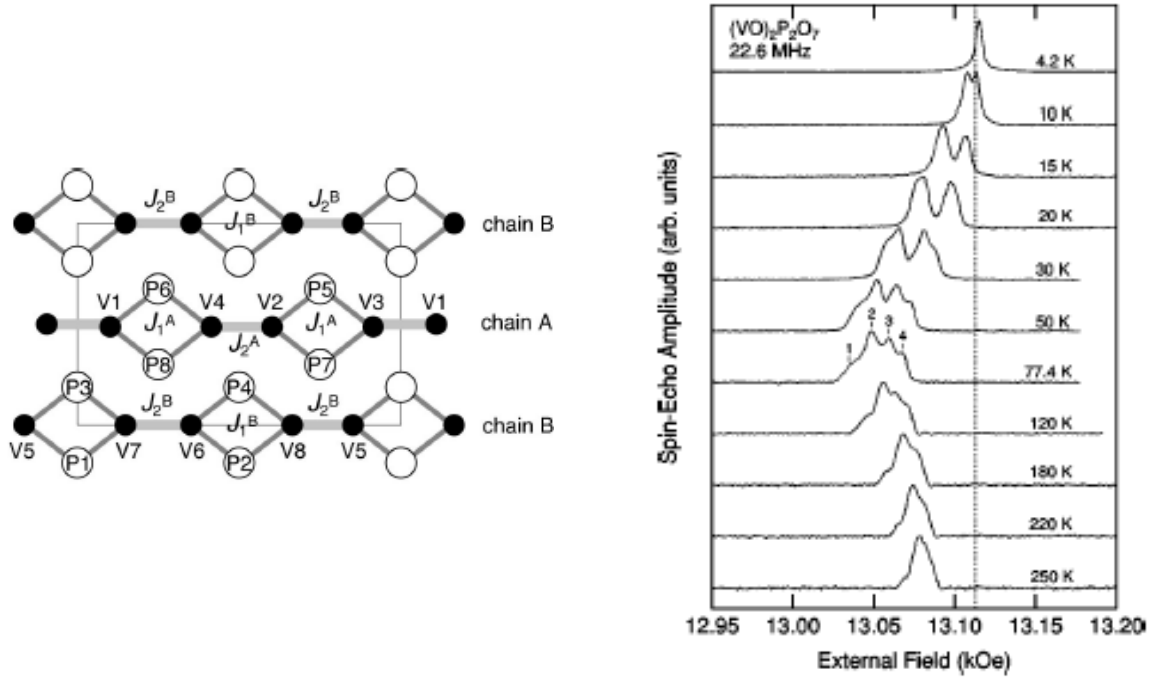


Рисунок 1.18. Левая панель: схематическое представление кристаллической структуры $(VO)_2P_2O_7$. Правая панель: спектры ядерного магнитного резонанса ^{31}P в $(VO)_2P_2O_7$ при вариации температуры [59, 60].

Как показано на рисунке 1.19, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [61] были обнаружены две дисперсионные кривые и, соответственно, две щели $\Delta_1 = 36$ К и $\Delta_2 = 69$ К. Обе дисперсионные кривые указывают на большую величину параметра антиферромагнитного обмена вдоль оси b . На границе зоны Бриллюэна в этом направлении энергии двух ветвей сравниваются и достигают $E \sim 180$ К. Структурная элементарная ячейка совпадает с магнитной элементарной ячейкой, поэтому дисперсия магнитных возбуждений наблюдается во всей зоне Бриллюэна. Используя закон дисперсии для альтернированной цепочки $E = \sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{\pi}{2}J\right)^2 \sin^2(q)}$ (q – волновой вектор) и значения энергии двух

ветвей на границе зоны Бриллюэна можно оценить среднюю величину параметра антиферромагнитного обмена $J = (J_1 + J_2)/2$ для каждой из двух цепочек. Масштаб альтернирования в каждой цепочке $\delta = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ ($\alpha = J_2/J_1$) определяется из выражения

$\Delta(\delta)/J \approx 2\delta^{3/4}$ [50]. Результаты расчетов для цепочек А и В приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Магнитные параметры альтернированных цепочек в $(VO)_2P_2O_7$.

Параметры	Щель Δ (К)	Параметр альтернирования α	Обмен J_1 (К)	Обмен J_2 (К)
Цепочка А	68	0.67	136	92
Цепочка В	35	0.83	124	103

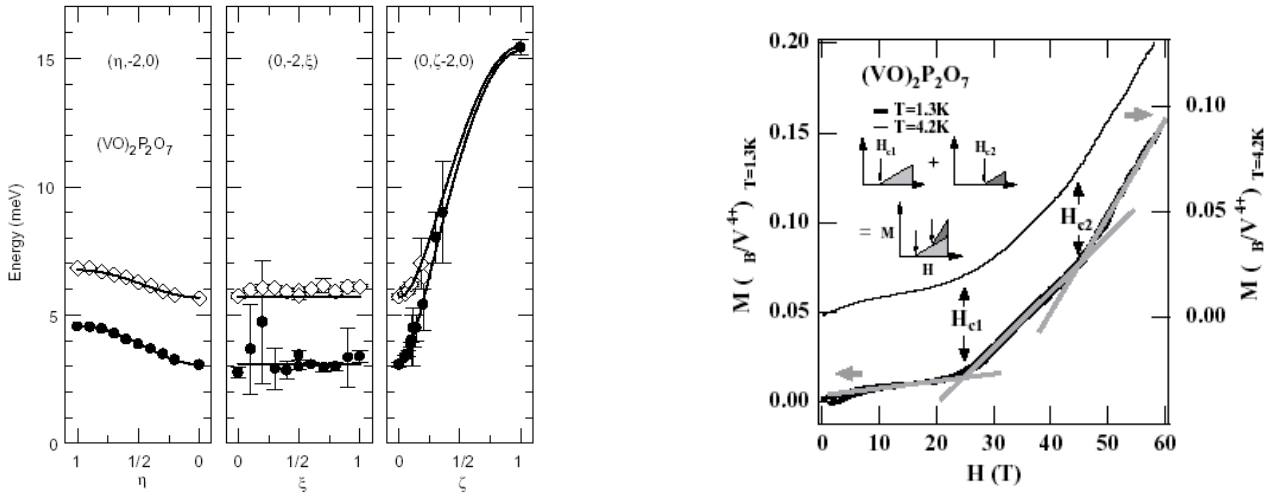


Рисунок 1.19. Левая панель: Дисперсионные кривые магнитных возбуждений в $(VO)_2P_2O_7$. Правая панель: полевые зависимости намагниченности в $(VO)_2P_2O_7$ [61,62].

Полевая зависимость намагниченности $(VO)_2P_2O_7$ также свидетельствует о наличии двух щелей в спектре магнитных возбуждений этого соединения при низких температурах [62], рисунок 1.19. На зависимости $M(H)$ присутствуют перегибы при критических значениях магнитного поля $H_{C1} = 25$ Т и $H_{C2} = 46$ Т. Из соотношения, $\Delta_{1,2} = g\mu_B H_{C1,2}/k$, можно определить значения щелей, как $\Delta_1 = 33$ К и $\Delta_2 = 62$ К, что хорошо согласуется с данными по неупругому рассеянию нейтронов.

1.2.4. Однородная цепочка целочисленных спинов

Однородная антиферромагнитная цепочка $S = 1$ с одноионной анизотропией не испытывает дальнего магнитного порядка, но обладает щелью в спектре магнитных возбуждений. Гамильтониан такой цепочки можно записать как [63,64]:

$$\hat{H} = |J| \sum_i \left(\hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + \lambda \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + \mu (\hat{S}_i^z)^2 \right), \quad (1.27)$$

где J – интеграл обменного магнитного взаимодействия, λ и μ – коэффициенты анизотропии и расщепления в нулевом поле.

Описание низкоэнергетических возбуждений только магнонами некорректно для систем с легкоосной анизотропией, и необходимо учесть существование солитонов. Если магнон в случае сильной анизотропии трактовался как опрокидывание одного спина, то солитон представляет собой коллективное возбуждение всей системы. Переворот спина происходит не на одном узле, а включает некоторое (всегда нечетное) число спинов. Так как солитон содержит нечетное число спинов решетки, то допустимая величина спина солитона зависит от цепочки, в которой он формируется. Спин солитона будет целочисленным, если спины в цепочке целочисленные, и полуцелочисленным, если спины в цепочке полуцелочисленные [50].

Оценка щели в цепочке $S = 1$ сделана в ряде теоретических работ и определяется выражением $\Delta \approx 0.41 J$ [65]. Для $\mu = 0$ щель существует в интервале $0 \leq \lambda \leq 1.18$. Для $\mu \neq 0$ щель отлична от нуля только для $-0.25 \leq \mu/2J \leq 0.8$. Для $\mu < 0$ щель быстро уменьшается с ростом μ [66].

Для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть использована формула, полученная с использованием Паде аппроксимации [67]:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta J}{k_B T}\right) \frac{\sum_{i=1}^m A_i \left(\frac{J}{k_B T}\right)^i}{\sum_{j=1}^n B_j \left(\frac{J}{k_B T}\right)^j} \quad (1.28)$$

где Δ - относительная щель между синглетным и триплетным состояниями, J – антиферромагнитное взаимодействие в цепочке, и численные коэффициенты $A_1=0.67855$, $A_2=1.2698$, $A_3=0.65478$, $A_4=0.14123$, $A_5=0.087773$, $A_6=-9.175 \cdot 10^{-5}$, $B_1=1.6$, $B_2=2.6533$, $B_3=2.5159$, $B_4=1.6783$, $B_5=0.41951$, $B_6=0.041205$. Вид зависимости $\chi(T)$ в безразмерных координатах показан на рисунке 1.20 (левая панель).

Температурная зависимость теплоемкости антиферромагнитной цепочки $S=1$ вычислялась методом Монте – Карло [68]. На зависимости $C(T)$ присутствует широкий максимум с температурой $T_{\max} \sim 2\Delta(0.8J)$. Пример теоретически рассчитанных теплоемкостей на цепочках разной длины приведен на правой панели рисунка 1.20.

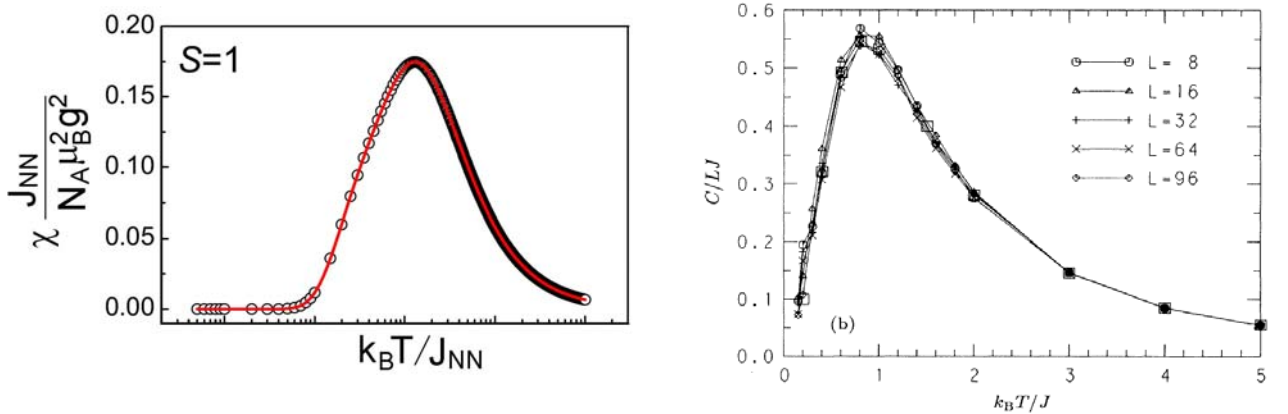


Рисунок 1.20. Теоретически рассчитанные температурные зависимости магнитной восприимчивости (левая панель) и теплоемкости (правая панель) для антиферромагнитных цепочек $S = 1$ [67,68].

Система $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ является реализацией неупорядоченной антиферромагнитной цепочки Халдейна $S=1$. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединения $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ представлены на рисунке 1.21. Это вещество обладает тетрагональной симметрией, октаэдры NiO_6 , соединенные по ребру, формируют винтовые цепочки вдоль оси c . Эти цепочки разделены между собой ионами Pb^{2+} и тетраэдрами VO_4 . Расстояние между ближайшими ионами Ni в цепочке составляет $2.8 \text{ \AA}$, между цепочками – $5.9 \text{ \AA}$.

[69]. На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ присутствует широкий максимум при $T \sim 120$ К ниже которого χ экспоненциально убывает при $T \rightarrow 0$ К. Оценка обменного взаимодействия в цепочке из высокотемпературного участка составляет $J = 95$ К, что определяет щель в спектре магнитных возбуждений $\Delta \approx 39$ К. Это значение хорошо согласуется с данными нейтронографических исследований ($\Delta = 46$ К), и оценкой по спаду магнитной восприимчивости ($\Delta \sim 30$ К). Учет взаимодействия между цепочками $J' \sim 1$ К и параметра анизотропии $D = 3$ К позволяет получить лучшее согласие расчетов с результатами эксперимента. Согласно этим расчетам основное состояние системы $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ на фазовой диаграмме $D - J'$ находится в спин-щелевой неупорядоченной фазе, но близко к границе спин-щелевой и упорядоченной фаз [70].

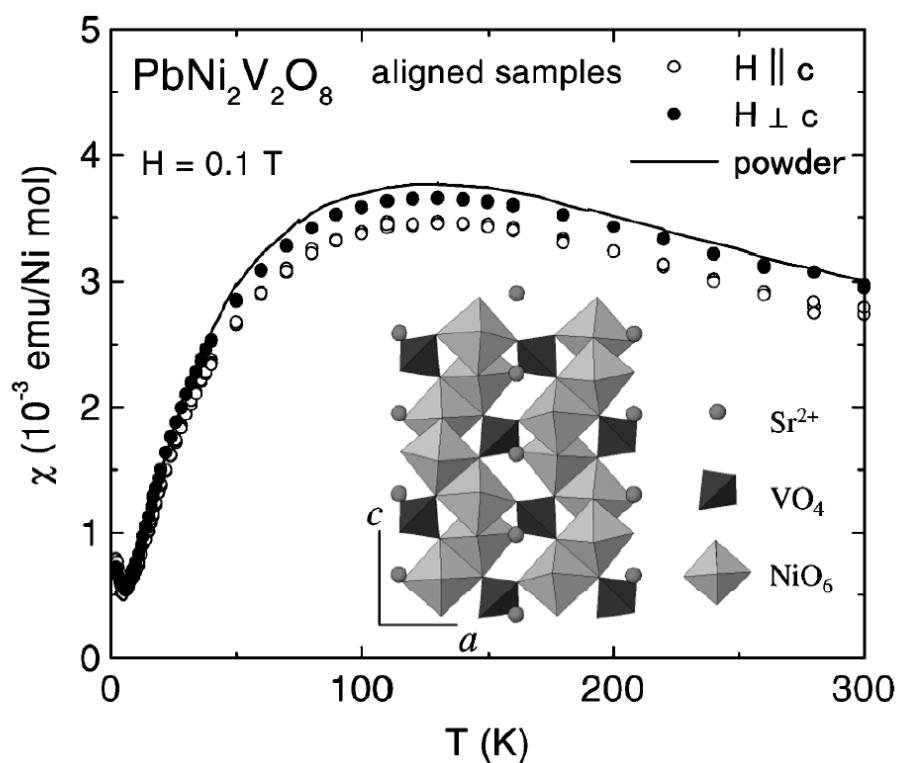


Рисунок 1.21. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов и порошка $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. На вставке приведен фрагмент кристаллической структуры $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [69].

Таблица 1.3. Спин $S = 1$ антиферромагнитные цепочки и их магнитные параметры.

Соединение	Структурные цепочки	Обмены в цепчке J (K)	Одноионная анизотропия B (K)	Работа
$\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	Октаэдры NiO_6 , соединенные через ребра формируют "скрученные" цепочки	104, ND 95, χ	3, ND	[70]
Y_2BaNiO_5	октаэдры NiO_6 , соединенные по вершине	285, χ 244, ND	10, ND	[71,72] [73]

χ - оценка обменного взаимодействия из температурной зависимости магнитной восприимчивости;

ND - оценка щели из данных неупругого рассеяния нейтронов.

1.2.5. Спин-Пайерлсовский переход

Единственным известным к настоящему времени представителем металлооксидов, испытывающим спин-Пайерлсовский переход, является CuGeO_3 . Этот переход реализуется в кристаллах, содержащих изолированные однородные цепочки полуцелочисленных спинов. Такие цепочки не имеют щели в спектре магнитных возбуждений. Однако, общая энергия кристалла может быть понижена за счет альтернирования обменного взаимодействия. При спин-Пайерлсовском переходе происходит удвоение периода кристаллической решетки, что отвечает проигрышу в энергии упругой подсистемы, но открывается щель в спектре магнитных возбуждений, что эквивалентно выигрышу в энергии магнитной подсистемы [50].

Соединение CuGeO_3 имеет орторомбическую структуру с параметрами $a = 4.81 \text{ \AA}$, $b = 8.43 \text{ \AA}$, $c = 2.95 \text{ \AA}$ и содержит две формульных единицы на элементарную ячейку [74]. Здесь цепочки октаэдров CuO_6 и разделяющие их цепочки тетраэдров GeO_4 расположены вдоль оси c . Носителями магнитного момента $S = 1/2$ служат ионы Cu^{2+} с незаполненной d-оболочкой.

Спин-пайерлсовский переход был обнаружен в CuGeO_3 в измерениях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на монокристаллах [75]. Как показано на рисунке 1.22, с понижением температуры при $T_M \sim 56 \text{ K}$ наблюдается корреляционный максимум, а при $T_C \sim 14 \text{ K}$ вдоль всех кристаллографических направлений наблюдалось резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Обработка зависимости $\chi(T)$ при высоких температурах в модели квантовой цепочки полуцелочисленных спинов ($S = 1/2$) [46] позволяет оценить интеграл обменного взаимодействия вдоль цепочки как $J_C \sim 88 \text{ K}$ по уравнению 1.17. Оценка интегралов обменного взаимодействия со следующими за ближайшими соседями в цепочке J'_C , а также взаимодействия между цепочками вдоль главных кристаллографических направлений J_A и J_B , были проведены в экспериментах по рассеянию нейтронов. Для $J_C = 120 \text{ K}$ отношение J'_C/J_C составило 0.2, $J_A = 0.1J_C$, $J_B = 0.01J_C$ [76]. Последние соотношения характеризуют одномерность магнитной структуры CuGeO_3 .

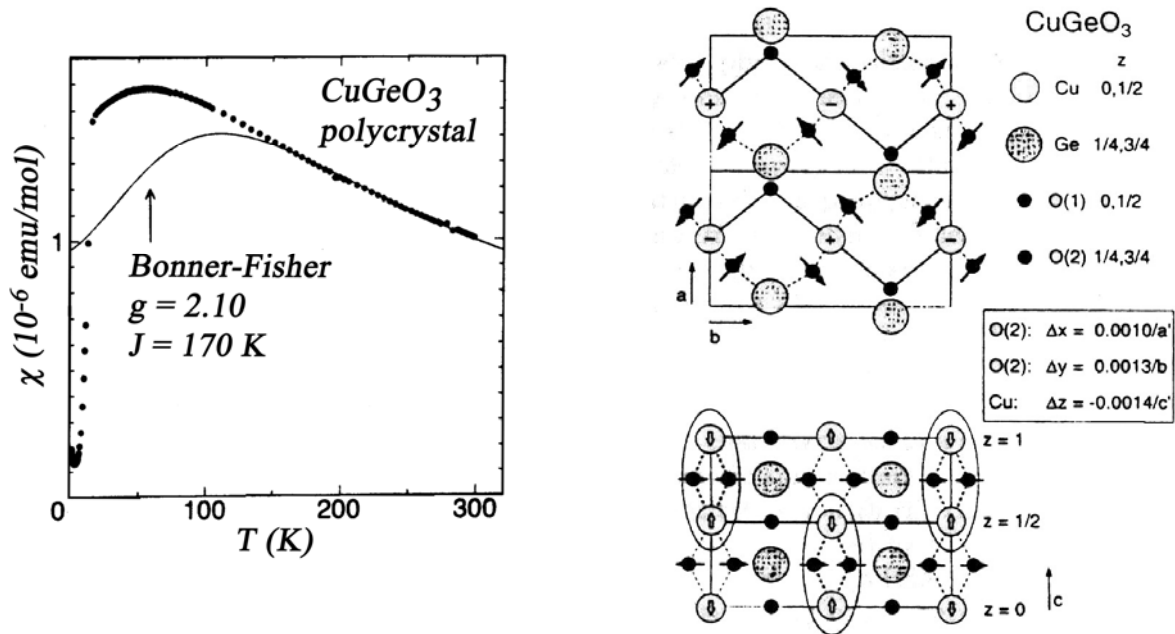


Рисунок 1.22. Температурная зависимость магнитной восприимчивости CuGeO_3 . Сплошной линией представлена аппроксимация по модели Боннер-Фишера. На правой панели приведена схема атомных смещений при спин-пайерлсовском переходе в CuGeO_3 [76].

Оценка магнитной щели, открывающейся в спектре магнитных возбуждений, была проведена из обработки зависимости $\chi(T)$ при $T < T_C$ по модели Булаевского $\Delta(T) = 1.64\delta(T)J_C$, $\Delta(0) = 24$ K. При этом параметр альтернирования обменного интеграла в цепочке δ составил 0.17 и, тем самым, $J_C^{1,2} = 1.41$ ($J_C^{1,2}(T) = J_C\{1 \pm \delta(T)\}$).

Спин-пайерлсовский переход в CuGeO_3 сопровождается аномалией λ -типа в теплоемкости [77]. Коэффициенты теплового расширения демонстрируют резко анизотропное поведение в этом соединении [78, 79]. Так как спин-пайерлсовский переход сопряжен со статическими искажениями кристаллической решетки, то в рентгенографических экспериментах и дифракции нейтронов наблюдается удвоение периода кристаллической ячейки, [80]. Причем наибольшие смещения испытывают ионы Cu^{2+} , которые движутся вдоль оси c , и ионы O^{2-} в плоскости (a, b) . Величины смещений, вызывающие столь радикальные изменения

магнитных свойств германата меди, очень малы: $u_{\text{Cu}}^{\text{C}} \sim -0.0014$, $u_{\text{O}}^{\text{A}} \sim 0.0010$, $u_{\text{O}}^{\text{B}} \sim 0.0013$.

Результирующую деформацию решетки можно представить как альтернированное вращение тетраэдров GeO_4 вокруг оси, соединяющей апикальные ионы кислорода. Такие вращения вызывают попеременные отрицательное и положительное смещения ионов меди вдоль оси c и, в конечном счете, даже малые смещения ионов германия вдоль оси b . Цепочки, из одной элементарной ячейки, димеризуются в противофазе, как видно из рисунка 1.22. Удвоение периода кристаллической решетки происходит не только вдоль оси c , но и вдоль оси a [50].

Магнитная фазовая диаграмма CuGeO_3 представлена на рисунке 1.23 [81]. Здесь области U, SP и M соответствуют однородной, димеризованной и несоизмеримой фазам. Фаза U характеризуется наличием только ближних корреляционных взаимодействий в цепочках. Фаза SP не содержит макроскопического магнитного момента, который появляется в фазе M. Здесь период магнитной и кристаллической структур несоизмеримы. Несоизмеримая фаза M отличается периодом не только от однородной фазы U, но и от димеризованной фазы SP. Без магнитного поля при $T = T_{\text{C}}$ происходит фазовый переход второго рода из фазы U в SP фазу, а в первом критическом поле при низких температурах имеет место фазовый переход первого рода из фазы SP в M фазу. Температуре перехода U-SP при $T_{\text{C}} = 14.3 \text{ K}$ ($H = 0$) отвечает поле перехода SP-M 12.5 T ($T = 0$). На магнитной фазовой диаграмме CuGeO_3 тройная точка находится при 11.5 K и 13 T . При охлаждении спин-пайерлсовского магнетика в поле выше критического он испытывает фазовый переход второго рода из однородного сразу в несоизмеримое магнитное состояние.

Первое критическое поле H_{C1} пропорционально температуре спин-пайерлсовского перехода T_{C} и величине щели в спектре магнитных возбуждений Δ . Связь между этими параметрами может быть записана как:

$$H_{\text{C1}} \sim 1.48 \frac{k T_{\text{C}}}{g \mu_{\text{B}}} \sim 0.84 \frac{\Delta}{g \mu_{\text{B}}}. \quad (1.29)$$

Причем в слабых полях уменьшение критической температуры ΔT пропорционально квадрату магнитного поля:

$$\frac{\Delta T}{T_c} \sim - \left(\frac{g \mu_B H}{2 k T_c(0)} \right)^2. \quad (1.30)$$

Значения критических полей в разных кристаллографических направлениях различаются из-за анизотропии фактора спектроскопического расщепления ($g_A = 2.06$, $g_B = 2.27$, $g_C = 2.15$) [82]. При низких температурах на полевых зависимостях намагниченности CuGeO_3 в области первого критического поля наблюдается гистерезис, величина которого составляет в около 0.1 Тл. После скачка намагниченности в первом критическом поле H_{C1} наблюдается ее монотонный рост, как показано на рисунке 1.23. В поле ~ 250 Т намагниченность CuGeO_3 достигает насыщения [83].

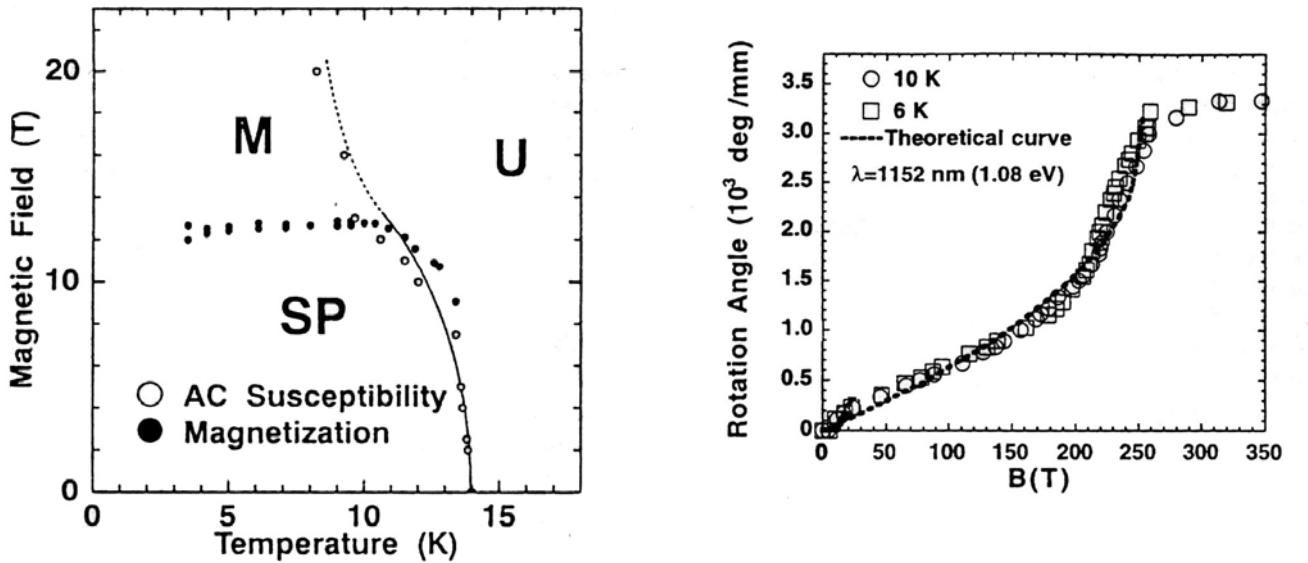


Рисунок. 1.23. Магнитная фазовая диаграмма CuGeO_3 (левая панель) [81]. Полевая зависимость угла фарадеевского вращения в CuGeO_3 (правая панель) [83].

Картина физических процессов в спин-пайерлсовских магнетиках при приложении внешнего магнитного поля выглядит следующим образом. В первом критическом поле H_{C1} часть димеров разрушается (в CuGeO_3 порядка 2%), и появившиеся "нормальные" магнитные моменты эквидистантно распределяются по цепочке. Гистерезис зависимостей $M(H)$ в области первого критического поля

указывает, в частности, на возможность пиннинга нормальных магнитных моментов на дефектах структуры.

Количество и расстояние между неспаренными магнитными моментами определяется магнитным полем. По мере увеличения магнитного поля число таких моментов возрастает, а расстояние между ними уменьшается. Самоорганизация несоизмеримой фазы спин-пайерлсовских магнетиков наблюдалась в рентгенографических исследованиях по появлению дополнительного периода кристаллической решетки, управляемого магнитным полем. Димеризованное состояние полностью разрушается лишь во втором критическом поле H_{C2} , величина которого оказывается сравнимой с удвоенным значением обменного интеграла в цепочке $2J_C$. При $H > H_{C2}$ вещество вновь оказывается в однородном состоянии, все магнитные моменты в котором, однако, направлены в одну сторону [50].

1.2.6. Орбитальный механизм димеризации спиновой цепочки

Однородные антиферромагнитные цепочки $S=1/2$, обладающие заметным энтропийным слагаемым в энергии, могут понизить ее за счет димеризации по орбитальному механизму упорядочения. Такой сценарий формирования основного состояния был обнаружен в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$. Эта система обладает моноклинной кристаллической решеткой с пространственной группой симметрии $C2/c$. Параметры решетки определены как $a = 9.692 \text{ \AA}$, $b = 8.874 \text{ \AA}$, $c = 5.301 \text{ \AA}$, угол $\beta = 106,85^\circ$ при $T = 300 \text{ K}$ [84]. В структуре пироксена присутствуют изолированные зигзагообразные цепочки соединенных по ребру октаэдров TiO_6 , как показано на рисунке 1.24. Цепочки соединены между собой через вершины тетраэдров SiO_4 и GeO_4 . При комнатной температуре в структуре $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ присутствует только одна позиция титана. Тем самым, здесь есть однородные антиферромагнитные цепочки полуцелочисленных спинов, составленные из октаэдров TiO_6 вдоль оси c .

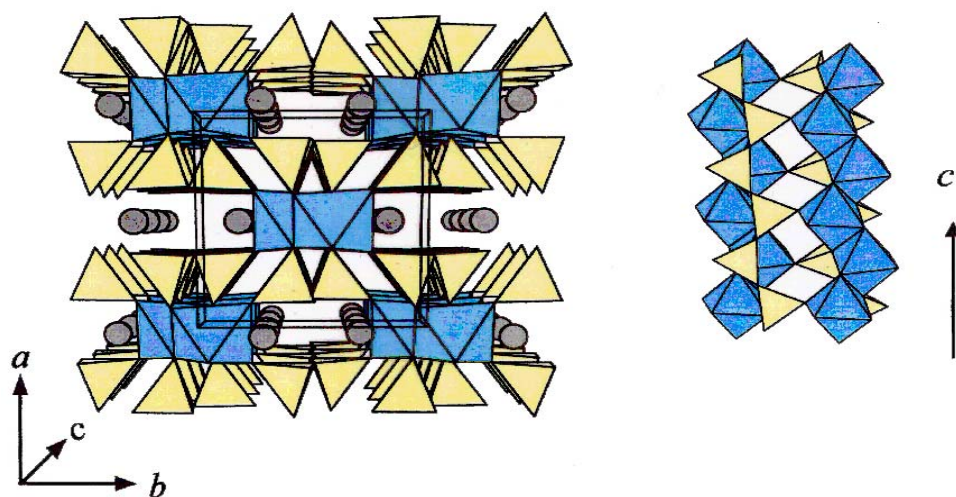


Рисунок 1.24. Кристаллическая структура $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ (левая панель). Октаэдрами представлены структурные единицы Ti^{3+}O_6 , тетраэдрами SiO_4 , отдельные сферы обозначают ионы Na. На правой панели представлена одномерная цепочка из октаэдров TiO_6 , закрученная вдоль оси c [84].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, измеренная в поле 1 Т, представлена на рисунке 1.25 [85]. В области высоких температур зависимость $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса, демонстрирует широкий максимум 210 К резкий спад при $T < 210$ К. Некоторый рост $\chi(T)$ при самых низких температурах обязан примесям и дефектам. На вставке рисунка 1.25 показана восприимчивость матрицы $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ χ_m , полученная вычитанием примесного вклада χ_i . Зависимость $\chi_m(T)$ резко убывает практически до нуля ниже 210 К и не меняется при низких температурах. Остаточная восприимчивость $\chi_0 = 6 \times 10^{-5}$ emu/mol по величине сопоставима Ван – флековским вкладом, наблюдавшимся ранее в других спин-щелевых системах в основном состоянии (NaV_2O_5 , MgV_2O_5 , CaV_2O_5 и CsV_2O_5). Тем самым, основное состояние в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ предположительно может быть описано спиновым синглетом со спиновой щелью $\Delta/k_B \sim 500$ К. Эта оценка на величину щели была сделана из аппроксимации низкотемпературной части магнитной восприимчивости по формуле $\chi_m \sim \exp(-\Delta/k_B T)$.

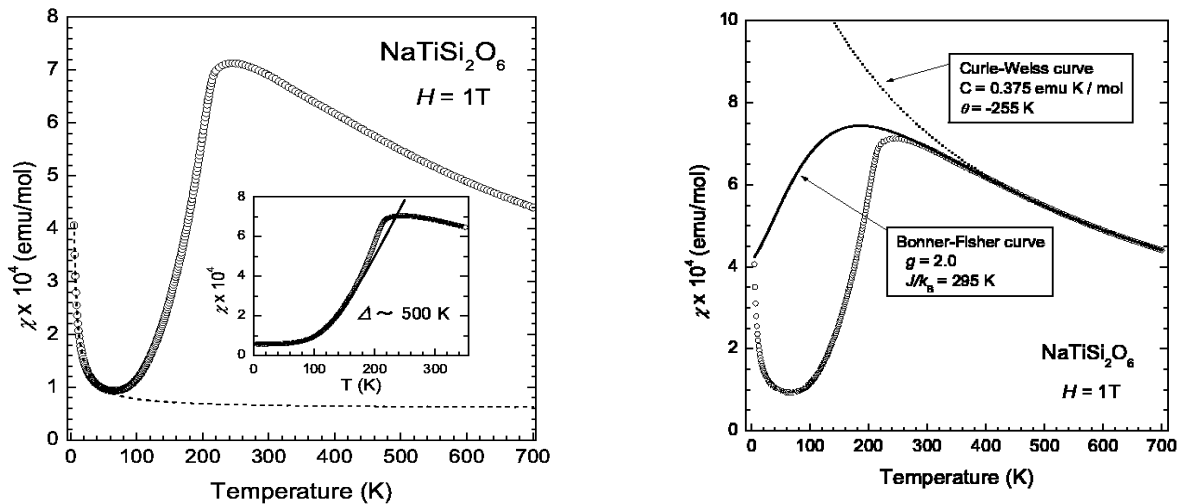


Рисунок 1.25. Магнитная восприимчивость $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$. Пунктирная линия - аппроксимация Кюри – Вейссовского примесного вклада. На вставке приведена восприимчивость матрицы $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ χ_m . Сплошная линия - теоретическая кривая для определения Δ (левая панель). Магнитная восприимчивость $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, высокотемпературная аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (пунктирная линия), фит в модели Боннер-Фишера (сплошная линия) (правая панель) [85].

При высоких температурах зависимость $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса. Ниже 400 К она от него отклоняется вниз, как показано на рисунке 1.25. Сплошная линия на рисунке 1.25 рассчитана по формуле Боннер-Фишера для антиферромагнитной цепочки Гейзенберговских ионов $S = \frac{1}{2}$, $g = 2$ и $J/k_B = 295$ К, она хорошо описывает экспериментальные точки выше 250 К. Однако, ниже 210 К экспериментальная зависимость $\chi(T)$ убавет быстрее кривой Боннер-Фишера, что может быть связано с формированием спиновой щели.

Эволюция рентгеновских спектров $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ с температурой представлена на рисунке 1.26. Некоторые дифракционные пики, как показано на правой панели в увеличенном масштабе, расщепляются ниже 210 К, что свидетельствует о понижении кристаллической симметрии [88]. Параметры кристаллической решетки при 10 К в триклинной сингонии были определены как: $a = 6.63$ Å, $b = 8.83$ Å, $c = 5.29$ Å, углы $\alpha = 90.2^\circ$, $\beta = 102.3^\circ$, $\gamma = 47.1^\circ$.

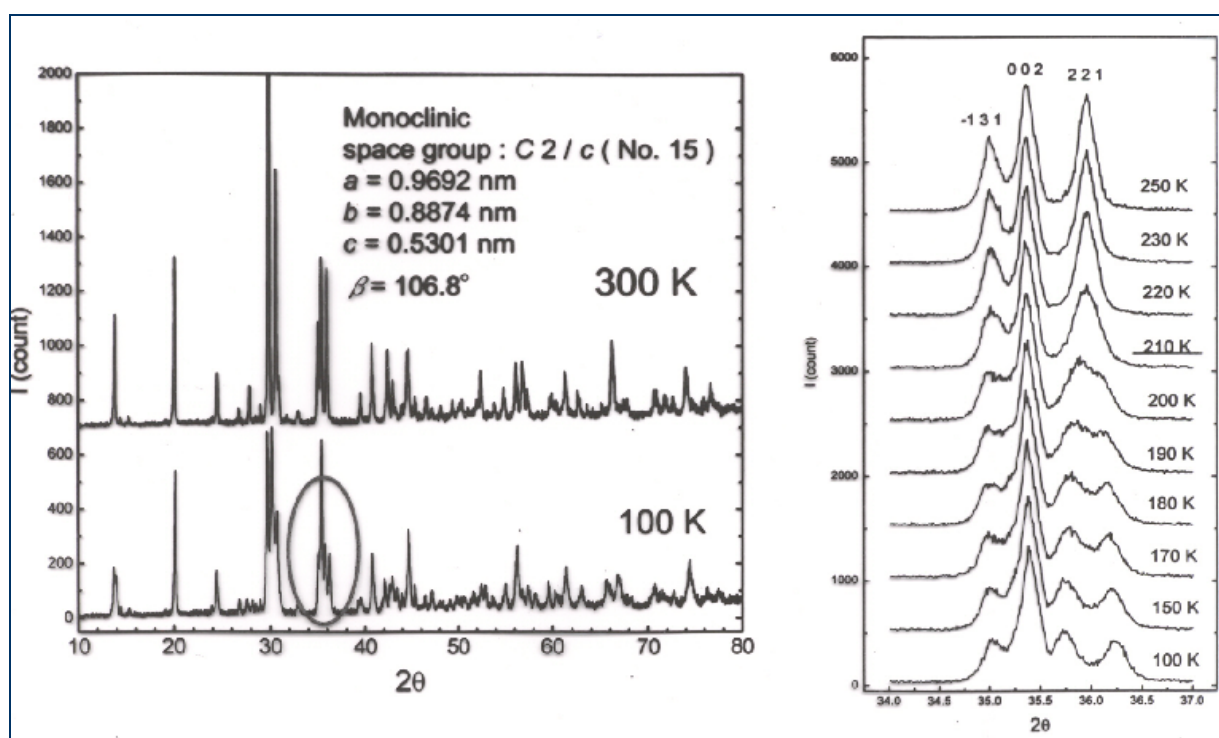


Рисунок 1.26. Спектры рентгеновской дифракции $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, полученные при 300 и 100 К (левая панель). Рентгеновские рефлексы $(-1\ 3\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$ и $(2\ 2\ 1)$ в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, измеренные при вариации температуры (правая панель) [85].

Несмотря на некоторые признаки спин-Пайерлсовского перехода в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, структурный фазовый переход здесь связан с орбитальным упорядочением. В структуре этого соединения магнитоактивные ионы титана Ti^{3+} в октаэдрическом окружении обладают двумя вырожденными t_{2g} орбиталями, на которых расположен один электрон, обеспечивающий магнитное взаимодействие вдоль цепочки. При этом обменное магнитное взаимодействие происходит с участием обеих орбиталей. Такая Ян-теллеровская ситуация неустойчива, и ниже $T_C = 210$ К система испытывает структурный фазовый переход, который снимает вырождение t_{2g} орбиталей таким образом, что при низких температурах электрон занимает наиболее низко расположенную по энергии орбиталь d_{xy} . Этот переход приводит к сильному альтернированию обменных взаимодействий в цепочке. В случае перекрытия орбиталей d_{xy} в цепочке появляются димеры. Переход в синглетное состояние приводит к резкому уменьшению магнитной восприимчивости при T_C .

§1.3. Спиновые лестницы

1.3.1. Спиновые лестницы с нечетным числом направляющих: спиновая жидкость без щели в спектре спиновых возбуждений

Особый класс низкоразмерных систем представляют собой системы взаимодействующих антиферромагнитных цепочек, называемые также спиновыми лестницами. Так, в работе [86] в расчетах методом ренормализационной группы было показано, что в антиферромагнитной лестнице $S = 1/2$, составленной из нечетного числа направляющих $n=3$ основное состояние представляет собой бесщелевую спиновую жидкость.

В работе [87] в численных расчетах для кластеров ограниченных размеров лестниц с тремя направляющими было предсказано плато $1/3$ на кривой намагничивания. На рисунке 1.27 показана зависимость $M(H)$ для отношения обмена вдоль ранга J' к обмену вдоль направляющей J как $J'/J=3$. Наличие такого плато предсказывалось для сильных взаимодействий по рангу $J'/J \geq 2$.

Теоретическая возможность появления щели в антиферромагнитной лестнице $S = 1/2$ с тремя направляющими рассматривалась для квантовых трубочек, то есть в присутствии сильного фрустрирующего взаимодействия по рангу между всеми тремя цепочками [88].

Для таких антиферромагнитных лестниц была также предсказана интересная возможность спин – Пайерлсовского перехода при T_{SP} для формирования квантового основного состояния. В присутствии сильного взаимодействия по рангу такую лестницу можно рассматривать как эффективную Гейзенберговскую цепочку полуцелочисленных спинов. В случае сильного взаимодействия с решеткой ниже T_{SP} она может перейти в димеризованное состояние вдоль колонны, как показано на рисунке 1.28 [89].

Несмотря на заметное количество теоретических работ, посвященных квантовому основному состоянию антиферромагнитной лестницы спинов $S=1/2$, найдено лишь малое число соединений с такой топологией магнитной подсистемы.

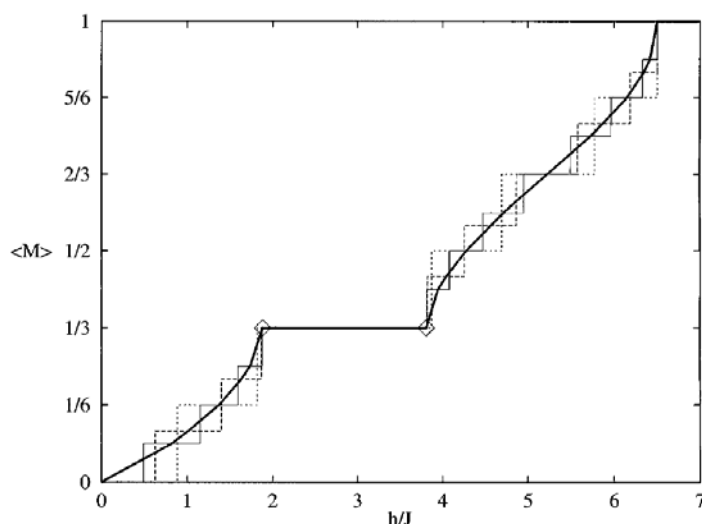


Рисунок 1.27. Расчет кривой намагничивания для лестницы с тремя направляющими и отношением обменов $J'/J=3$. Тонкими линиями показаны расчеты для кластеров 4, 6 и 8 звеньев вдоль ранга. Сплошной толстой линией показан термодинамический предел [87].

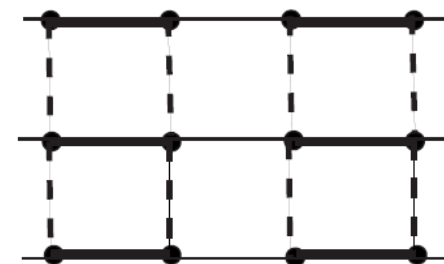


Рисунок 1.28. Схематичное представление состояния типа “димеризованной колонны” в лестнице с тремя направляющими [89].

Единственным представителем плоской лестницы с тремя направляющими является $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. В кристаллической структуре этого соединения катионы меди Cu^{2+} находятся в квадратном кислородном окружении. Квадраты CuO_4 , соединенные между собой через вершины формируют лестницы с тремя направляющими, как показано на рисунке 1.29 (левая панель). На температурной зависимости магнитной восприимчивости этого соединения, представленной на правой панели рисунка 1.29, наблюдается падение χ при уменьшении температуры и небольшое возрастание при самых низких температурах. Кюри – Вейссовское поведение при низких температурах χ связывается с наличием парамагнитных центров (дефектов). При вычитании этого вклада из экспериментальных данных (разница показана закрашенными точками на рисунке), магнитная восприимчивость достигала постоянного значения $3.5 \cdot 10^{-5}$

emu/mol при самой низкой температуре, что отвечает поведению бесщелевой спиновой жидкости [90].

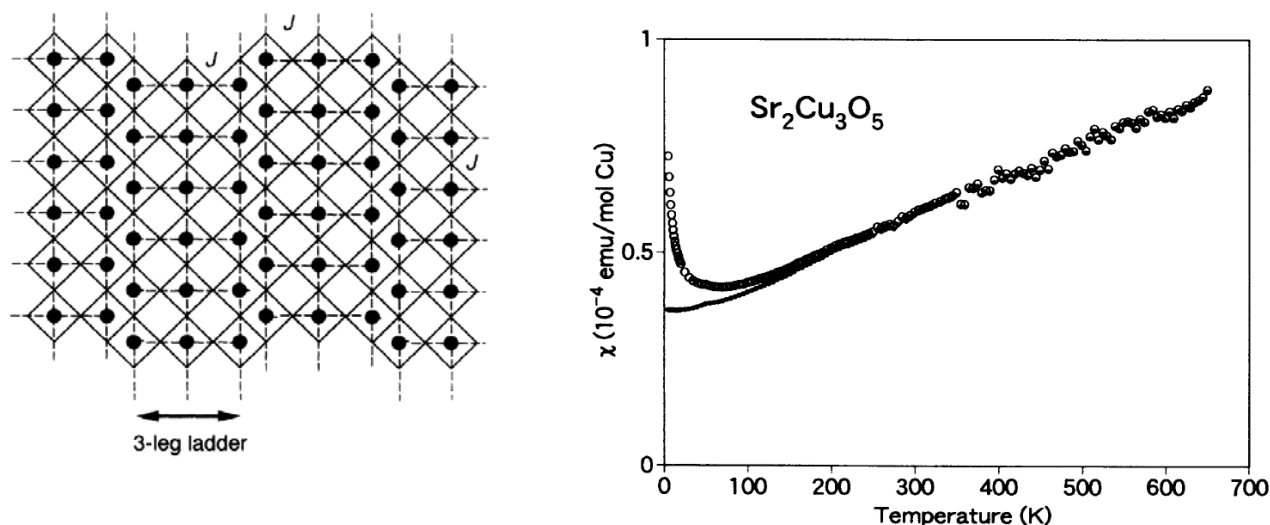


Рисунок. 1.29. Кристаллическая структура и температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ [90]. Открытыми точками показаны экспериментальные данные, закрашенными точками результат, полученный после вычитания Кюри – Вейссовского вклада.

ЯМР сигнал ^{63}Cu не наблюдался в $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ниже 100 К, что также косвенно указывает на спин – жидкостное поведение. Понижение температуры может приводить к увеличению длины магнитной когерентности, что делает скорость затухания спинового отклика T_2 весьма малой [90]. В исследованиях методом ЯКР [91] было показано, что выше 300 К система ведет себя как лестница с тремя направляющими, а ниже 300 К срабатывают обменные взаимодействия между лестницами, что переводит систему в двумерный режим.

1.3.2. Спиновые лестницы с четным числом направляющих: спиновая жидкость с энергетической щелью в спектре магнитных возбуждений

Самый простой пример спиновой лестницы с четным числом направляющих представляет собой лестница с двумя направляющими, сформированная гейзенберговскими ионами со спином $S = 1/2$. Гамильтониан такой лестницы с антиферромагнитными взаимодействиями по рангу и вдоль направляющих, J' и J , может быть записан как [92]:

$$\hat{H} = J \sum_{a=1,2} \sum_i \hat{S}_{i,a} \cdot \hat{S}_{i+1,a} + J' \sum_i \hat{S}_{i,1} \cdot \hat{S}_{i,2}, \quad (1.31)$$

где $\hat{S}_{i,a}$ - оператор спина в узле i лестницы на ранге a . Соотношение обменных интегралов J и J' является важным для формирования основного состояния, влияет на дисперсионное уравнение и величину щели, которая разделяет основное немагнитное и первое возбужденное состояния.

Если $J'/J \gg 1$, то основное состояние такой лестницы можно представить в виде набора димеров, составленных из магнитных моментов вдоль рангов. Полный спин такой лестницы равен нулю при $T = 0\text{K}$. Возбужденное состояние лестницы соответствует триплетному переходу одного из димеров. Обменные взаимодействия вдоль направляющих служат для передачи возбуждения вдоль лестницы, что приводит к формированию зоны магнонов с $S = 1$, описываемой дисперсионным законом

$$E(q) = J' + J \cos(q) \quad (1.32)$$

Спиновая щель отвечает наименьшей энергии возбуждений, которая может быть получена для $q = \pi$, и тем самым, $\Delta = J' - J$.

Если $J'/J \geq 1$, то основное синглетное состояние лестницы может быть представлено в виде димеров на каждом ранге, связанных слабой антиферромагнитной связью с димерами на соседних рангах (модель резонирующей валентной связи) [93]. Тогда закон дисперсии приобретает вид:

$$E(q) = (\Delta^2 + 4a\Delta(1 + \cos(q)))^{1/2}, \quad (1.33)$$

где $a = \frac{1}{2} d^2 E/dq^2$ – характеризует скорость распространения спиновой волны. При этом минимум энергии соответствует $q = \pi$.

В пределе $J'/J \ll 1$ две цепочки не связаны друг с другом. Ранее предполагалось, что в спектре возбуждений такой лестницы, как и в случае изолированной цепочки полуцелочисленных спинов, щели нет. В работе [92] было показано, однако, что спиновая щель исчезает только при $J'/J = 0$ и имеет конечное значение для любого соотношения $J'/J > 0$. При этом зона спиновых волн имеет минимум при $q = \pi$ и максимум при $q = \pi/2$ (для $J'/J=0$) или $q = 0$ (для $J'/J = \infty$). Ширина зоны определяется параметром антиферромагнитного взаимодействия по рангу J' и изменяется от $\pi J/2$ (для $J'/J \rightarrow 0$) до $2J$ (для $J'/J \rightarrow \infty$). Величина щели зависит от соотношения параметров обмена J и J' . Так, при сопоставимых величинах обмена по рангу и направляющей $\Delta \approx 0.5 J$ [50, 91, 94 - 96].

Уменьшение соотношения J'/J влияет на закон дисперсии, который характеризуется квадратичной зависимостью вблизи минимума дисперсионной кривой и линейными участками при $J'/J \gg 1$ и $J'/J \ll 1$. Длина корреляции расположения спиновых моментов ξ одинакова для изолированной цепочки и спиновой лестницы при высоких температурах. С понижением температуры ξ становится больше в лестнице, чем в цепочке из-за большего числа ближайших соседей, дающих вклад в корреляцию. Поэтому в области низких температур закон дисперсии для лестницы можно считать квадратичным.

Зависимость $E(q)$ определяет восприимчивость и теплоемкость. Так, температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть через дисперсионный закон $E(q)$ с помощью выражения [97]:

$$\chi = \beta \frac{z(\beta)}{1 + 3 \cdot z(\beta)}, \quad (1.34)$$

где $\beta = 1/T$, $z(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-\beta \cdot E(q)} dq$.

Для квадратичного закона дисперсии могут быть получены аналитические зависимости восприимчивости $\chi(T)$ и теплоемкости $C(T)$ от энергетической щели при низких температурах ($T \ll \Delta$):

$$\chi(T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a T}} e^{-\Delta/T} \quad (1.35)$$

$$C(T) = \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta}{\pi a} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^{-3/2} \left[1 + \frac{T}{\Delta} + \frac{3}{4} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^2 \right] \cdot e^{-\Delta/T} \quad (1.36)$$

При высоких температурах ($T \gg \Delta$) магнитная восприимчивость и теплоемкость могут быть использованы для оценки обменных интегралов по рангу направляющим лестницы, J' и J :

$$\chi(T) = 1/4 T^{-1} - 1/8 (J + 1/2 J') T^{-2} + 3/64 J J' T^{-3}, \quad (1.37)$$

$$C(T) = 3/16 (J^2 + 1/2 J J') T^{-2}, \quad (1.38)$$

Было показано, что спиновая щель имеется также в спиновой лестнице с антиферромагнитным взаимодействием по направляющим ($J > 0$) и ферромагнитным взаимодействием по рангу ($J' < 0$) [98, 99]. Для слабой ферро/антиферромагнитной связи по рангу ($|J'|/J \ll 1$) восприимчивость определяется одним и тем же выражением (1.35). Для сильной ферромагнитной связи по рангу лестница с двумя направляющими эквивалентна цепочке спинов $S = 1$, связанных антиферромагнитным взаимодействием $J/2$ вдоль цепочки. Оценка щели для такой цепочки как $\Delta = 0.41J$ хорошо согласуется с оценками для Халдейновских цепочек.

Мотивы спиновых лестниц ($S = 1/2$) могут быть обнаружены в слоистых соединениях на основе Cu^{2+} и V^{4+} . При отсутствии взаимодействий между слоями дальний магнитный порядок при конечных температурах не может быть достигнут. Однако, взаимодействия между лестницами в слое могут существенно уменьшать величину спиновой щели.

На рисунке 1.30 представлена кристаллическая структура SrCu_2O_3 [100]. Здесь плоскости Cu_2O_3 разделены катионами Sr^{2+} . Магнитоактивные катионы Cu^{2+} находятся в квадратном окружении ионов O^{2-} . Перекрывание орбиталей ионов меди $d_{x^2-y^2}$ с орбиталями ионов кислорода p_x и p_y дает 180° - связь металл – кислород – металл вдоль осей a и b , которая по правилам Гудинафа – Канамори – Андерсона антиферромагнитна. Тем самым, в структуре SrCu_2O_3 можно выделить спиновые

лестницы с направляющими вдоль оси a и рангами вдоль оси b . Связь между соседними лестницами отвечает слабому 90° - ферромагнитному обмену $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$. Этот обмен дополнительно ослаблен фрустрацией из-за треугольного расположения катионов меди между соседними лестницами. Температурная зависимость магнитной восприимчивости SrCu_2O_3 приведена на рисунке 1.30. Уменьшение $\chi(T)$ матрицы (за вычетом вклада примесей) до нуля при низких температурах указывает на синглетное основное состояние системы. Обработка низкотемпературного участка зависимости $\chi(T)$ матрицы позволяет оценить величину спиновой щели из формулы (1.35) как $\Delta = 420\text{K}$ [90]. Оценка спиновой щели в эксперименте по изучению ядерного магнитного резонанса на ^{63}Cu составила 680K [101]. Из данных по неупругому рассеянию нейтронов спиновая щель в SrCu_2O_3 составляет $\Delta \approx 380\text{K}$ [102]. Оценка величин обменных интегралов вдоль направляющей и по рангу также сильно отличается в зависимости от метода и составляет $J = 800 - 2000\text{K}$ и $J' = 750 - 1000\text{K}$ [103-105]. По-видимому, это связано с трудностями в получении фазы SrCu_2O_3 .

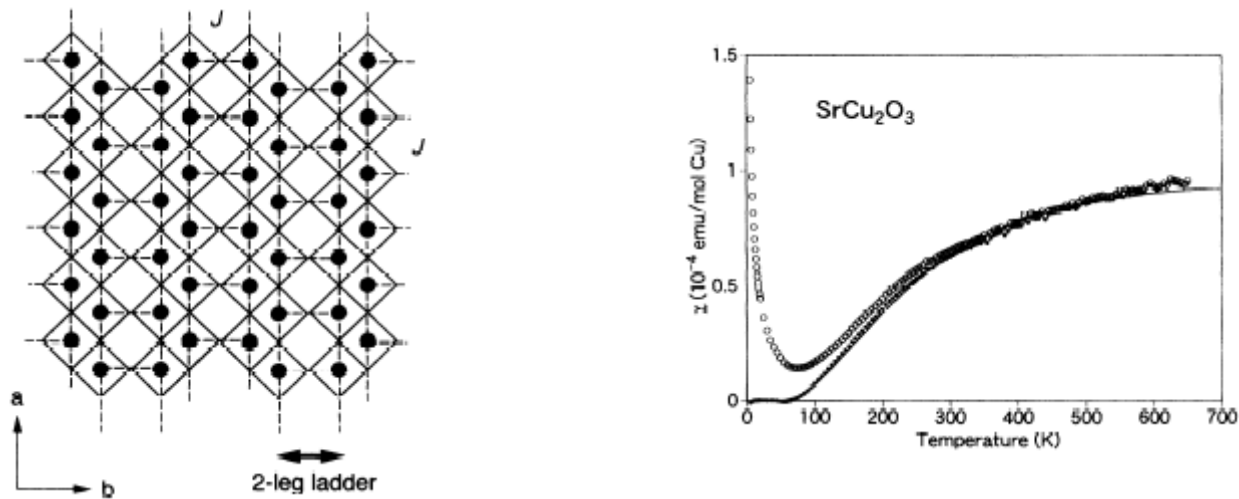


Рисунок 1.30. Фрагмент кристаллической структуры SrCu_2O_3 . Ионы Cu^{2+} представлены в квадратном кислородном окружении (левая панель). Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ SrCu_2O_3 : экспериментальные данные приведены символами. Сплошная линия получена после вычитания диамагнитного, Ван-Флековского и примесного вкладов (правая панель) [90].

Таблица 1.3. Спиновые лестницы на $S = 1/2$ с двумя направляющими и их магнитные параметры.

Соединение	Обмен по рангу J' (К)	Обмен вдоль на- правляющей J (К)	Магнитная щель Δ (К)	Работа
SrCu_2O_3			380-680	[101-102]
	750 -1000	800-2000		[103-104]
CaV_2O_5			616-660	[106-107]
	608 -670	67-122		[108-110]
MgV_2O_5	92	144	15-20	[111-112]

1.3.3. Зарядовый механизм димеризации спиновой лестницы

В целом, антиферромагнитные спиновые лестницы обладают щелью в спектре магнитных возбуждений. Однако, NaV_2O_5 представляет собой редкий пример формирования основного щелевого состояния в лестнице посредством фазового перехода при $T_C \sim 34$ К [113]. При этой температуре в NaV_2O_5 происходит перераспределение зарядов между различными позициями ванадия, что затрагивает кристаллическую структуру [113, 114].

При высоких температурах тетрагональная решетка NaV_2O_5 (Pmmn) состоит из двумерных слоев соединенных по ребрам и вершинам пирамид VO_5 . Эти слои разделены между собой атомами Na (рисунок 1.31). Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре определены как $a = 11.318$ Å, $b = 3.611$ Å, $c = 4.797$ Å. При $T > T_C$ все позиции ванадия эквивалентны, а его формальная валентность $V^{+4.5}$ [115]. Следовательно, один 3d - электрон распределен между двумя ближайшими ионами ванадия, которые находятся на перекладине спиновой лестницы [116]. Эти спиновые лестницы смещены на полпериода друг относительно друга вдоль оси b в плоскости ab (рисунок 1.31). В стандартной спиновой лестнице спины расположены на каждом узле, поэтому при высоких температурах для NaV_2O_5 используется модель лестницы, заполненной на одну четверть. Эту двумерную систему ванадий-кислородных плоскостей можно также представить в виде набора невзаимодействующих спиновых цепочек, сдвинутых на пол-периода относительно друг друга. Интеграл обменного магнитного взаимодействия в цепочке оценивается как $J = 280$ К [113].

При температуре фазового перехода T_C во всех физических свойствах NaV_2O_5 наблюдаются аномалии. На рисунке 1.32 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости этой системы [113]. С понижением температуры зависимость $\chi(T)$ демонстрирует широкий максимум при 350 К, который отвечает корреляционным взаимодействиям ближнего порядка в цепочках. Выше 150 К экспериментальная зависимость $\chi(T)$ хорошо описывается моделью однородной Гайзенберговской цепочки $S = 1/2$ Боннер-Фишера.

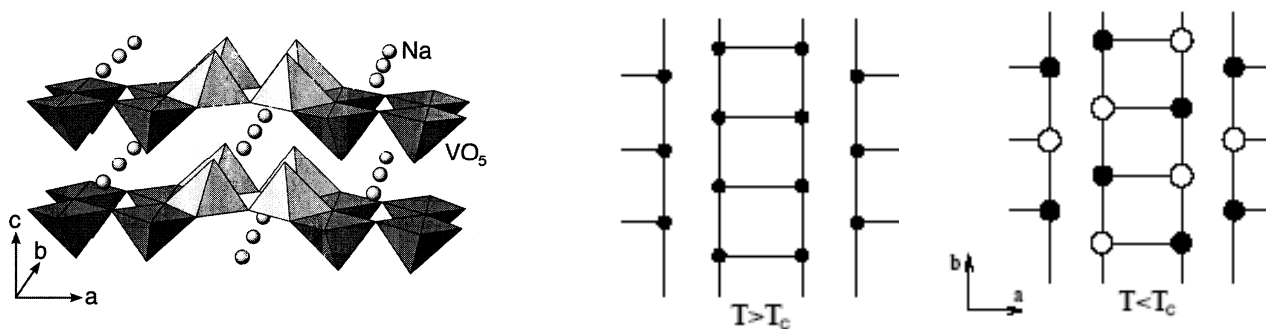


Рисунок 1.31. Кристаллическая структура NaV_2O_5 (левая панель). Структура спиновых лестниц в плоскости ab в NaV_2O_5 при $T > T_c$ и $T < T_c$. Магнитные V^{4+} и немагнитные V^{4+} ионы показаны закрашенными и пустыми символами при $T < T_c$ (средняя и правая панель) [113].

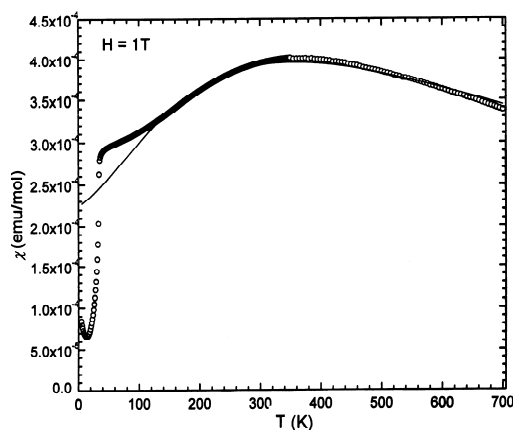


Рисунок 1.32. Температурная зависимость магнитной восприимчивости NaV_2O_5 . Сплошной линией показан расчет по модели Боннер-Фишера в интервале 100 - 700 K [113].

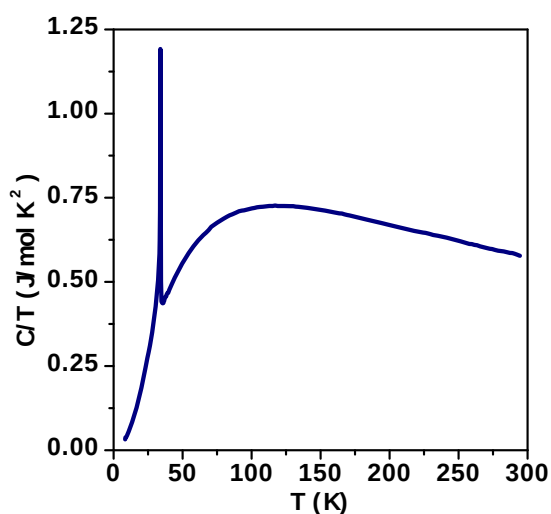


Рисунок 1.33. Температурная зависимость теплоемкости NaV_2O_5 [117].

Ниже 150 К экспериментальная зависимость $\chi(T)$ отклоняется от теоретического расчета в модели Боннер – Фишера, что может быть связано с развитием спиновых флуктуаций вблизи фазового перехода. Затем при $T_C = 34$ К наблюдается резкое падение магнитной восприимчивости до нуля из-за появления щели в спектре магнитных возбуждений.

На температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ NaV_2O_5 , представленной на рисунке 1.32, фазовый переход проявляется в виде λ -аномалии при $T_C = 34$ К [117]. При температурах ниже структурного перехода теплоемкость хорошо аппроксимируется суммой решеточного и магнонного вкладов $C = \beta T^3 + A_0 \exp(-\Delta/kT)$.

Особенностью структурного фазового перехода в NaV_2O_5 является то, что зарядовое упорядочение ионов ванадия приводит к формированию щели в спектре магнитных возбуждений этого соединения. При $T < T_C$ здесь в структуре появляются две неэквивалентные позиции ванадия. Причем, формальная валентность катионов ванадия в этих позициях слегка отклонена от среднего значения +4.5 и может быть записана как $V^{4.5-\delta}$ и $V^{4.5+\delta}$ (можно условно обозначить эти позиции как V^{4+} и V^{5+}) [118].

Пары магнитных V^{4+} и немагнитных V^{5+} ионов зигзагообразно соединенные через базальные ребра формируют спиновые лестницы, как показано на рисунке 1.34б. Причем, отдельная спиновая лестница с таким расположением магнитных и немагнитных ионов не содержит спиновой щели в энергетическом спектре. Однако, влияние соседних лестниц приводит к альтернированию обменного взаимодействия и к формированию спиновой щели $\Delta = 114$ К в спектре магнитных возбуждений NaV_2O_5 , согласно теоретическим работам [123, 124].

При $T < T_C$ в NaV_2O_5 формируется сверхструктура $(a-b) \times 2b \times 4c$ с моноклинной симметрией, описываемой пространственной группой C_2^3 [125, 126]. Из-за неэквивалентных позиций ионов V^{4+} и V^{5+} происходит изменение периода решетки вдоль осей a и b ($a_m = a - b$, $b_m = 2b$). На рисунке 1.34 показано устройство ванадиевого слоя в низкосимметричной решетке. Существуют 4

варианта расположения магнитных и немагнитных димеров, которые обозначены буквами А, А', В и В'. Для формирования сверхструктуры вдоль оси c ($c_m = 4c$) слои должны чередоваться в порядке АВА'В' [121] или ААА'А' [122]. Согласно последним данным [122] структура ААА'А' наилучшим образом позволяет описать полученные спектры.

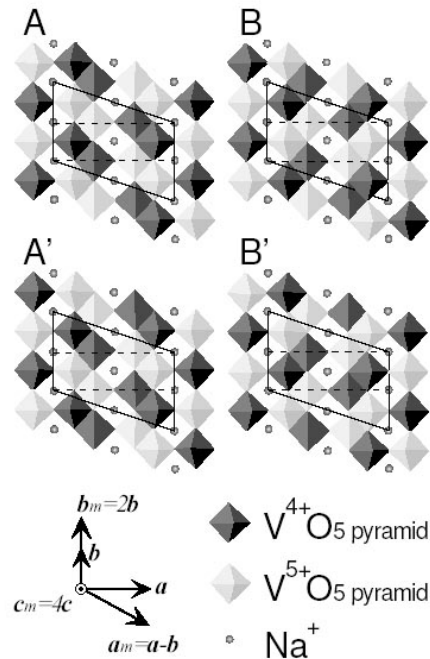


Рисунок 1.34. Четыре варианта расположения димеров, образованных магнитными и немагнитными ионами в NaV_2O_5 [121].

1.3.4. Комбинации спиновых цепочек и спиновых лестниц: магнетизм и сверхпроводимость

Сложный низкоразмерный металлооксид $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ содержит в своей структуре двумерные слои, составленные из спиновых цепочек и лестниц, как показано на рисунке 1.35. Эти слои чередуются вдоль оси b . Цепочки несколько смещены друг относительно друга в плоскости ac . Лестницы сдвинуты друг относительно друга на полпериода вдоль оси c . Соотношение периодов цепочек и лестниц вдоль оси c можно представить как $10c_{\text{chain}} \approx 7c_{\text{ladder}}$. Тем самым 24 катиона Cu^{2+} распределены между лестницами и цепочками в отношении 14:10. И в лестницах, и в цепочках катионы Cu^{2+} находятся в квадратном кислородном окружении. Расстояния между ионами меди вдоль направляющих и рангов лестниц составляют 1.90 Å и 1.97 Å, а вдоль цепочек 2.75 Å [123].

Магнитная восприимчивость $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ содержит вклады лестниц, цепочек, Кюри – Вейссовский вклад от дефектов/примесей и независимый от температуры вклад Ван Флека [123]. На зависимости $\chi(T)$, приведенной на рис. 30, присутствует широкий максимум при 80 К, ниже которого магнитная восприимчивость заметно уменьшается. Такое поведение может быть связано с присутствием спиновых лестниц в структуре на базе катионов Cu^{2+} , связанных сильным антиферромагнитным обменом ($J \sim 1400$ К), которые обладают синглетным основным состоянием. Величины интегралов обменного магнитного взаимодействия по направляющим и рангам спиновых лестниц сопоставимы с соответствующими параметрами в SrCu_2O_3 . При $T < 400$ К магнитная восприимчивость в основном определяется вкладом медных цепочек.

Магнитные ионы Cu^{2+} разделены немагнитными Cu^{3+} в цепочках в $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Уменьшение магнитной восприимчивости ниже 80 К может быть описано в модели димеров (1.4). Число димеров $S = \frac{1}{2}$ с обменным магнитным взаимодействием $J = 140$ К составляет 1.47 на формульную единицу [124]. Из исследований ядерного магнитного резонанса катионы Cu^{2+} и Cu^{3+} в цепочках упорядочиваются ниже 80 К [125].

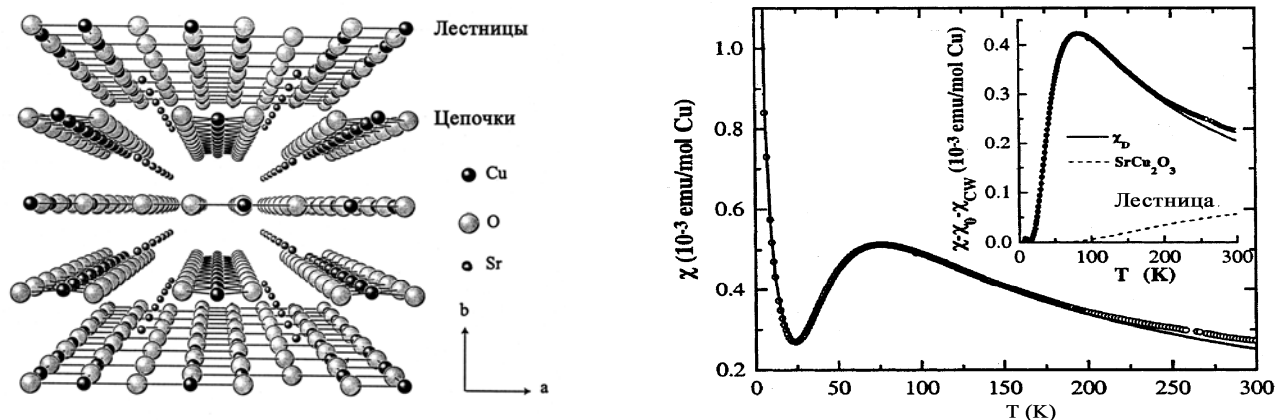


Рисунок 1.35. Левая панель: кристаллическая структура $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Правая панель: температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. На вставке представлена зависимость $\chi(T)$ после вычитания парамагнитного вклада и вклада ван Флека. Пунктиром показана восприимчивость лестниц [123,50].

Из данных нейтронного рассеяния найдено два максимума спиновой плотности, которые отвечают обменным взаимодействиям внутри димеров, расположенных в цепочке. Причем, димеры сформированы не ближайшими атомами, а звеньями, находящимися на расстоянии 2 и 4 периодов цепочки ($d_c = 5.48 \text{ \AA}$) [126]. Вероятно, эти димеры образованы двумя магнитными катионами Cu^{2+} , разделенными немагнитными катионами Cu^{3+} . В основном состоянии такой системы димеры в цепочках упорядочены, и обменное магнитное взаимодействие между ними в цепочке и между цепочками оказались близки и составили $J_c \approx J_a \sim 10 \text{ K}$.

§1.4. Квазидвумерные магнетики

1.4.1. Модель Яфета – Киттеля на треугольной решетке

В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера [131] при любой отличной от нуля температуре одно – или двумерная система Гейзенберга не может испытать ни ферро-, ни антиферромагнитного магнитного упорядочения.

Однако, основным состоянием двумерной треугольной Гейзенберговской решетки $S=1/2$, где все магнитные моменты связаны одинаковым антиферромагнитным фрустрированным обменом J , и энергия которой описывается гамильтонианом [128]:

$$\hat{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \dots, \quad (1.39)$$

является структура, показанная на рисунке 1.36. Здесь магнитные моменты расположены в плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. Такое упорядоченное состояние не обладает щелью в спектре магнитных возбуждений. Впервые эта структура расположения магнитных моментов была предложена Яфетом и Киттелем в работе [129] для описания антиферромагнитного состояния в ферритах.

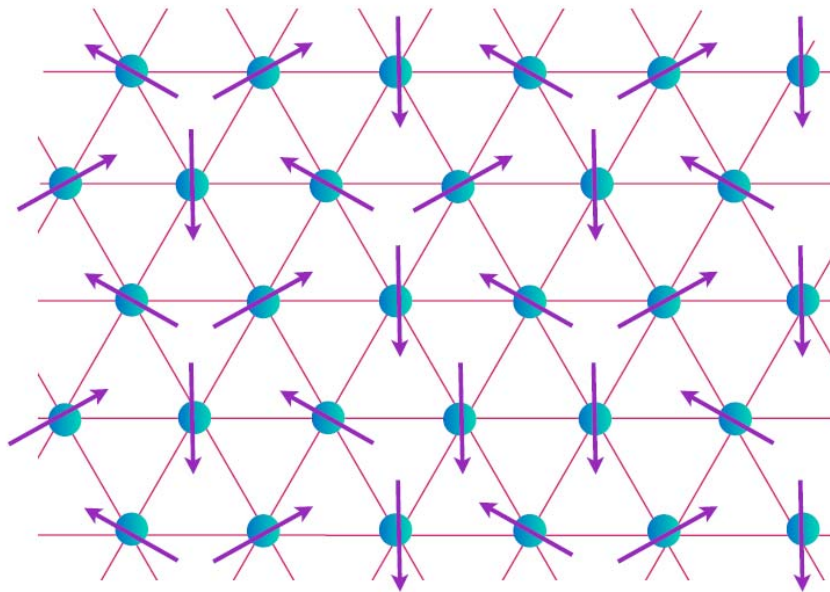


Рисунок 1.36. Основное состояние Гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке [128].

На кривой намагничивания двумерных Гейзенберговских антиферромагнетиков на треугольной решетке предсказано присутствие плато $1/3$, как показано на рисунке 1.37, отвечающее коллинеарному расположению трех подрешеток, которое стабилизируется тепловыми и квантовыми флуктуациями [130, 131]. Во внешнем магнитном поле флуктуации приводят к двум новым фазам: копланарной трех – подрешеточной “Y фазе”, которая представляет собой «кантованную» версию 120° состояния и «развернутой» 2:1 фазе, как показано на рисунке 1.37.

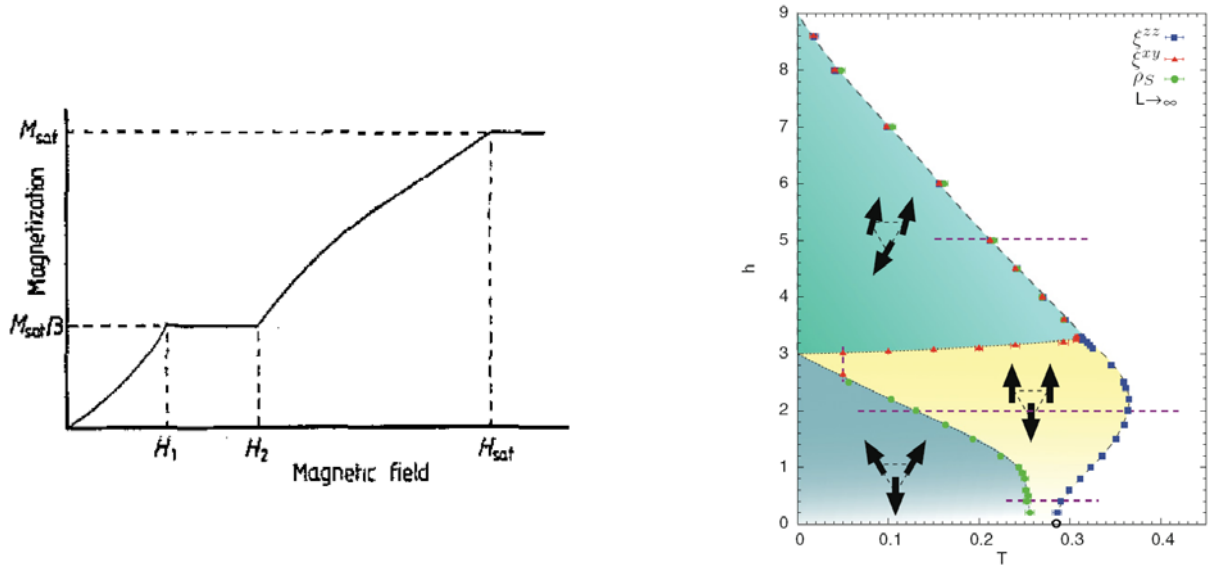


Рисунок 1.37. Теоретически рассчитанные кривая намагничивания (левая панель) и магнитная фазовая диаграмма (правая панель) для двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика [131,132].

Из теоретического расчета методом Монте - Карло на кластерах [133] из гамильтониана:

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \lambda \sum_i S_i^z \quad (1.40)$$

Было показано, что полное насыщение на кривой намагничивания достигается при $\lambda_S=4.5$. Плато $1/3$ присутствует в интервале полей $1.3 < \lambda < 2$.

Как правило, в реальных системах наблюдаются более сложные магнитные фазовые диаграммы, что связано с анизотропными обменными взаимодействиями, магнитной анизотропией, или взаимодействиям между слоями

[134]. Причем обычно это системы с большими значениями спина $S = 3/2, 5/2$. Примером экспериментальной реализации треугольной решетки на $S = 1/2$ является $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [135, 136].

Кристаллическая структура соединения $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ представлена на рисунке 1.38. Здесь октаэдры CoO_6 связаны между собой через двойные октаэдры Sb_2O_9 . Это соединение переходит в антиферромагнитно упорядоченное состояние ниже 3.8 К из – за взаимодействия между слоями [137].

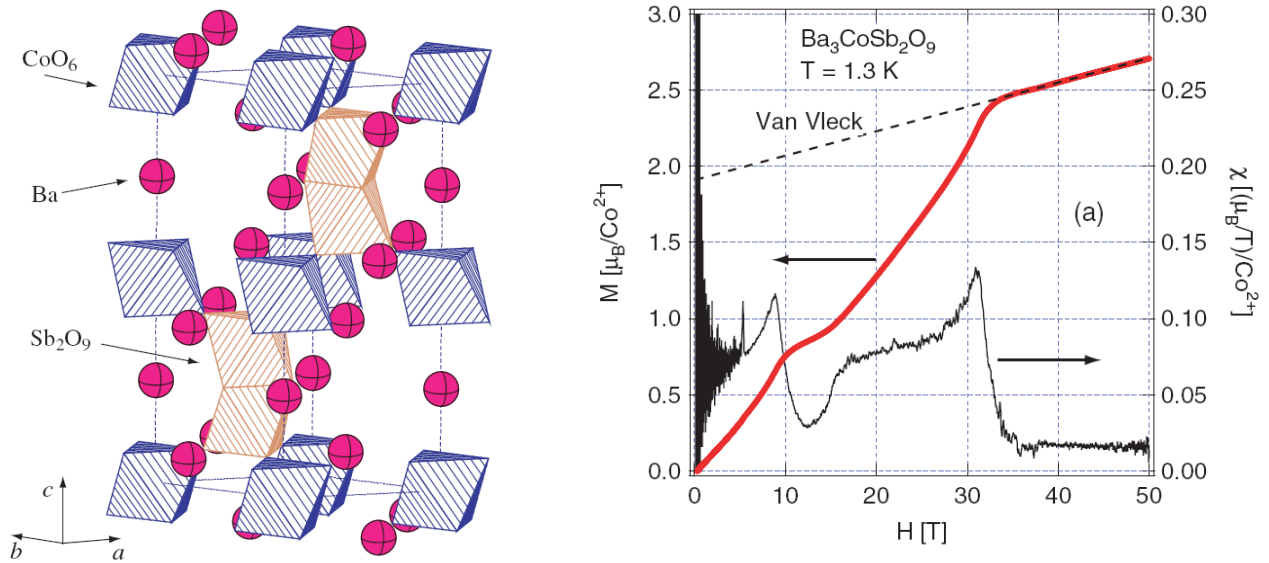


Рисунок 1.38. Кристаллическая структура и полевая зависимость намагниченности $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [135]. На правой панели представлены $M(H)$ и dM/dH зависимости толстой и тонкой линиями. Пунктирной линией приведен вклад Ван – Флека.

Из кривой намагничивания, показанной на рисунке 1.38, по соотношению $4.5J = g\mu_B H_S$ для $g = 3.8$ интеграл обменного взаимодействия был определен как $J = 18.2$ К. Плато $1/3$ на кривой намагничивания находится в интервале полей $0.306 < H/H_S < 0.479$, что отвечает теоретически предсказанному интервалу для двумерной антиферромагнитной решетки Гейзенберга в работе [133]. На температурной зависимости теплоемкости, представленной на рисунке 1.39, обнаружены три аномалии при температурах 3.82, 3.79 и 3.71 К. Три магнитных фазовых перехода связывались с анизотропией типа легкая ось, которая приводит

к последовательности переходов, связанных с упорядочением z – компоненты, как показано на рисунке 1.40.

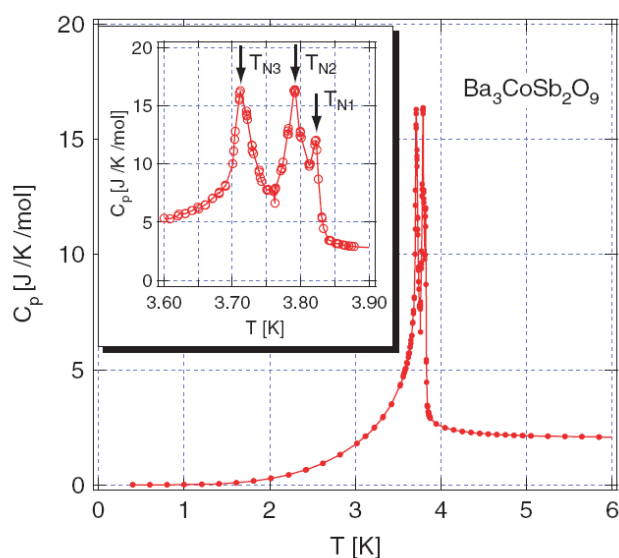


Рисунок 1.39. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, полученная в нулевом поле [135].

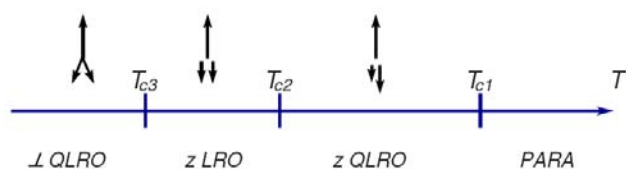


Рисунок 1.40. Схематическая магнитная фазовая диаграмма треугольного антиферромагнетика с анизотропией типа легкая ось [134].

1.4.2. Фрустрация обменных взаимодействий в треугольных решетках, решетках типа «кагоме»

Двумерная треугольная решетка, показанная на рисунке 1.41, в которой все магнитные моменты $S = 1/2$ связаны между собой антиферромагнитным обменом J , сильно фрустрирована, когда у спина есть только два возможных расположения - вверх или вниз, как в модели Изинга.

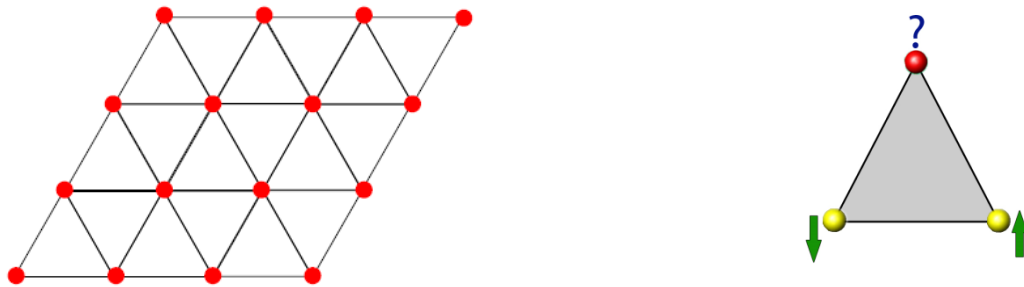


Рисунок 1.41. Модель двумерной треугольной решетки и фрустрация магнитных взаимодействий в треугольнике.

Энтропия такой решетки при 0 К отлична от нуля, что сделало ее кандидатом на реализацию спин – жидкостного состояния [138]. Андерсон в работе [139] предложил реализацию состояния резонансных валентных связей (RVB) именно для такой треугольной решетки. Ее основное состояние представляет собой линейную суперпозицию большого числа электронных синглетов, один из вариантов которого показан на рисунке 1.42. Возбуждения спинов в такой системе обладают спином $S = 1/2$.

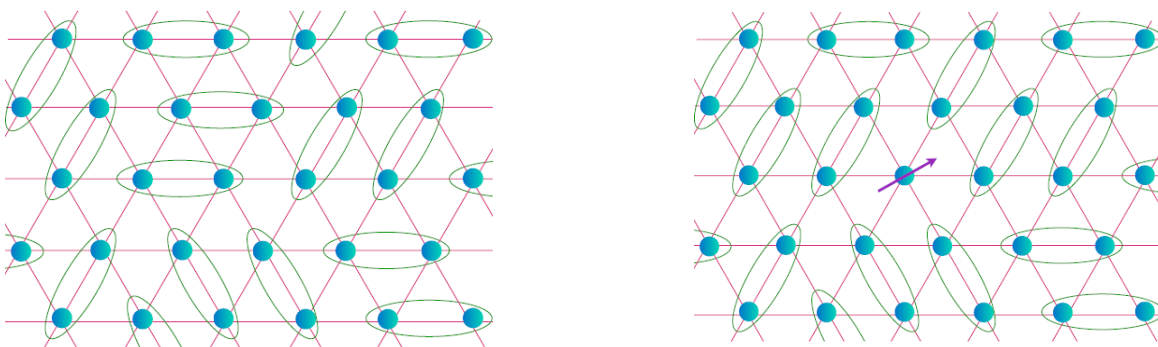


Рисунок 1.42. Основное и возбужденное состояние резонирующих валентных связей RVB для треугольной решетки [128].

На кривой намагничивания для Изинговской треугольной решетки также как и в случае Гейзенберговской модели, предсказано плато $1/3$ на кривой намагничивания [140].

Идеологически двумерная треугольная решетка близка к решетке типа кагоме, которая также основана на треугольном мотиве, как показано на рисунке 1.43. Теоретические расчеты методом DMRG (диагонализации матрицы плотности состояний) [141] указывают на спин – жидкостное основное состояние такой системы с небольшой спиновой щелью порядка $1/20$ от параметра обменного взаимодействия. Резонансное валентное состояние включает восьмизвенные петли и димеры, как показано на рисунке 1.43. Низшие по энергии возбуждения спинов в такой системе обладают спином 0 [142].

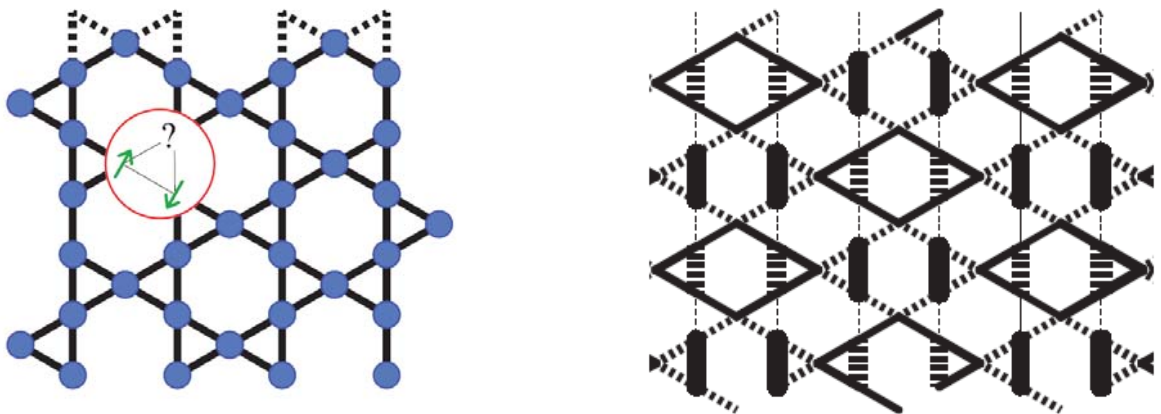


Рисунок 1.43. Схема расположения атомов в решетке кагоме и треугольный мотив фрустрации. Основное состояние решетки кагоме $S = 1/2$, составленное из димеров и октагонов [141].

Численные расчеты на кластерах из 18 узлов показали, что магнитная восприимчивость экспоненциально убывает до нуля, тогда как теплоемкость уменьшается по квадратичному закону $\sim T^2$, как показано на рисунке 1.44 [142]. В интервале $(0.3-0.6)\Delta$ в расчетах на кластерах большего размера, как показано на рисунке 1.45, теплоемкость также убывает $\sim T^2$. Авторы связывали такое

поведение теплоемкости с наличием спиновых синглетов с энергией $\epsilon(T)$ внутри триплетной спиновой щели.

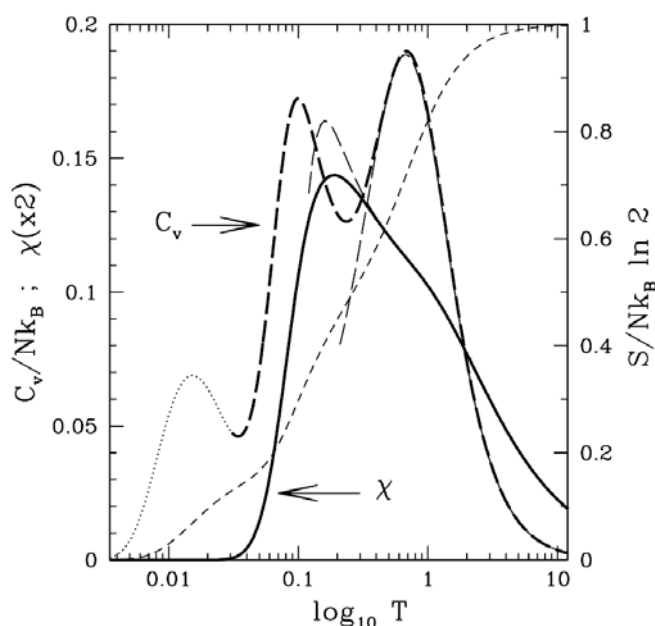


Рисунок 1.44. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (сплошная линия) и теплоемкости (толстая пунктирная линия) для антиферромагнитной $S=1/2$ решетки кагоме, полученные на кластерах из 18 звеньев [142].

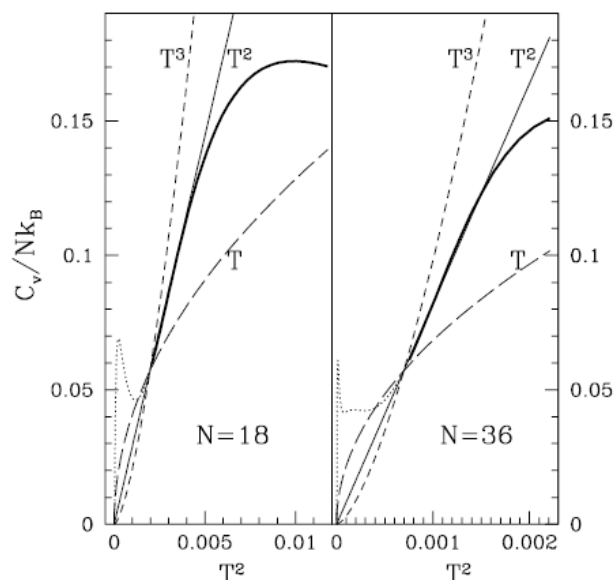


Рисунок 1.45. Температурные зависимости теплоемкости, полученные на кластерах из 18 и 36 звеньев для антиферромагнитной $S=1/2$ решетки кагоме [142].

Наиболее известным металлооксидным соединением, где реализована модель антиферромагнитной решетки кагоме $S = 1/2$, является гербертсмитит $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. В этом соединении слои кагоме составлены из $\text{Cu}_3(\text{OH})_6$ треугольников, как показано на рисунке 1.46. Ионы цинка находятся в окружении шести гидроксильных групп OH^- между магнитоактивными слоями. Ян – Теллеровские катионы Cu^{2+} находятся в квадратном кислородном окружении. Методом рентгеновской дифракции было показано, что Ян – Теллеровская позиция в слое занята преимущественно катионами меди, тогда как межслоевая позиция имеет смешанную заполненность Cu/Zn [143].

На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ наблюдается ферромагнитное упорядочение ниже $T_C=4.5$ К, как показано на рисунке 1.46. С ростом содержания Zn ферромагнитный переход подавляется, тогда как температура Вейсса полученная из обработки высокотемпературной зависимости $\chi(T)$ отрицательна и растет по абсолютной величине. В $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ не наблюдается формирование дальнего магнитного порядка и $\Theta = -314$ К [143].

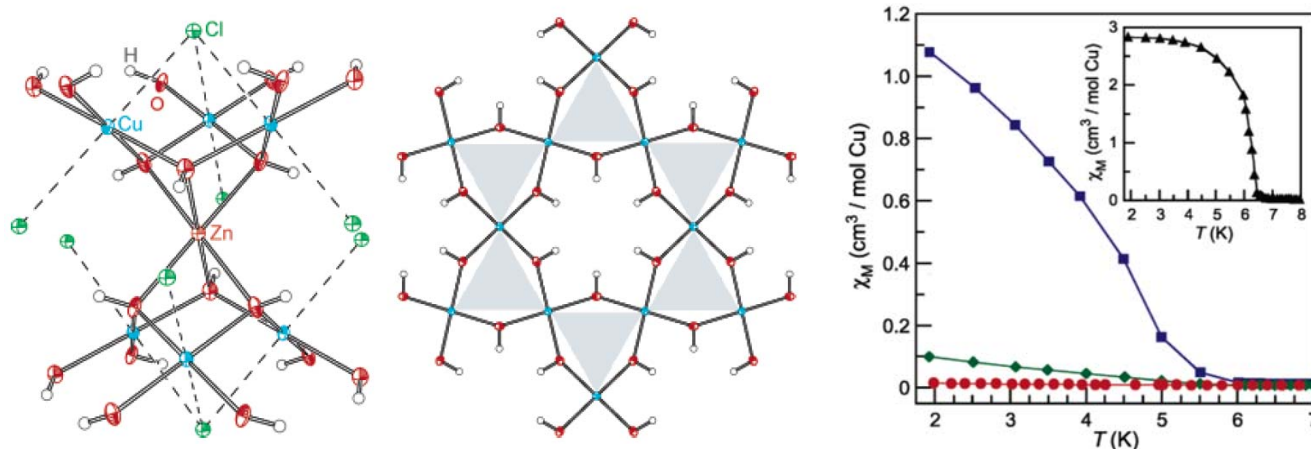


Рисунок 1.46. Кристаллическая структура гербертсмитита $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (левая панель). Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ($x=0$ – на вставке, $x=0.5, 0.7, 1$) [143].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ вопреки ожиданиям для антиферромагнитной решетки кагоме $S=1/2$ несколько возростала с понижением температуры, как показано на рисунке 1.47. Однако, исследования ЯМР спектров ^{35}Cl позволили разделить объемную магнитную восприимчивость, пропорциональную $^{35}\text{K}_{1/2}$, и собственную восприимчивость матрицы пропорциональную ^{35}K , как показано на рисунке 1.47. Видно, что ниже 50 К восприимчивость матрицы убывает. Нарастание объемной восприимчивости авторы связывали с наличием примесных дефектных центров и взаимодействием типа Дзялошинского – Мория [144].

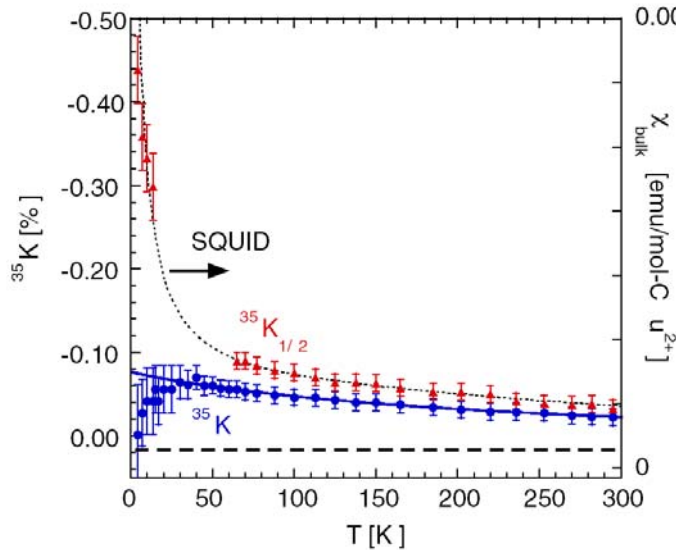


Рисунок 1.47. Сдвиг Найта для наименьшей компоненты ^{35}K распределенной локальной восприимчивости (треугольники) и половинной интенсивности $^{35}\text{K}_{1/2}$ (круги) главного пика в спектре ЯМР ^{35}Cl . Точками показана температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная на СКВИДе, пунктиром – независящая от температуры составляющая [144].

Исследования теплоемкости $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ также принесли неожиданный результат. В работе [145] на зависимости $C(T)$ был обнаружен широкий максимум, ожидаемый для спин – щелевой системы при низких температурах, который полностью подавлялся магнитным полем 14 Т, как показано на рисунке 1.48. Однако, исследования теплоемкости до сверхнизких температур показали, что теплоемкость описывается степенной функцией $C=\gamma T^\alpha$, и степенной фактор варьируется от 1 при в интервале 106 – 400 мК до 2/3 в интервале 106 – 600 мК, как показано на рисунке 1.46.

Исследования спектров неупругого рассеяния нейтронов $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ не выявили указаний на спиновую щель вплоть до $J/170$. Предложенная авторами модель основного состояния представляет собой двумерную спиновую жидкость с зарождающимися спинонами [145].

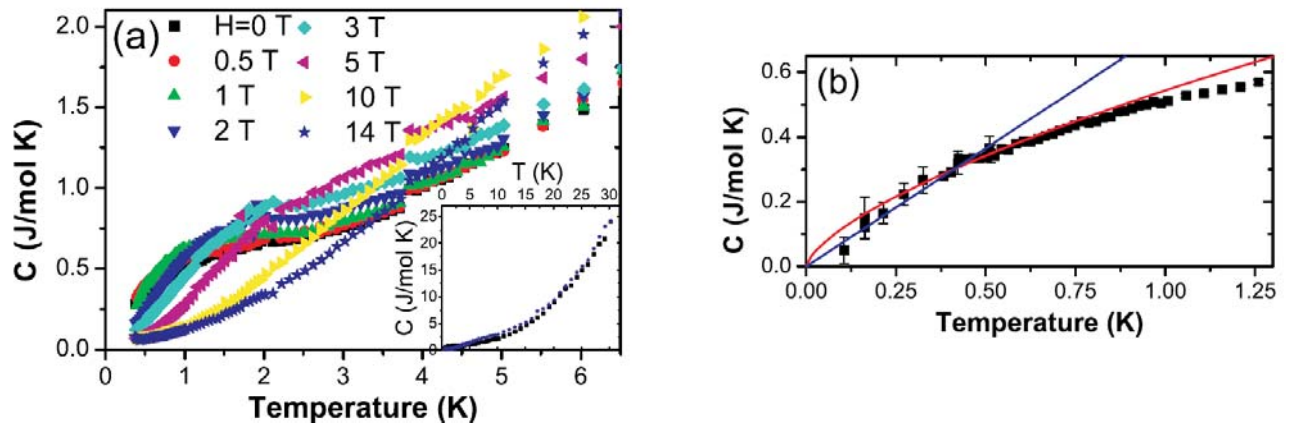


Рисунок 1.48. Температурные зависимости теплоемкости $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ в магнитных полях (левая панель) и при сверхнизких температурах (правая панель) [145].

1.4.3. Решетка Шастри – Сазерленда

Отдельный случай двумерной фрустрированной решетки представляет собой двумерная сетка ортогональных димеров ($S = 1/2$), отвечающая модели Шастри – Сазерленда, как показано на рисунке 1.49. Впервые основное состояние такой решетки исследовалось в работе [146]. Магнитная фазовая диаграмма, предложенная авторами, представлена на рисунке 1.49. Квантовое основное состояние такой системы зависит от отношения внутридимерного взаимодействия J_d и фрустрирующего междимерного взаимодействия J или их отношения $\alpha = J_d/J$. Когда в представленной решетке отсутствует внутридимерное взаимодействие, то есть $\alpha = 0$, то основное состояние отвечает неелевскому антиферромагнитному упорядочению. Когда $\alpha \rightarrow \infty$, то есть присутствует только внутридимерное взаимодействие, то реализуется спин – синглетное состояние. В промежутке из – за сильной фрустрации возможна реализация неколлинеарных магнитных состояний.

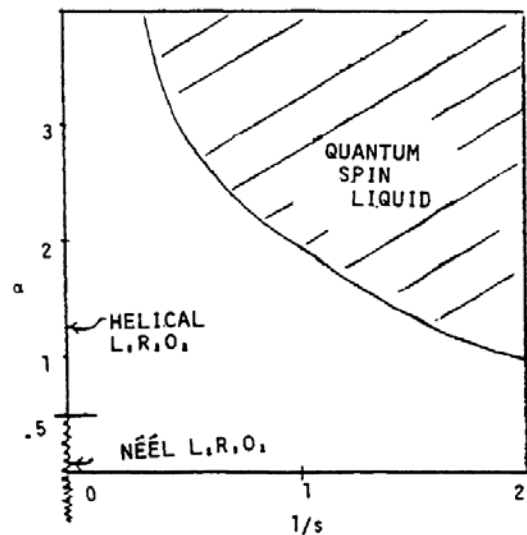
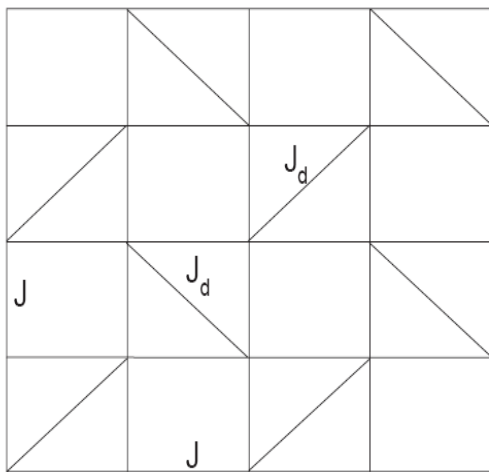


Рисунок 1.49. Модель Шастри – Сазерленда двумерной решетки взаимодействующих ортогональных димеров (левая панель). Магнитная фазовая диаграмма для решетки Шастри – Сазерленда (правая панель) [146].

Реализация двумерной решетки Шастри – Сазерленда в области спин – жидкостного состояния была обнаружена в $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Кристаллическая структура $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ обладает тетрагональной симметрией и параметрами элементарной ячейки $a = 8.995 \text{ \AA}$, $c = 6.649 \text{ \AA}$ [147]. Двумерная плоскость, показанная на рисунке. 1.50, Димеры из связанных по ребру плакеток CuO_4 , соединенные между собой треугольными группами BO_3 , формируют здесь двумерные слои (рисунок 1.50). Эти слои разделены немагнитными ионами Sr^{2+} . Ближайшие катионы меди Cu^{2+} , $S = 1/2$, расположенные на расстоянии $2.905 \text{ \AA}$, формируют магнитные димеры. Расстояние между димерами составляет $5.132 \text{ \AA}$, так что обменное магнитное взаимодействие осуществляется через боартные группы. В одном слое не все димеры копланарны. Вертикально - развернутые димеры несколько смещены вдоль оси c по отношению к горизонтальным димерам.

В измерениях магнитной восприимчивости вещества $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ было получено указание на наличие спиновой щели в спектре магнитных возбуждений [148]. Температурные зависимости продольной и поперечной составляющей магнитной восприимчивости, представлены на рисунке 1.50. В этих измерениях наблюдаемая заметная магнитная анизотропия g -фактора. С понижением температуры восприимчивость увеличивается, достигает максимума при 15 K и затем быстро убывает до нуля. Выделение из экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ вкладов, связанных с примесями и независимыми от температуры слагаемыми, позволило получить вклад димеров. Обработка этого вклада функцией $\propto \exp(-\Delta/T)$ при низких температурах позволяет определить значение спиновой щели как $\Delta = 34 \text{ K}$.

Аппроксимация экспериментальных данных моделью димеров (1.4) при фиксированной температуре максимума ($\sim 15 \text{ K}$) и при высоких температурах ($\sim 300 \text{ K}$) дает существенное расхождение между теоретической и экспериментальной кривыми, как показано на рисунке 1.50.

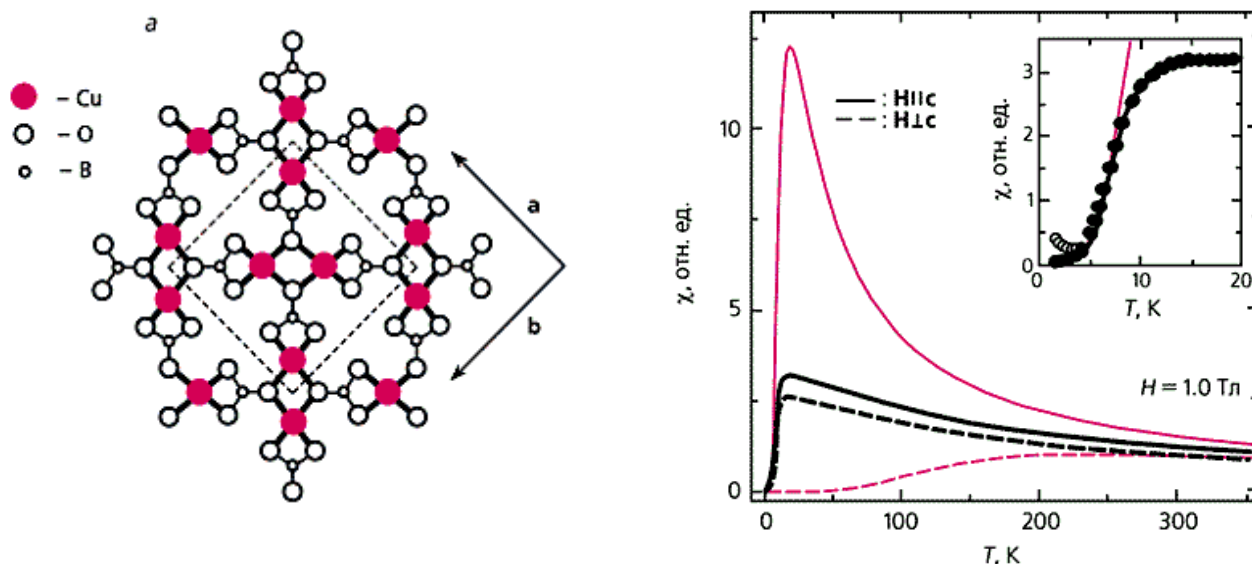


Рисунок 1.50. Левая панель: кристаллическая структура $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Правая панель посередине: температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, полученные при разном расположении магнитного поля (сплошная и пунктирная линия). Верхняя и нижняя сплошная и пунктирная линии показывают теоретические аппроксимации в модели димеров. На вставке представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости матрицы и ее теоретическая обработка [148,50].

Тем самым, взаимодействием между димерами пренебрегать здесь нельзя: димеры сильно скоррелированы в каждом слое и каждый такой слой сильно фрустрирован. В работе [149] предложена модель формирования спиновой щели для скоррелированных димеров, которая хорошо описывает экспериментальные зависимости. Фазовая диаграмма для сетки ортогональных димеров, полученная в рамках этой модели, представлена на рисунке 1.51. При малых значениях J'/J система хорошо описывается моделью изолированных димеров. С ростом отношения J'/J такая двумерная система испытывает фазовый переход первого рода в магнито - упорядоченное состояние при $(J'/J)_c = 0.70$.

На рисунке 1.51 показаны кривые намагничивания $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, измеренные в импульсных полях. Гистерезис при вводе и выводе магнитного поля отсутствует. С ростом магнитного поля H наинизшие триплетные уровни пересекают уровень спинового синглета при $\sim 20 \text{ T}$, что сопровождается ростом

намагниченности. Однако, зависимость $M(H)$ в $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ демонстрирует ступеньки, что отличает этот металлооксид от классических спин - димерных систем, в которых намагниченность возрастает монотонно. Плато намагниченности отвечают $1/8$ и $1/4$ от полного магнитного момента ионов Cu^{2+} . Фазовые границы для плато $1/8$ были установлены как $30,1 - 31,7$ Т при $H \parallel c$ и $26,7 - 28,6$ Т при $H \perp c$. Для плато $1/4$ эти же величины составили $39,1 - 41,6$ Т при $H \parallel c$ и $35,0 - 39,0$ Т при $H \perp c$. Система последовательно переходит через спин - щелевые (в области плато) и бесщелевые (между плато) состояния с ростом магнитного поля.

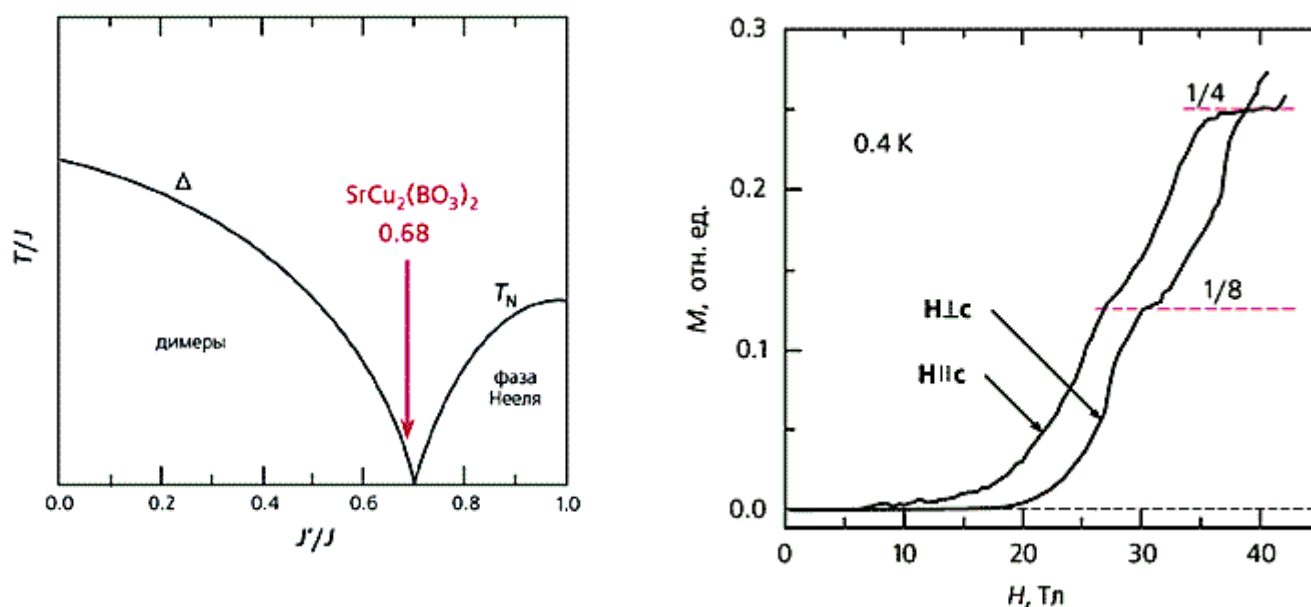


Рисунок 1.51. Импирическая фазовая диаграмма для двумерной сетки ортогональных димеров. Стрелкой отмечено положение на ней $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ (левая панель). Кривые намагничивания $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, измеренные в импульсных магнитных полях (правая панель) [149, 50].

Тот факт, что триплеты предпочитают упорядоченное состояние разупорядоченному, обязан, по-видимому, ортогональности ближайших друг к другу димеров. Переход триплетного возбуждения из одной кристаллографической позиции в другую в пределах одной плоскости возможен лишь в шестом порядке теории возмущений. С учетом тетрагональной симметрии

кристалла $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ необходимым условием для формирования упорядоченной структуры магнитных триплетов является наличие квадратной магнитной элементарной ячейки, что и выполняется, как показано на рисунке 1.52 а и б, для плато $1/8$ и $1/4$. Это же требование выполняется и для плато $1/2$, $1/10$, $1/16$, $1/32$ в кристалле с тетрагональной симметрией [50].

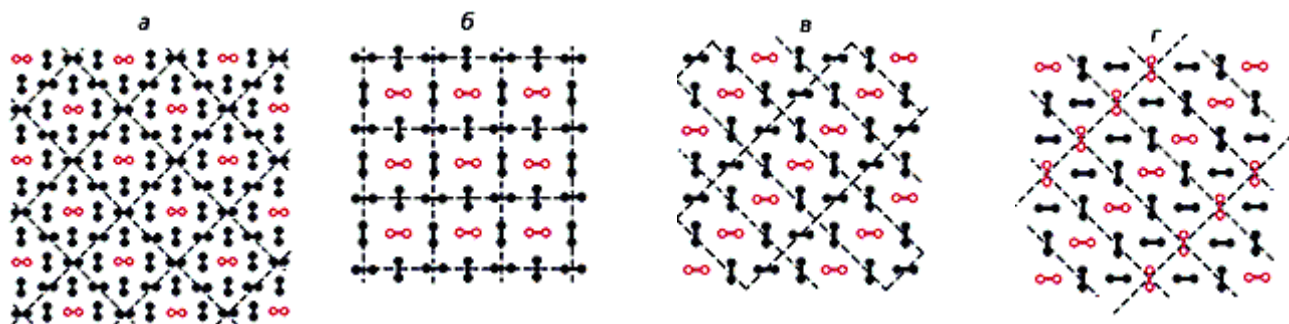


Рисунок 1.52. Расположение синглетных и триплетных состояний в структуре, соответствующее разрушению синглетных состояний в $1/8$ (а), $1/4$ (б, в) и $1/3$ (г) части всех димеров и возникновению плато “ $1/8$ ”, “ $1/4$ ”, “ $1/3$ ” [149].

Было показано [150, 151], что триплет-триплетное взаимодействия со следующими за ближайшими соседями (второй порядок) существенно слабее взаимодействий с более дальними соседями (третий порядок). Тем самым, открывается возможность для формирования плато $1/4$ с помощью страйпов, а не на квадратной решетке, как показано на рис. 1.52 в. Тогда элементарная ячейка соответствует прямоугольному параллелепипеду, в котором отсутствуют взаимодействия с соседями третьего порядка. Для плато $1/3$ была также предсказана страйп-структура, представленная на рисунке 1.52 г. Так как сложно придумать модель плато $1/3$ на квадратной магнитной решетке, то наблюдение такого плато доказывает существование страйп-структур в системе $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Наличие этого плато было подтверждено в измерениях намагниченности в импульсных полях до 60 Т [152].

Суммируя представленные литературные данные по исследованию квантовых основных состояний низкоразмерных магнетиков, можно заключить, что модели одно – и двумерных соединений довольно подробно изучены

теоретически. Для некоторых из них выполнены теоретические расчеты основных термодинамических характеристик, включая намагниченность и теплоемкость, в других случаях под вопросом остается сама природа квантового основного состояния. В целом, есть большая необходимость поиска экспериментальных реализаций димеров, тримеров, тетрамеров, цепочек, лестниц, двумерных плоскостей. Представленная работа посвящена поиску и исследованию свойств таких низкоразмерных соединений. В исключительно редких случаях удавалось наблюдать реализацию спин – жидкостных состояний, гораздо чаще из – за взаимодействий между низкоразмерными подсистемами наблюдалась реализация магнитоупорядоченного состояния в низкоразмерных магнетиках.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез и структура низкоразмерных магнетиков. Фазовый состав образцов

При выполнении настоящей работы были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы низкоразмерных металлооксидных магнетиков. Синтез образцов осуществлялся твердофазным методом.

В качестве исходных реагентов использовались оксиды и карбонаты соответствующих элементов, которые смешивались в эквимольном соотношении и прессовались в таблетки. Полученные таблетки предварительно отжигались при температурах 700°C - 900°C в течение 24 часов для разложения карбонатов. Затем полученные керамики повторно перемешивались и дополнительно отжигались при более высоких температурах.

Некоторые из исследованных объектов были получены гидротремальным методом (образцы цеолитов), методом синтеза из безводных растворов азотной кислоты (нитраты переходных металлов), методом газового транспорта (пироарсенат меди, ортофосфат хрома), методом твердофазного синтеза при повышенном давлении (делафоссит серебра) в лабораториях партнерских организаций Университета Авейро, Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Университета Вены, Университета Бонна, Университета Бордо. Подробности синтетической части работы указаны в соответствующих экспериментальных главах.

Для визуализации кристаллической структуры исследуемых объектов использовалась программа Vesta [153].

Фазовая чистота синтезированных образцов подвергалась рентгенографическими исследованиями на дифрактометре ДРОН-3М (НПО «Буревестник», СССР) и Радиан – 02 в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Cu K_α излучения (длина волны $\lambda=1.54183 \text{ \AA}$).

Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ фирмы STOE (программа WinXPOW). Идентификация фаз проводилась

с использованием банка данных ICSD (версия 1.4.6), изданного Национальным Институтом Стандартов и Технологий США (NIST) и Научным Информационным Центром Карлсруэ Германии (FIZ). В случае отсутствия рентгенограмм в банке данных строились теоретические рентгенограммы с помощью программы Diamond, рассчитанные по рентгеноструктурным данным. Исследованные рентгеновские спектры приведены в соответствующих экспериментальных главах.

2.2. Методика калориметрических измерений

Исследуемая теплоемкость твердых тел C_p содержит, как правило, фонный (или решеточный) и магнный вклады. Все исследованные металлооксидные соединения, как правило, прозрачные монокристаллы или цветные порошки в связи с чем, электронным вкладом в теплоемкость можно пренебречь.

Для твердых тел обычно используются две классических модели, описывающие решеточный вклад в теплоемкость. В модели Эйнштейна решетка представляется набором независимых осцилляторов, которые колеблются с частотой ω_E . Тогда масштаб энергии называется температурой Эйнштейна: $\Theta_E = (\hbar\omega_E/k_B)$, и теплоемкость определяется формулой [154]:

$$C_{lat} = 3Rn \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{(\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) - 1)^2} = 3Rnf\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \quad (2.1)$$

где $\hbar$ и k_B обозначают постоянные Планка и Больцмана, n число атомов в молекуле. При высоких температурах: $\hbar\omega_E \ll k_B T$, теплоемкость будет стремиться к своему предельному значению $3Rn$. При низких температурах: $\hbar\omega_E \gg k_B T$, теплоемкость будет стремиться к нулю.

Модель Эйнштейна хорошо описывает решеточную теплоемкость кристалла вблизи комнатной температуры, а также теплоемкость отдельных молекул и вклада оптических фононов в теплоемкость кристаллов. Однако, при

низких температурах теплоемкость, рассчитанная в модели Эйнштейна, убывает быстрее экспериментальной определяемой теплоемкости кристалла.

В модели Дебая решетка представляется набором осцилляторов с частотами в интервале от 0 до частоты Дебая ω_D , а плотность колебаний описывается гладкой функцией, и довольно хорошо соотносится с экспериментальными данными, как показано на рисунке 2.1.

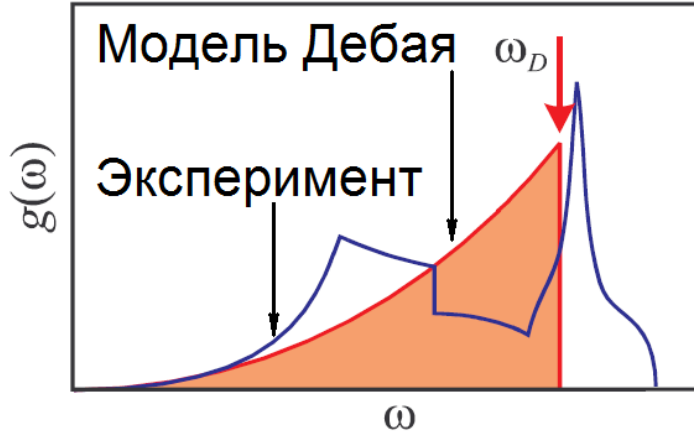


Рисунок 2.1. Частотная зависимость плотности состояний в модели Дебая и “реальный” фононный спектр кристалла.

Выражение для температурной зависимости теплоемкости не может быть получено в аналитическом виде, а задается выражением [154]:

$$C_{lat} = 9Rn \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 \exp x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Rn \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 D(\Theta_D / T), x = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}, \quad (2.2)$$

где Θ_D обозначает температуру Дебая. При аппроксимации экспериментальных данных используются табличные значения интеграла $D(\Theta_D/T)$. При высоких температурах: $T \gg \Theta_D$, теплоемкость стремится к значению $3Rn$. При низких температурах: $\Theta_D \gg T$, теплоемкость пропорциональна кубу температуры [154]:

$$C_{lat} = \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{Rn}{\Theta_D^3} \right) T^3 = \beta T^3, \beta = \frac{1943.7n}{\Theta_D^3} \quad (2.3)$$

Экспериментальное значение коэффициента β может быть определено для немагнитного изолятора в масштабе C/T от T^2 и использовано для оценки температуры Дебая. Модель Дебая достаточно хорошо описывает решеточную теплоемкость кристалла при низких температурах или вклад акустических фононов в теплоемкость кристаллов. Однако, для описания решеточного вклада в

теплоемкость в широком интервале температур следует использовать сумму дебаевской и эйнштейновских функций.

В широком интервале температур вклад в теплоемкость могут вносить колебания, связанные с магнитной подсистемой вещества. Вклад магнетизма определяется размерностью магнитной подсистемы и типом магнитного упорядочения. Для трехмерных антиферромагнетиков вклад магнов $\propto T^3$ аддитивен со вкладом трехмерных фононов, а в трехмерных ферромагнетиках этот вклад пропорционален $\propto T^{3/2}$. Большой интерес представляет экспериментальное значение магнитной энтропии S_{magn} , или энтропии выделившейся при формировании магнитного порядка. Теоретическое значение S_{magn} может быть определено по формуле:

$$S_{\text{magn}} = nR \ln(2S + 1), \quad (2.4)$$

где S – спиновый момент иона. Экспериментальное значение магнитной энтропии можно рассчитать, проинтегрировав магнитный вклад теплоемкости C_{magn}/T :

$$S_{\text{magn}} = \int_0^T \frac{C_{\text{magn}}}{T} dT \quad (2.5)$$

В представленной работе теплоемкость исследованных соединений изучалась с помощью квазиadiaбатических калориметров (Термис) и системы измерения физических свойств (PPMS-9T, Quantum Design).

Базовым элементом калориметра Термис является сапфировая подложка, подвешенная на тонких капроновых нитях. Исследуемый образец крепится на сапфировую подложку с помощью специального низкотемпературного клея. Адиабатический экран и калориметрический сосуд отполированы для уменьшения теплообмена излучением между ними. Для измерений теплоемкости в широком интервале температур описанный калориметр может помещаться в транспортный азотный или гелиевый дьюар.

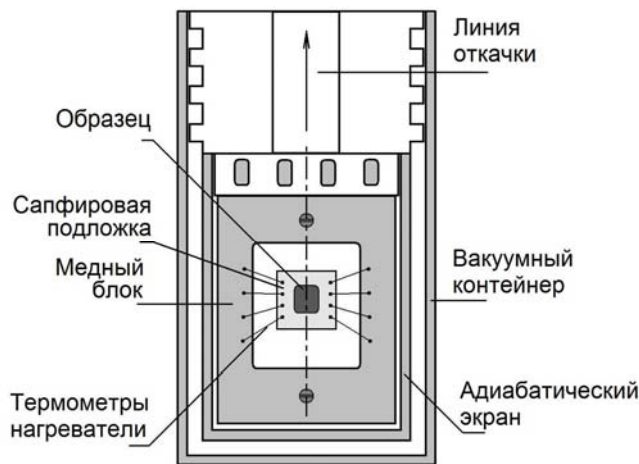


Рисунок 2.2. Принципиальная схема квазиadiaбатического калориметра.

При низких температурах ($T < 15$ K) для определения теплоемкости используется релаксационный метод. Энергия для нагрева образца P_0 подается в виде прямоугольных импульсов: во временном интервале времени от 0 до t_1 на нагреватель подается напряжение, при t_1 происходит выключение нагревателя. Между подложкой с температурой T_0 и образцом с температурой T существует идеальный в первом приближении тепловой контакт с сопротивлением R_l , как показано на Рис. 2.3. Тогда температура образца при нагреве и последующем охлаждении изменяется по экспоненциальному закону:

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})), P(t) \neq 0 \quad (2.6)$$

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t_1}{\tau})) \exp(-\frac{(t-t_1)}{\tau}), P(t) = 0 \quad (2.7)$$

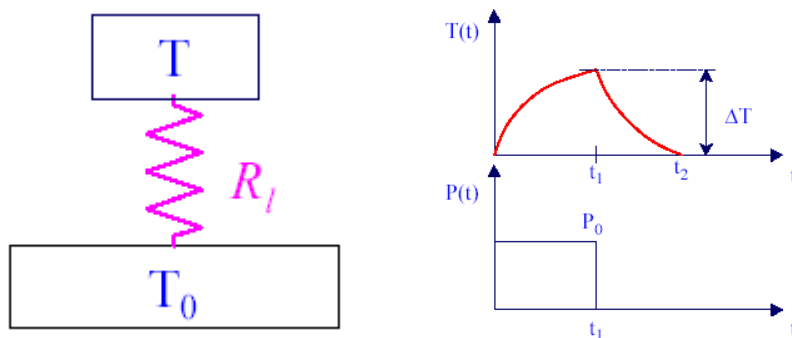


Рисунок 2.3. Схема релаксационного метода измерения теплоемкости при низких температурах.

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

$$C = \frac{\tau}{R_l} = \frac{\tau \cdot P_0}{T} \quad (2.8)$$

то есть определяется временем релаксации τ , которое определяется из аппроксимации экспоненциального хода температуры. Однако, при более высоких температурах ($15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) τ резко возрастает и подобный метод измерения оказывается неприменим.

В высокотемпературном интервале для измерения теплоемкости в калориметре Термис применяется метод дискретного ввода тепла. Температура образца T_1 фиксируется. Затем на образец подается определенное количество теплоты P_0 . После времени, необходимого для установления новой температуры образца T_2 проводится ее измерение. В этом случае теплоемкость образца определяется по формуле:

$$C = \frac{P_0}{T_2 - T_1}. \quad (2.9)$$

Паспортная точность измерений при низких температурах (до 15 K) составляет 5%, при температурах вблизи комнатной она составляет 10 %. Стабильность температуры блока составляет $\sim 1 \text{ мК}$. Типична масса образца 100 мг. Давление в измерительной камере 0.1 мбар.

Система измерения физических свойств Quantum Design (PPMS-9T) позволяет выполнять измерения теплоемкости в температурном интервале 2 – 400 K в полях 0 – 9 T. Монтаж образца для низкотемпературных измерений выполняется с помощью клея Arizeon N, для высокотемпературных измерений с помощью Arizeon H. Давление в измерительной камере составляет 0.01 $\mu\text{бар}$. Оптимальная масса образца 10 – 20 мг. Максимальная масса образца 500 мг. Точность измерения 5% в интервале 2 – 300 K.

2.3. Методики магнитных измерений

Измеряемой величиной является всегда намагниченность M , хотя при измерениях в слабых магнитных полях удобным оказывается также обсуждение нормированной намагниченности $M/H = \chi$, то есть магнитной восприимчивости.

В парамагнитной области, когда температура заметно больше параметров обменного магнитного взаимодействия $k_B T \gg J$, магнитная восприимчивость системы локализованных магнитных моментов подчиняется закону Кюри – Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.10)$$

где χ_0 – вклад в магнитную восприимчивость, независимый от температуры, C – константа Кюри, Θ – температура Вейсса. Температурно независимый вклад χ_0 в изоляторах может включать диамагнитный вклад χ_{dia} от внутренних электронных оболочек и парамагнитный вклад Ван – Флека χ_{vV} , обязанный вкладу квантовых переходов между основным состоянием системы E_0 и ее возбужденными состояниями E_n . Диамагнитный вклад χ_{dia} является аддитивной величиной и определяется суммированием диамагнитного вклада каждого из ионов (групп), входящих в молекулу [155]:

$$\chi_{dia} = \sum_i \chi_{dia i} \quad (2.11)$$

Диамагнитные вклады ионов (групп), называемые также константами Паскаля известны для всех ионов и многих лигандов и представлены, например в работе [156]. Парамагнитная восприимчивость Ван – Флека может быть определена по упрощенной формуле, если известен энергетический зазор между основным и возбужденными состояниями ΔE [157]:

$$\chi_{vV} = \frac{4N_A \mu_B^2}{\Delta E}, \quad (2.12)$$

где N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора.

Постоянная Кюри отражает концентрацию магнитных центров [155]:

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_{eff}^2, \quad (2.13)$$

а эффективный момент может быть определен по формуле:

$$\mu_{eff}^2 = ng^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad (2.14)$$

где n – число магнитных центров в молекуле, g обозначает g – фактор, S – спиновый магнитный момент.

Температура Вейсса является мерой взаимодействия между магнитными центрами. Причем, в теории среднего поля температура Вейсса представляет собой сумму всех обменных магнитных взаимодействий в системе [155]:

$$\Theta = \sum_i \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_B} \quad (2.15)$$

где z_i число ближайших соседей, J_i – энергия обменного взаимодействия.

В представленной работе во всех исследованных соединениях проводился анализ парамагнитной области магнитной восприимчивости по формуле (2.10) с целью установления основных параметров магнитной подсистемы χ_0 , C , Θ . С понижением температуры магнитная восприимчивость, как правило, отклонялась от закона Кюри – Вейсса, благодаря магнитным корреляциям ближнего/дальнего порядка. Однако, первые оценки, сделанные при высоких температурах, играют важную роль для понимания природы основного состояния низкотемпературных магнетиков.

Намагниченность можно измерять как очень простыми методами, так и с помощью изощренных методик с высокой точностью. В представляемой работе магнитные свойства образцов измерялись с помощью СКВИД магнитометров (MPMS-7T “Quantum Design”), вибрационных магнитометров и магнитометров импульсных магнитных полей.

2.3.1. СКВИД магнитометр

Эта аббревиатура расшифровывается как сверхпроводящее квантовое интерференционное устройство. Этот наиболее чувствительный к измерению магнитного поля прибор может измерять его на уровне $10^{-17} \div 10^{-18}$ Тл.

Простейший квантовый интерферометр – СКВИД представляет собой сверхпроводящее кольцо с двумя джозефсоновскими туннельными контактами. Эффект Джозефсона заключается в протекании сверхпроводящего тока через тонкую диэлектрическую прослойку между двумя сверхпроводниками. Это в определенном смысле аналог оптического эффекта с интерференцией от двух щелей, но здесь интерферируют не световые волны, а два джозефсоновских тока. При наличии магнитного поля в контуре будет наводиться циркулирующий сверхпроводящий ток, который в одном из контактов будет складываться с внешним постоянным током, а в другом вычитаться из этого тока. В этой ситуации через две ветви сквида будут протекать разные токи, а между туннельными контактами возникнет разность фаз. Электронные волны, проходя через контакты и накладываясь друг на друга, будут интерферировать, что проявится в ступенчатой зависимости тока, протекающего через СКВИД, от приложенного магнитного поля. Ступенчатый характер зависимости позволяет чувствовать отдельные кванты потока $\Phi_0 = ch/2e = 2 \times 10^{-7}$ Гс см². Такое поведение обусловлено условием изменения фазы электронной волны на джозефсоновском контакте на $2\pi n$, где n – целое число.

В представленной работе для измерения магнитных свойств металлооксидных соединений в низких полях использовались приборы “Quantum Design” MPMS -5T, MPMS-7T. Цифры в названии отражают максимально достижимые приборами магнитные поля – соответственно ± 5 Т и ± 7 Т. Температурный интервал измерений 2 – 400 К. Чувствительность приборов находится на уровне 10^{-9} етл.

2.3.2. Вибрационный магнитометр

Блок-схема вибрационного магнитометра показана на рисунке 2.4. Она включает, прежде всего, электромагнит со своей системой питания и стабилизации, и измеритель напряженности постоянного магнитного поля. Второй комплекс управляет электровибратором, включая в себя электромагнитный движитель и низкочастотный генератор, задающий амплитуду

возвратно – поступательных колебаний. Электровибратор подсоединяется к штоку, на котором располагается не только образец, но и дополнительная измерительная катушка. С этой катушки снимается сигнал, пропорциональный амплитуде колебаний.

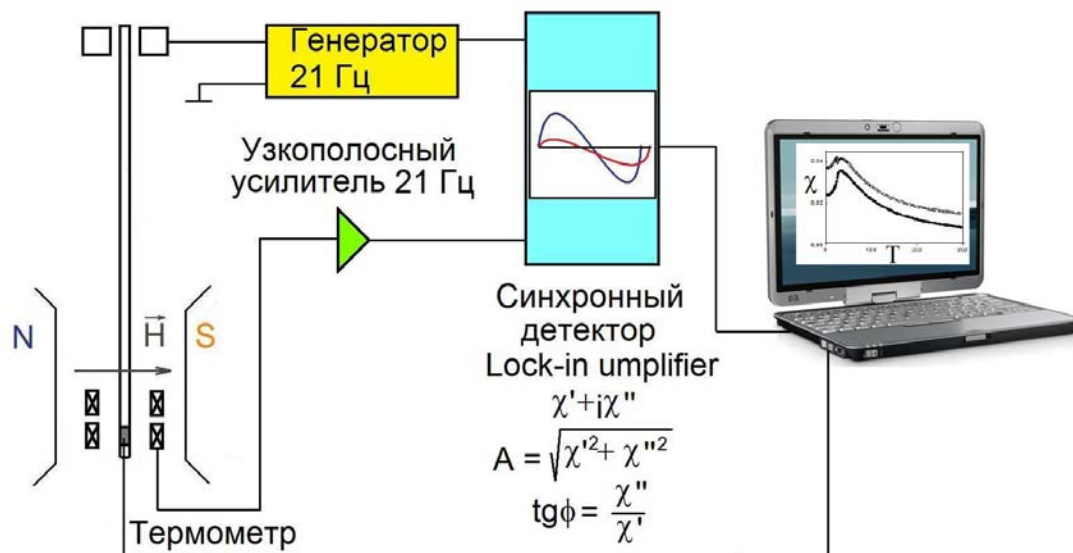


Рисунок 2.4. Блок – схема вибрационного магнитометра.

Наконец, комплекс измерения полезного сигнала включает помимо, собственно, измерительных катушек, селективный усилитель, настроенный на частоту колебаний и синхронный детектор. Опорный сигнал на синхронный детектор поступает с задающего низкочастотного генератора. Сигнал на выходе синхротронного детектора оказывается пропорционален намагниченности образца.

В представленной работе использовались вибрационный магнитометр фирмы “EG&G PARC” M155 и вибрационный магнетометр системы измерения физических свойств PPMS “Quantum Design”. Магнетометр “EG&G PARC” позволяет измерять сигнал от $5 \cdot 10^{-4}$ ед., точность измерения составляет 2 %. Максимально возможные размеры исследуемого образца составляют $3 \times 5 \times 8$ мм³. Рабочий интервал температур 2 - 300 К, в магнитных полях $H < 15$ Т. Магнетометр “Quantum Design” позволяет измерять сигнал от $5 \cdot 10^{-6}$ ед. Рабочий интервал температур 2 - 1000 К в магнитных полях $H < 9$ Т.

2.3.3. Магнетометр импульсных полей

Полевые зависимости намагниченности образцов в полях $H < 50$ Т при температуре $T = 1.6$ К исследовались нами на магнетометре импульсных полей в Университете Тохоку. Мощность импульса составляет 1 МДж, длительность 11 мсек. Измерения намагниченности образца в импульсных полях проводились интегрированием напряжения, наводимого в приемной катушке, окружающей образец. Ее диаметр составляет 6.8 мм, длина 12.8 мм, в связи с чем диаметр образца не должен превышать 4 мм, а длина 5 мм. Минимально допустимый сигнал составляет 1 етс. Для того, чтобы уменьшить влияние смещения образца, из центра приемной катушки на измеряемый сигнал, применялись две компенсационные катушки.

2.4. Методики исследования с помощью проникающего излучения, резонансные методики

Для исследования новых или малоизученных материалов применяются самые разнообразные экспериментальные методики. Набор методик для каждого конкретного вещества определяется его предполагаемыми характеристиками. Так, например, при изучении магнитных изоляторов не применяются измерения электропроводности, но очень информативными оказываются измерения теплопроводности или, например, диэлектрической проницаемости. Напротив, при изучении проводящих материалов накладываются заметные ограничения на использование резонансных или оптических методов.

Из измерений термодинамических свойств — намагниченности и теплоемкости — обычно извлекаются самые общие параметры изучаемых объектов, такие как масштабы обменных взаимодействий, температуры фазовых переходов и т.д. Уточнение и детализация представлений об устройстве того или иного магнетика достигается обычно с использованием установок «высокого уровня». В современной науке установки по изучению рассеяния нейтронов, мюонные фабрики или лаборатории сильных магнитных полей представляют

собой международные центры коллективного пользования. Эти центры обслуживаются высококвалифицированными специалистами, а задача каждого конкретного пользователя заключается в профессиональной постановке физической проблемы и анализе полученных результатов.

В настоящей работе исследования с помощью рассеяния нейтронов и мюонов привлекались для углубления понимания природы явлений, происходящих в низкоразмерных магнетиках. Эти измерения проводились в кооперации со специалистами по эксплуатации соответствующих экспериментальных установок и стали предметом совместных публикаций.

Экспериментальные установки по изучению электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса или рамановской спектроскопии не столь масштабны, как упомянутые выше центры коллективного пользования. При их использовании, однако, требуется такой же уровень профессионализма. Тем самым, резонансные и оптические измерения также проводились в кооперации со специалистами по использованию соответствующего оборудования и стали предметом совместных публикаций.

Спектры электронного парамагнитного резонанса исследовались на спектрометрах X-band фирм “Адани” и “Bruker” на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ и в Институте физики твердого тела имени Лейбница.

Спектры ядерного квадрупольного резонанса исследовались с помощью когерентного импульсного спектрометра на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ и спектрометра TechMag в Институте физики твердого тела имени Лейбница.

Рамановские спектры исследовались с помощью установок Dilor и Horiba в университете Брауншвайга.

Спектры рассеяния мюонов исследовались на мюонной фабрике в Институте Поля Шеррера в Швейцарии.

Спектры неупругого рассеяния нейтронов исследовались на нейтронном источнике в Оксфордшире, Великобритания.

ГЛАВА 3. НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ДИМЕРИЗОВАННЫЕ СИЛИКАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Управление спиновой щелью в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$) при вариации H_2O

Изучение квазиодномерных магнетиков предоставляет уникальные возможности для понимания взаимодействия зарядовой, орбитальной, упругой и магнитной подсистем в твердых телах [50]. Хотя в настоящее время доступно большое количество квазиодномерных магнетиков, наиболее часто реализующийся в них сценарий формирования квантового основного состояния заключается в установлении дальнего магнитного порядка за счет междоцепочечных взаимодействий. Таким образом, наблюдение соединения, отклоняющегося от этого сценария, например, обладающего щелью в спектре магнитных возбуждений, представляет фундаментальный интерес.

В изолированных магнитных цепочках может быть реализовано несколько механизмов формирования квантового основного состояния. Так, в цепочках Гайзенберга со спином $S = 1/2$ при учете только основного обменного взаимодействия (как антиферромагнитного, так и ферромагнитного) вдоль цепи J основное состояние остается неупорядоченным вплоть до нулевой температуры, а щель в спектре магнитных возбуждений отсутствует [158]. Тем не менее, щель в изолированной однородной цепочке со спином $S = 1/2$ может появиться, когда обменное взаимодействие между ближайшими соседями J_{NN} составляет половину обмена со следующим за ближайшим соседом J_{NNN} [55].

Альтернирование магнитного обменного взаимодействия является еще одним, и при этом весьма распространенным, механизмом формирования щели в спектре магнитных возбуждений изолированных спин $S = 1/2$ цепочек. Если эта щель возникает в результате структурного искажения, вызванного нестабильностью спиновой цепочки по отношению к димеризации, имеет место спин-Пайерлсовский переход [159]. Однако не каждый структурный фазовый

переход, сопровождаемый образованием спиновой щели, относится к спин-Пайерлсовскому типу. На самом деле, в дополнение к некоторым координационным полимерам, этот переход наблюдается только в CuGeO_3 [75]. Для соединения со смешанной валентностью NaV_2O_5 формирование синглетного состояния связано с упорядочением зарядов [113], в то время как для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ это связано с орбитальным упорядочением [85]. Наконец, альтернирование обменного взаимодействия может быть прямым следствием структурных мотивов, как в случае $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, где сосуществует две различные слабо связанные альтернированные цепочки $S = 1/2$ [62].

В настоящей работе обнаружено синглетное основное состояние в микропористом силикате $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его обезвоженной форме, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, где сильное альтернирование обменного взаимодействия вытекает из топологии отдельных цепочек, составленных из соединенных по базальным и апикальным ребрам пирамид CuO_5 и октаэдров CuO_6 , как показано на рисунке 3.1. Сочетание микропористости и магнитных свойств делает эти материалы многофункциональными и открывает ряд интересных возможностей. Например, катионы Na^+ , находящиеся в каналах, могут быть замещены различными магнитными ионами, что может позволить управление магнитными свойствами в этих системах.

Ввиду того, что в каждом CuO_6 или CuO_5 полиэдре магнитоактивна именно $d_{x^2-y^2}$ орбиталь, альтернированное взаимодействие через транс и цис ребра приводит к образованию слабо взаимодействующих димеров в цепочках. В известном соединении, $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, такое чередование имеет место благодаря ян-теллеровскому искажению, однако в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ альтернирование является неотъемлемой чертой кристаллической структуры. Магнитные параметры обменных взаимодействий здесь зависят от содержания воды, содержание которой открывает уникальную возможность для подстройки свойств синглетного основного состояния.

Как показано на рисунке 3.2, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит цепочки из соединенных по базальным и апикальным ребрам октаэдров CuO_6 , проходящих

вдоль направления $[100]$ с небольшой вариацией расстояний Cu-Cu вдоль цепочек. Ионы Cu^{2+} координируется пятью силикатными тетраэдрами SiO_4 и одной молекулой воды H_2O .

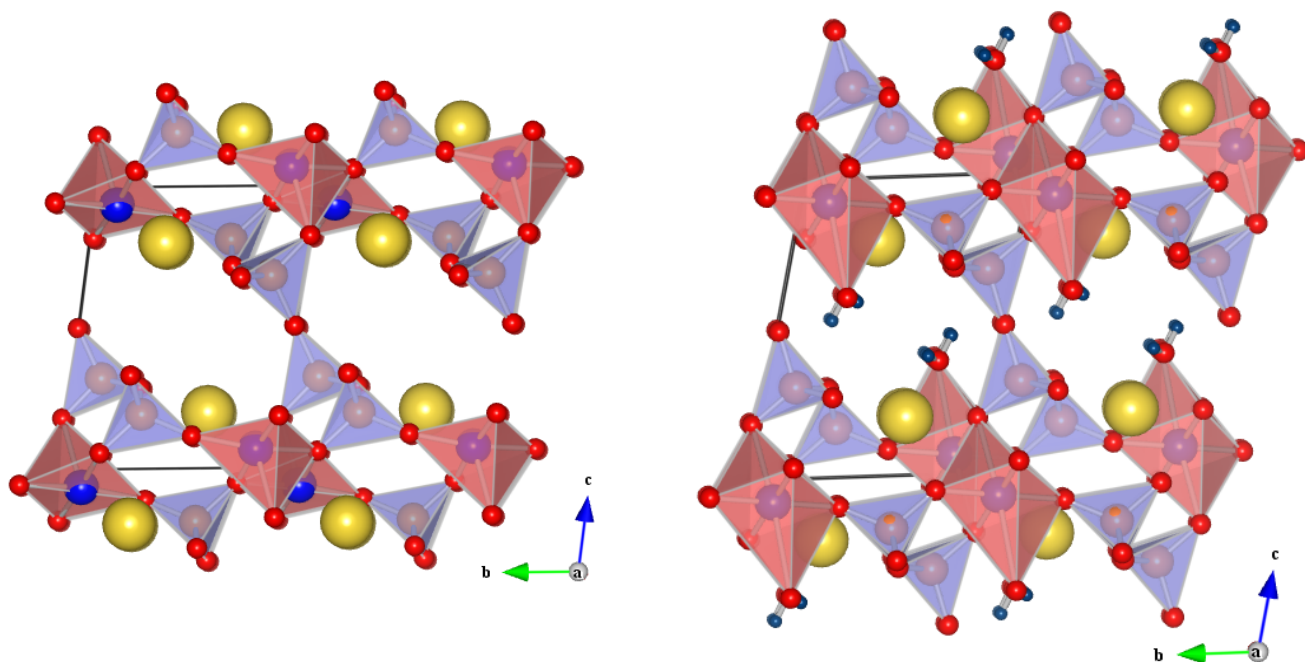


Рисунок 3.1. Фрагменты кристаллических структур $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (левая панель) $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (правая панель) в плоскости bc . Медь находится в пирамидах CuO_5 (слева) либо в октаэдрах CuO_6 (справа). Силикатные группы SiO_4 представлены тетраэдрами. Катионы натрия представлены отдельными сферами. Молекулы H_2O находятся в координационном октаэдре меди справа.

Тетраэдры SiO_4 связаны между собой вдоль цепочек через вершины. Структура дегидратированного силиката меди $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ аналогична $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дегидратации наиболее существенным оказывается различие в координации катионов Cu^{2+} . Она изменяется от октаэдра к пирамиде, как показано на рисунок 3.2. В обеих структурах цепи находятся на расстояниях приблизительно 5 и 7 Å друг относительно друга вдоль осей b и c . Таким образом, можно предположить, что обменные взаимодействия между цепочками невелики. Отдельные параметры полиэдров CuO_6 и CuO_5 в гидратированном и обезвоженном соединениях представлены в Таблице 3.1.

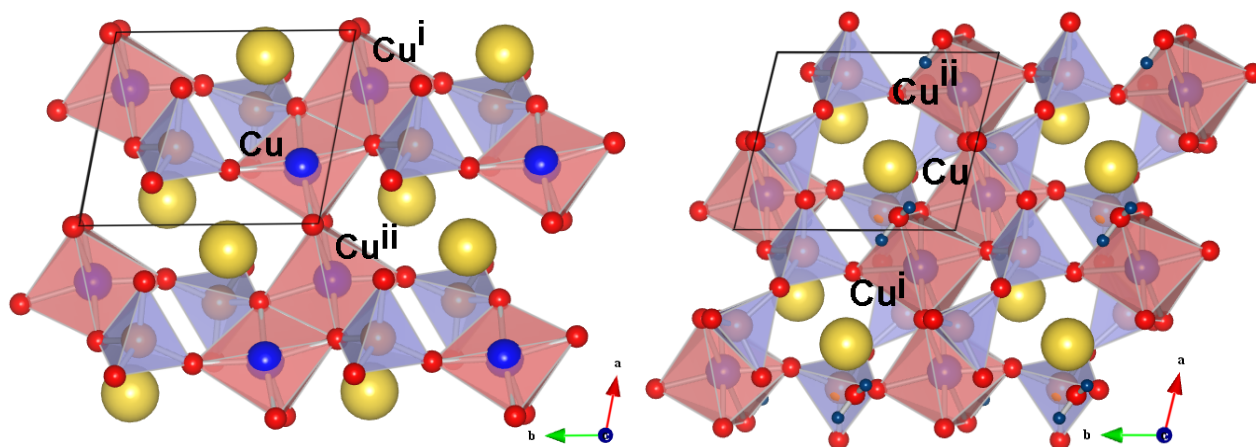


Рисунок 3.2. Проекция кристаллических структур $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (левая панель) $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (правая панель) в плоскости ab . Медь находится в пирамидах CuO_5 (слева) либо в октаэдрах CuO_6 (справа). Силикатные группы SiO_4 представлены тетраэдрами. Катионы натрия представлены отдельными сферами. Молекулы H_2O находятся в координационном октаэдре меди справа.

Таблица 3.1. Избранные параметры соединенных через транс $\text{Cu} - \text{Cu}^{\text{I}}$ и цис $\text{Cu} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ребра полиэдров в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$.

Соединение	$\text{Cu} - \text{Cu}^{\text{I}}$ (Å)	$\text{Cu} - \text{Cu}^{\text{II}}$ (Å)	$\angle \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{I}}$	$\angle \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}$
$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.011	3.141	99.45	88.93
$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$	2.992	3.103	98.68	92.94

Соединение $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено с помощью гидротермального синтеза под собственным давлением в виде синих монокристаллических иголок длиной несколько сотен микрометров [160]. Полученные кристаллы были запрессовали в таблетки для экспериментальных исследований. Из-за микропористой структуры $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно было обратимо удалять воду из его каналов, при медленном нагревании до 600°C . Благодаря этому обстоятельству, особое внимание было уделено термообработке образцов. После изучения гидратированной формы, материал был медленно

нагрет на воздухе и выдержан в течение 10 ч при 600°C. После охлаждения до комнатной температуры образец помещался в вакуумную камеру. Потеря веса точно соответствовала полной дегидратации образца.

Как показано на рисунке 3.3, $\chi(T)$ зависимости $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ типичны для низкоразмерных спиновых систем, демонстрируя широкие максимумы при 61 и 49 К соответственно. Для обоих соединений, быстрое уменьшение магнитной восприимчивости при низкой температуре указывает на синглетное основное состояние. Возрастание магнитной восприимчивости при низких температурах мы связываем с изолированными магнитными центрами на обрывках цепей, которые чувствительны к термической обработке образца.

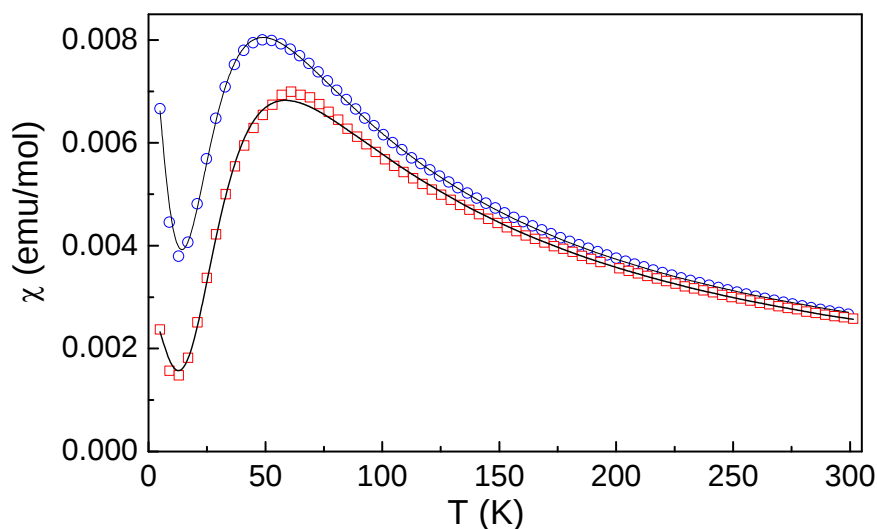


Рисунок 3.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (квадраты) и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (круги), измеренные в поле 1 Т. Сплошными линиями представлены теоретические аппроксимации.

Как показано на рисунке 3.4, тепловые свойства этих силикатов меди существенно зависят от содержания воды. При понижении температуры до ~ 25 К, молярная теплоемкость водной формы заметно превосходит молярную теплоемкость безводной формы. Это связано с тем, что число структурных

единиц в молекуле $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $n = 25$ больше, чем в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ $n = 19$. Тем самым, зависимости $C_p(T)$ стремятся выйти при высоких температурах на разные пределы Дюлонга – Пти $3Rn$. Тем не менее, при низких температурах наблюдается кроссовер теплоемкости безводного соединения, которая превышает теплоемкость водного соединения в интервале 6-25 К, что свидетельствует о выделении магнитной энтропии в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ при более низких температурах, чем это имеет место для $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

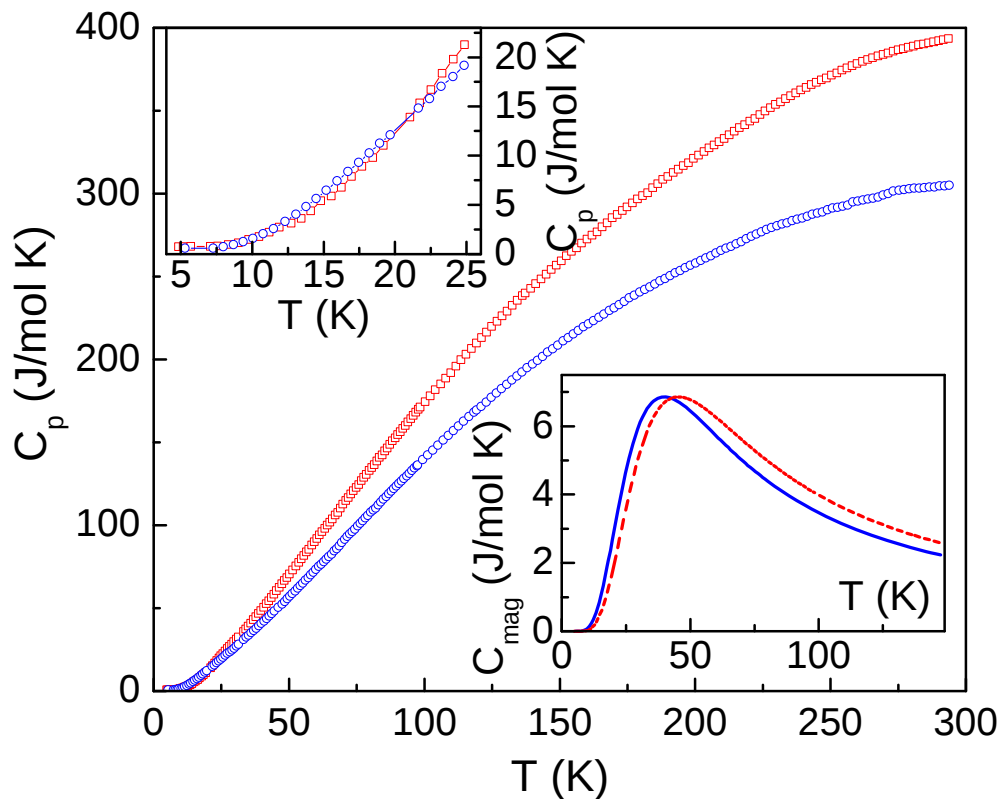


Рисунок 3.4. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (квадраты) и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (круги). На верхней вставке представлены низкотемпературные данные в увеличенном масштабе. На нижней вставке представлены теоретические теплоемкости, рассчитанные для димеров: пунктирная линия для гидрата, сплошная линия для безводного соединения.

При отсутствии прямых данных по рассеянию нейтронов происхождение синглетного состояния можно установить, опираясь на структурные соображения.

Мы предполагаем, что синглетное основное состояние в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ является следствием альтернирования обменного взаимодействия в цепочках, составленных из соединенных по ребру полиэдров CuO_6 и CuO_5 . Судя по геометрии октаэдров CuO_6 и пирамид CuO_5 , и в том, и в другом случае магнитно активной орбиталью является $d_{x^2-y^2}$. Таким образом, суперобменное взаимодействие по пути $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{i}}$ является сильным и слабым по пути $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{ii}}$. На самом деле, альтернирование расстояний Cu-Cu внутри цепочек, как показано в Таблице 3.1, имеет менее существенное значение по сравнению с расположением занимаемых орбиталей. Хотя в безводной форме эти расстояния короче, чем в водном соединении, масштаб энергий обменных взаимодействий последнего больше. Нужно отметить, что угол связи $\angle \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{i}}$ в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ больше, чем в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, составляя 99.45° и 98.68° , соответственно. Это увеличивает антиферромагнитную компоненту суперобменного взаимодействия относительно ферромагнитной компоненты.

Учитывая правила Гудинафа-Канамори-Андерсона, углы связей $\angle \text{Cu-O-Cu}$ в CuO_6 (или CuO_5) цепочках достаточно близки к критическому значению угла, где ферромагнитная и антиферромагнитная компоненты суперобменного взаимодействия взаимно компенсируются. Наличие побочных групп SiO_4 , соединенных с лигандами, может внести существенный вклад в суперобменное взаимодействие [161]. Учет этого фактора был впервые сделан при анализе магнитных свойств CuGeO_3 , но это может быть также важно для $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$.

Топология обменного взаимодействия в цепочках, состоящих из соединенных по ребру $\text{CuO}_6(\text{CuO}_5)$ полиэдров предполагает, что магнитные подсистемы в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ можно рассматривать как слабо взаимодействующих димеры или сильно альтернированные цепочки. Термодинамические свойства спин $S = 1/2$ антиферромагнитных альтернированных Гайзенберговских цепочек теоретически исследованы в работе [47].

Для одномерной спин $S = 1/2$ системы со щелью общее выражение для магнитной восприимчивости записывается как

$$\chi^* = \frac{1}{t} \frac{z(t)}{1 + 3z(t)}, \quad (3.1)$$

$$z(t) = \int_0^\pi \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{t}\right) d(ka), \quad (3.2)$$

где, в стандартных обозначениях, $\chi^* = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{J_{\max}}$, $t = \frac{k_B T}{J_{\max}}$. $J_{\max}$ является наибольшим

параметром обменного магнитного взаимодействия, $\varepsilon_k = \frac{E(k)}{J_{\max}}$, где $E(k)$

представляет собой дисперсионную функцию магнонов, параметр a - усредненное расстояние между спинами. Так как для $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ магнонные дисперсионные соотношения отсутствуют, то для анализа использовались приблизительные выражения, а точные выражения действительны для предела невзаимодействующих димеров.

Для изолированных димеров $\varepsilon_k = \Delta^* = 1$, $\Delta^* = \Delta/J_{\max}$, где Δ обозначает спиновую щель, выражение для магнитной восприимчивости, точное при всех температурах, может быть записано как

$$\chi^* = \frac{e^{-1/t}}{t} \frac{1}{1 + 3e^{-1/t}} (1 - n) \quad (3.3)$$

Обработку экспериментальных данных мы проводили с использованием суммы вклада (3.3), температурно – независимого слагаемого χ_0 , и Кюри-

Вейссовского слагаемого $\chi_{CW} = \frac{n N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B(t - \theta)}$, где приведенная температура Вейсса $\theta =$

$\Theta/J_{\max}$. Эта сумма хорошо описывает экспериментальные данные для безводной формы и несколько отклоняется от эксперимента для водного соединения. Вероятно, это связано с большим взаимодействием между димерами.

Нами было выполнено моделирование экспериментальных данных с помощью численного решения для переменного параметра альтернирования обменов в $S = 1/2$ цепочке. Полученные значения параметров альтернирования ($\alpha = J_1/J_2$) составили $\alpha = 0.22$ и 0.28 для водной и безводной форм, соответственно.

Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, так как меньшая щель наблюдается для большего α . Тем не менее, качество аппроксимации меняется незначительно, по сравнению с моделью димеров, описанной выше. Такая неоднозначность в толковании данных магнитной восприимчивости наблюдалась также в другой спин-щелевой системе CsV_2O_5 [11], где димерная модель сравнивалась с альтернированной цепочкой с $\alpha = 0.25$. Поскольку модель альтернированной цепочки содержит дополнительный параметр аппроксимации, то простейшая модель димеров, которая адекватно объясняет экспериментальные данные, считается наиболее адекватной.

Результаты обработки экспериментальных данных на $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ указывают на применимость димерной модели в исследованных соединениях, и, тем самым, на незначительное взаимодействие между цепочками.

Еще один аспект проблемы, который следует отметить, связан с тем, что процедура обезвоживания приводит к существенной деградации магнитной цепочки, о чем свидетельствует трехкратное увеличение концентрации парамагнитных центров. Параметры магнитных подсистем в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ собраны в Таблице 3.2. Наиболее важный результат этих расчетов состоит в меньшей щели энергетической щели в безводной форме, по сравнению с водным соединением.

Таблица 3.2. Температура широкого максимума, спиновая щель и концентрация примесных центров в $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$.

Соединение	T_{max} (K)	Δ (K)	n (%)
$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61	96	2.5
$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$	49	85	7.2

Используя параметры, полученные из анализа данных магнитной восприимчивости, можно вычислить магнитную теплоемкость для обоих соединений [47]:

$$C_p^* = \frac{e^{-t}}{t} \frac{1}{(1 + 3e^{-t})^2} \quad (3.4)$$

где $C_p^* = C/3R$ и R является универсальной газовой постоянной. Результаты этих расчетов приведены на вставке к рисунку 3.3. Видно, что магнитная теплоемкость $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ превышает $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в низкотемпературном интервале, что и наблюдается экспериментально, несмотря на различие решеточных вкладов в этих соединениях.

В заключение, синглетное основное состояние наблюдалось в двух квази-одномерных соединениях, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$. Наличие спиновой щели в этих соединениях вызвано димеризацией CuO_6 (CuO_5) цепочек и обусловлено соединением полиэдров через цис – и транс ребра. Значение щели зависит от количества молекул H_2O в микропористой структуре, обеспечивая уникальную возможность для подстройки этого параметра за счет вариации содержания воды.

§3.2. Плато 3/5 в намагничивании $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$

Среди одномерных антиферромагнитных объектов $S = 1/2$ особое место занимают системы с периодической модуляцией спиновой системы. В работе [162] впервые теоретически было предсказано наличие плато намагниченности при специальных значениях магнитного момента $q(S-m) = \text{целое число}$, где q – период, S – спин, m – значение момента на плато. В цепочке $S = 1/2$ для периода $q = 3$ такое плато должно присутствовать при $m = 1/6$ ($1/3$ от полного момента насыщения). Среди подобных систем, как правило, обнаруживались соединения со структурой цепочки типа “diamond”. Самый яркий пример – азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, который испытывает антиферромагнитный переход при 1.8 К. На кривой намагничивания, измеренной при 1.5 К, здесь есть плато $1/3$, которое интерпретируется как структура $\uparrow\uparrow\downarrow$ [163]. В системах $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) также наблюдалось магнитное упорядочение при 0.91, 0.91 и 1.26 К, соответственно, и плато $1/3$ [164]. В соединении $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ с тримеризованной цепочкой было обнаружено спин – синглетное основное состояние, разрушаемое магнитным полем 3.9 Т [165].

Для цепочек с периодом альтернирования $q = 4$ ожидается плато на $1/2$ от полного момента насыщения. В $\text{Cu}(\text{3-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$ ($\text{3-Clpy} = 3$ – хлоропиридин) тетрамерный фрагмент может быть выделен за счет альтернирования обменов F-F-AF-AF. Здесь экспериментально наблюдалось плато на $1/2$ от момента насыщения [166].

Однако, среди цепочек со спином $S = 1/2$ гораздо менее распространена топология с периодом $q = 5$. Для такого периода альтернирования предполагается два плато на $1/5$ и $3/5$ от полного момента насыщения. Причем, с ростом анизотропии обменных взаимодействий интервал магнитных полей существования указанных плато увеличивается [167]. Известен пример, когда в соединении $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{btac})_2(\text{bpp})]_n$ ионы кобальта Co^{2+} предположительно в низкоспиновом состоянии $S = 1/2$ с g-фактором $g \sim 4$ формируют подобную структуру, что приводит к плато $1/5$ на кривой намагничивания [168]. Силикат

$\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, возможно, является первым примером медной цепочки с периодом $q = 5$, где установлено плато $3/5$ на кривой намагничивания.

Впервые синтез низкоразмерного силиката $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ был описан в работе [169]. В измерениях температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости был установлен факт формирования антиферромагнитного порядка ниже $T_N = 7$ К и нетривиальное поведение всех термодинамических свойств, что связывалось с ферримагнитной цепочкой [170, 171]. Также для этого соединения предсказывалось плато $3/5$ от момента насыщения.

Силикат $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ был синтезирован гидротермальным методом [169]. Щелочной раствор Na_2O , SiO_2 , NaOH смешивался с раствором сульфата меди $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в соотношении $5.14\text{Na}_2\text{O}:\text{CuO}:4.28\text{SiO}_2:126.1\text{H}_2\text{O}$ выдерживался в автоклаве при температуре 230°C в течение 7 дней. Кристаллический порошок синего цвета собирался и отмывался при 50°C в течение 12 часов. Кристаллическая структура этого соединения была индцирована в группе симметрии $P\bar{1}$ с параметрами решетки $a = 5.7107 \text{ \AA}$, $b = 7.68266 \text{ \AA}$, $c = 7.96742 \text{ \AA}$, $\alpha = 64.2972^\circ$, $\beta = 88.4860^\circ$, $\gamma = 70.5958^\circ$.

В структуре этого соединения присутствуют три позиции атомов меди в соотношении $\text{Cu1}:\text{Cu2}:\text{Cu3}=1:2:2$. Все катионы меди находятся в квадратном кислородном окружении с длиной связи $\text{Cu} - \text{O}$ менее $2 \text{ \AA}$, которые показаны на верхней левой панели рисунка 3.5. Таким образом, магнитоактивной орбиталью здесь является $d_{x^2-y^2}$, располагающаяся в плоскости квадрата. Квадрат Cu1O_4 , соединенный по противоположным ребрам с двумя квадратами Cu2O_4 , формирует в структуре тример $\text{Cu2} - \text{Cu1} - \text{Cu2}$, как показано на правой панели рисунка 3.5. Квадраты Cu3O_4 , соединенные через ребро формируют в структуре димер $\text{Cu3} - \text{Cu3}$. В структуре $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ вдоль оси b идут цепочки из связанных по вершинам тримерных и димерных фрагментов. Однако, прямая металл – кислородная связь между димером и тримером $\text{Cu2} - \text{O} - \text{Cu3}$ должна быть ослаблена, из-за того, что

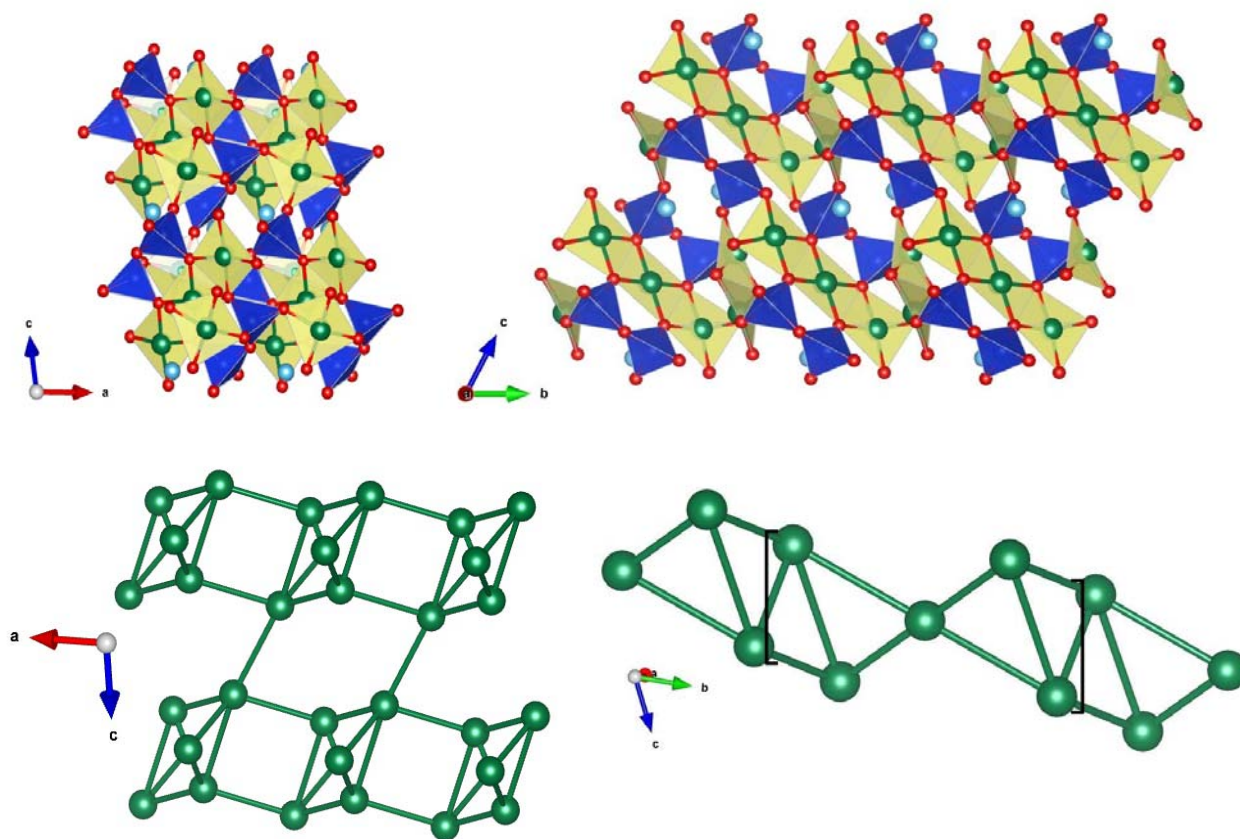


Рисунок 3.5. Фрагменты кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. На верхних панелях ионы меди представлены в квадратном кислородном окружении CuO_4 . Силикатные группы представлены сдвоенными тетраэдрами Si_2O_7 . Ионы Na^+ представлены отдельными сферами. На нижних панелях оставлены только катионы меди, линиями показаны пути обменного взаимодействия между цепочками и внутри цепочек. Квадратными скобками на нижней правой панели отмечен фрагмент медной цепочки близкий по устройству к цепочке diamond.

промежуточный атом кислорода заметно отклонен из базальных плоскостей плакеток, которые не копланарны друг другу. Вместе с тем, связь между димерными и тримерными объектами через силикатные группы выглядит более перспективной в смысле организации обменных магнитных взаимодействий в цепочке, так как зачастую в силикатах или фосфатах суперобменные магнитные взаимодействия могут проходить не только через прямую связь $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$, но и через промежуточные группы. На нижней левой вставке рисунка 3.5 представлено несколько таких медных цепочек, и показаны также наиболее короткие

расстояния между ними, которые составляют $3.4 \text{ \AA}$ вдоль оси a и $3.6 \text{ \AA}$ вдоль оси c . Помимо этого в структуре присутствуют силикатные группы в виде сдвоенных тетраэдров с общей вершиной Si_2O_7 . Точный расчет обменных магнитных взаимодействий в таких системах может быть сделан с помощью первопринципных расчетов. Однако, в других соединениях с промежуточными группами, как например BaVSi_2O_7 , $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [172,173], было показано, что важным фактором здесь является копланарность магнитоактивных орбиталей. На нижней правой панели рисунка 3.5 представлено устройство медной цепочки с наиболее вероятными путями обменных магнитных взаимодействий, показанными линиями. Обращает на себя внимание близость магнитной структуры цепочки в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ к известной цепочке типа “diamond”, фрагмент которой можно увидеть в квадратных скобках. В цепочке “diamond” треугольники из магнитных атомов соединены между собой альтернированно через ребро и через вершину. Однако, в описываемом соединении такие треугольники трижды соединяются через ребро, а затем через вершину.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ исследовалась в режиме охлаждения в поле 0.1 Т в интервале температур $2 - 350 \text{ К}$ и представлена на рисунке 3.6. При понижении температуры зависимость $\chi(T)$ демонстрирует Кюри – Вейссовский ход, от которого отклоняется вверх при $\sim 100 \text{ К}$, что проявляется более ярко в масштабе $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$, как показано на вставке к рисунку 3.6. Это связано с ферромагнитными корреляциями в системе. При $T_N = 7 \text{ К}$ на зависимости $\chi(T)$ наблюдается пик, связанный с антиферромагнитным упорядочением. Ниже температуры пика восприимчивость уменьшается на 12% . Причем, при низких температурах на зависимости $\chi(T)$ присутствует аномалия типа Шоттки.

Обработка высокотемпературной области по закону Кюри – Вейсса (уравнение 2.10) позволила определить температурно – независимый вклад $\chi_0 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$, константу Кюри $C = 2.05 \text{ К} \cdot \text{emu/mol}$ и температуру Вейсса $\Theta = -35 \text{ К}$.

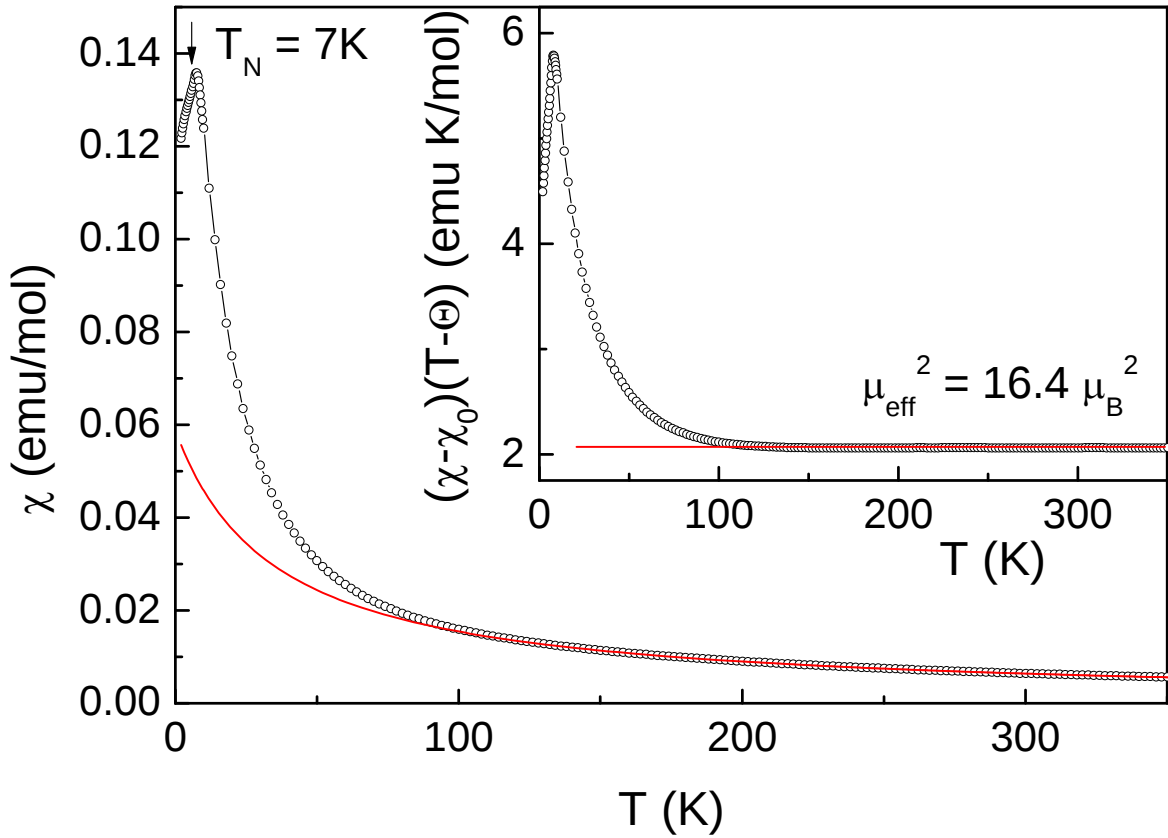


Рисунок 3.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, измеренная в поле 0.1 Т. На вставке представлена та же зависимость в масштабе $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ от T . Сплошными линиями представлена аппроксимация законом Кюри – Вейсса.

Положительное значение температурно – независимого вклада χ_0 связано, по – видимому, с Ван – Флековским вкладом для Cu^{2+} . Экспериментальное значение константы Кюри C может быть использовано для расчета квадрата эффективного момента по уравнению 2.13. Из эффективного момента, в свою очередь, можно определить значение g – фактора по уравнению 2.14. Тем самым, квадрат эффективного момента в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ составляет $\mu_{\text{eff}}^2 = 16.4 \mu_B^2$, и g – фактор можно оценить как $g = 2.1$. Полученное значение g – фактора типично для Cu^{2+} в квадратном кислородном окружении. Отрицательная температура Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных корреляций при высоких температурах.

Температурная зависимость теплоемкости $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, измеренная в интервале 0.35 – 300 К приведена на рисунке 3.7. Видно, что в исследованном интервале температур функция $C(T)$ не достигла предела насыщения $3Rn = 623 \text{ J/molK}$, где $n = 25$ число атомов в молекуле. Однако, аппроксимация экспериментальных данных функцией Дебая позволила оценить температуру Дебая как 750 К. Тем самым, можно оценить решеточный вклад в теплоемкость при низких температурах βT^3 , где $\beta = 1943.7n/\Theta_D^3 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ J/molK}^4$. При низких температурах на зависимости присутствует λ - аномалия при температуре 7 К, что соответствует формированию магнитоупорядоченного состояния.

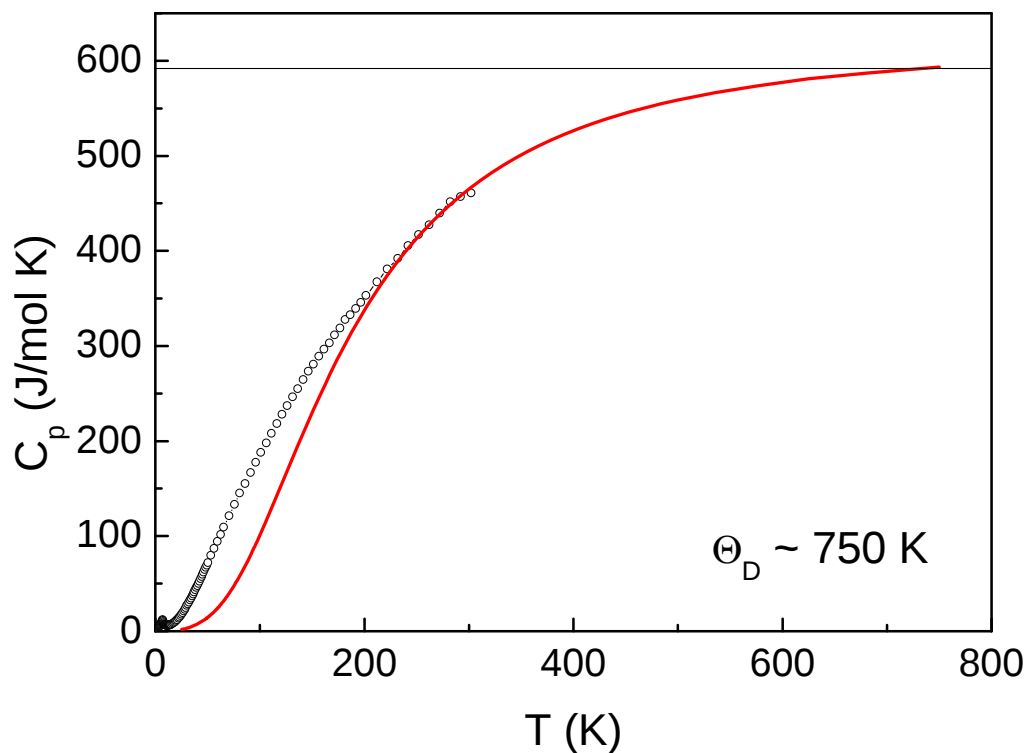


Рисунок 3.7. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. Сплошной линией приведена аппроксимация экспериментальных данных функцией Дебая.

На рисунке 3.8 приведена зависимость $C(T)$ при низких температурах. Ниже острого пика на теплоемкости видно дополнительное плечо, которое может быть связано с аномалией типа Шоттки, представленной на рисунке пунктирной линией. Сумма C_{Sum} аномалии типа Шоттки C_{Sch} и αT^3 , $\alpha = 0.04 \text{ J/molK}^4$, также

приведена на рисунке пунктирной линией. Видно, что суммарная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные точки. Столь заметный вклад Шоттки скорее всего связан со внутренними свойствами системы. Он может отвечать, например, димерам $S = 1/2$ с $\Delta \approx 9$ К. Однако, более вероятно что это поведение $C(T)$ обусловлено собственными характеристиками медной ферримагнитной цепочки. Так, например, в теоретических расчетах низкотемпературной теплоемкости в цепочке типа “diamond” подобные особенности наблюдались из-за фрустрации обменных магнитных взаимодействий. При приложении магнитного поля аномалии типа Шоттки смещались в область высоких температур [174]. На рисунке сплошной линией приведен решеточный вклад в теплоемкость βT^3 . Ниже температуры Нееля его величина пренебрежимо мала. Интегрирование функции $C/T(T)$ позволяет оценить энтропию, выделившуюся в системе. Причем, ниже T_N вся выделившаяся энтропия принадлежит магнитной подсистеме и составляет 7.8 J/molK или одну треть от теоретического значения 28.8 J/molK.

При приложении внешнего магнитного поля положение максимума смещается в область низких температур, как показано на рисунке 3.9. Следует отметить, что при приложении магнитного поля происходит перераспределение магнитной энтропии относительно температуры фазового перехода. При $T < T_N$ дополнительное плечо подавляется, тогда как при $T > T_N$ теплоемкость увеличивается при приложении внешнего магнитного поля. Аппроксимация зависимости, измеренной в 9 Т суммой антиферро– и ферромагнитного вкладов αT^3 и $\gamma T^{1.5}$ представлена на рисунке сплошной линией и позволяет определить $\alpha = 0.04$ J/molK⁴ и $\gamma = 0.15$. Обращает на себя внимание тот факт, что поле 9 Т практически не влияет на составляющую теплоемкости, связанную с антиферромагнитными возбуждениями, то есть не меняется по сравнению с измерениями в 0 Т. Тем самым, масштаб антиферромагнитных взаимодействий в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, по-видимому, существенно превышает энергетику используемых магнитных полей.

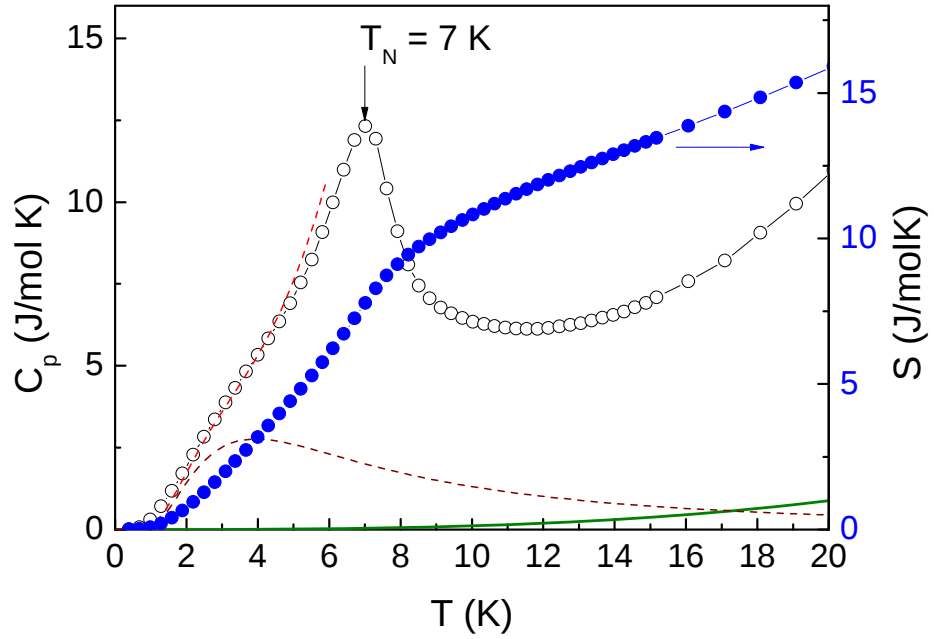


Рисунок 3.8. Температурные зависимости теплоемкости и энтропии $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. Пунктирными линиями приведены вклад Шоттки, сумма вкладов от аномалии Шоттки и αT^3 . Сплошной линией приведен решеточный вклад βT^3 .

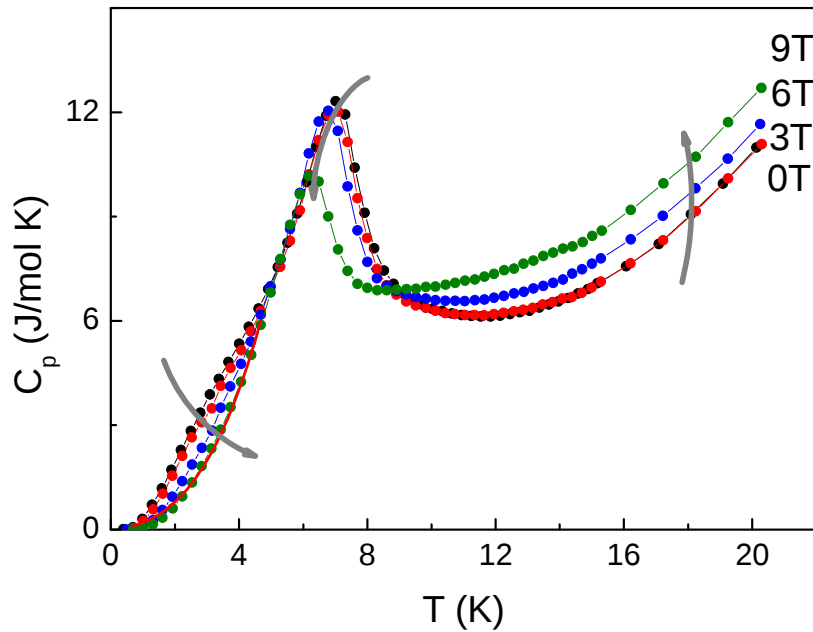


Рисунок 3.9 Температурные зависимости теплоемкости $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, измеренные в полях 0, 3, 6 и 9 Т. Сплошной линией приведена аппроксимация зависимости $C(T)$, измеренной в поле 9Т. Стрелками подчеркнуты изменения в зависимостях $C(T)$ при увеличении магнитного поля.

На полевых зависимостях намагниченности, измеренных в полях до 5Т, рисунок 3.10, наблюдается сублинейный рост, который выше $B_1 = 1.5$ Т сменяется суперлинейным ходом. На производной dM/dB , представленной на правой панели, наблюдается аномальный максимум близи указанного поля при всех измеренных температурах $T < T_N$. В целом, этот переход практически не смещается с ростом температуры и может быть классифицирован как спин – флоп переход. В измерениях с помощью импульсных магнитных полей, рисунок 3.11, на кривой намагничивания обнаружено плато насыщения $3.2 \mu_B$, что составляет приблизительно $3/5$ от полного момента насыщения $ngS\mu_B = 5.25\mu_B$. Такое плато отвечает расположению магнитных моментов в системе типа $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$. Его можно было бы ожидать в квантовых объектах типа кластера из 5 магнитных моментов меди, показанного на нижней вставке к рисунку 3.5 в скобках или в пятикратно альтернированной цепочке, но не в трехмерном антиферромагнетике с дальним антиферромагнитным порядком. Аналогичное сосуществование спин – флоп перехода и плато насыщения наблюдалось ранее, например в $KFe(MoO_4)_2$ [174].

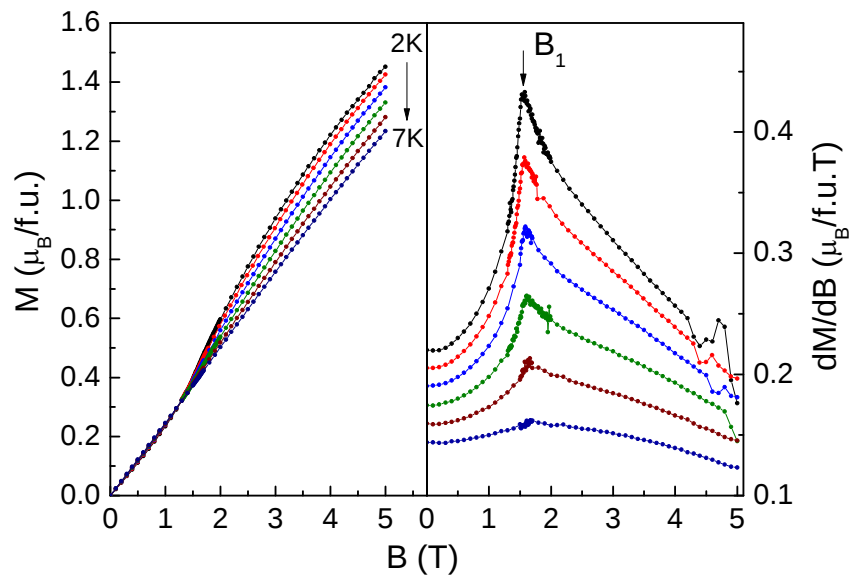


Рисунок 3.10. Полевые зависимости намагниченности $Na_2Cu_5Si_4O_{14}$, измеренные при фиксированных температурах 2, 3, 4, 5, 6 и 7 К (левая панель). Производные намагниченности dM/dB от B , высота максимума уменьшается от 2 до 7 К (правая панель). Для ясности, все производные, начиная с 3 К, смещены друг относительно друга на $0.02 \mu_B/f.u.T$.

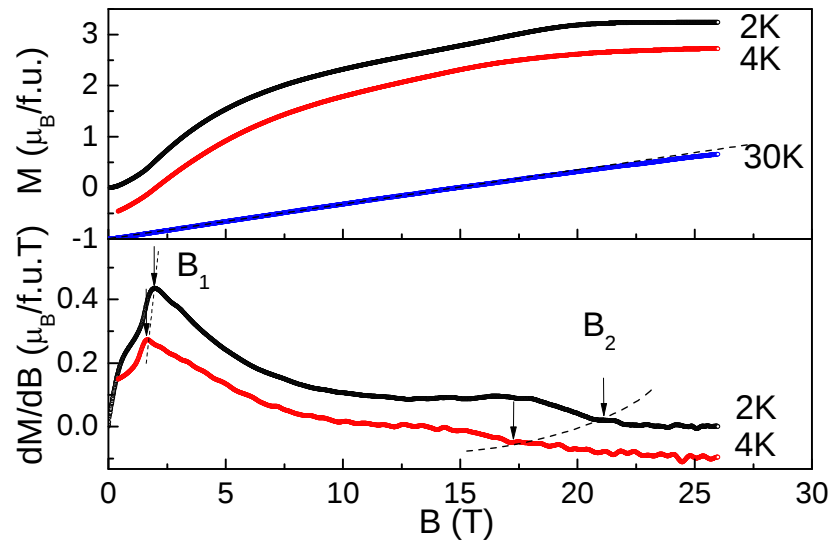


Рисунок 3.11. Полевые зависимости намагниченности $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$, измеренные при фиксированных температурах 2, 4, и 30 К (верхняя панель). Производные намагниченности dM/dB от B (нижняя панель). Для ясности, все зависимости $M(H)$ смещены на $0.1 \mu_B/\text{f.u.}$ и dM/dB на $0.1 \mu_B/\text{f.u.T}$.

Все данные термодинамической характеристики могут быть сведены на магнитную фазовую диаграмму, представленную на рисунке 3.14. На диаграмме присутствует область существования парамагнитной фазы (PM), которая трансформируется в антиферромагнитно – упорядоченную фазу (AF) в низких магнитных полях. С ростом магнитного поля система испытывает спин – флоп переход, трансформируясь в фазу (SF) и затем в фазу с плато насыщения ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$).

В заключение, следует более подробно остановиться на анализе возможных путей обменных магнитных взаимодействий в системе $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ для объяснения наблюдаемых физических свойств. На рисунке 3.13 приведена схема возможных обменных магнитных взаимодействий в цепочке в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. Наиболее сильный антиферромагнитный обмен J_1 в системе присутствует в трехмерном фрагменте, так как углы $\angle \text{Cu3} - \text{O} - \text{Cu1}$ составляют 100° , а расстояние $\text{Cu3} - \text{Cu1}$ составляет 3 Å. Более слабый обмен тример – димер J_2 проходит через силикатную группу на расстояние $\text{Cu2} - \text{Cu3}$ 3.3 Å. Еще более слабые антиферромагнитные обмены J_3 и J_4 связывают Cu3 и Cu2 , а также

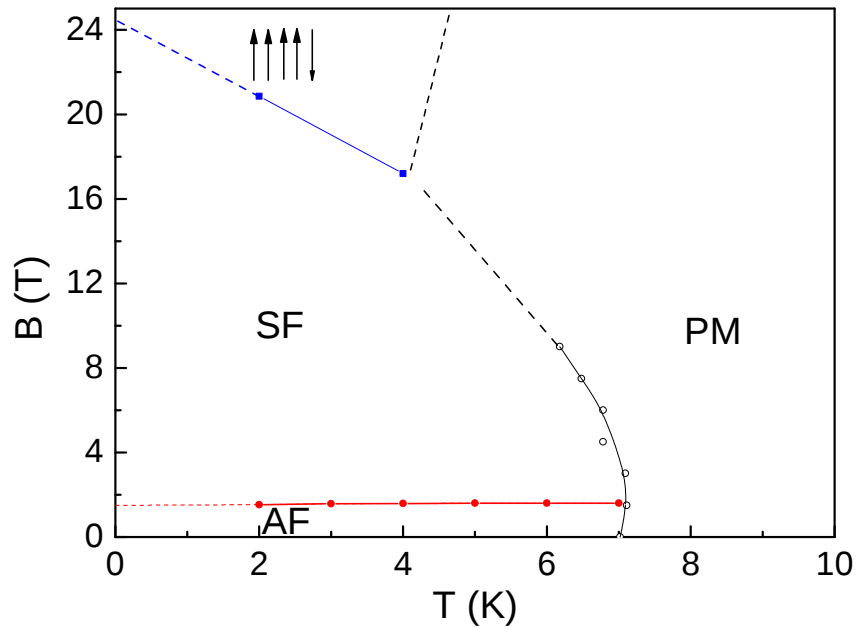


Рисунок 3.12. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. Открытыми точками приведены данные, полученные из $C(T)$ зависимостей, закрытыми точками представлены данные, полученные из $M(H)$ зависимостей. Область парамагнитной фазы обозначена PM, антиферромагнитно – упорядоченной фазы AF, спин – флоп фазы SF и фаза с плато насыщения $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$.

Cu1 и Cu3 , которые находятся практически на равных расстояниях порядка $3.8 \text{ \AA}$, что делает их фрустрированными. И, наконец, вероятно, самый слабый обмен имеет место между атомами Cu3 в димере, так как угол связи $\angle \text{Cu3} - \text{O} - \text{Cu3}$ близок к критическому значению и составляет 97° .

Тем самым, если момент Cu1 направлен вверх, то моменты Cu2 направлены вниз, благодаря J_1 . Тогда момент Cu3 снова направлен вверх через J_2 . Для атома Cu3 J_3 и J_4 неэффективны из-за фрустрации, однако, самый слабый обмен $\text{Cu3} - \text{Cu3}$, обозначенный как J_5 снова приведет к направлению спина вверх. Предполагаемая схема расположения магнитных моментов представлена на рисунке 3.14. Наиболее слабо связанный магнитными взаимодействиями момент иона меди обозначен окружностью на рисунке 3.14. При приложении магнитного

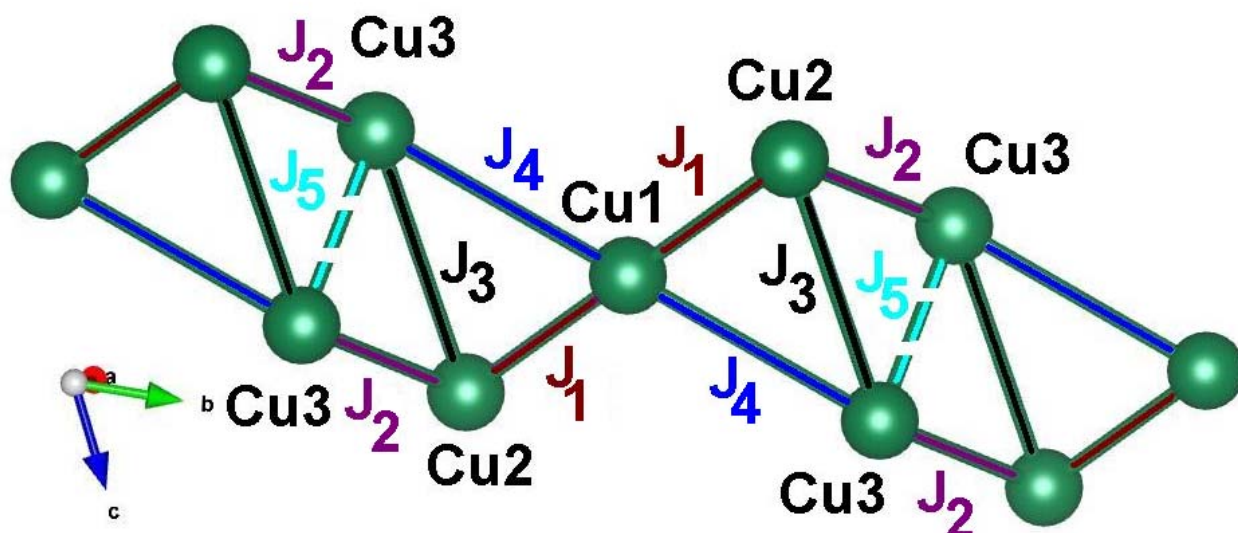


Рисунок 3.13. Возможная топология обменных магнитных взаимодействий в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ в цепочке из тримерных и димерных фрагментов, соединенных через силикатные группы. Линиями представлены пути обменных магнитных взаимодействий между атомами меди. Пунктирной линией показан самый слабый обмен.

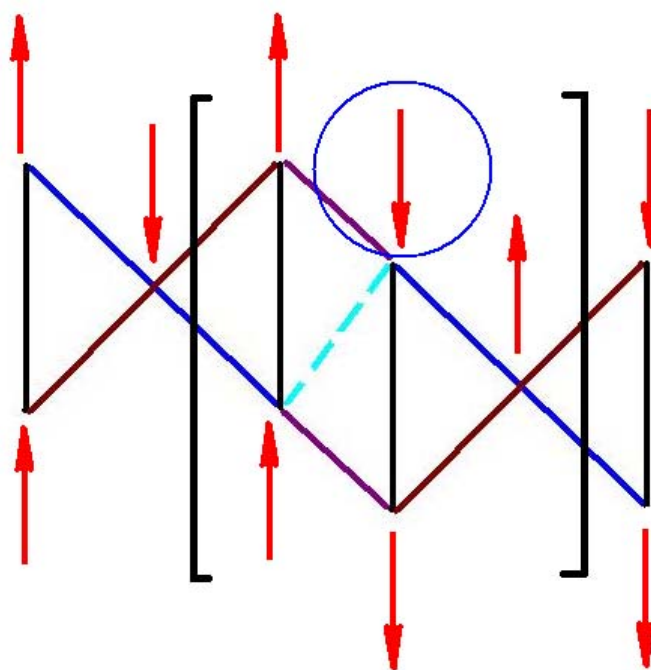


Рисунок 3.14. Схематическое расположение спинов в магнитной подсистеме $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$.

поля этот момент разворачивается по полю и реализуется магнитная структура типа $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$, отвечающая плато 3/5.

Резюмируя представленные результаты, можно утверждать, что антиферромагнитные взаимодействия в $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ приводят к отрицательным значениям температуры Вейсса Θ , как это следует из аппроксимации экспериментальных данных при высоких температурах. Проявление ферромагнитных корреляций с понижением температуры может быть связано с обмeнами типа Дзялошинского – Морийя. Наличие фрустрации в системе приводит к выделению значительной части магнитной энтропии при высоких температурах, что проявляется и в магнитной восприимчивости, и в теплоемкости. При низких температурах $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ испытывает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 7$ К. В этой фазе наблюдается плато 3/5 на кривой намагничивания.

§3.3. Силикат бария-ванадия BaVSi_2O_7 как t_{2g} аналог $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$

Квантовые основные состояния низкоразмерных магнитных систем принципиально отличны от таковых в их трехмерных аналогах. В некоторых случаях квантовые основные состояния низкоразмерных магнетиков характеризуются не только отсутствием дальнего магнитного порядка, но и отсутствием намагниченности как таковой. Это происходит в тех системах, для которых характерна щель в спектре спиновых возбуждений. К таким системам относятся димеры [13], плакетки [33], альтернированные цепочки [61] и спиновые лестницы с четным числом направляющих [176,177]. Такое же состояние реализуется [148] или предполагается [178] в некоторых моделях двумерных Гайзенберговских магнетиков. Отсутствие дальнего магнитного порядка не означает отсутствия обменного взаимодействия, которое по величине может быть сравнимо с таковым в трехмерных магнетиках.

С помощью внешнего магнитного поля даже при низких температурах можно вывести вещество из состояния с нулевой намагниченностью. В этом случае достаточно, чтобы масштаб Зеемановского взаимодействия оказался сравнимым с масштабом магнитного взаимодействия [179]. Квантовая природа основных состояний в низкоразмерных магнетиках может проявиться в дробных плато на кривой намагничивания при низких температурах [148]. Широко известным примером системы со спиновой щелью является древний краситель $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, называемый пигментом династии Хань, в которой электронные свойства определяются магнитоактивными орбиталями e_g [5]. Здесь спиновая щель может быть подавлена внешним магнитным полем, тем самым создавая систему взаимодействующих бозонных триплов и магнитную бозе-эйнштейновскую конденсацию триплов. В настоящей работе термодинамические и резонансные свойства t_{2g} аналога пигмента династии Хань, BaVSi_2O_7 , были изучены как экспериментально, так и теоретически.

Кристаллическая структура BaVSi_2O_7 представлена на рисунке 3.15. Фаза β - BaVSi_2O_7 (далее называемая BaVSi_2O_7) кристаллизуется в тетрагональной

пространственной группе $I 4/m$ (№ 87), $a = 7,0535$ (7) Å, $c = 11,467$ (2) Å, $V = 570,5$ (3) Å³, и $Z = 4$ [198]. Эта структура может рассматриваться состоящей из $[\text{VO}_5]^{6-}$ квадратных пирамид и $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ колец, или кластеров $[\text{Si}_4\text{V}_2\text{O}_{18}]^{12-}$, образованных SiO_4^{4-} и VO_5^{6-} . Эти элементы образуют псевдодвумерную сетку (2D), содержащую каналы, перпендикулярные оси c (см. рисунок 3.15, левая панель). Между двумерными слоями находятся ионы Ba^{2+} , которые занимают каналы, параллельные оси c . Магнитоактивные катионы V^{4+} ($3d^1$, $S = 1/2$) находятся в искаженном пирамидальном кислородном окружении. Пирамида VO_5 состоит из четырех базальных ионов кислорода на расстоянии 1,936 Å и одного апикального иона кислорода на расстоянии 1,593 Å от центрального иона ванадия. Можно предположить, что магнитно-активными являются d_{xy} орбитали V иона. Пирамиды VO_5 составляют бипирамидальные димеры, соединенные через силикатные группы SiO_4 , прикрепленные к каждому базальному иону кислорода (см. рисунок 3.15, правая панель).

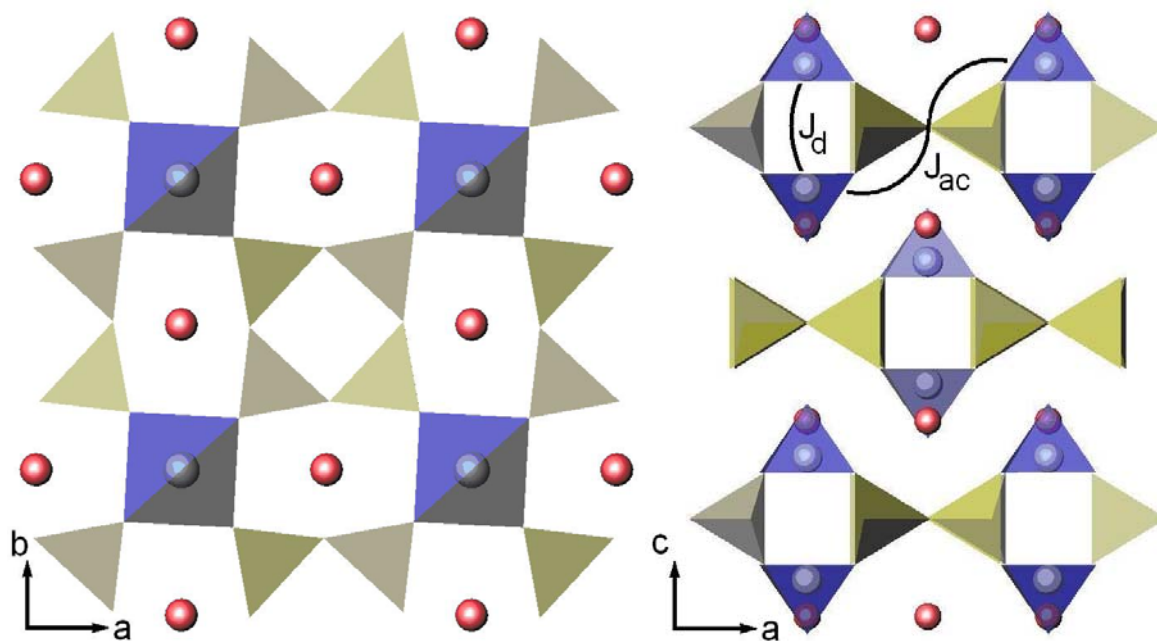


Рисунок 3.15. Кристаллическая структура BaVSi_2O_7 (см. ссылку [198]). Левая панель: топологии слоя, правая панель: расположение нескольких слоев. Синие и желтые полиэдры представляют VO_5 -пирамиды и SiO_4 -тетраэдры, соответственно. Ионы Ba^{2+} как отдельные сферы находятся между слоями. Дугами обозначены внутридимерное J_d и междимерное J_{ac} обменные взаимодействия.

Магнитное взаимодействие внутри димеров J_d организовано через V - O - O - O - V связь, по-видимому. Расстояние между ионами V^{4+} внутри димера составляет 3,594 Å. Комплексы ванадиевых димеров, состоящих из двух пирамид VO_5 и четырех тетраэдров SiO_4 соединены между собой через вершины силикатных групп, образуя двухслойную квадратную решетку. Расстояние между ионами ванадия в соседних димерах 7,053 Å. С другой стороны, соседние бислои сдвинуты относительно друг друга на пол - периода так, что кратчайшее расстояние между ионами ванадия в соседних бислоях составляет 5.43 Å. Тем не менее, путь обменного магнитного взаимодействия между соседними бислоями не просматривается.

Порошковый образец $BaVSi_2O_7$ был синтезирован твердофазным методом из исходных соединений $BaSiO_3$, V_2O_5 , V_2O_3 и SiO_2 взятых в соответствующем молярном соотношении. Взвешенные навески прессовались в таблетки и отжигались при 1100°C на воздухе. Реактив $BaSiO_3$ был получен нагревом смеси $BaCO_3$ и SiO_2 при 900°C на воздухе. Синтезированный образец проверялся на соответствие структурному типу с помощью рентгеновского дифрактометра Радиян, Cu K_{α} , см. рисунок 3.16.

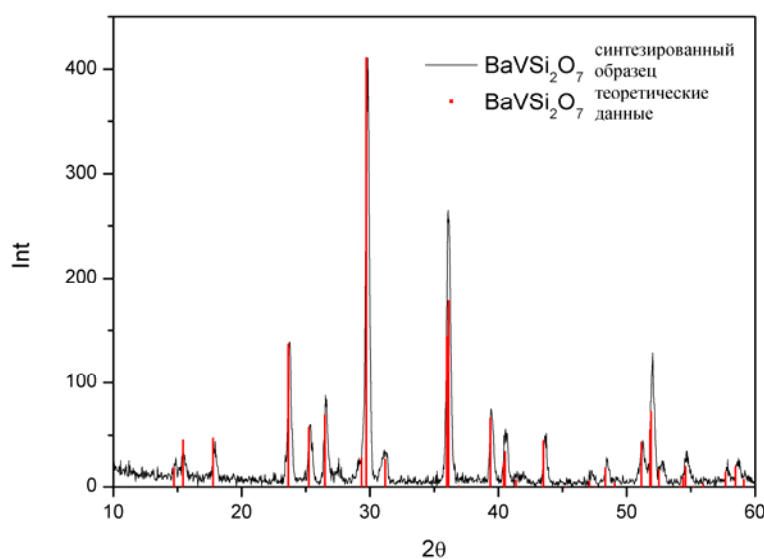


Рисунок 3.16. Рентгенограмма $BaVSi_2O_7$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в $BaVSi_2O_7$, измеренная в поле 0.1 Тл, показана на рисунке 3.17. При высоких температурах зависимость χ от T подчиняется закону Кюри-Вейсса, уравнение 2.10, с температурно – независимым вкладом $\chi_0 = -2.0 \cdot 10^{-5}$ emu/mol, константой Кюри $C = 3.4 \cdot 10^{-1}$ emuK/mol и температурой Вейсса $\Theta = -9.2$ К, как определено из обработки в интервале 200-300 К. Температурно – независимый вклад включает в себя диамагнитные вклады всех ионов и парамагнитный вклад Ван - Флека ионов ванадия. Первый вклад можно оценить из суммы констант Паскаля по уравнению 2.11 как $\chi_{dia} = -1.2 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, тогда как вклад Ван - Флека по уравнению 2.12 составляет $\chi_{vV} = 1.175 \cdot 10^{-4}$ emu/mol с энергетическим зазором ΔE между занятой орбиталью d_{xy} и пустыми орбиталями d_{xz}/d_{yz} в d – оболочке V^{4+} (см. Таблицу 3.3).

Экспериментально установленная постоянная Кюри C дает несколько меньшее значение квадрата эффективного магнитного момента $2.7\mu_B^2$ по сравнению со спиновым значением $\mu_{eff}^2 = 3.0\mu_B^2$. Значение температуры Вейсса позволяет оценить основные параметры обменного взаимодействия в соответствии с теорией среднего поля по формуле 2.15 с числом ближайших магнитных соседей V^{4+} в кристаллической структуре $BaVSi_2O_7$ $z = 1$ как $J = 37$ К.

При охлаждении, $\chi(T)$ отклоняется от закона Кюри-Вейсса, проходит через широкий максимум при $T_{max} = 23$ К и быстро уменьшается. При самых низких температурах, χ демонстрирует некоторый подъем, который может быть связан с присутствием дефектов/примесей в образце. Во всем исследованном диапазоне температур магнитная восприимчивость может быть описана суммой температурно – независимого вклада χ_0 , примесного вклада χ_{imp} , который подчиняется закону Кюри, и димерного вклада χ_{dim} , которые могут быть описаны в модели невзаимодействующих димеров:

$$\chi = \chi_0 + n \frac{N_A g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B T} + (1-n) \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{(3 + \exp(\frac{J}{k_B T}))} \quad (3.5)$$

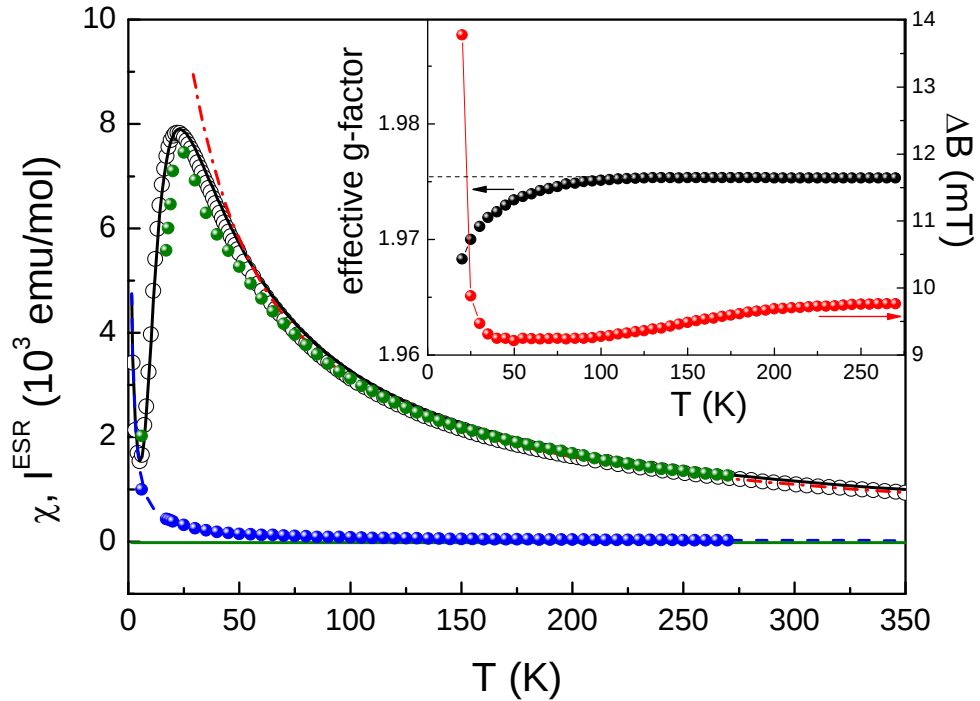


Рисунок 3.17. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (пустые круги) и интегральная интенсивность электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) I_{ESR} (закрытые круги) (см. текст) в BaVSi_2O_7 . Пунктирная линия с точкой представляет Кюри-Вейссовскую обработку статической магнитной восприимчивости экстраполированную из высоких температур; пунктирная линия показывает вклад примесей/дефектов χ_{imp} , а наполовину заполненные круги, накладывающиеся на эту линию показывают вклад примесей/дефектов, который извлекается из данных ЭПР X-диапазона. Горизонтальная линия при отрицательных значениях χ представляет температурно независимый вклад χ_0 ; сплошная линия показывает теоретическую обработку экспериментальных данных во всем диапазоне температур. На вставке представлены зависимости ширины линии ΔB и эффективного g-фактора от температуры для основной компоненты спектров X-диапазона ЭПР.

Таблица 3.3. Энергии орбиталей Ванье в эВ в BaVSi_2O_7 .

xy	yz	$3z^2-r^2$	xz	x^2-y^2
0	1.1	2.3	1.1	2.5

здесь, $n = 0.02$ обозначает концентрацию дефектов/примесей, $g_{\text{imp}} = 1.95$ g - фактор дефектов/примесей, $g_{\text{dim}} = 1.975$ обозначает g - фактор ионов ванадия, формирующих магнитные димеры, полученный из измерений X-диапазона ЭПР. Параметр антиферромагнитного обменного взаимодействия в димерах V^{4+} - V^{4+} составляет $J = 38$ К, что хорошо согласуется со значением, полученным при обработке данных магнитной восприимчивости при высоких температурах.

Основной сигнал ЭПР от системы димеров в парамагнитной фазе BaVSi_2O_7 характеризуется температурно - независимым эффективным g -фактором, $g = 1,975 \pm 0,005$. Тем не менее, присутствует заметный сдвиг резонансного поля в сторону более сильных магнитных полей ниже ~ 70 К, что указывает на возрастающую роль магнитных корреляций, т.е. сдвиг свидетельствует о наступлении режима ближнего магнитного порядка. Ширина линии медленно уменьшается с понижением температуры и остается практически постоянной в диапазоне от 100 К до 35 К, а затем резко возрастает вплоть до температуры T_{max} . Уширение сигнала указывает на подавление эффекта обменного сужения линии за счет замедления спин - спиновых корреляций при приближении к режиму ближнего порядка. Интенсивность резонансных линий ЭПР пропорциональна количеству парамагнитных спинов. Полная площадь под линиями поглощения была получена путем двойного интегрирования первой производной спектра ЭПР для каждой температуры. Температурная зависимость интегрированной интенсивности ЭПР сигнала $I_{\text{ESR}}(T)$ (закрытые кружки на рисунке 3.17) хорошо согласуется с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$. При высоких температурах преобладает ЭПР отклик от димеризованных спинов, которые термически активированы [200]. Данные, полученные методом электронного парамагнитного резонанса, подтверждают спин – щелевое поведение димерной системы в BaVSi_2O_7 .

Полевая зависимость намагниченности BaVSi_2O_7 измерялась в импульсном магнитном поле при 1.6 К, как показано на рисунке 3.18. Главной особенностью является быстрый рост намагниченности при $B_c = 27.2$ Т, что проявляется в виде максимума на производной, за которым практически достигнуто насыщение. Эта особенность указывает на переход в триплетное состояние, то есть, разрушение

внутридимерного взаимодействия внешним магнитным полем. Параметр обменного взаимодействия может быть определен по величине критического поля как $J = g\mu_B B_C = 36$ К, что согласуется со значением, полученным из температурной зависимости магнитной восприимчивости. В слабых магнитных полях, наблюдается некоторая избыточная намагниченность, что указывает на вклад Бриллюэновского типа из-за примесных спинов.

Зависимость $M(B)$ может быть аппроксимирована в модели невзаимодействующих димеров по формуле:

$$M = \frac{g\mu_B}{Z} \left[\exp\left(-\frac{J - g\mu_B B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{J + g\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \quad (3.6)$$

где Z – статистическая сумма, определяемая выражением:

$$Z = 1 + \exp\left(-\frac{J - g\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{J + g\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

Аппроксимация зависимости $M(B)$ при $T = 1.6$ К с $J = 36$ К и $g = 1,975$ показана сплошной линией на рисунке 3.18. Видно, что в промежуточных полях ($B < B_C$), экспериментально наблюдаемые значения намагниченности несколько превышают вклад дефектов/примесей, так же как и вклад от димеров в модели невзаимодействующих димеров. Возможно, междимерные обменные взаимодействия могут привести к избыточной намагниченности в BaVSi_2O_7 при $B < B_C$, наблюдаемой в импульсных магнитных полях.

Анализ статических и динамических магнитных свойств, приведенный выше, подтверждается температурной зависимостью теплоемкости в BaVSi_2O_7 , показанной на рисунке 3.19. Очевидно, существует заметный дополнительный вклад в теплоемкость при низких температурах, по сравнению с теплоемкостью в изоструктурном немагнитном аналоге $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$. Этот дополнительный вклад может быть приписан аномалии типа Шоттки, связанной с синглет - триплетными возбуждениями в димерах $V^{4+}-V^{4+}$, согласно формуле 1.5 с $J = 38$ К.

Температуру Дебая в $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ можно оценить из зависимости C_p/T^3 от T^2 в соответствии с упрощенной моделью Дебая:

$$C_{lat} = \beta T^3 + \delta T^5 \quad (3.8)$$

На вставке к рисунку 3.19 представлена указанная зависимость с $\beta = 4,5 \cdot 10^{-4}$ Дж/мольК⁴ и $\delta = 4,4 \cdot 10^{-6}$ Дж/мольК⁶. Значение β позволяет оценить температуру Дебая как $\Theta_D = 360$ К в BaTiSi₂O₇. Это значение близко к Дебаевской температуре в BaCuSi₂O₆, которая составляет 350 К [5].

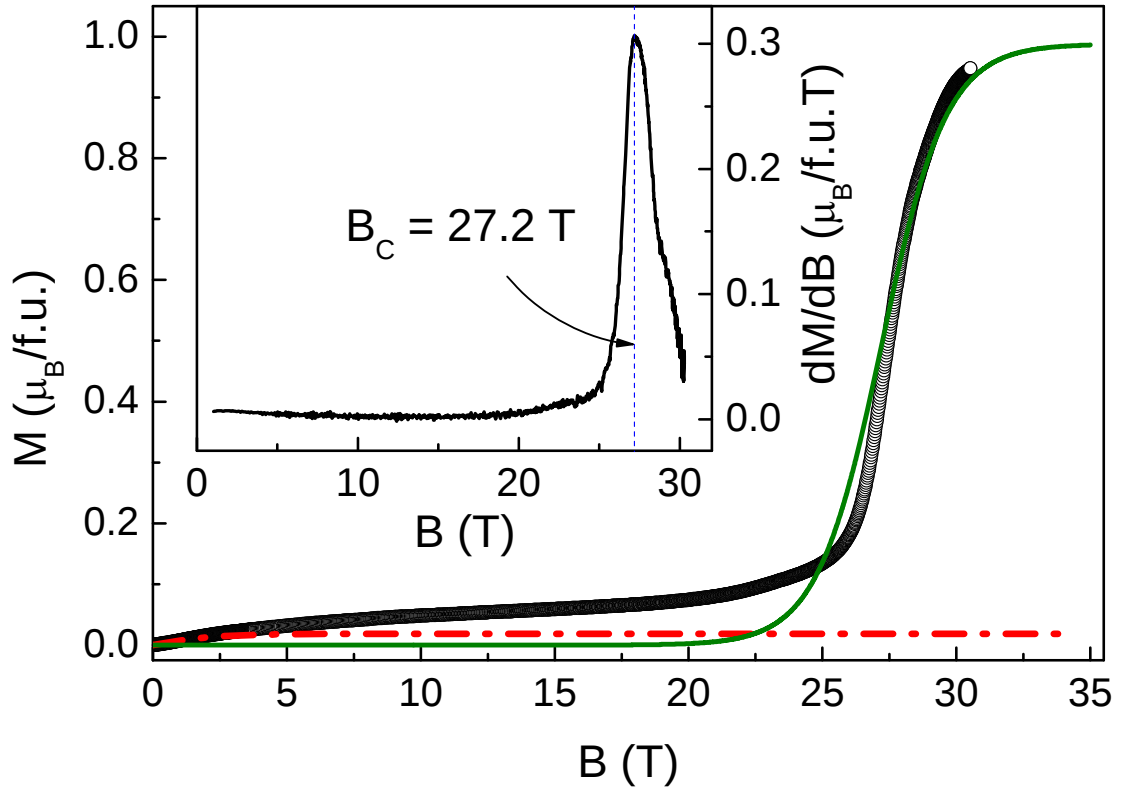


Рисунок 3.18. Кривая намагничивания BaVSi₂O₇ при 1.6 К. Вклад дефектов/примесей аппроксимирован функцией Бриллюэна, показанной линией пунктир с точками. Сплошная линия представляет собой аппроксимацию зависимости $M(B)$ в модели невзаимодействующих димеров. На вставке представлена производная кривой намагничивания; критическое магнитное поле $B_C = 27.2$ Т обозначено вертикальной пунктирной линией.

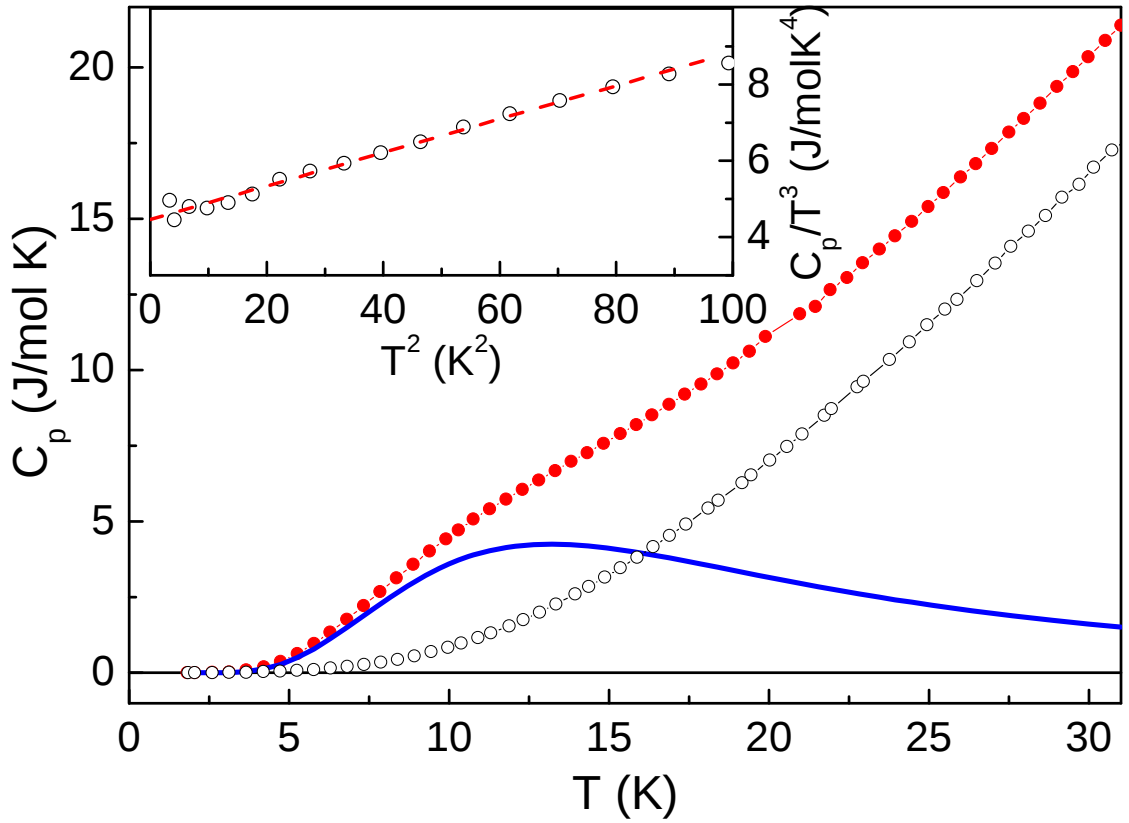


Рисунок 3.19. Температурные зависимости удельной теплоемкости, C_p , в BaVSi_2O_7 и его изоструктурном немагнитном аналоге $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, показанные закрытыми и открытыми символами, соответственно. Магнитный синглет-триплетный вклад димеров $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ C_{dim} , рассчитанный по формуле (1.5) с $J = 37$ К, показан сплошной линией. На вставке представлена теплоемкость $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ в масштабе C/T^3 от T^2 , пунктирная линия представляет собой аппроксимацию данных в упрощенной модели Дебая.

Экспериментальные результаты, представленные выше, показывают, что магнитные свойства BaVSi_2O_7 могут быть объяснены в модели слабо взаимодействующих димеров. Для того чтобы проверить этот сценарий были выполнены расчеты электронной структуры с помощью модифицированного метода приближения локальной плотности (LDA) [181,182]. Полученная зонная структура и парциальные плотности состояний показаны на рисунке 3.20. Вблизи уровня Ферми здесь присутствуют две хорошо разделенные зоны связывающих и

разрыхляющих орбиталей. В соответствии с рассчитанной парциальной плотностью состояний, представленной на правой панели рисунка 3.20, эти зоны отвечают 3d - состояниям ванадия с симметрией x_y . Наинизшие возбужденные состояния обладают yz и xz симметрией. Такая структура LDA спектра характерна для ванадиевых $S = 1/2$ оксидов [108].

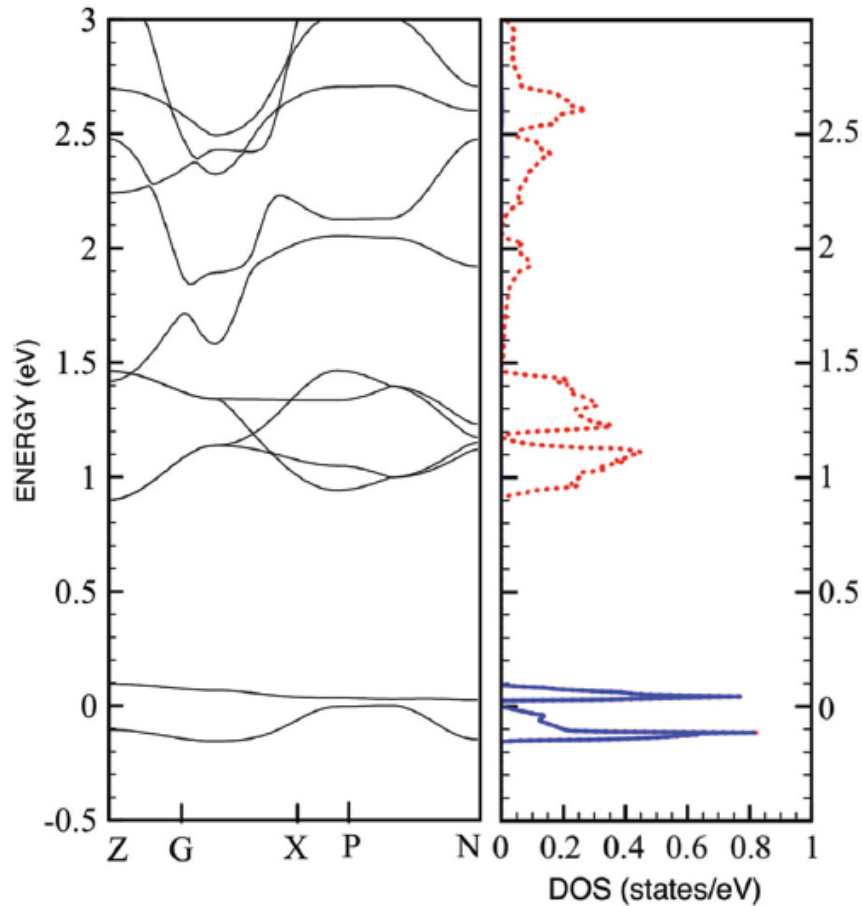


Рисунок 3.20. Зонная структура (слева) и парциальная плотность состояний (правая панель), полученные из расчетов LDA. Сплошная и пунктирная линии отражают плотность состояний 3d- x_y и суммарную плотность 3d-состояний, соответственно. Энергия Ферми находится при 0 эВ.

Представляет интерес сравнение электронных структур соединений BaVSi_2O_7 и $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$. Заметное отличие между ними заключается в степени гибридизации переходного металла и кислородных состояний. Для системы $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ основное (магнитное) состояние связано с e_g орбиталью с симметрией $x^2 - y^2$, которая направлена на лигандные атомы кислорода. В случае BaVSi_2O_7

магнитные орбитали группы t_{2g} не направлены на кислород. Такое различие приводит к сильным сверхобменным взаимодействиям между димерами в медном соединении. Кроме того, происходит уменьшение магнитного момента атома меди, что связано с сильной гибридизацией с кислородом [33].

Рассчитанное значение главного антиферромагнитного обменного взаимодействия внутри димера составляет $J_d = 4,5$ мЭВ, что несколько выше, чем экспериментально определенное значение 3,2 мЭВ. Наибольшее взаимодействие между димерами ферромагнитно и J_{ac} составляет порядка -11 мЭВ (показано на рисунке 3.15, справа). Поскольку каждый димер имеет восемь таких взаимодействий, то усредненное значение междимерного обменного взаимодействия может быть вычислено как 0,77 мЭВ. Ферромагнитное обменное взаимодействие между димерами может, в частности, привести к избыточной намагниченности в $BaVSi_2O_7$, наблюдаемой на зависимости $M(H)$ при $B < B_C$. Таким образом, из первопринципных расчетов подтверждается модель слабо взаимодействующих димеров в $BaVSi_2O_7$. Одноионная анизотропия была теоретически оценена как 0.06 К, что приблизительно в два раза меньше, чем наблюдаемая в соответствующем медном соединении, $BaCuSi_2O_6$.

В заключение, нами был исследован t_{2g} аналог на основе ванадия, $BaVSi_2O_7$, красителя династии Хань $BaCuSi_2O_6$, который привлек значительное внимание в связи с бозе-эйнштейновской конденсацией магнонов в этом димерном соединении. Наибольший интерес представляло сопоставление физических свойств этих соединений. В настоящей работе димерная система $S = 1/2 BaVSi_2O_7$ охарактеризована с помощью термодинамических и резонансных измерений. Широкий максимум в температурной зависимости магнитной восприимчивости и аномалия типа Шоттки в теплоемкости позволили оценить главное обменное взаимодействие в димерах $V^{4+} - V^{4+}$ как $J = 37 \pm 1$ К. Эта оценка подтверждается в измерениях в импульсных магнитных полях, где обнаружен индуцированный полем синглет - триплетный переход при 27.2 Т. Обменное взаимодействие между димерами было оценено значительно меньшим по сравнению с обменным взаимодействием внутри димера. Температурные зависимости интенсивности

сигнала ЭПР X-диапазона находятся в хорошем соответствии с термодинамическими измерениями. Электронные расчеты структуры с помощью приближения локальной плотности показывают, что магнитные свойства BaVSi_2O_7 могут быть объяснены в модели слабовзаимодействующих димеров. В отличие от системы с сильновзаимодействующими e_g - димерами $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ его t_{2g} - аналог BaVSi_2O_7 демонстрирует черты почти изолированных димеров.

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В ДИМЕРАХ И ЦЕПОЧКАХ НИТРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. Низкоразмерный антиферромагнетик $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Изучение тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ сыграло важнейшую роль в становлении области исследований низкоразмерного магнетизма. В этом соединении ионы Cu^{2+} имеют спин $S = 1/2$. Важным для описания этого соединения явилась малая величина магнитокристаллической анизотропии меди, что существенно упростило сопоставление теории с экспериментом. Именно на примере $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ было достигнуто хорошее соответствие между экспериментальными [20,183,184] и теоретическими представлениями [185,186], а также были разработаны основные концепции поведения магнитных систем пониженной размерности [58].

В тригидрате нитрата меди ионы Cu^{2+} находятся в квадратном окружении. Квадраты CuO_4 образуют альтернированные изолированные цепочки $S = 1/2$, основным состоянием которых является спиновый синглет. Экспериментально формирование синглетного основного состояния проявляется в термодинамических свойствах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в виде характерных немонотонных температурных зависимостей намагниченности M [20] и теплоемкости C_p [155] с широкими максимумами при температурах, определяемых масштабом обменного взаимодействия в цепочках. Под воздействием внешнего магнитного поля синглетное состояние в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ разрушается [187,188]. В области пересечения основного (со спином $S = 0$) и возбужденного триплетного состояния (со спином $S = 1$) в первом критическом поле B_{C1} происходит упорядочение перпендикулярной магнитному полю спиновой компоненты намагниченности. В интервале магнитных полей от B_{C1} до B_{C2} реализуется скошенное антиферромагнитное состояние, а при B_{C2} система испытывает спин – флип переход [189,190]. Подобное формирование

магнитоупорядоченного состояния при разрушении синглетного основного состояния внешним магнитным полем интерпретируется в настоящее время как Бозе – Эйнштейновская конденсация магнонов [191,41].

Помимо устойчивой фазы тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ существует крайне неустойчивое на воздухе соединение из тех же компонент - моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [192].

Моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 6.377(1)$, $b = 8.548(1)$, $c = 9.769(1)$ Å, $\beta = 100.41(1)^\circ$, $Z = 4$, описываемую пространственной группой $P2_1/c$. Здесь в структуре атомы меди координированы четырьмя атомами кислорода на расстояниях от 1.928 до 1.986 Å, а пятый апикальный кислород находится на расстоянии 2.332 Å. Квадратные фрагменты CuO_4 , связанные между собой NO_3 -группами, образуют однородные с магнитной точки зрения $S = 1/2$ зигзагообразные цепочки, которые связаны в слои через длинные связи Cu-O. Между собой магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи вдоль оси a .

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена на рисунке 4.1а. Если учесть наличие апикального кислорода над плоскостью плакетки, то структура моногидрата нитрата меди может быть представлена как сетка димеров в плоскости bc , топология которой представлена на рисунке 4.1б. Устройство, собственно, димера на ионах Cu^{2+} показано на рисунке 4.1в. Вдоль оси a магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи. Описанная структура моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ принципиально отличается от моноклинной $I12/c1$ структуры тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, основным мотивом магнитной подсистемы которого являются изолированные альтернированные $S = 1/2$ цепочки.

Моногидрат нитрата меди получали из нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Для этого образец $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ растворяли при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Полученный темно-зеленый раствор запаивали в толстостенные стеклянные ампулы и помещали в дьюар с теплой

водой (60°C). В ходе постепенного остывания воды в дьюаре наблюдалось образование и рост кристаллов моногидрата нитрата меди.

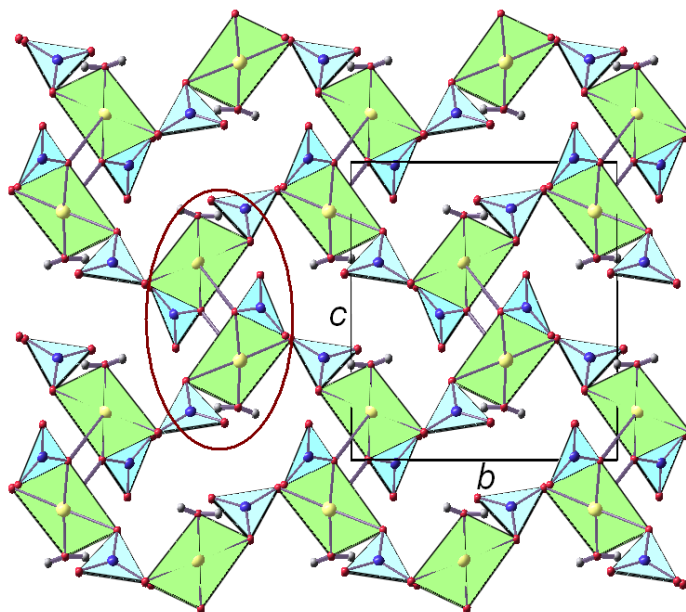


Рисунок 4.1а. Структура магнитоактивного слоя $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в bc плоскости в полиэдрическом представлении. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны водородными связями. Овалом выделен магнитный димер, а проекция элементарной ячейки на bc плоскость показана сплошной линией.

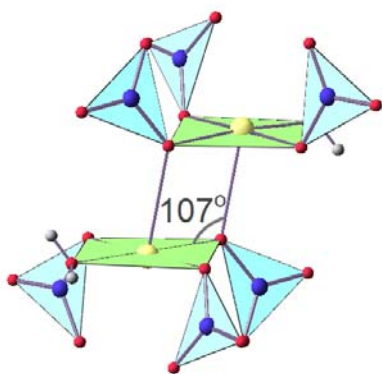


Рисунок 4.1б. Структура магнитного димера в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

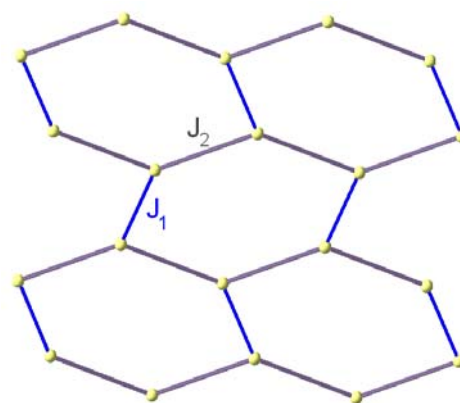


Рисунок 4.1в. Топология магнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в bc плоскости. Параметр J_1 отвечает обменному взаимодействию в димере, параметр J_2 – междимерному взаимодействию.

Монокристаллы моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляли собой прозрачные тонкие пластины голубого цвета, нормаль к плоскости которых

была ориентирована вдоль оси a . Поперечные размеры пластин составляли единицы миллиметров, их толщина была на порядок меньше.

Намагниченность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ измерялась в магнитном поле 1 Т, приложенном либо в плоскости bc , либо вдоль оси a . При измерениях $\mathbf{H} \parallel bc$ магнитная восприимчивость моногидрата нитрата меди χ_{bc} в широком интервале температур, как показано на рисунке 4.2, описывается суммой независимого от температуры слагаемого $\chi_0 = 3 \times 10^{-5}$ ему/мол и гиперболического слагаемого $\chi_{CW} = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / k_B (T - \Theta)$ с положительной температурой Вейсса $\Theta = 6$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 1.97 \mu_B$. При низких температурах зависимость $\chi(T)$ заметно отклоняется от закона Кюри – Вейсса в сторону меньших значений, что указывает на появление антиферромагнитных корреляций.

Магнитное поле 1 Т существенно изменяет параметры магнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По этой причине, на зависимости $\chi(T)$, представленной на рисунке 4.2, не наблюдается характерного для антиферромагнетиков пика восприимчивости при температуре Нееля. Для выявления собственного поведения моногидрата нитрата меди были проведены, представленные на рисунке 4.3, измерения магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях при низких температурах. При $T_N = 3.6$ К на зависимостях $\chi_{bc}(T)$ наблюдается максимум. Дополнительная аномалия видна при температуре $T^* = 2.6$ К на этих зависимостях. Эта аномалия полностью подавляется слабым магнитным полем $\sim 5 \times 10^{-2}$ Т. На вставке к рисунку 4.3. показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_a(T)$, где при T^* также видна слабовыраженная аномалия. В целом, спад магнитной восприимчивости от T_N до низких температур существенно более выражен при ориентации магнитного поля в плоскости bc , нежели при ориентации его вдоль оси a .

Полевые зависимости намагниченности M моногидрата нитрата меди при ориентации магнитного поля $\mathbf{B}$ вдоль оси a и в плоскости bc приведены на рисунке 4.4. Эти зависимости выходят на разные уровни насыщения при несколько различающихся значениях внешнего магнитного поля. На вставке

показаны начальные участки зависимостей $M_a(B)$ и $M_{bc}(B)$, измеренных при $T = 1.8$ К. Видно, что зависимость $M_a(B)$ практически линейна, тогда как зависимость $M_{bc}(B)$ демонстрирует в слабых полях сублинейное поведение.

Наиболее ярко особенности магнитного отклика моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на внешнее магнитное поле проявляются на полевых зависимостях производной намагниченности dM/dB при низких температурах, представленных на рисунке 4.5. На зависимостях dM_{bc}/dB от B видны аномалии как в слабых магнитных полях $B_{C1} \sim 0.05$ Т, так и в сильных магнитных полях $B_{C2} \sim 1$ Т. В то же время, на зависимости dM_a/dB от B , показанной на вставке к рисунку 4.5, аномалия в слабых полях практически не видна, а аномалия в сильных полях выражена по прежнему ярко.

При измерениях теплоемкости образцы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ извлекались из стеклянных ампул и монтировались на измерительной платформе системы измерения физических свойств PPMS Quantum Design. Они находились на воздухе менее минуты, что, однако, приводило к их частичному превращению в устойчивый тригидрат нитрата меди. Полная гидратация описанных образцов происходила в течение десяти минут, что фиксировалось путем изменения их массы.

Температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представленная на рисунке 4.6, демонстрирует аномалию λ - типа при $T_N \sim 3.6$ К, а также избыточный вклад в теплоемкость типа аномалии Шоттки при низких температурах. При измерениях на разных образцах вклад в теплоемкость от этих двух аномалий менялся относительно друг друга, так что при уменьшении величины λ - пика увеличивалась аномалия Шоттки. При низких температурах теплоемкость C исследованного образца может быть представлена суммой двух слагаемых $C_1 = k_1 T^3$ и $C_2 = k_2 (\Delta/T)^2 \cdot \exp(-\Delta/T)$.

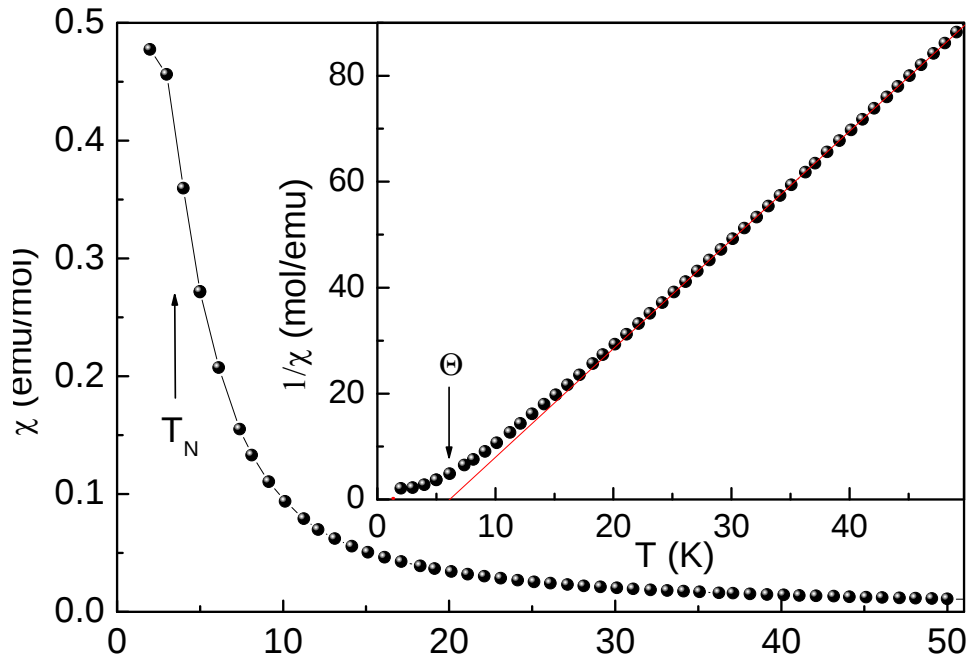


Рисунок 4.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в поле $B = 1$ Т. На вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости этого же образца.

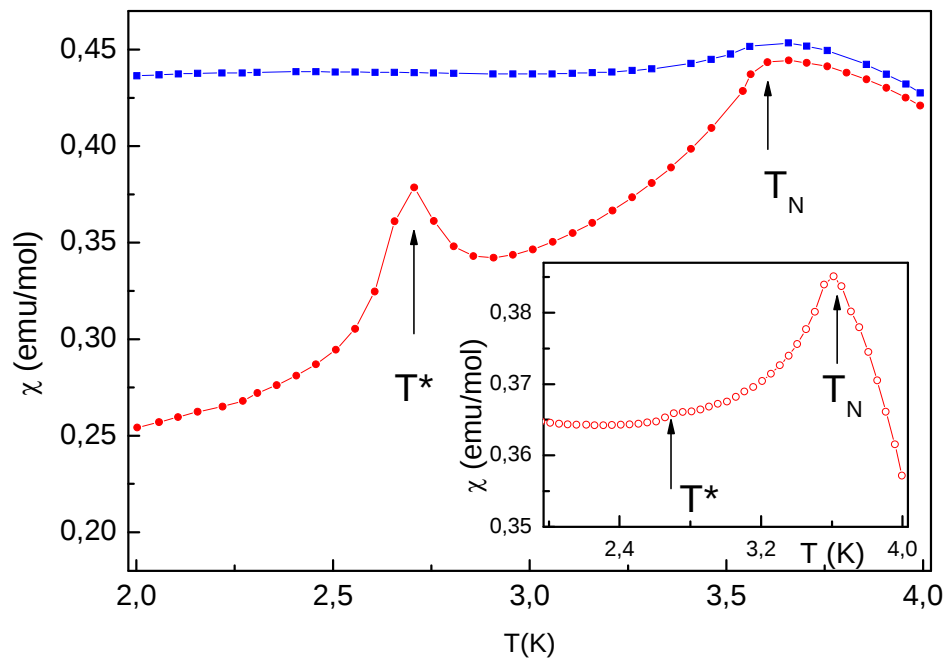


Рисунок 4.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в полях 0.01 Т (●), 0.02 Т (●) и 0.1 Т (●) при низких температурах. На вставке дана температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль оси a в поле 0.01 Т (○).

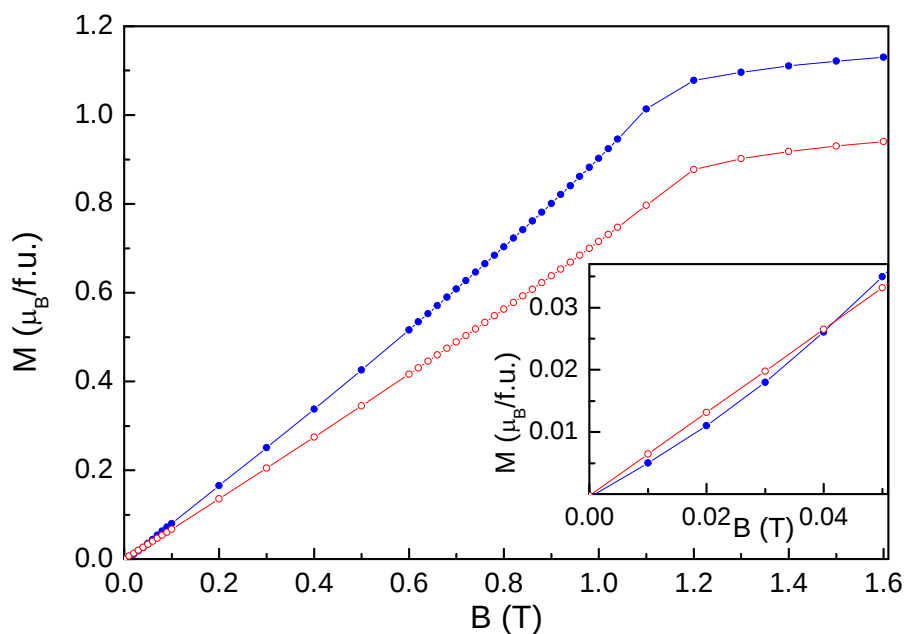


Рисунок 4.4. Полевые зависимости намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc (●) и вдоль оси a (○) при $T = 1.8$ К. На вставке показаны начальные участки этих зависимостей.

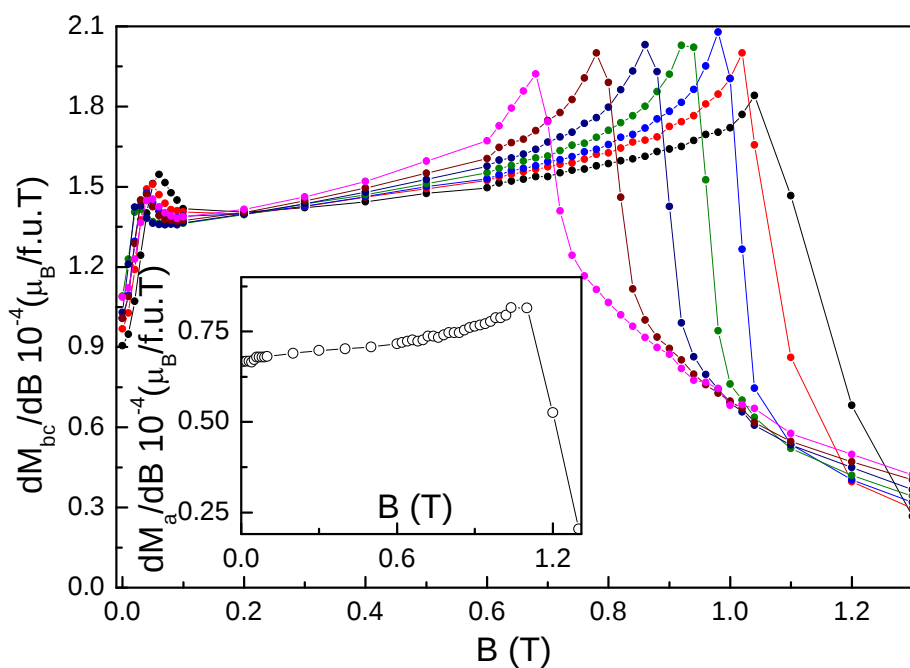


Рисунок 4.5. Производные полевых зависимостей намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc при вариации температуры. На вставке показана производная полевой зависимости намагниченности, измеренная вдоль оси a .

Первое из этих слагаемых описывает сумму фононного и магнетонного вкладов в теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а второе – вклад в теплоемкость типа аномалии Шоттки, обязанной, по – видимому, примесной фазе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Аппроксимация примесного вклада в теплоемкость зависимостью $C_2(T)$ при $\Delta' = 3.8$ К показана линией на Рис. 2.6. Измеренная в работе [187] теплоемкость примесной фазы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, нормированная на её предполагаемое содержание в исследованном образце, также показана на Рис. 2.6. Обработка экспериментальных данных, полученных в работе [187] зависимостью типа $C_2(T)$ приводит к значению $\Delta'' = 4.6$ К. Различие в значениях Δ' и Δ'' может быть связано с тем, что аномалия типа Шоттки в исследованном образце наблюдается вблизи фазового перехода в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где зависимость $C_1(T)$ уже заметно отклоняется от кубической.

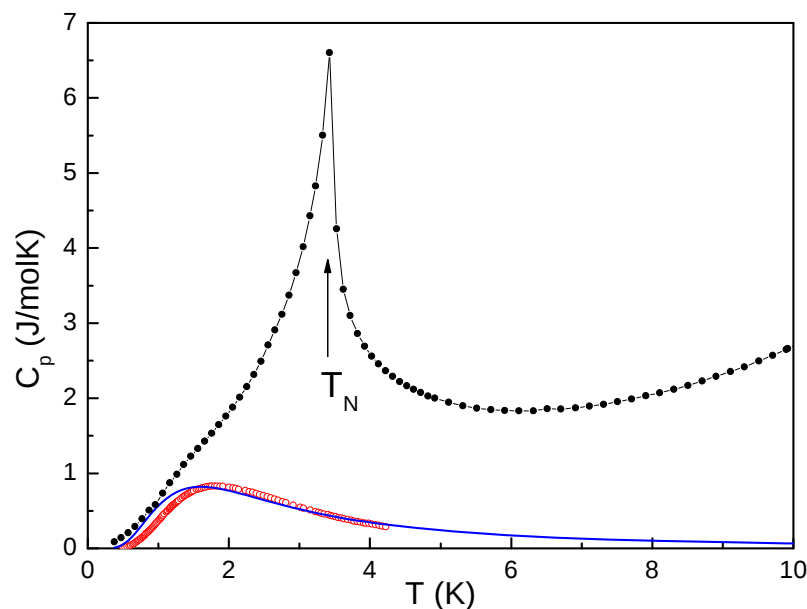


Рисунок 4.6. Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (•). Сплошной кривой показан вклад аномалии типа Шоттки в теплоемкость исследованного образца. Для сравнения символами (○) приведена нормированная теплоемкость тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Вся совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что удаление 1.5 молекул воды из тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ приводит к формированию неустойчивого соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со свойствами принципиально отличными от $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. В тригидрате нитрата меди ионы Cu^{2+} координированы четырьмя ионами O^{2-} , два из которых принадлежат нитратным группам NO_3 , а два других - молекулам воды H_2O . При дегидратации тригидрата нитрата меди удаляются молекулы воды, расположенные между магнитоактивными слоями, а также по одной молекуле воды у каждого катиона меди, участвующей в организации основного обменного взаимодействия. В результате этого происходит перестройка структуры магнитоактивного слоя таким образом, что ионы Cu^{2+} оказываются координированными по-прежнему четырьмя ионами O^{2-} , но в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ трое из них принадлежат нитратным группам NO_3 , а один - молекуле воды H_2O .

Аппроксимация высокотемпературной магнитной восприимчивости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ законом Кюри-Вейсса дает положительную температуру Вейсса, что свидетельствует о доминировании в системе ферромагнитного обменного взаимодействия. При низких температурах, однако, зависимость $\chi^1(T)$ существенно отклоняется от линейной, указывая на проявление антиферромагнитного обменного взаимодействия. При $T_N = 3.6 \text{ K}$ в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как следует из измерений теплоемкости (рисунок 4.6) и намагниченности (рисунок 4.3), устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. При измерениях в магнитном поле, направленном вдоль оси а, магнитная восприимчивость слабо изменяется с температурой. В то же время, при измерениях в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc, магнитная восприимчивость сильно спадает с понижением температуры. Это позволяет предположить, что магнитные моменты ионов Cu^{2+} направлены в плоскости bc. Наличие дополнительной аномалии в магнитной восприимчивости $\chi_{bc}(T)$ при $T^* = 2.7 \text{ K}$ может интерпретироваться как проявление спиновой переориентации в

плоскости bc . Надо полагать, что магнитокристаллическая анизотропия в плоскости bc весьма мала, поскольку пик $\chi_{bc}(T)$ при T^* подавляется слабым магнитным полем. Слабость этого магнитного перехода проявляется также в том, что на температурной зависимости теплоемкости при T_{SR} не наблюдается никаких особенностей. Из полевых зависимостей намагниченности $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вытекает, что в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc , магнитная подсистема моногидрата нитрата меди испытывает последовательные спин-флоп и спин-флип превращения. В то же время в магнитном поле, ориентированном вдоль оси a , проявляется только спин-флип переход. Фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, построенная на основании измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности M_{bc} , представлена на рисунке 4.7.

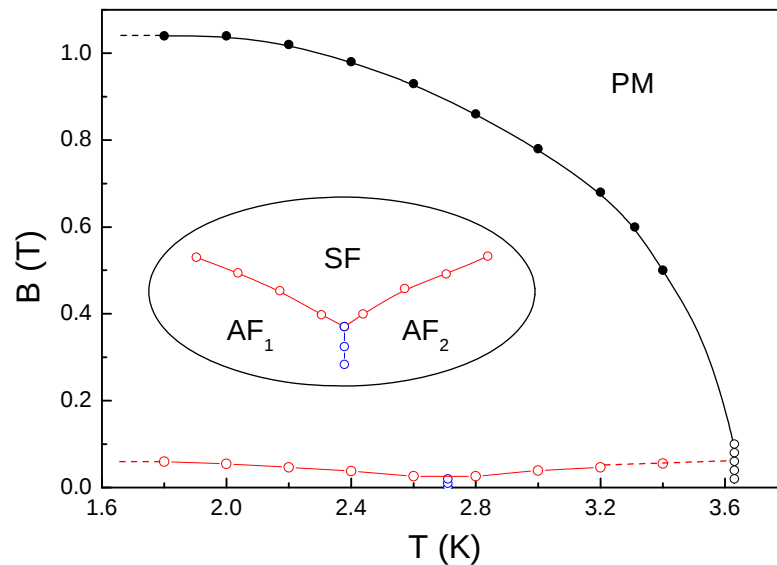


Рисунок 4.7. Магнитная фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле в bc плоскости. Открытые символы (o, o) получены из измерений кривых намагничивания при фиксированной температуре, закрытые символы ($\bullet, \bullet$) получены из измерений температурных зависимостей намагниченности в фиксированном магнитном поле.

В отсутствие прямых исследований магнитной структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью рассеяния нейтронов можно лишь предположить, что магнитные

моменты ионов Cu^{2+} ориентированы в плоскости bc , будучи ферромагнитно связанными между собой. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны, по-видимому, антиферромагнитным взаимодействием. Спин-флоп и спин-флип превращения, тем самым, описывают эволюцию антиферромагнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подрешетки которой принадлежат различным слоям. В этой модели спин-переориентационный переход обязан спонтанному изменению направления вектора намагниченности в магнитоактивном слое.

Детальное изучение обменных магнитных взаимодействий в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было проведено с помощью резонансных методик [216]. Были выполнены измерения спектров электронного парамагнитного резонанса в больших магнитных полях, а также спектров ядерного магнитного резонанса на протонах ^1H . Как показано на рисунке 4.8, при высоких температурах спектр электронного парамагнитного резонанса ($f = 83$ ГГц, $B \parallel ab$) содержал лишь один резонансный пик, описываемый функцией Лоренца, который связывался с резонансом ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$). Ниже $T^* \sim 70$ К ЭПР спектры содержали две линии резонансного поглощения L_1 и L_2 , описываемые функцией Лоренца, что предполагает наличие двух неэквивалентных позиций меди в структуре. С понижением температуры, $T < T^*$, обе линии оказываются уширены. Температурная зависимость резонансного поля H_{res} представлена на рисунке 4.9. Выше критической температуры T^* резонансное поле постоянно и отвечает значению g – фактора $g = 2.18$. При $T < T^*$ резонансное поле линии L_1 возрастает, а для линии L_2 убывает.

Температурные зависимости ширины ЯМР линии ΔH_{NMR} на частоте $f = 28.244$ МГц и резонансного поля H_r представлены на рисунке 4.10. Резонансное поле практически постоянно вплоть до 20 К и резко возрастает при более низких температурах. Смещение поля линии ЯМР, которое является мерой намагниченности, наведенной на позиции протона, хорошо согласуется с увеличением резонансного поля H_{res1} , которое связано с появлением антиферромагнитных корреляций ближнего порядка.

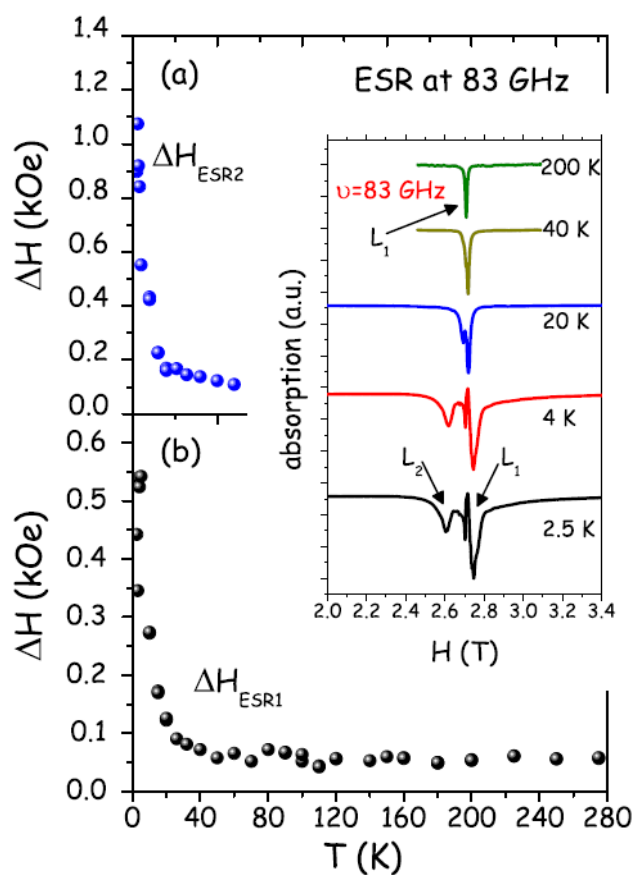


Рисунок 4.8. Температурные зависимости полуширины линии электронного парамагнитного резонанса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($H \parallel bc$). На вставке показаны ЭПР спектры, измеренные при разных температурах [193].

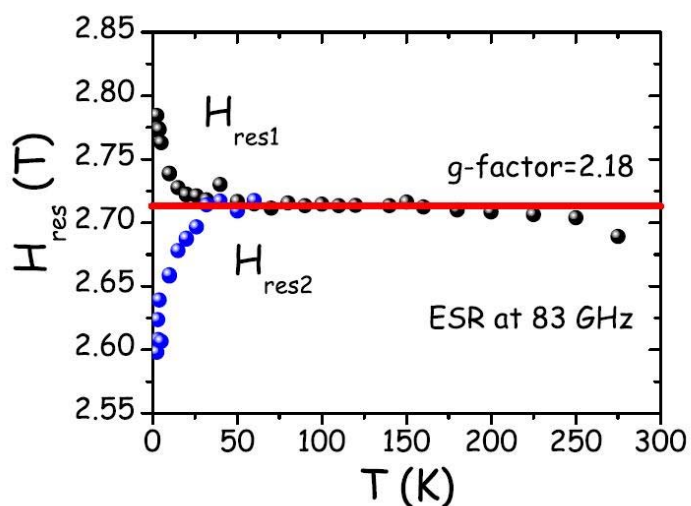


Рисунок 4.9. Температурные зависимости резонансного поля для ЭПР спектров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [193].

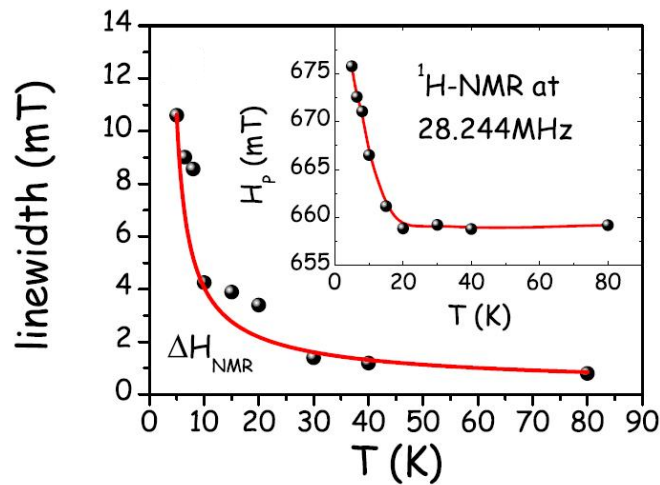


Рисунок 4.10. Температурные зависимости ширины линии ^1H – ЯМР и резонансного поля для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [193].

Можно предположить, что в структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в двумерной плоскости *bc* магнитные моменты внутри димера, показанного на Рис. 1, связаны ферромагнитным обменным взаимодействием J_1 , тогда как между димерами антиферромагнитными обменными взаимодействиями J_2 . При высоких температурах ЭПР сигналы от двух неэквивалентных позиций меди сужены в одиночную линию. В этом случае разница в Зеемановских энергиях для двух медных позиций с разными g – факторами $\Delta g = g_2 - g_1$ оказывается меньше изотропного ферромагнитного обмена $\Delta g \mu_B H \ll J_1$. При понижении температуры и приближении к области антиферромагнитных корреляций ближнего порядка возрастает роль магнитной анизотропии, которая подавляет обменное сужение и позволяет разрешить оба резонанса. Заметное увеличение ширины ЭПР и ЯМР линий связано с развитием антиферромагнитных корреляций ближнего порядка. При приближении дальнего антиферромагнитного порядка при T_N уширение линии описывается зависимостью $[(T - T_N)/T_N]^{-P}$ [194], где P – это критическая экспонента, отражающая анизотропию и размерность системы. Экспериментальные точки хорошо описываются для $T_N = 3.25$ К функцией с $P = 0.73$, что отвечает двумерному Гейзенберговскому антиферромагнетику. Тем самым, в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сильно выражена двумерность магнитной подсистемы.

§4.2 Модель “флага конфедерата” и основное состояние в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Важную роль в поведении низкоразмерных магнетиков играют фрустрированные взаимодействия. Геометрические фрустрации является одним из основных факторов, влияющих на формирование их квантовых основных состояний. Бесщелевая спиновая жидкость, как основное состояние однородной спиновой цепочки реализуется в одномерном квантовом антиферромагнетике, который не упорядочивается и переносит низкоэнергетические спины с дробными квантовыми числами. Реализуются ли такие состояния при более высоких размерностях магнитной подсистемы и представляют ли они состояния с резонирующими валентными связями (RVB) остается одним из наиболее актуальных вопросов современной физики твердого тела [195]. Концепция RVB состояния важна не только для понимания фрустрированного магнетизма, но и для понимания механизмов высокотемпературной сверхпроводимости [196]. Интересной моделью в этом плане является квадратная решетка на ионах меди в высокотемпературных сверхпроводниках. В зависимости от соотношения между обменом J_1 с ближайшим соседом и обменом J_2 со следующим за ближайшим соседом эта модель имеет неелевское основное состояние при слабой фрустрации, и страйп или коллинеарное неелевское состояние при сильной фрустрации. Имеется узкая область между двумя этими состояниями в диапазоне $0.4 < J_2/J_1 < 0.6$, где предполагается отсутствие дальнего магнитного порядка. Вместо этого может быть реализовано состояние спиновой жидкости или состояние валентного кристалла (VBC). Поиск экспериментальных реализаций таких моделей продолжается, используя в качестве модельных объектов оксиды меди и ванадия [197]. Одна из наиболее интересных модификаций J_1 - J_2 модели была предложена Нерсесяном и Цвеликом и названа моделью “флага конфедерата” [198]. Она отличается от модели J_1 - J_2 пространственной анизотропией обмена с ближайшими соседями J - J' вдоль горизонтального и вертикального направлений и также присутствием обменного взаимодействия J_2 вдоль диагоналей (см. рисунок 4.11a). Основное состояние двумерного магнетика при соотношении $J'/J_2 = 2$

представляет собой RVB состояние в анизотропном пределе, $J \gg J' = 2J_2$ [195]. Этот результат обсуждался в работах [199-202], где в качестве основного состояния такой системы предполагалось VBC состояние. В любом случае, при соотношении $J/J_2 = 2$ на ионах меди исчезает внутреннее магнитное поле, что делает теорию среднего поля для взаимодействующих цепочек неприменимой [203].

Монокристаллы купрата нитрозония $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ были получены посредством метода кристаллизации из азотнокислых растворов над осушителем [204]. Фазовый состав кристаллических образцов был определен с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Измерения проводились на дифрактометре ДРОН-3М, используя излучение CuK_α в диапазоне по 2θ от 5 до 60° . Однофазная природа полученных образцов была подтверждена идентичностью экспериментальных дифрактограмм и теоретических спектров, рассчитанных из рентгеновских данных для монокристаллического образца [204]. Голубые монокристаллы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с размерами $(3-6) \times (1.5-2.5) \times (0.5-1)$ мм³ в форме пластинок нестабильны на воздухе и могут быть исследованы в запаянных стеклянных ампулах.

Кристаллическая структура $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ представлена слабо связанными слоями, структура которых показана на рисунке 4.11б. Предположительно самое сильное взаимодействие J между ионами Cu^{2+} ($S = 1/2$) обеспечивается через группы NO_3^- , формируя бесконечные горизонтальные цепочки вдоль оси b . Эти цепочки связаны через ионы NO_3^- и NO^+ в плоскости bc , таким образом, что вертикальное обменное взаимодействие вдоль оси c , оказывается в два раза большим, чем обменное взаимодействие вдоль диагонали, J_2 . Имеется два симметричных суперобменных пути дающих вклад в J' , в то время как только один путь обмена (и эквивалентный по симметрии) дает вклад в J_2 . Предполагается, что межплоскостная связь вдоль оси a слаба и не фрустрирована. Два эквивалентных пути обменного взаимодействия вдоль этой оси проходят через NO_3 группу, а расстояние через апикальный кислород $\text{Cu} - \text{O}$ 2.539 Å. Путь одиночного обменного взаимодействия $\text{Cu} - \text{O}$ через NO_3 группы через базальный

кислород составляет 1.985 Å. Слабость межплоскостной связи следует из того, что ориентированная вдоль оси a d_{z^2} орбиталь немагнитокативна. Тем самым, топология магнитной подсистемы в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ может рассматриваться в качестве реализации модели “флага конфедерата” $J \gg J' = 2J_2$ (рисунок 4.11).

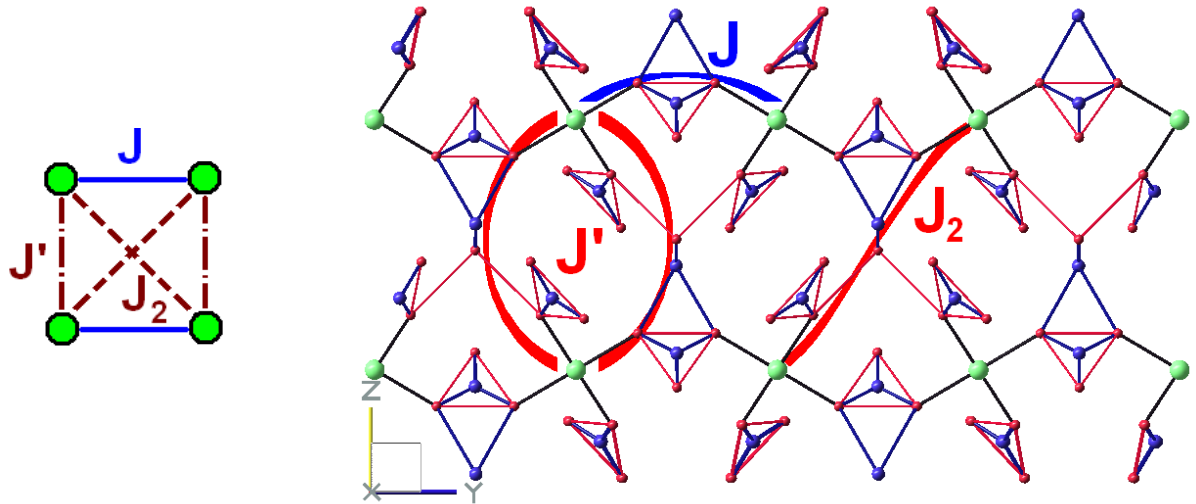


Рисунок 4.11а. Схематичное представление анизотропной модели флага конфедерата. Рисунок 4.11б. Кристаллическая структура $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Зелеными сферами представлены катионы Cu^{2+} . Гантелями представлены группы NO^+ . Анионы NO_3^- представлены плоскими треугольниками.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, измеренная в магнитном поле 0.1 Т, ориентированном в плоскости bc , показана на рисунке 4.12. При понижении температуры магнитная восприимчивость сначала увеличивается, проходит через широкий максимум и затем снова увеличивается, показывая Кюри-Вейссовское поведение. Широкий максимум $\chi(T)$ может рассматриваться как признак низкоразмерности магнитной подсистемы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Особенность при низких температурах значительно подавляется магнитным полем 5 Т. На вставке к рисунку 4.12 показана полевая зависимость намагниченности, измеренная при 2 К. Зависимость M от H суперлинейна и может быть представлена суммой линейного вклада, предположительно от матрицы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, и нелинейного вклада. Обработка

Кюри – Вейссовского поведения уравнением 2.10, с температурно-независимым вкладом $\chi_0 = 2.71 \cdot 10^{-3}$ emu/mol, константой Кюри $C = 0.008$ emuK/mol задает содержание примесных центров по уравнениям 2.13, 2.14 и позволяет определить потенциальное содержание примесей как $n = 0.02$ (для g – фактора $g = 2.06$ по данным ЭПР). Обработка кривой намагничивания, а именно значение момента насыщения $M_S = 0.007 \mu_B/\text{f.u.}$ позволяет определить содержание примесных центров из уравнения $M_S = n g S \mu_B$ как $n = 0.007$, что сильно отличается от значения, полученного из обработки температурной зависимости. К тому же, источник этих дефектов не ясен, так как метод приготовления исключает присутствие в структуре любых других катионов кроме Cu^{2+} и NO^+ и любых других анионов кроме NO_3^- . Тем самым, возрастание магнитной восприимчивости при низких температурах трудно объяснять наличием невзаимодействующих парамагнитных центров. Тем самым, можно предположить, что $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ находится вблизи некоторого магнитного упорядочения.

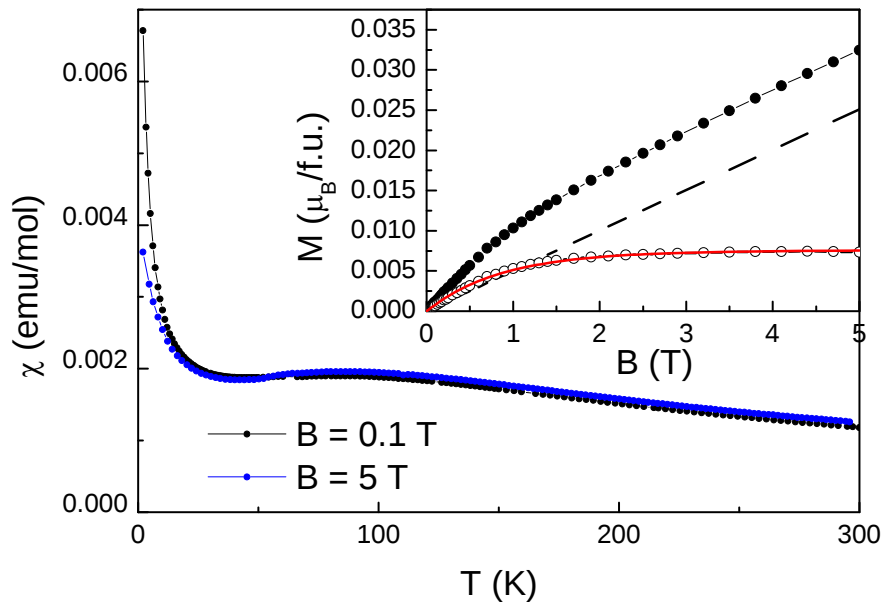


Рисунок 4.12. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, измеренные в разных магнитных полях. На вставке представлена полевая зависимость намагниченности – закрытые точки, линейный ход, показанный пунктирной линией и сублинейный ход, полученный вычитанием из общей намагниченности линейного хода.

Для выделения спиновой восприимчивости матрицы были выполнены измерения электронного парамагнитного резонанса монокристаллических образцов для двух ориентаций внешнего магнитного поля: ориентация в плоскости параллельная плакеткам CuO_4 , и ориентация перпендикулярная плакеткам CuO_4 , $\parallel$ и $\perp$, соответственно. Для обоих направлений ЭПР спектр содержит одну линию с формой близкой к Лоренцевской. Аппроксимация экспериментального сигнала линией Лоренца позволила определить интенсивность сигнала ЭПР I_{ESR} , ширину линии ΔH_{pp} и резонансное поле H_{res} . Тензор g-фактора, рассчитанный из резонансного поля, как $g = h\nu/\mu_{\text{B}}H_{\text{res}}$ дает величины $g_{\parallel} = 2.06$ и $g_{\perp} = 2.36$. Величины g-факторов типичны для иона Cu^{2+} в планарной квадратной координации лигандов [205]. Следует отметить, что H_{res} и, соответственно, g-факторы практически не зависят от температуры (см вставку к рисунку 4.13), тем самым нет никаких указаний на развитие внутренних локальных полей из-за конкуренции с квазистатическим ближним или дальним порядком во всем изучаемом температурном интервале. Это находится в согласии с предположением о квазиодномерном поведении цепочки гейзенберговских спинов $S = 1/2$ в $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ в исследованном температурном интервале.

Интегральная интенсивность ЭПР сигнала I_{ESR} прямо пропорциональна статической восприимчивости спинов, участвующих в резонансе [206]. Это обстоятельство позволяет выделить вклад решетки спинов χ_{spin} в магнитную восприимчивость $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Температурная зависимость I_{ESR} , приведенная к ее величине при 295 К показана на рисунке 4.13 для $\parallel$ и $\perp$ ориентаций внешнего магнитного поля. Для обоих направлений эти кривые близки между собой и, как и в случае статических магнитных измерений, показанных на рисунке 4.14, демонстрируют ярко выраженное низкоразмерное поведение. На рисунке 4.14 сплошная линия была получена суммированием приведенной магнитной восприимчивости, полученной из данных ЭПР, и зависимости Кюри – Вейссовского типа. Можно видеть, что она достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Однако, при самых низких температурах есть некоторые расхождения.

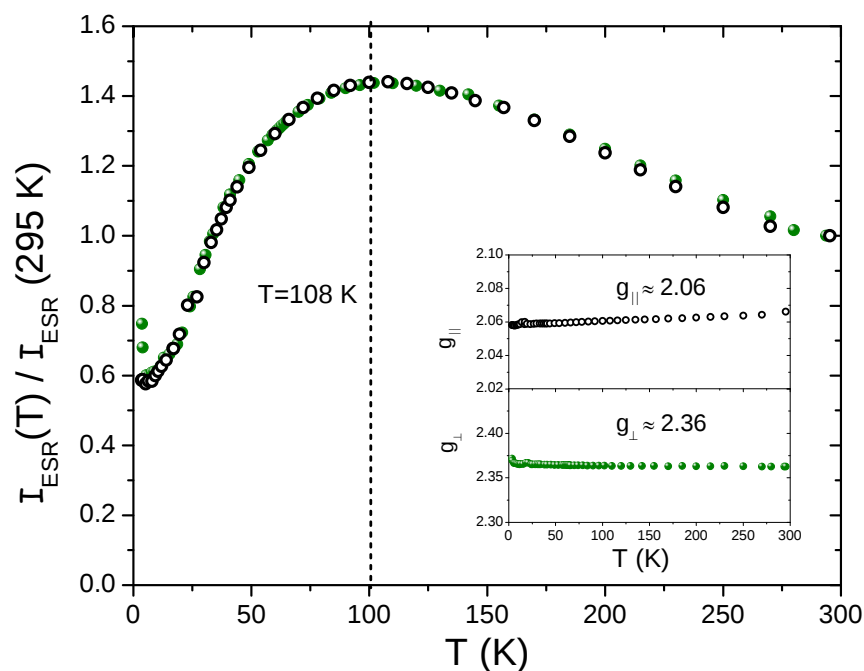


Рисунок 4.13. Температурные зависимости интенсивности ЭПР спектров I_{ESR} , нормализованные при комнатной температуре на магнитное поле, приложенное параллельно и перпендикулярно плоскости CuO_4 плакеток. На вставке: температурные зависимости продольной $g_{\parallel}$ и поперечной $g_{\perp}$ компонент g -фактора.

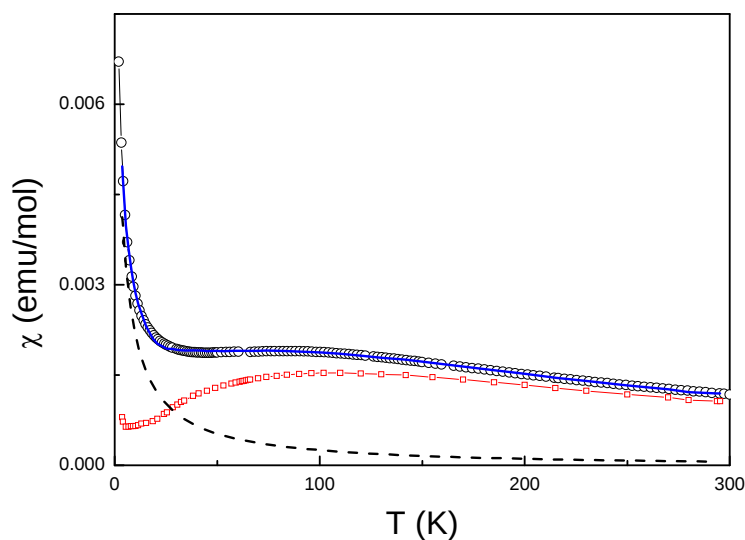


Рисунок 4.14 Температурные зависимости магнитной восприимчивости (o), измеренной в поле 0.1 Т, нормализованной магнитной восприимчивости из данных ЭПР ($\square$) для $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$.

Для получения информации об обменных магнитных взаимодействиях магнитная восприимчивость спинов χ_{spin} была вычислена методом ренормализационной группы в модели “флага конфедератов” при вариации параметра $\alpha = J'/J$. Для этого использовались кластеры до 24 спинов с разной геометрией, а именно квадрат 4×4 спина, лестница 8×2 спинов и полоска 6×4 спинов с периодическими граничными условиями. Из – за влияния эффектов размерности решение для магнитной восприимчивости (сплошные и пунктирная линии на правой панели рисунка 4.15) справедливо только для температур $T > 2T_{\text{max}}$, где T_{max} обозначает температуру максимума магнитной восприимчивости. Тем самым, оказывается сложным описание низкотемпературного поведения магнитной восприимчивости. Произведение $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}}$ меньше подвержено влиянию эффектов размерности и более полезно в свете того, что значение этой величины известно для полностью изолированных цепочек ($\alpha = 0$) $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}} = 0.0941 N_A g^2 \mu_B^2 / k_B$. При $\alpha \neq 0$ указанное произведение является функцией α , как показано на левой панели рисунка 4.15. Произведение $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}}$ практически линейно зависит от α , и угол наклона может быть определен как – 0.0558 (для кластера 8×2), – 0.0614 (для кластера 4×4) и – 0.0607 (для кластера 6×4), и, тем самым, само зависит от размерности кластера. Можно отметить, что результат для $\alpha = 0$ ближе всего к кластеру 8×2 , который близок по форме к цепочке. Комбинируя эти результаты можно получить $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}} / (N_A g^2 \mu_B^2 / k_B) = 0.0941 - 0.06\alpha$. Используя экспериментально определенное значение g – фактора методом ЭПР, $g^2 = 4.68$, получим $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}} = 0.165 - 0.105\alpha$ (emuK/mol). Используя экспериментальное значение $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}} = 0.163 \pm 0.007$ emuK/mol, можно получить оценку $-0.05 < \alpha < 0.09$.

Проведенный анализ, тем самым, указывает, что система находится в режиме слабых взаимодействий, и межцепочечные взаимодействия могут быть либо ферро -, либо антиферромагнитными и очень слабыми. Для случая полностью разделенных цепочек температура максимума определяет магнитный

обмен как $T_{\max} = 0.6408J$, что приводит к значению параметра обменного взаимодействия вдоль цепочек $J = 170 \text{ K}$ [46].

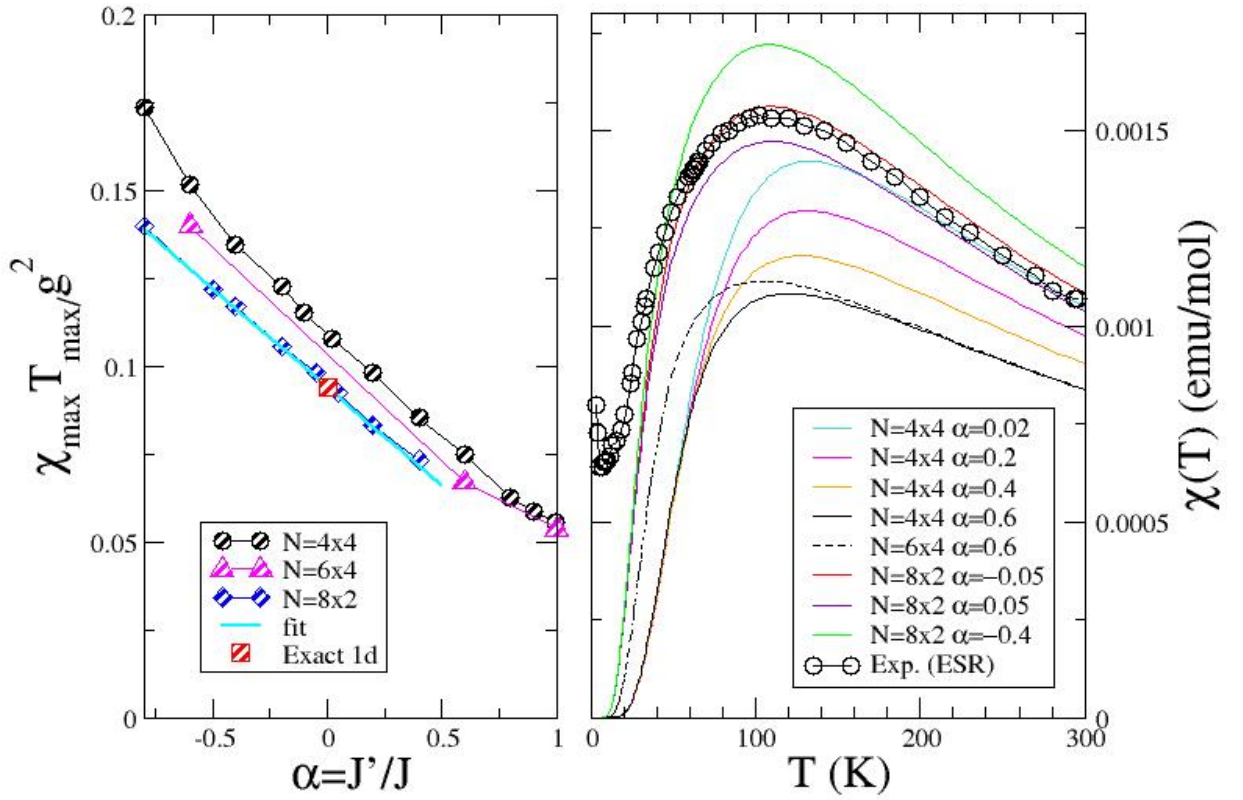


Рисунок 4.15. На правой панели приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные методом диагонализации ($\alpha = J'/J$ характеризует межцепочечное взаимодействие). N характеризует размер кластера, для которого был выполнен расчет $[4 \times 4, 8 \times 2, 6 \times 4]$. На левой панели приведена зависимость $\chi_{\max} T_{\max} / (N_A g^2 \mu_B^2 / k_B)$ от параметра α . Результат для полностью разделенных цепочек ($\alpha = 0$) показан квадратами.

Важная информация может быть получена также из анализа ширины линии сигнала ЭПР ΔH_{pp} , которая, в системах $S = 1/2$ определяется главным образом релаксацией спиновых флуктуаций, перпендикулярных приложенному магнитному полю. Ширина линий ΔH_{pp} для обеих ориентаций внешнего поля демонстрирует сильную температурную зависимость. В частности, ниже $\sim 100 \text{ K}$ ширина линии уменьшается почти на порядок, которая могла бы быть

интерпретирована как сильное уменьшение плотности спиновых флуктуаций благодаря открытию спиновой щели. Фактически, в этом температурном режиме $\Delta H_{\text{pp}}(T)$ зависимость может быть феноменологически хорошо описана экспоненциальной функцией $\sim e^{-\Delta/T}$ с энергетической щелью $\Delta_{\parallel} \approx \Delta_{\perp} \sim 77$ К. Однако, конечная интенсивность ЭПР, наблюдаемая вплоть до самых низких температур так же как данные теплоемкости противоречат сценарию спиновой щели. В качестве альтернативы, известно, что в двумерном антиферромагнетике при температурах превышающих температуру магнитного упорядочения T_N ширина линии главным образом определяется длинноволновыми модами флуктуация $q \approx 0$, интенсивность которых уменьшается с понижением температуры как $\chi_{\text{spin}}T$.

Наблюдается также сходство между температурным поведением ширины линии ЭПР для $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и шириной линии в некоторых одномерных системах со спином $S = 1/2$, таких как KCuF_3 [207,208], спин-Пайерлсовское соединение CuGeO_3 [209] и на четверть заполненная спиновая лестница NaV_2O_5 [210]. Во всех этих соединениях сильная температурная зависимость ΔH_{pp} , приписывается взаимодействию Дзялошинского-Морийи (DM), которое разрешено кристаллическое симметрией в этих системах [211].

Система $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ исследовалась также с помощью рамановской спектроскопии [212]. Как показано на рисунке 4.17, левая панель, рамановские спектры, снятые при 295 и 10 К, содержат пики в нескольких интервалах частот. Пики в интервале $(70 - 200 \text{ см}^{-1})$ отвечают поступательным и вращательным модам группы CuO_6 и собственным колебаниям группы CuO_6 $(200 - 600 \text{ см}^{-1})$, нитратной группы NO_3^- $(700 - 1500 \text{ см}^{-1})$ и группы нитрозония NO^+ $(\sim 2280 \text{ см}^{-1})$. Обработка спектров Лоренцевыми функциями позволяет выделить 41 фононную моду в рассматриваемом интервале частот. В исследуемом соединении наблюдается существенное изменение с температурой интенсивности фононных пиков. Кроме того, с температурой существенно изменяются параметры квазинепрерывного спектра.

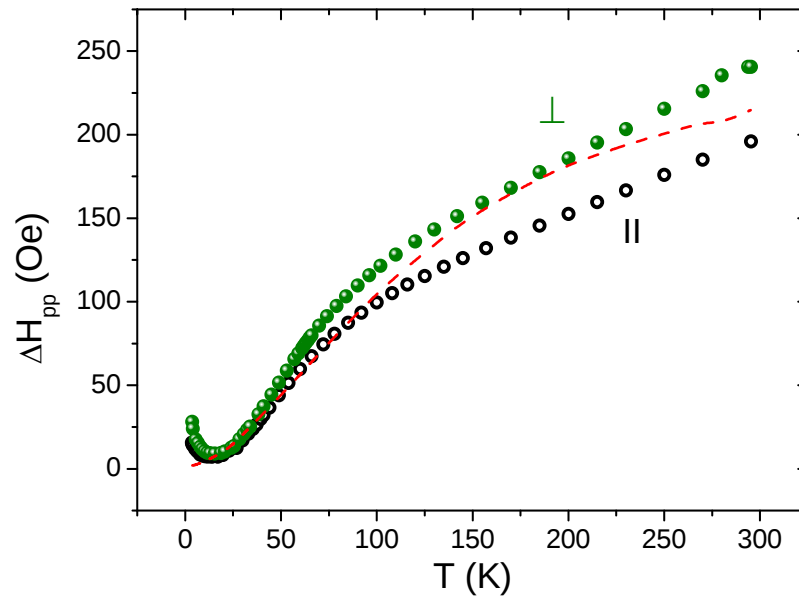


Рисунок 4.16. Температурная зависимость полуширины линии ЭПР сигнала ΔH_{pp} для магнитного поля, приложенного перпендикулярно к плоскости плакеток CuO_4 (символы). Пунктирной линией представлена нормированная магнитная восприимчивость $\chi_{\text{spin}}(T) \cdot T$.

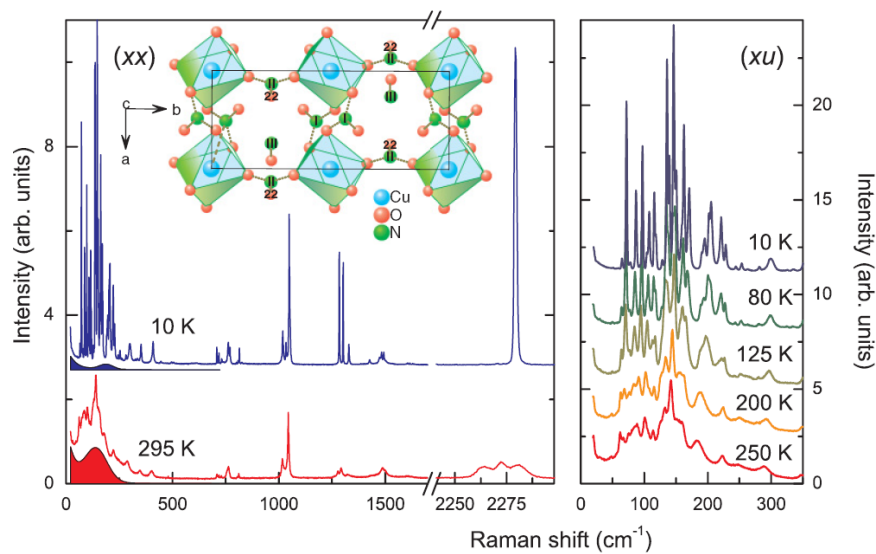


Рисунок 4.17. Рамановские спектры $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, полученные с (xx) поляризацией при 10 и 295 K. Заштрихованная область отражает температурную эволюцию спектра непрерывного рассеяния. Кристаллическая структура плоскости ab $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ показана на вставке (левая панель). Рамановские спектры в области низких частот с (xu) поляризацией при разных T (правая панель) [212].

На правой панели рисунка 4.18 представлены спектры в области низких частот. Видно, что с температурой существенно изменяются частота, интенсивность и полуширина линий. Так, для внешних и внутренних колебаний группы CuO_6 с понижением температуры выявляются новые моды, а при $T < 100$ К видны отклонения от гармонического приближения. В целом, предполагается наличие динамических изменений дистанций между ионами в решетке $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ при низких температурах.

Помимо этого спектры Рамановского рассеяния $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ при высоких температурах содержат линию с полушириной большей фононного рассеяния, которая показана на рисунке 4.18 закрашенной областью и отдельно на рисунке 4.19. Этот магнитный континуум демонстрирует максимум при энергии $E_{\text{max}} \sim 200$ см^{-1} . Его интенсивность резко падает с понижением температуры, как показано на вставке к рисунку 4.19. Однако, магнитный континуум перекрывается со многими острыми фононными линиями. Тем самым, трудно установить, уменьшилась ли его интенсивность до нуля при конечной температуре. Энергия максимума смещается на несколько процентов ниже 100 К, как показано на вставке к рисунку 4.19.

В одномерных цепочках $S = 1/2$ Рамановское рассеяние на спиновых возбуждениях может наблюдаться в виде широкого максимума с энергией $E_{\text{max}} = 2J$, где J – интеграл обменного взаимодействия. Тем самым, полученное значение E_{max} позволяет определить интеграл обменного взаимодействия магнитного взаимодействия $J = 150$ К. Это хорошо согласуется с оценкой $J = 170$ К, полученной из температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Сильного уменьшения интенсивности Рамановского рассеяния для однородных цепочек $S = 1/2$ ниже 100 К в $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ не предполагается. Напротив, спиновое рассеяние должно слабо зависеть от температуры, как наблюдалось ранее в решетке кагоме [213]. Влияние температуры могло бы быть связано с подавлением свободных спинов из-за открытия спиновой щели, как наблюдалось ранее в CuGeO_3 .

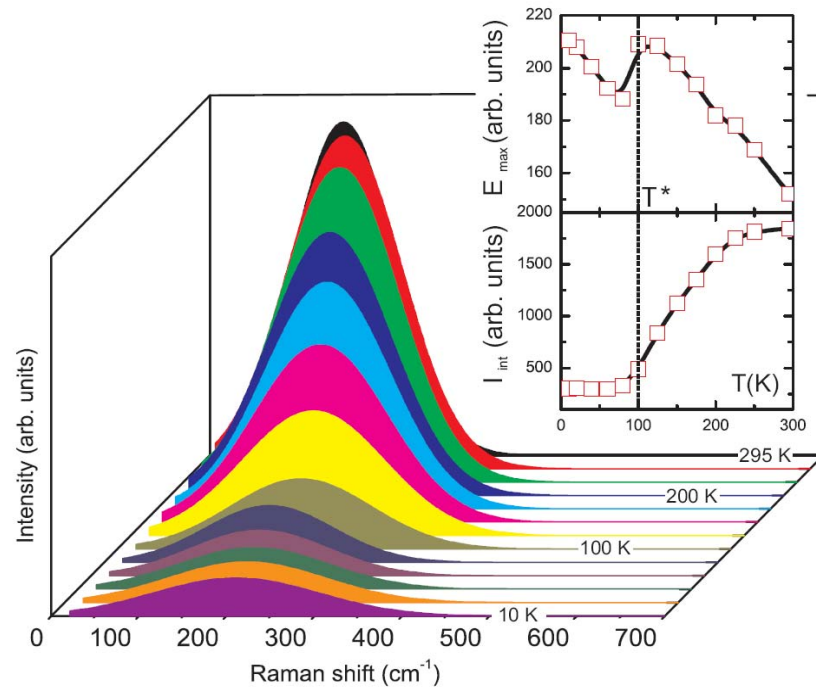


Рисунок 4.18. Магнитное рамановское рассеяние с конечной энергией максимума E_{max} , определенной из обработки данных после извлечения всех фононных вкладов. Спектры были сняты при 10, 20, 40, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 и 295 К. На вставке представлены температурные зависимости энергии максимума и интегрированной интенсивности.

Однако, в экспериментах по теплоемкости не было получено никаких доказательств существования спиновой щели в системе $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Зависимость C/T vs. T^2 , показанная на рисунке 4.20, обнаруживает большой линейный вклад γT аддитивный с кубическим вкладом βT^3 . Хотя решеточный вклад вероятнее всего может быть приписан к фононам, спиновые возбуждения в пределах цепочки могут быть ответственны за линейную составляющую. При самых низких температурах теплоемкость увеличивается при понижении температуры и может быть несколько подавлена внешнем магнитным полем.

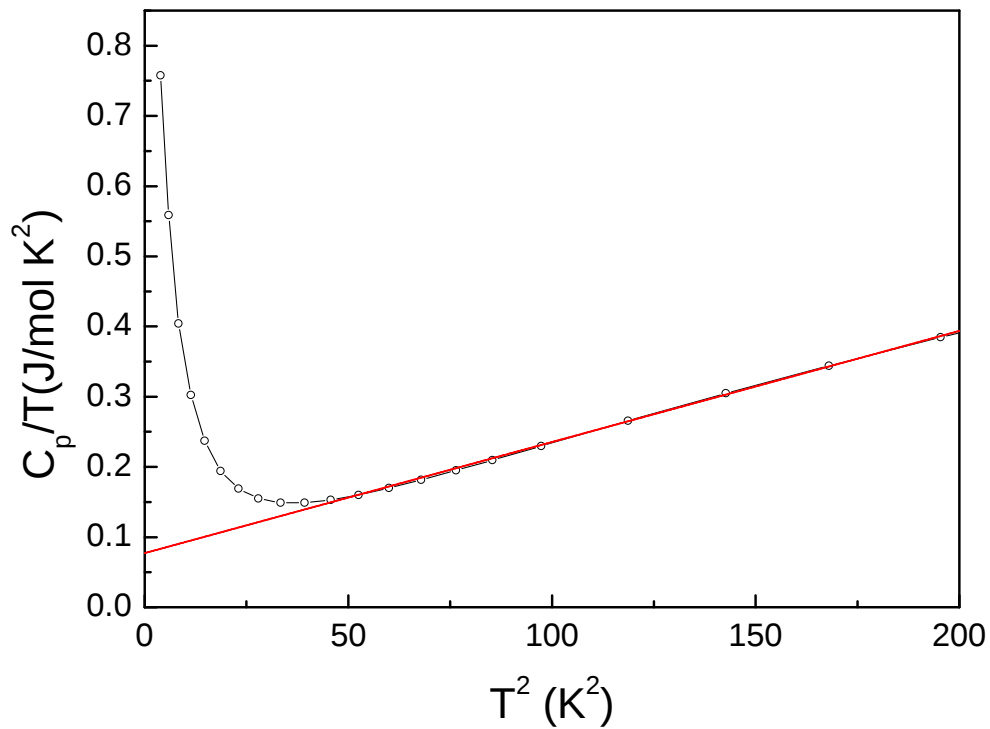


Рисунок 4.19. Температурная зависимость приведенной теплоемкости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$.

В измерениях температурных зависимостей теплоемкости вплоть до 0.3 К, представленных на рисунке 4.20, было установлено наличие фазового перехода в $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ при $T_N = 0.58 \pm 0.01$ К. При приложении внешнего магнитного поля пик теплоемкости смещается, что указывает на магнитную природу этого перехода. В наиболее сильных магнитных полях, использованных в эксперименте, 9 Т, температура фазового перехода повышалась до 0.69 К. В отсутствие фононного вклада в теплоемкость в изоляторе $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ при столь низких температурах теплоемкость при $T < T_N$ можно приписать только магнонам. Тем самым, интегрирование зависимости $C/T(T)$ позволяет определить магнитный вклад в энтропию по формуле 2.5 как $1.96 \cdot 10^{-2}$ J/molK. Это составляет $0.003R \ln(2S+1)$ от теоретического значения 5.76 J/molK, полученного по формуле 2.4 и указывает на низкоразмерность системы, в которой выделение магнитной энтропии произошло главным образом при формировании широкого максимума на зависимости $\chi(T)$, то есть при гораздо более высоких температурах.

Как показано на вставке к рисунку 4.20, при $T > T_N$ зависимость C/T от T^2 линейна. Это позволяет определить коэффициент γ при линейном вкладе в теплоемкость, который принадлежит одномерным антиферромагнитным магнонам как $\gamma = 0.042 \text{ J/molK}^2$. Полученное значение γ позволяет определить интеграл антиферромагнитного обменного взаимодействия в цепочке J , $\gamma = \frac{2k_B^2}{3J}$ [211]. Полученное значение составляет $J = 132 \text{ K}$, которое достаточно хорошо согласуется со значением, полученным из температурной зависимости магнитной восприимчивости $J = 170 \text{ K}$.

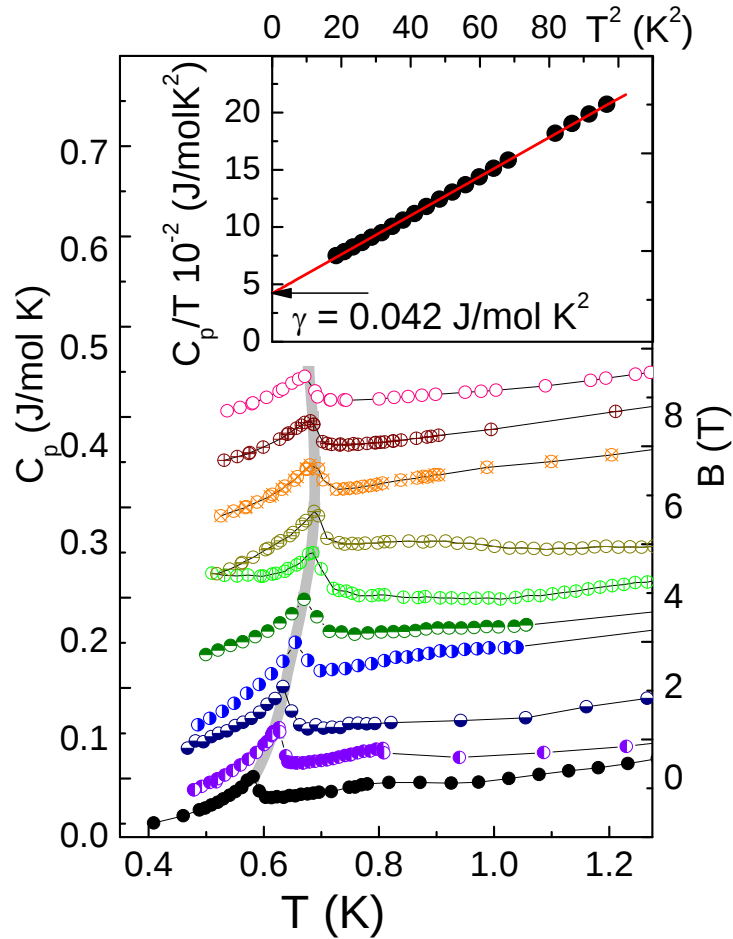


Рисунок 4.20. Температурные зависимости теплоемкости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ измеренные в различных магнитных полях. Для ясности зависимости, полученные в различных полях $\Delta B = 1 \text{ T}$, сдвинуты друг относительно друга. Сплошной линией показана граница существования магнитоупорядоченной фазы. На вставке представлена зависимость C/T - T^2 при $T > T_N$ при $B=0 \text{ T}$.

Для выявления природы основного состояния в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ была выполнена серия низкотемпературных экспериментов по облучению больших (~ 1 см) монокристаллов $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ мюонами и нейтронами [214]. На рисунке 4.21 представлены мюонные спектры, полученные при температурах близких к T_N . Для концентрированных магнитных систем предполагается Гауссово распределение электрических полей, что приводит к релаксации прецессии мюонов по механизму Кубо – Тоябе [215]. При высоких температурах $T > T_N$ зависимость $P(t)$ характеризуется слабой экспоненциальной релаксацией характерной для ядерных моментов. При 580 мК устанавливается дальний магнитный порядок, что сопровождается появлением спонтанной мюонной спиновой прецессией и подтверждает формирование магнитоупорядоченного состояния. Экспериментальные данные могут быть аппроксимированы двумя функциями Бесселя, что свидетельствует о двух неэквивалентных местах для мюонов в кристаллической структуре. Обе мюонных позиции демонстрируют идентичные температурные эволюции. Наведенные магнитные поля на этих позициях при $T < T_N$ относятся как $B_2 = 1.232B_1$.

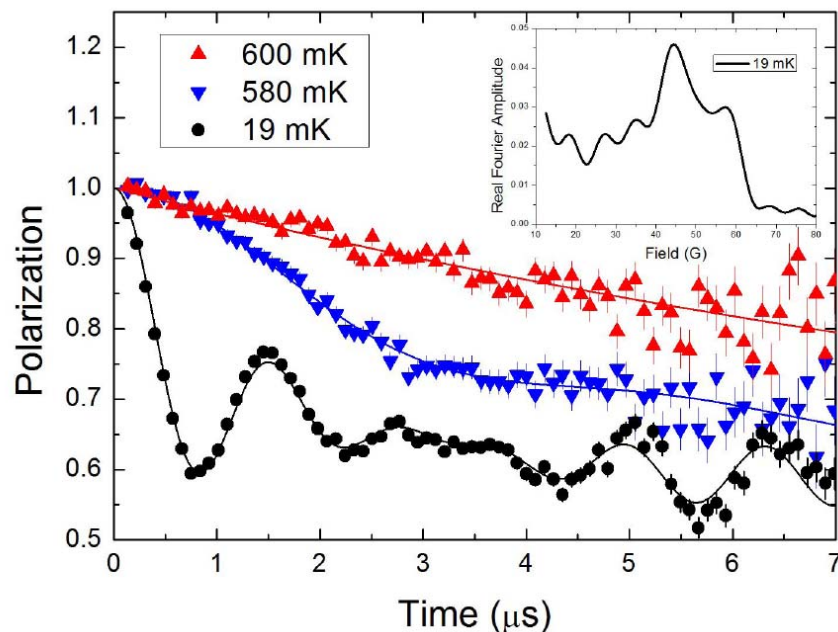


Рисунок 4.21. Спектры релаксации мюонов в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, измеренные в нулевом поле при разных температурах. На вставке представлено полевое распределение действительной части Фурье трансформации [214].

Распределение полей в упорядоченном состоянии видно из действительной части Фурье трансформации, представленной на вставке рисунка 4.21, которая демонстрирует широкое ассиметричное распределение полей с двумя пиками при высоких полях и подъемом при слабых полях. Такое широкое распределение полей указывает на сложную магнитную структуру, что характерно для несоизмеримых магнитных структур. В качестве такой структуры, может выступать синусоидально модулированная магнитная структура с коллинеарным расположением магнитных моментов, что дополнительно было подтверждено при измерениях в небольших внешних магнитных полях.

На рисунке 4.22 приведена температурная зависимость внутреннего магнитного поля на мюонах в первой позиции. Небольшая величина внутреннего поля, наведенного на мюоне ~ 50 Гс свидетельствует о сильно редуцированном упорядоченном моменте, что может быть связано с квантовыми флуктуациями. В другом низкоразмерном соединении с антиферромагнитной цепочкой $(\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x]_2)$ малые поля наблюдались в магнитоупорядоченном состоянии, где эксперименты по упругому нейтронному рассеянию позволили определить величину упорядоченного момента как $0.05 \mu_B$.

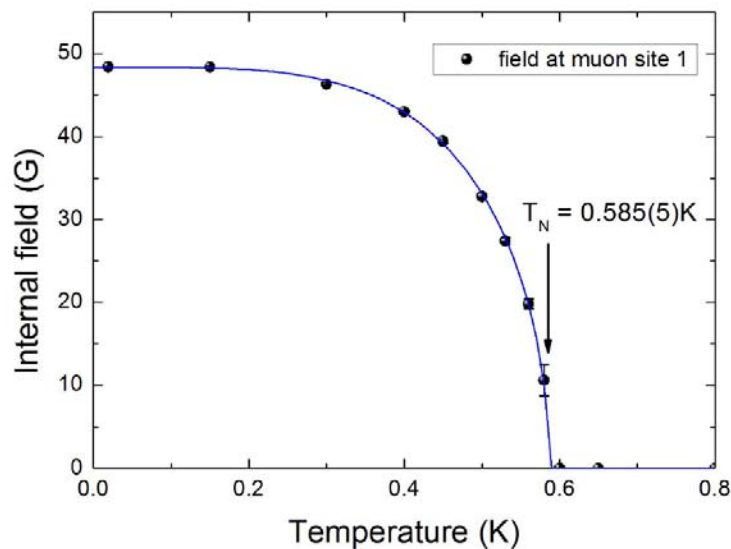


Рисунок 4.22. Температурная зависимость внутреннего магнитного поля, наведенного на мюоне в первой позиции [214].

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ позволили выявить одномерный характер магнетизма в этом соединении при высоких температурах. Так, в измерениях выше T_N был получен спектр, представленный на рисунке 4.23 (левая панель), характерный для одномерных $S = 1/2$ гайзенберговских цепочек. Здесь энергетический спектр магнонов заключен между синусоидальными функциями $E_1 = \pi J/2 |\sin(qc)|$ и $E_{\text{up}} = \pi J |\sin(qc/2)|$, где q – волновой вектор, c – параметр решетки [216,217]. Наилучшее согласие с экспериментально полученным спектром, как представлено на правой панели рисунка 4.23, было получено для $\pi J/2 = 19.6$ мэВ, что определяет интеграл антиферромагнитного обменного взаимодействия вдоль цепочки как $J = 138$ К. Полученное значение достаточно хорошо согласуется со значением $J = 132$ К, определенным в измерениях теплоемкости, и $J = 150$ К установленным из рамановских спектров. Теоретически рассчитанная величина $J = 170$ К несколько превышает все оценки, полученные из различных экспериментов.

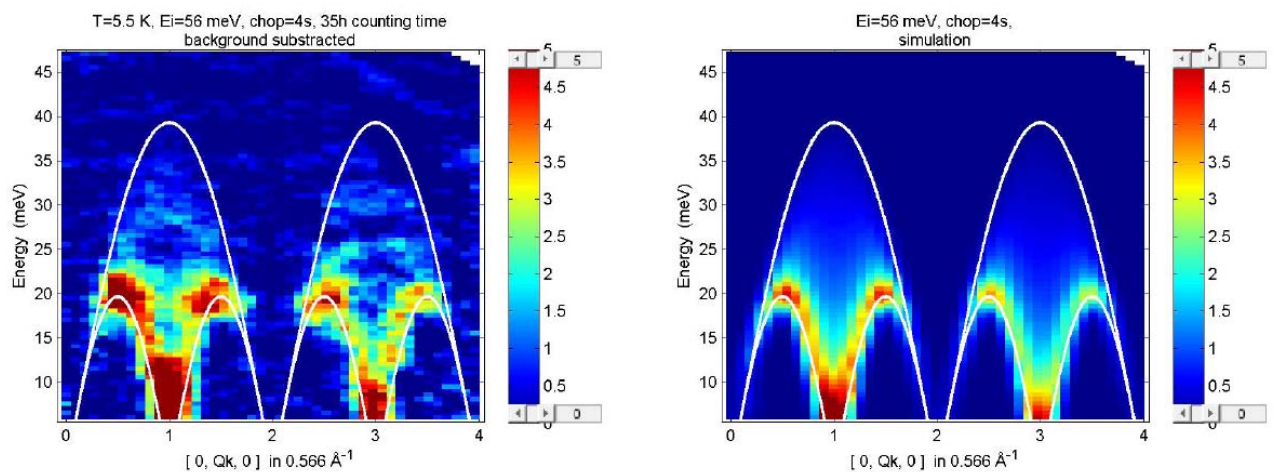


Рисунок 4.23. Экспериментальные данные (левая панель) и теоретическая симуляция (правая панель) спектра неупругого рассеяния нейтронов $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ при 5.5 K [214].

Исследование спектров неупругого рассеяния нейтронов было выполнено также ниже температуры магнитного упорядочения. Как показано на рисунке 4.24

(левая панель), вдоль направления цепочки присутствует дисперсия. В соответствии с теорией континуум спинов однородной цепочки $S = \frac{1}{2}$ приводит

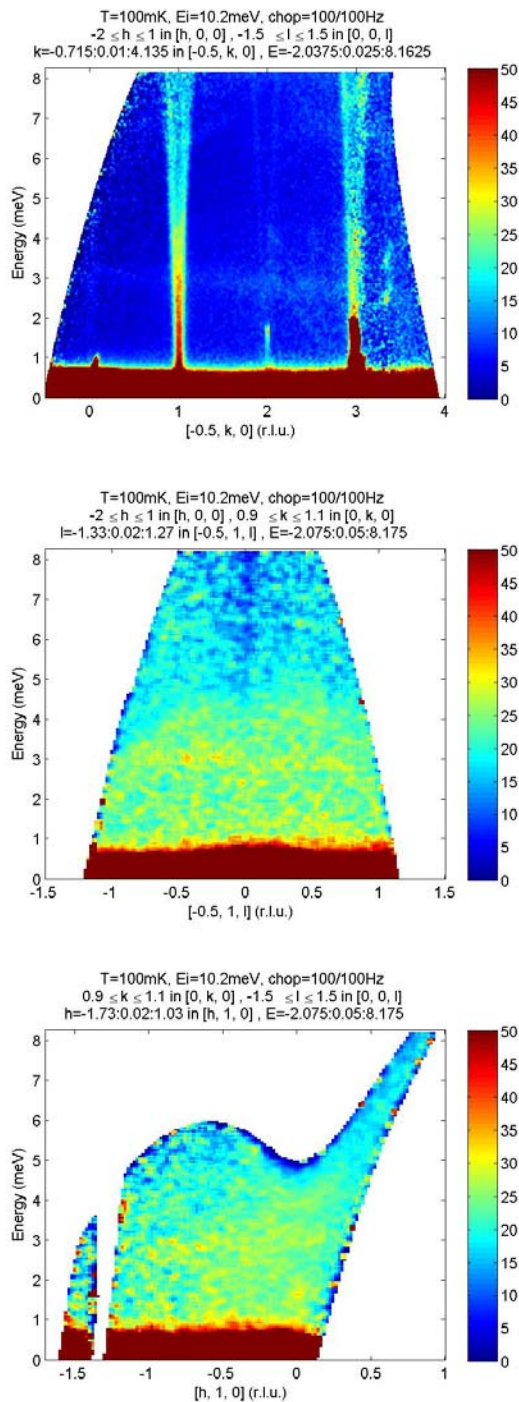


Рисунок 4.24. Спектры неупругого рассеяния нейтронов $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, измеренные ниже температуры магнитного упорядочения при 100 мК и построенные как функция волнового вектора вдоль направления цепочки (верхняя панель), вдоль l при $k = 1$ (средняя панель), вдоль h при $k = 1$ (нижняя панель)

к появлению V – областей сигнала вблизи $k = 0, 1, 2, 3$. Однако, никакой дисперсии не было обнаружено при измерении спектров вдоль других направлений, как показано на рисунке 4.24.

Таким образом, основное состояние $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ является антиферромагнитно упорядоченным. Возможно, квантовое основное состояние в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ близко к модели “флага конфедерата”, однако оказывается нестабильным к дополнительным взаимодействиям (нефрустрированные внутривещные возбуждения, взаимодействия Дзялошинского-Морийи), которые приводят к трехмерному дальнему магнитному порядку при более низких температурах.

§4.3. Димеры $S = 1$ и дальний магнитный порядок в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$

Предсказанная Халдейном щель в спектре магнитных возбуждений цепочки со спином $S = 1$ и малой магнитной анизотропией [63] определила поиск соединений - возможных кандидатов для описания этой моделью. В качестве таких соединений никеля предлагались $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ [218], $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$ [219], $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ [220], CsNiCl_3 [221], R_2BaNiO_5 [222]. Альтернированная цепочка со спином $S = 1$, которую можно представить как набор димеров $S = 1$ с обменом J , связанных между собой обменом J' , также обладает конечной щелью. В такой цепочке щель убывает с ростом параметра альтернирования $\alpha = J'/J$, размывается при $\alpha = 0.6$, и для $\alpha > 0.6$ реализуется Халдейновское состояние. Семейство димерных соединений никеля включает достаточно много представителей. В качестве примера можно привести $[\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\text{p-ox})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [223], $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [224]. Для лестницы со спином $S = 1$ и двумя направляющими, которую можно рассматривать как цепочки, связанные антиферромагнитными взаимодействиями, теоретически предсказано уменьшение спиновой щели с ростом междоцепочечного взаимодействия. В случае наличия фрустрирующего обменного взаимодействия в спиновой лестнице предсказано формирование несоизмеримой антиферромагнитной фазы [225].

Новым представителем магнетиков, где кристаллографически можно выделить лестницы с двумя направляющими и спином $S = 1$, является нитрат рубидия никеля $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Кристаллическая структура $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ приведена на рисунке 4.25а. Этот нитрат кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой Pnma . Параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 8,969 \text{ \AA}$, $b = 27,923 \text{ \AA}$, $c = 7,199 \text{ \AA}$. Катионы Ni^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Октаэдры NiO_6 соединены между собой треугольными нитратными группами NO_3^- в лестницы, которые разделены между собой ионами Rb^+ . Расстояния между катионами Ni^{2+} вдоль направляющей составляют $4,996 \text{ \AA}$, вдоль ранга – $6,135 \text{ \AA}$. Обменные магнитные взаимодействия

внутри лестницы организованы через нитратные группы и предполагаются наиболее сильными. Взаимодействия вдоль ранга J_1 и вдоль направляющей J_2 могут существенно различаться. В цепочке расстояния от атомов О нитратной группы до Ni до составляют 2.04 Å, а до атома N 1.26 и 1.29 Å. Одна из нитратных групп, находящаяся вне цепочки, координирует катион никеля двумя атомами кислорода и копланарна нитратной группе, через которую организована обменная связь в цепочке из соседней лестницы, как показано на рисунке 4.25 б. Расстояние между атомами азота в этих нитратных группах составляет 3.31 Å. Обменное взаимодействие между лестницами наиболее вероятно могло бы происходить с участием этих нитратных групп. Причем, из-за близости углов и длин связей оно должно быть фрустрированным. Отметим также, что расположение нитратных групп в цепочке ассиметрично относительно линии, соединяющей магнитные центры. Это может приводить к антисимметричному взаимодействию Дзялошинского – Морией и появлению небольшого спонтанного момента [226].

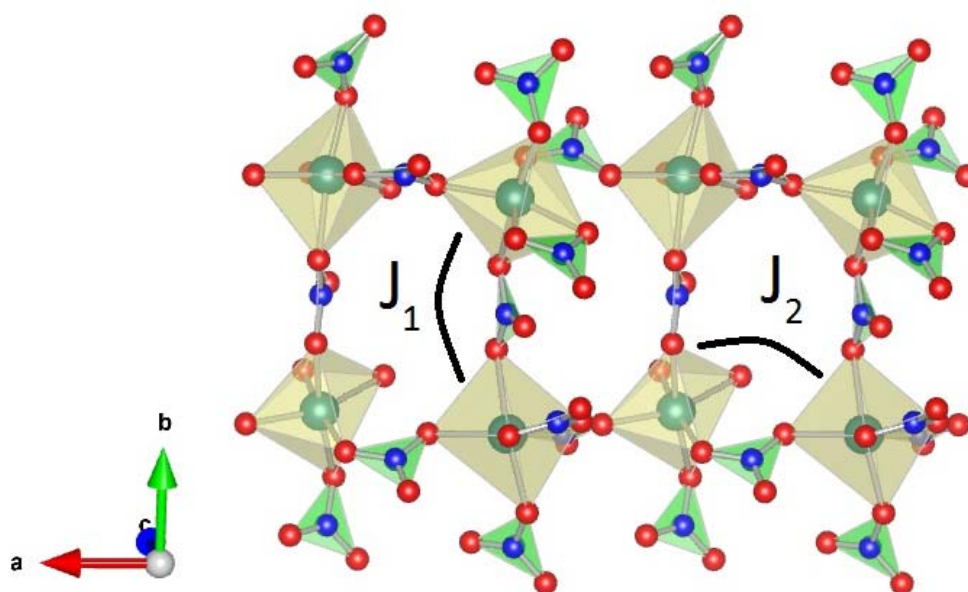


Рисунок 4.25а. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Октаэдры NiO_6 соединены между собой нитратными группами NO_3^- вдоль ранга и перекладины лестницы с двумя направляющими. Дугами представлены пути обменного взаимодействия вдоль ранга J_1 и вдоль цепочки J_2 .

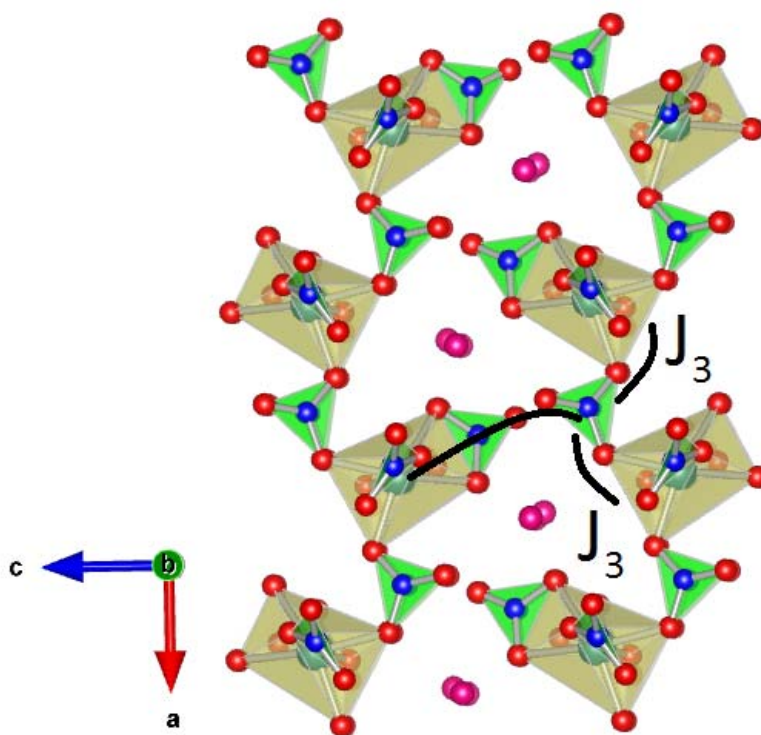


Рисунок 4.25б. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Дугами представлено фрустрирующее обменное магнитное взаимодействие между цепочками J_3 .

Для получения поликристаллов нитрата никеля рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ исходные реагенты гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитрат рубидия RbNO_3 помещали в стеклянный стакан в мольном соотношении 1:2 и заливали безводной азотной кислотой. После двухнедельной выдержки в эксикаторе в указанном растворе выпадали в осадок небольшие зеленые кристаллы, для которых соответствие структурному типу устанавливалось методом рентгенофазового анализа.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная в режимах охлаждения в поле и без поля, представлена на рисунке 4.26. Зависимости, измеренные в разных режимах, совпадают во всем интервале температур. С понижением температуры магнитная восприимчивость растет, проходит через широкий максимум при $T_{\text{max}} = 11 \text{ K}$, затем демонстрирует излом при $T_N = 4.1 \text{ K}$ и резко уменьшается. Магнитная восприимчивость ниже T_N падает практически в два раза $\chi(T_N)/\chi(2\text{K}) \approx 2$.

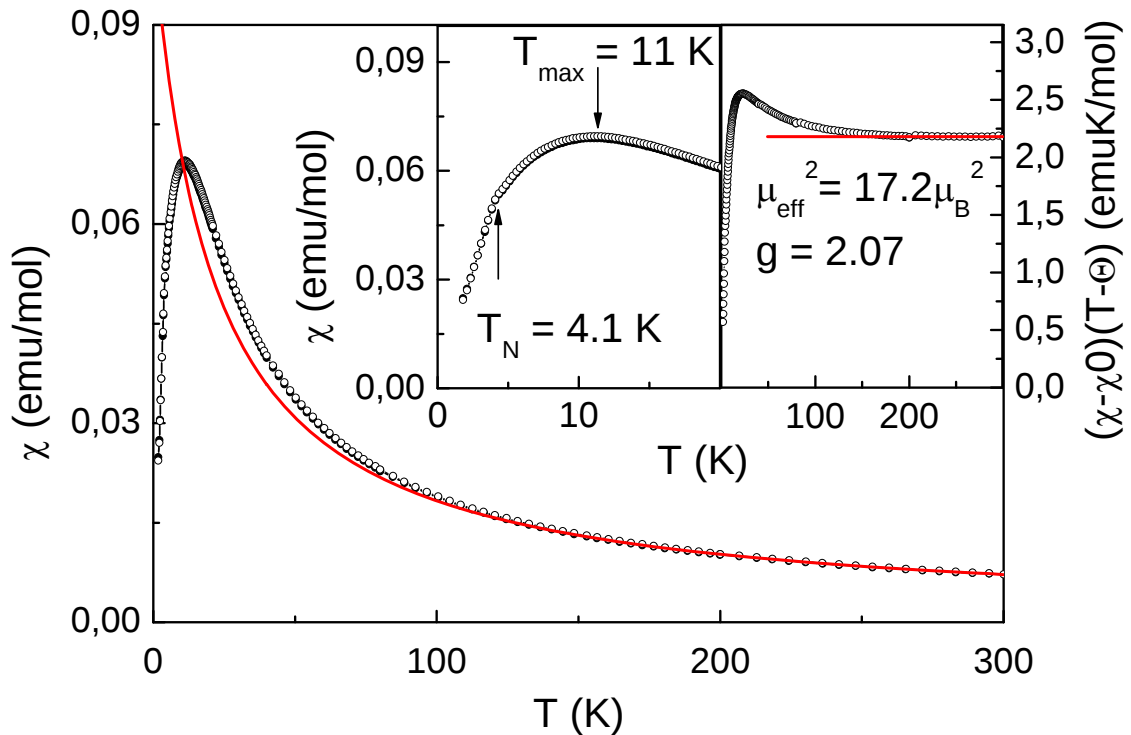


Рисунок 4.26. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренные в режимах охлаждения в поле и без поля при $B = 0.1$ Т. На левой вставке представлена зависимость $\chi(T)$ в области низких температур. На правой вставке представлена зависимость функции $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ от T . Сплошной линией представлена аппроксимация законом Кюри – Вейсса. Стрелками отмечены особые температуры – корреляционного максимума T_{max} и магнитного упорядочения T_N .

Обработка высокотемпературной области 200- 300 К по закону Кюри – Вейсса (формула 2.10) позволила определить температурно – независимый вклад $\chi_0 = 4.6 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, константу Кюри $C = 2.16$ К·emu/mol и температуру Вейсса $\Theta = -22$ К.

Видно, что с понижением температуры зависимость $\chi(T)$ отклоняется сначала вверх, затем вниз от закона Кюри – Вейсса, что свидетельствует о проявлении ферромагнитных корреляций в системе на пути достижения антиферромагнитно – упорядоченного состояния. Это проявляется более ярко в масштабе $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$, как показано на вставке к рисунку 4.26.

Положительный температурно – независимый вклад здесь связан, по – видимому, с превышением Ван – Флекавского вклада никеля над суммой диамагнитных констант Паскаля $\chi_0 = \chi_{VV} + \chi_{dia}$. В литературе приведено значение $\chi_{VV}(Ni^{2+}) = 2.83 \cdot 10^{-4}$ emu/mol [227], сумма диамагнитных констант Паскаля составляет $\chi_{dia} = -2.24 \cdot 10^{-4}$ emu/mol [156], что позволяет определить χ_0 как $2.83 \cdot 10^{-4} - 2.24 \cdot 10^{-4} = 3.4 \cdot 10^{-4}$ emu/mol и довольно близко к экспериментальному значению.

Экспериментально определенное значение константы Кюри C может быть использовано для расчета квадрата эффективного момента по формуле 2.13. Из эффективного момента, в свою очередь, можно определить значение g – фактора по формуле 2.14 с числом магнитных атомов на молекулу $n = 2$, $S = 1$ для Ni^{2+} . Тем самым, квадрат эффективного момента в $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ составляет $\mu_{eff}^2 = 17.2 \mu_B^2$, и g – фактор можно оценить как $g = 2.07$.

Отрицательная величина температуры Вейсса $\Theta = -22$ К указывает на преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия в системе $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ при высоких температурах. В соответствии со структурными мотивами, можно предположить в этом соединении наличие антиферромагнитных димеров, либо цепочек $S = 1$, которые могут определять низкоразмерное поведение. Опираясь на значение температуры максимума, который задает энергетические параметры магнитной подсистемы, можно выполнить симуляцию температурной зависимости магнитной восприимчивости $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ выше температуры магнитного упорядочения в модели Халдейновской цепочки с использованием Паде аппроксимации по формуле 1.28. Полученная кривая представлена пунктирной линией на рисунке 4.17.

Также можно симулировать температурную зависимость магнитной восприимчивости в модели $S = 1$ димеров по формуле:

$$\chi = \chi_0 + \frac{2N_A g^2 \mu^2}{kT} \frac{\left(\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3\Delta}{kT}\right) \right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3\Delta}{kT}\right) \right)} \quad (4.1)$$

где χ_0 – температурно – независимый вклад, определенный как разность Ван – Флековского и диамагнитного составляющего, Δ - щель между синглетным и триплетным состояниями. Полученная кривая представлена сплошной линией на рисунке 4.27. Видно, что экспериментальные точки гораздо ближе находятся к модели $S = 1$ димеров. Отклонения могут быть связаны с наличием дополнительных обменных взаимодействий в системе, которые приводят к дальнему магнитному порядку.

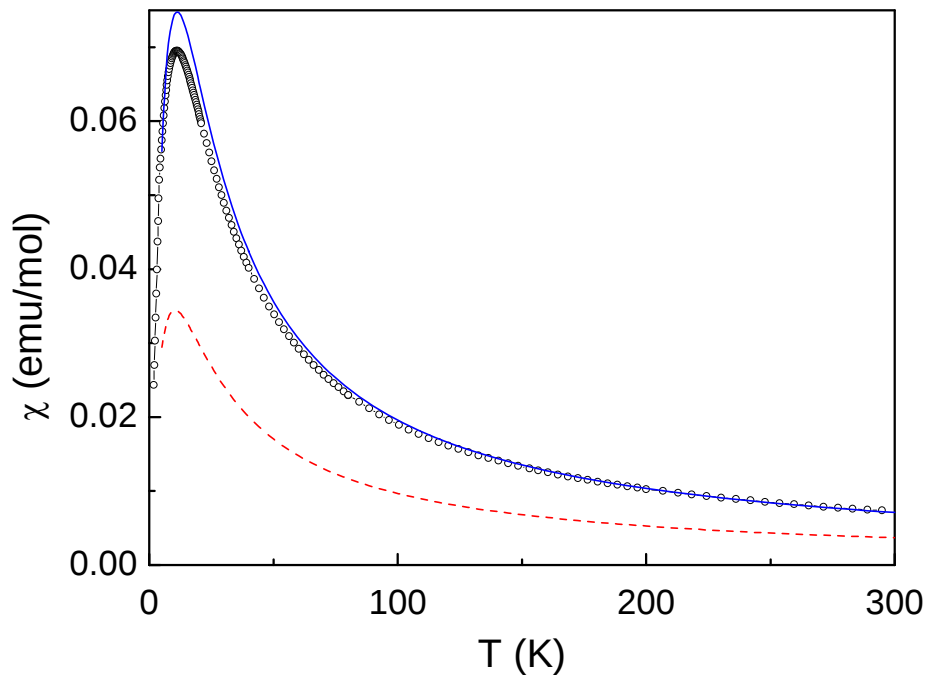


Рисунок 4.27. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная в режиме охлаждения без поля при $B = 0.1$ Т. Сплошной линией показана аппроксимация по формуле для $S = 1$ димеров. Пунктирной линией показана аппроксимация по формуле для $S = 1$ Халдейновских цепочек.

На присутствие дополнительной компоненты в обменном взаимодействии, подавляемой в магнитном поле, указывают измерения температурных зависимостей приведенной намагниченности в больших магнитных полях. Как показано на рисунке 4.28, в полях $B \geq 1$ Т зависимости $M/H(T)$ сдвинуты вниз по сравнению с измерениями в поле 0.1 Т, хотя по форме экспериментальные

зависимости очень близки к теоретически рассчитанным зависимостям $\chi(T)$ для невзаимодействующих димеров $S = 1$ с $\Delta = 11$ К, представленным линиями на рисунке.

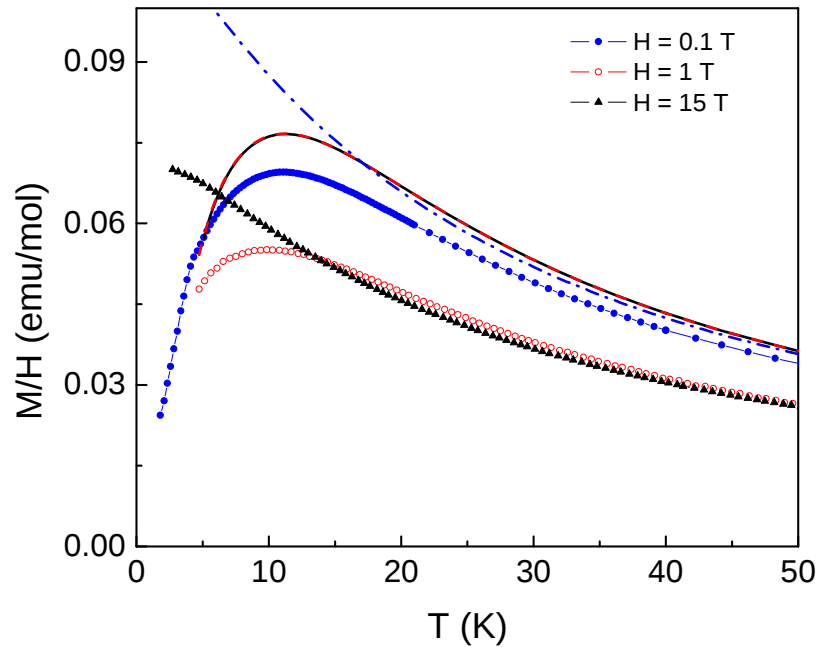


Рисунок 4.28. Температурные зависимости приведенной намагниченности $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренные в полях 0.1 Т, 1 Т и 15 Т. Линиями приведены температурные зависимости приведенной намагниченности для антиферромагнитных димеров $S = 1$ в поле 0.1 Т (сплошная линия), 1 Т (пунктирная линия), 15 Т (пунктирная линия с точкой).

Аналогичное расхождение с моделью невзаимодействующих антиферромагнитных димеров $S = 1$ было обнаружено в измерении полевой зависимости намагниченности $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, приведенном на рисунке 4.29. При увеличении магнитного поля экспериментальная зависимость $M(H)$ демонстрирует избыточный магнитный момент порядка $0.05 \mu_B/\text{f.u.}$ Затем в полях $B > 5$ Т резкий рост и выход на плато. Симуляция намагниченности и ее производной для димеров $S = 1$ с $\Delta = 11$ К приведена на рисунке 4.29 сплошной линией. Нужно заметить, что на полевой зависимости намагниченности,

измеренной при 4.2 К, рисунок 4.30, отсутствует избыточный момент в низких полях. Однако, особенность, связанная с выходом на плато остается.

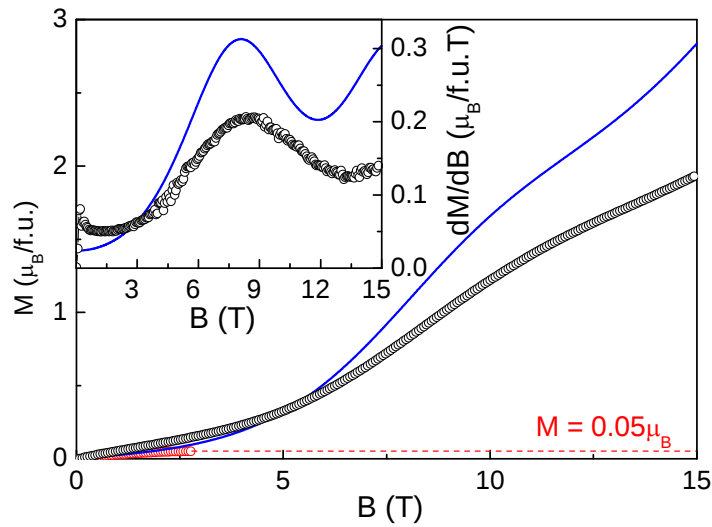


Рисунок 4.29. Полевая зависимость намагниченности и ее производная на вставке $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная при температуре 2.4 К. Сплошными линиями приведены полевые зависимости намагниченности для антиферромагнитных димеров $S = 1$. Пунктирной линией отмечено значение небольшого избыточного момента.

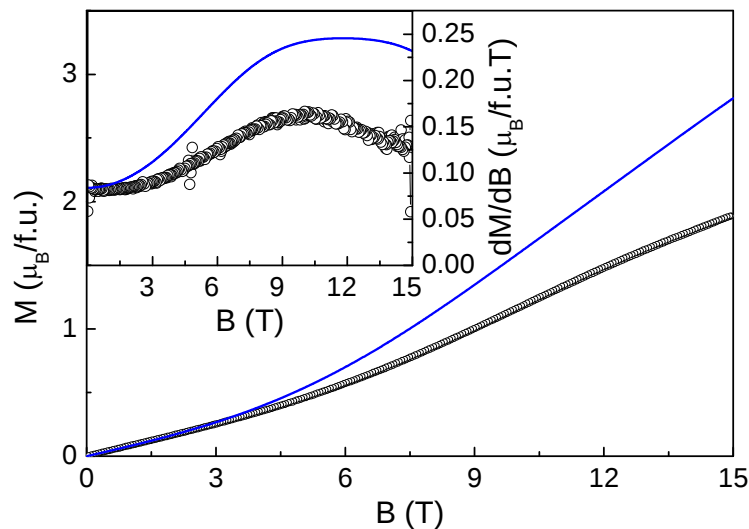


Рисунок 4.30. Полевая зависимость намагниченности и ее производная на вставке $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная при температуре 4.2 К. Сплошными линиями приведены полевые зависимости намагниченности для антиферромагнитных димеров $S = 1$.

Исследования теплоемкости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ были выполнены в температурном интервале 2 – 200 К при приложении магнитного поля до 9Т. Аномалия типа Шоттки, отвечающая присутствию многоуровневой структуры в энергетическом спектре антиферромагнитных димеров $S = 1$ отчетливо видна на зависимости $C_p(T)$, измеренной в нулевом поле, как показано на рисунке 4.31. При приложении внешнего магнитного поля наблюдается некоторая эволюция аномалии Шоттки. Для ее понимания удобно симулировать теплоемкость в модели невзаимодействующих антиферромагнитных димеров $S = 1$ с параметрами $\Delta = 11$ К, $g = 2.07$, полученными из данных магнитной характеристики. На рисунке 4.31 результаты такого расчета приведены пунктирными линиями для всех исследованных полей.

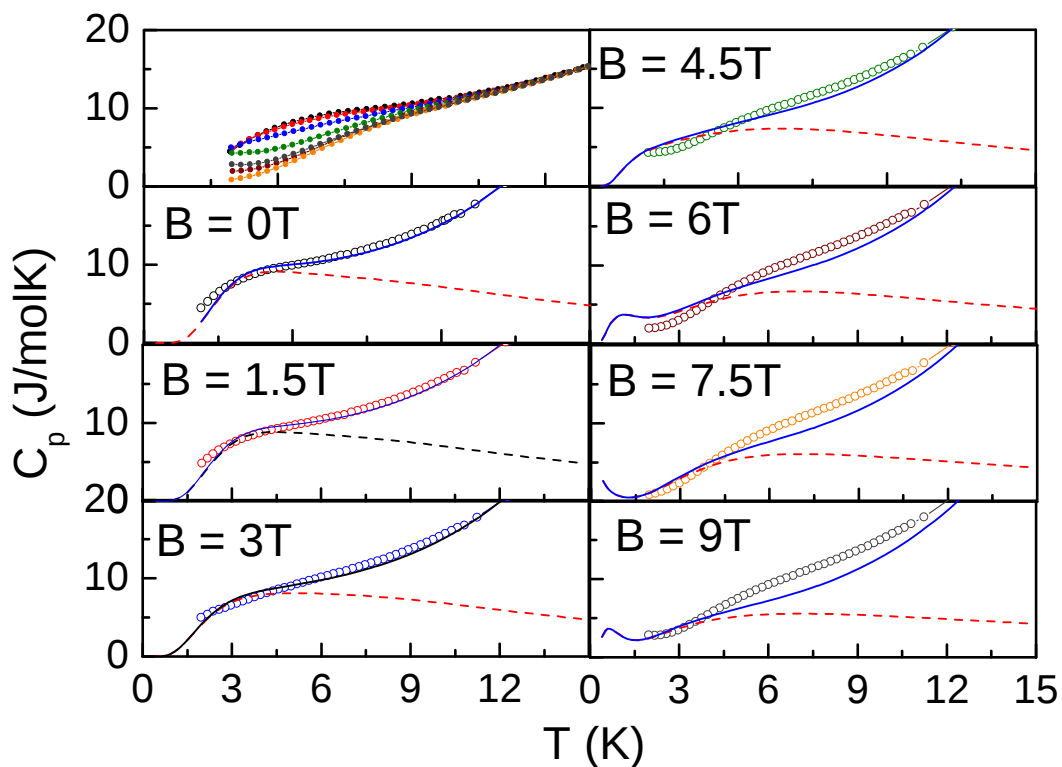


Рисунок 4.31. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. На верхней левой панели показаны все зависимости, измеренные в полях 0 – 9 Т. На остальных панелях зависимости $C(T)$ представлены отдельно для каждого поля. Пунктирными линиями обозначены аномалии Шоттки. Сплошными линиями обозначена полная теплоемкость.

Для того чтобы сравнивать результаты теоретического расчета и экспериментальные данные необходимо также учесть решеточный вклад в теплоемкость βT^3 . В отсутствие немагнитного аналога можно дать лишь грубую оценку на возможную температуру Дебая в этом соединении. Так, при 200 К теплоемкость достигла 610 J/molK, что составляет ~75% от теоретического значения верхнего предела теплоемкости Дюлонга – Пти $3Rn = 823$ J/molK, где R – газовая постоянная, n – число атомов в молекуле. Это задает верхний предел коэффициента β как $\beta = 1943.7 \text{ s}/\Theta_D^3$, то есть 0.008 J/molK⁴. Полученный таким образом вклад решетки, просуммированный с аномалией Шоттки, представлен на рисунке 4.31 сплошной линией. Видно, что при $B = 0$ Т теоретическая кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные точки выше температуры максимума. Однако при низких температурах теоретическая кривая идет заметно ниже экспериментальных точек при $T < 4$ К. Причем, при этих температурах решеточный вклад в теплоемкость пренебрежимо мал. Тем самым, избыточная теплоемкость, выделившаяся при низких температурах в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ по сравнению с аномалией Шоттки может быть связана с формированием магнитоупорядоченного состояния. Зависимости $C(T)$, полученные в магнитных полях представляют собой гладкие кривые, анализ которых затруднен. Если в поле 1.5 Т разница между теоретической и экспериментальной кривыми видна ниже 4 К, то в полях $B \geq 3$ Т теоретические кривые не описывают экспериментальные точки, указывая на серьезные отклонения от модели невзаимодействующих димеров $S = 1$, что наблюдалось также в исследованиях магнитных свойств.

Так как теплоемкость, выделившаяся в системе ниже 4 К, содержит в себе только магнитное слагаемое, то интегрирование функции $C/T(T)$ позволяет оценить магнитный вклад в энтропию как 5.0 - 7.7 J/molK, что составляет 30 – 40% от теоретического значения магнитной энтропии по формуле 2.4 равного 18.3 J/molK. Это указывает на некоторую фрустрацию в магнитной подсистеме $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ и выделение заметной части магнитной энтропии выше температуры перехода.

Для изучения свойств магнитоупорядоченного состояния в системе $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ были выполнены измерения зависимостей теплоемкости от внешнего магнитного поля при фиксированных температурах при $T < T_N$, представленные на рисунке 4.32. При приложении внешнего магнитного поля происходит уменьшение энергетического зазора между синглетным и триплетным состояниями, что сопровождается изменением теплоемкости в модели невзаимодействующих антиферромагнитных димеров, как показано пунктирными линиями. Наблюдаемые в эксперименте полевые зависимости теплоемкости в целом воспроизводят ход теоретических зависимостей. Однако, все измеренные зависимости $C(B)$ демонстрируют тенденцию к уменьшению в меньших полях, что эквивалентно пересечению синглетного и триплетного уровней в меньших полях или присутствию встроенного поля в системе. Зависимость, измеренная при 2 К, содержит избыточный магнетонный вклад, который подавляется в полях до 5 Т, что согласуется с магнитными данными и температурными зависимостями теплоемкости.

На основании представленных данных можно заключить, что система $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ испытывает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 4.1$ К, что проявляется в виде излома на температурной зависимости магнитной восприимчивости и избыточного вклада в теплоемкость ниже T_N . Вместе с тем, широкий максимум на зависимости $\chi(T)$ и аномалия Шоттки на зависимости $C(T)$, свидетельствуют о присутствии спин $S = 1$ антиферромагнитных димеров с $\Delta = 11$ К. Структурно эти димеры наиболее вероятно расположены по рангу спиновой лестницы.

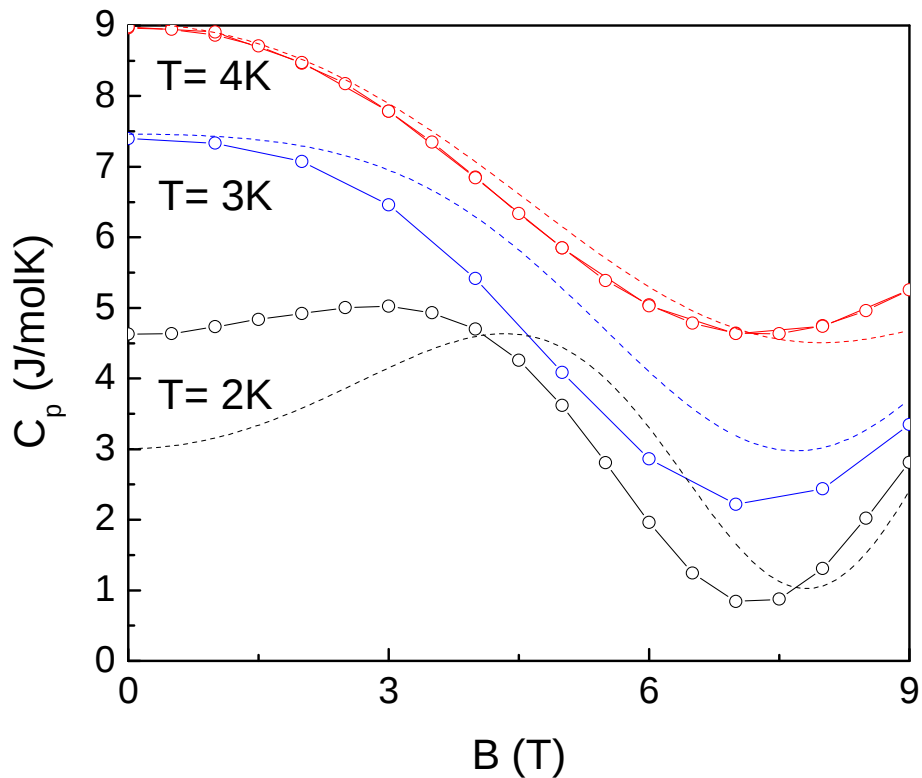


Рисунок 4.32 Полевые зависимости теплоемкости $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренные при $T = 2, 3, 4\text{K}$. Пунктирными линиями приведены теоретические расчеты для модели невзаимодействующих антиферромагнитных димеров $S = 1$.

В этой ситуации, установление дальнего магнитного порядка может быть обязано междимерным взаимодействиям вдоль направляющих спиновых лестниц и между лестницами. Измерения магнитных и тепловых свойств при $T > T_N$ в больших магнитных полях подтверждают наличие обменных магнитных взаимодействий между димерами. При $T < T_N$ данные термодинамической характеристики указывают на сосуществование магнитоупорядоченного и спин – жидкостного состояния в системе. Так, на полевой зависимости намагниченности присутствует избыточный $\sim 0.05 \mu_B$ магнитный момент и аномалия, отвечающая кроссоверу синглетного и триплетного состояний в магнитном поле $\sim 9\text{T}$. На температурных и полевых зависимостях теплоемкости присутствуют вклад от спин $S = 1$ димерной подсистемы и дополнительный магнонный вклад. Причем, при понижении температуры и увеличении магнитного поля наблюдаются

значительные отклонения от поведения системы невзаимодействующих димеров $S = 1$.

Для объяснения предполагаемого сосуществования дальнего магнитного порядка и димеризации можно было бы в первую очередь предположить наличие потенциальных дефектов в структуре $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Так, отсутствие одного из атомов в димере привело бы к появлению свободного магнитного центра Ni^{2+} . Известно, что внедрение примесных центров никеля в спин – Пайрлсовское соединение CuGeO_3 проявляется в виде формирования дальнего антиферромагнитного порядка в системе [228].

Нам представляется, однако, что наблюдаемые свойства могут быть связаны с присутствием взаимодействия Дзялошинского – Морийя и обменными магнитными взаимодействиями между димерами в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Ранее в $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$, где содержатся тетраэдры $S = 1/2$, наблюдалось сосуществование низкоэнергетической динамики синглета и слабого антиферромагнетизма, наведенного взаимодействием Дзялошинского-Морийя [229]. Эта ситуация возникла из-за вырождения основного состояния в тетраэдре. Схема магнитных взаимодействий в $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ представлена на рисунке 4.33. Здесь все обменные магнитные взаимодействия предполагались антиферромагнитными $0 \leq j_1, j_2 \leq J$, взаимодействия Дзялошинского–Морийя $|D_{ij}| \ll J$ присутствовали только внутри тетраэдра.

Из-за взаимодействия Дзялошинского – Морийя в энергетическом спектре тетраэдра к синглетным основным состояниям примешиваются триплетные уровни. Приложение магнитного поля к такому тетраэдру должно приводить к возникновению конечной намагниченности в направлении поля.

Близость свойств $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ и $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ можно объяснить тем, что димер $S = 1$ в определенном смысле аналогичен тетраэдру $S = 1/2$. Предлагаемая схема обменных взаимодействий в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ представлена на рисунке 4.34. Обменные взаимодействия Дзялошинского – Морийя здесь можно предположить внутри димера и вдоль направляющей лестницы.

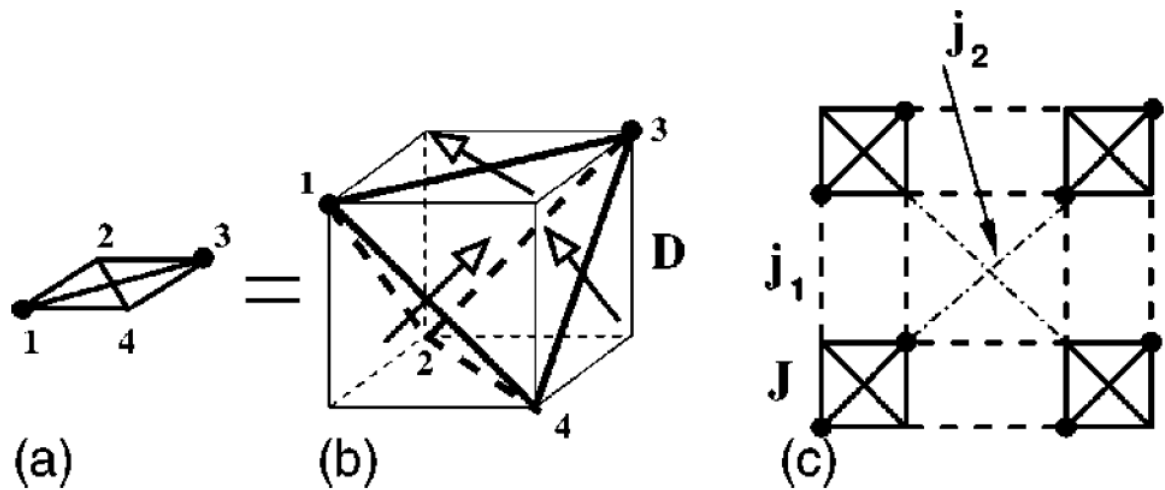


Рисунок 4.33 а, б Плоская проекция и объемное представление магнитного тетраэдра, составленного из димеров со взаимодействиями Дзялошинского – Морийя, которые представлены стрелками (показано только 3 из 6). с Двумерная решетка взаимодействующих тетраэдров [229].

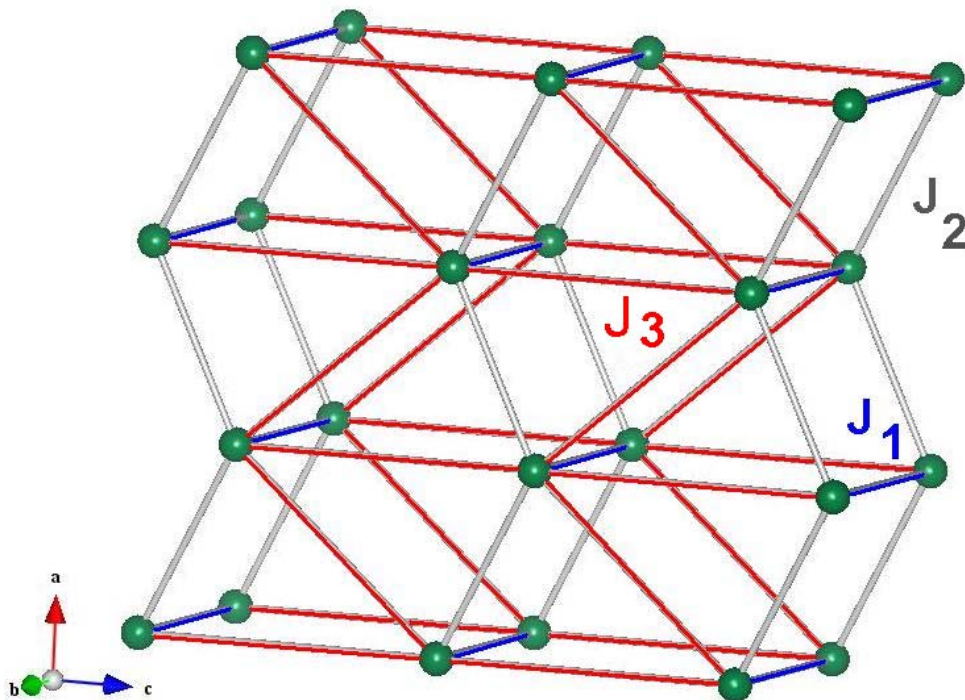


Рисунок 4.34. Схема обменных антиферромагнитных взаимодействий в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, где J_1 – обмен внутри димера, J_2 – обмен между димерами в лестнице, J_3 – обмен между лестницами.

§4.4. Неколлинеарное ферромагнитное состояние в $S=1$ кагоме решетке $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Привлекательность антиферромагнитных решеток кагоме определяется треугольным мотивом расположения магнитных катионов в двумерных плоскостях. Для случая $S = 1/2$ есть множество теоретических и экспериментальных работ, указывающих на основное состояние типа спиновой жидкости с небольшой щелью Δ по сравнению с обменным магнитным взаимодействием J [142,230,231]. Значительно меньше исследованы решетки кагоме со спином $S = 1$. Теоретически для нескольких модельных соединений предлагается основное состояние типа гексагонального синглета. Экспериментальные исследования решеток кагоме с целочисленными спинами либо подтверждают отсутствие дальнего магнитного порядка, либо свидетельствуют о формировании магнитоупорядоченного/спин - стекольного состояния, типичного для систем с конкурирующими обменными взаимодействиями [232,233].

Присутствие антиферромагнитных обменных взаимодействий в соединениях с кагоме решетками обычно не допускает формирование ферромагнитно упорядоченного состояния, хотя такая возможность обсуждалась теоретически. Предлагался механизм ферромагнитного упорядочения для частично заполненных кагоме решеток (на $1/5$ или $1/6$) [234]. Была показана также возможность стабилизации ферромагнитного состояния в решетках кагоме с помощью дипольных взаимодействий [235]. Помимо этого, большая величина одноионной анизотропии по сравнению с интегралом обменного взаимодействия также может способствовать формированию ху ферромагнитного состояния в решетках кагоме с целочисленным спином [236]. Выигрыш в энтропии из-за фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние со спонтанным моментом в “мягких” (дословно weathervane - флюгерных) петлях, наводимых в анизотропных антиферромагнитных решетках кагоме $S = 1$ обсуждался в работе [237].

Исследование основного ферромагнитного состояния в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, где магнитная подсистема представляет собой решетку кагOME со спином $S = 1$, осуществлялось путем исследования термодинамических свойств, спектров поглощения рентгеновского излучения и проведения первопринципных теоретических расчетов энергетического спектра.

Хотя семейство гидратов нитратов переходных металлов включают довольно большое число соединений, включая $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1, 2.5, 6$ [20, 238-240] или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с $m = 2, 4, 6$ [241], информация о физических свойствах безводных нитратов переходных металлов ограничена лишь инфракрасными спектрами поглощения [242] и данными об электронной структуре, полученными из фотоэлектронной спектроскопии [243]. Главным образом это связано с большой гигроскопичностью соединений, и как следствие сложностями в обращении с ними. Тем самым, несмотря на простоту химических формул и интересные мотивы в организации магнитной подсистемы, безводные нитраты переходных металлов практически не исследованы.

Нитрат никеля (II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, кристаллизуется в ромбоэдрической группе симметрии с параметрами решетки ($a = 10.332(1) \text{ \AA}$, $c = 12.658(2) \text{ \AA}$, $Z = 12$) и содержит две позиции катионов Ni^{2+} в отношении $\text{Ni}(1):\text{Ni}(2) = 3:1$ [244]. Октаэдры NiO_6 координированы по всем вершинам нитратными группами, которые скрепляют структуру нитрата никеля. Как показано на рисунке 4.35, в плоскости ab ионы $\text{Ni}(1)$, соединенные через нитратные группы формируют идеальную решетку кагOME, в гексоганальных пустотах которой находятся ионы $\text{Ni}(2)$. В плоскости ab ионы $\text{Ni}(2)$ связаны с ионами $\text{Ni}(1)$ через ассиметричные нитратные группы $\text{N}(2)\text{O}_3$. Те же группы $\text{N}(2)\text{O}_3$ участвуют в связях между слоями вдоль оси c . Октаэдры NiO_6 несколько искажены – апикальные атомы кислорода отклонены от симметричного положения на 11° и 12° для позиций $\text{Ni}(1)$ и $\text{Ni}(2)$, соответственно.

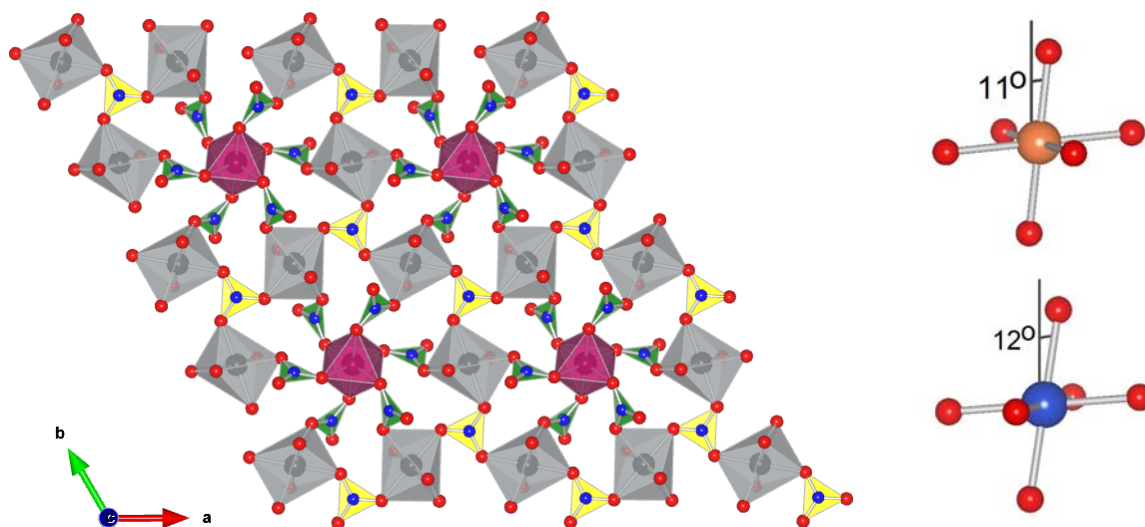


Рисунок 4.35 Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Катионы никеля Ni^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Две позиции показаны разными цветами. Нитратные группы NO_3^- представлены треугольниками. Две позиции показаны разными цветами (левая панель). Устройство октаэдров NiO_6 для двух позиций никеля, которые представлены в структуре в соотношении 3:1 (правая панель).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$, измеренные в поле 0.1 Т в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ представлены на рисунке 4.36. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса (формула 2.10) с температурно – независимым вкладом $\chi_0 = 2.3 \times 10^{-4}$ emu/mol, константой Кюри $C = 1.3$ К·emu/mol и пренебрежимо малой температурой Вейсса Θ порядка ± 1 К. Величина температурно – независимого вклада представляет собой сумму диамагнитного вклада, полученного суммированием отрицательных констант Паскаля $\chi_{\text{dia}} = -0.5 \times 10^{-4}$ emu/mol [156] и положительного Ван-Флековского вклада ионов Ni^{2+} , который составляет $\chi_{\text{VV}} = 2.8 \times 10^{-4}$ emu/mol [227]. При охлаждении зависимость $\chi(T)$ отклоняется вверх от закона Кюри – Вейсса, что более ярко проявляется в масштабе $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)(T)$, представленном на вставке к рисунку 4.36. Это указывает на присутствие феррмагнитных корреляций при приближении к манитоупорядоченному состоянию. Полученное значение

константы Кюри позволяет определить квадрат эффективного момента по формуле 2.13 как $10.4\mu_B^2$. Это значение, в свою очередь, позволяет оценить g – фактор, из формулы 2.14 как $g = 2.3$, что типично для высокоспинового иона никеля.

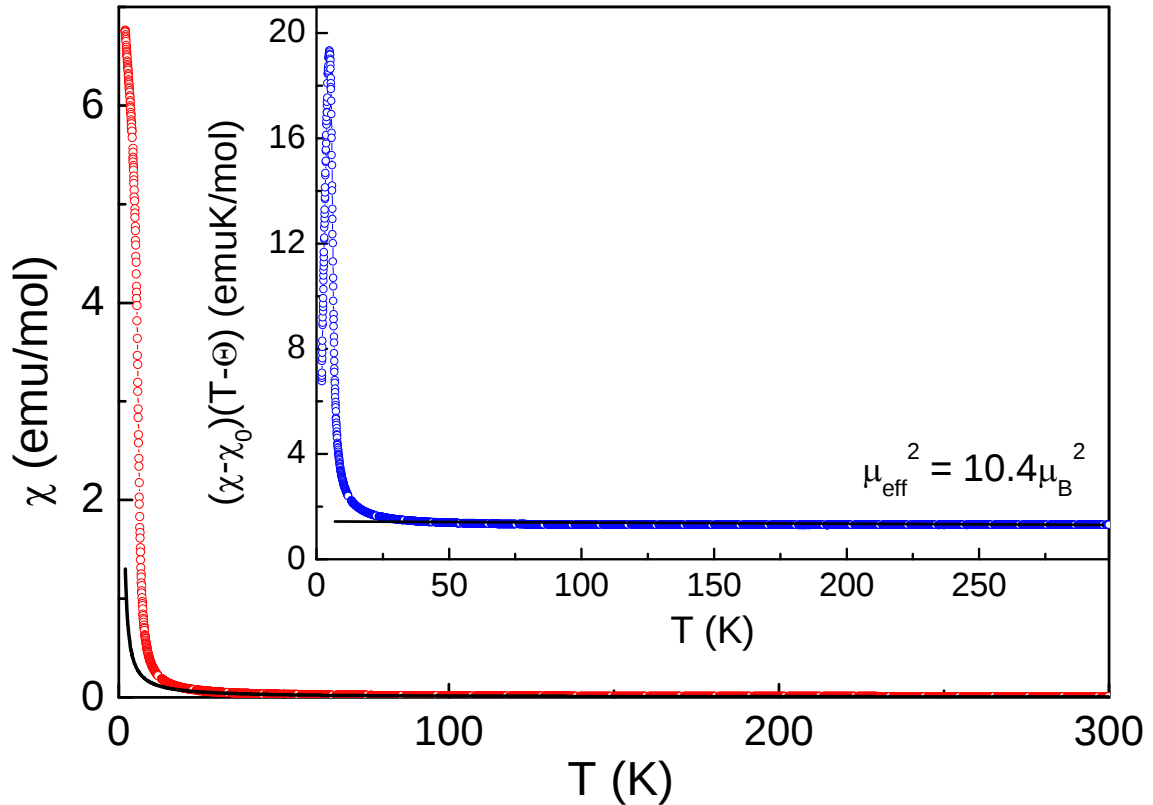


Рисунок 4.36. Температурная магнитной восприимчивости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, измеренная в поле 0.1 Т. Сплошной линией показана аппроксимация по закону Кюри – Вейсса. На вставке приведена температурная зависимость $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$.

При низких температурах гистерезисное поведение намагниченности, показанное на вставке к рисунку 4.37, отвечает поведению материала с остаточной намагниченностью $0.3 \mu_B$, и коэрцитивной силой $B_C = 5.4 \text{ kA/m}$. Полученный момент насыщения, как показано на рисунке 4.37, составляет около $2\mu_B$. Площадь под кривой намагничивания, измеренной при 2 К, позволяет определить верхний предел константы магнитокристаллической анизотропии $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ как 0.35 К ($\sim 0.030 \text{ meV}$). Для корректного определения температуры

магнитного упорядочения были выполнены измерения полевых зависимостей намагниченности при фиксированных температурах с шагом 0.25 К. Полученные зависимости построены в масштабе B/M от M^2 , как показано на правой панели рисунка 4.38, указывая на формирование магнитоупорядоченного состояния при $T_C = 5.5 \text{ K} \pm 0.25 \text{ K}$.

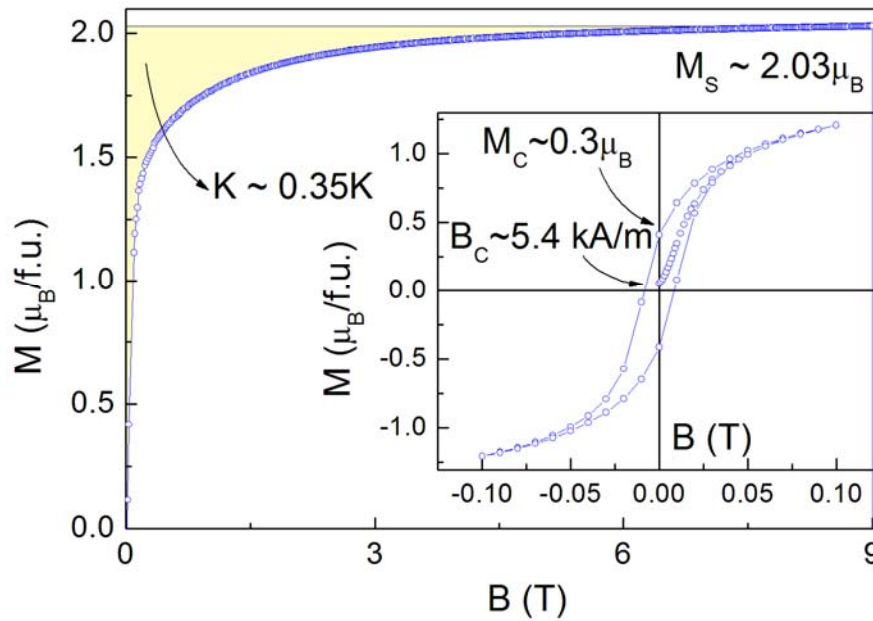


Рисунок 4.37. Полевая зависимость намагниченности $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, измеренная при 2 К. Закрашенная площадь использовалась для определения константы магнитной анизотропии K . На вставке представлена магнитная петля, измеренная при 2 К. Стрелками отмечены значения остаточной намагниченности M_C и коэрцитивной силы B_C .

Указание на фазовый переход в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ было получено также в измерениях температурной зависимости теплоемкости. Как показано на левой панели рисунка 4.38, зависимость C_p от T демонстрирует острую λ – аномалию при $T_C = 5.5 \text{ K}$, что указывает на фазовый переход второго рода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу.

При высоких температурах теплоемкость содержит в основном решеточный вклад, который может быть аппроксимирован функцией $C_{\text{lat}} = \beta T^3$ с $\beta = 3.75 \times 10^{-4} \text{ J/molK}^4$, показанной сплошной линией на рисунке 4.39. Это значение

коэффициента β позволяет оценить температуру Дебая как $\Theta_D = (1943.7n/\beta)^{1/3} = 360$ K, где n – число атомов в молекуле $n = 9$. Магнитный вклад в теплоемкость, полученный при вычитании из общей теплоемкости решеточного вклада $C_{\text{magn}} = C_p - C_{\text{lat}}$ может быть проинтегрирован для оценки магнитной энтропии по формуле 2.5, как показано на правой оси рисунка 4.39. Видно, что ниже температуры магнитного перехода T_C выделяется только 4.5 J/molK, что составляет приблизительно половину от значения полной магнитной энтропии $S_{\text{mag}} = R \ln 3$.

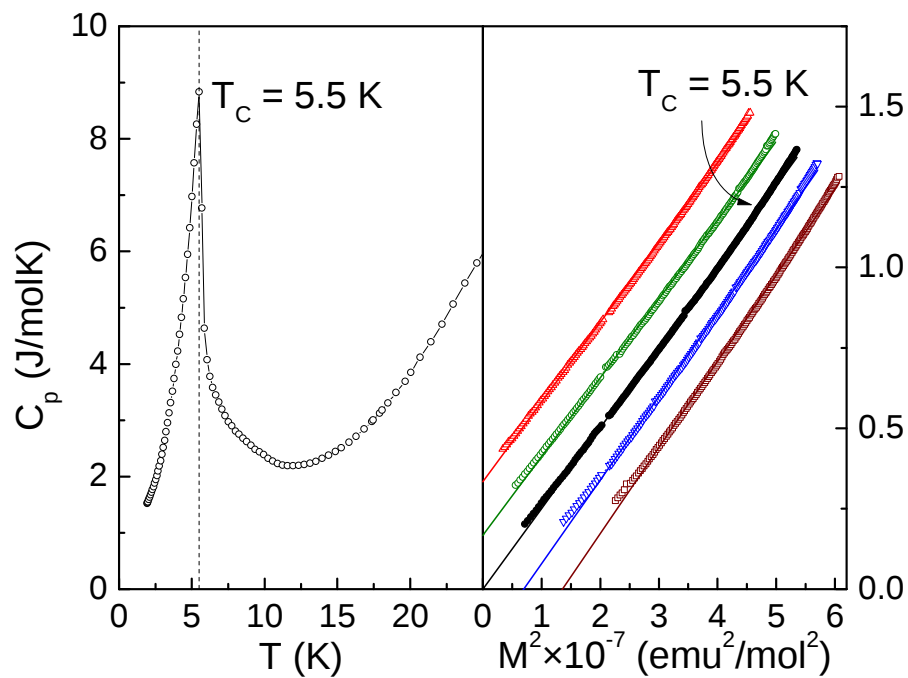


Рисунок 4.38 Температурная зависимость теплоемкости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (левая панель). Полевые зависимости намагниченности в масштабе Белова – Аррота, измеренные при разных температурах (правая панель).

Для изучения спинового состояния ионов никеля исследовались спектры поглощения рентгеновского излучения XAS на крае $L_{2,3}$ для поликристаллического образца $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и монокристалла NiO (использованного в качестве эталона). Две позиции никеля находятся в октаэдрах NiO_6 с разной степенью локального искажения, как показано на рисунке 4.40. В октаэдрическом окружении NiO_6 3d состояния никеля разделены энергетической щелью $10Dq$, определяемой кристаллографическим полем на группы e_g и t_{2g} , а внутри группы e_g

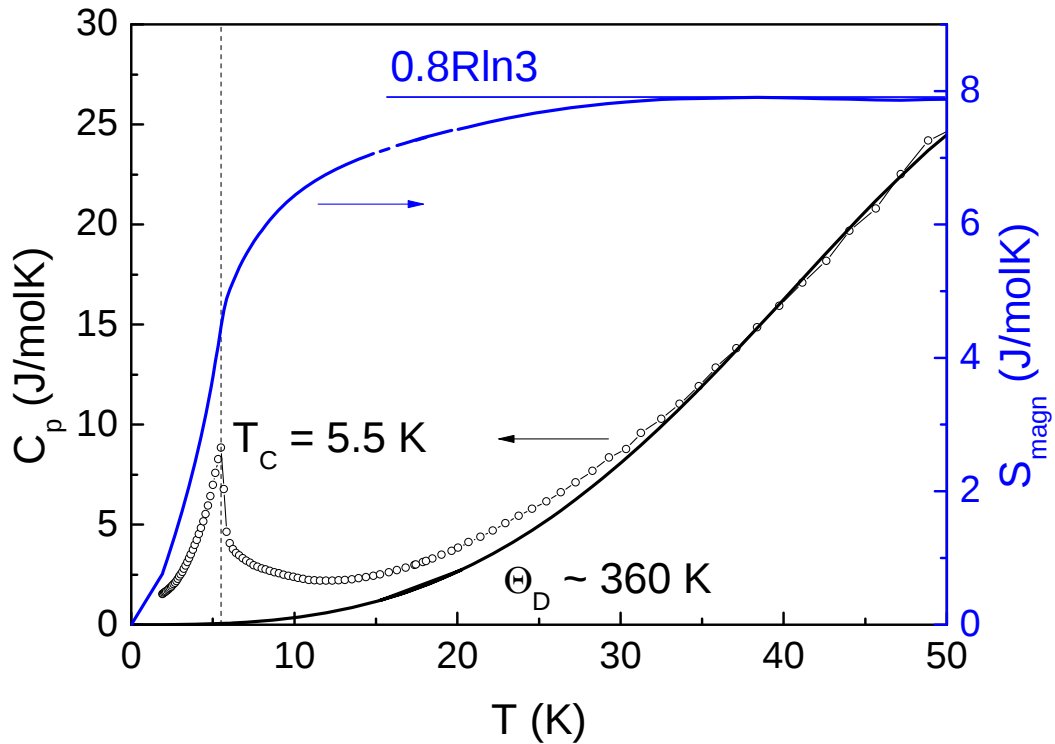


Рисунок 4.39 Температурная зависимость теплоемкости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (левая ось). Сплошной линией показана аппроксимация решеточного вклада в теплоемкость с температурой Дебая 360 К. Температурная зависимость энтропии $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (правая ось).

состояния x^2-y^2 и $3z^2-r^2$ разделены по энергии на Δe_g . В зависимости от соотношения между энергией Хунда J_H и расщеплением Δe_g ионы Ni^{2+} ($3d^8$) могут демонстрировать либо низкоспиновое (LS, $S=0$), либо высокоспиновое (HS, $S=1$) состояния. Кислородные октаэдры, окружающие позиции Ni(1) и Ni(2) в соединении $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ близки и немного искажены. Такое искажение может снять вырождение уровней, например, в группе e_g , в зависимости от локальной симметрии атомов Ni. Локальная симметрия атомов Ni(1) довольно низкая, и атомные уровни e_g должны быть разделены. В соответствии с первопринципными расчетами, это расщепление составляет около 50 мэВ. С другой стороны, локальная симметрия атомов Ni(2) несколько выше. Тем самым, уровни e_g остаются почти вырожденными. Таким образом, есть основания ожидать, что ионы никеля в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ должны присутствовать в высокоспиновом состоянии.

На рисунке 4.40 представлены спектры поглощения рентгеновского излучения Ni вблизи краев $L_{2,3}$ в NiO и $Ni(NO_3)_2$ при комнатной температуре. Ранее было твердо установлено двухвалентное состояние никеля в NiO со спином $S = 1$, то есть высокоспиновое состояние HS, поэтому этот объект выбран в качестве образца сравнения. Для обоих соединений NiO and $Ni(NO_3)_2$ вблизи края L_3 присутствует пик при 853,35 эВ, который может быть использован, чтобы определить валентность ионов никеля [245]. Результаты показывают, что ионы никеля двухвалентны в $Ni(NO_3)_2$ [246,247]. Второй пик при 855,1 эВ у края L_3 в $Ni(NO_3)_2$ имеет большую интенсивность, чем в NiO. При 856,5 эВ у края L_3 в NiO присутствует дополнительное плечо, которое отсутствует в $Ni(NO_3)_2$. Эти два различия могут возникать из-за влияния поля лигандов, которое включает гибридизацию 2p орбиталей O и локального кристаллического поля в разных октаэдрах NiO_6 , наличие которых можно предположить в структурах этих кристаллов. Край L_2 в обоих соединениях $Ni(NO_3)_2$ и NiO расщеплен на два пика. При этом в $Ni(NO_3)_2$ он имеет несколько меньшую интенсивность на 870.7eV и большую интенсивность при 871.8 эВ по сравнению с NiO. Эти различия вновь можно связать с влиянием поля лигандов. Широкий пик при 859 эВ отвечает переходу $|2p^6 3d^9 \underline{L} > \rightarrow |2p^5 3d^{10} \underline{L} >$, тогда как широкий максимум при 866.7 eV в спектре NiO связывался с переходами 2p $\rightarrow$ 4s-типа [245].

Для подтверждения спинового состояния никеля в $Ni(NO_3)_2$ были сделаны теоретические расчеты форм линий спектров вблизи краев поглощения рентгеновского излучения $L_{2,3}$ с использованием мультиплетной теории вместе с учетом гибридизации 3d орбиталей Ni и 2p орбиталей O в октаэдрическом кислородном окружении [248]. Для NiO октаэдры NiO_6 практически не искажены, все длины связей Ni-O равны. В результатах расчетов, представленных на рисунке 4.31, использовался коэффициент гибридизации $pd\sigma = -1.29$ eV [249], и использовано значение расщепления $\Delta e_g = 0$ eV верное для неискаженного октаэдра. Наилучшая аппроксимация была получена для $10Dq=1.0$ eV, что

согласуется с недавними результатами резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения [250].

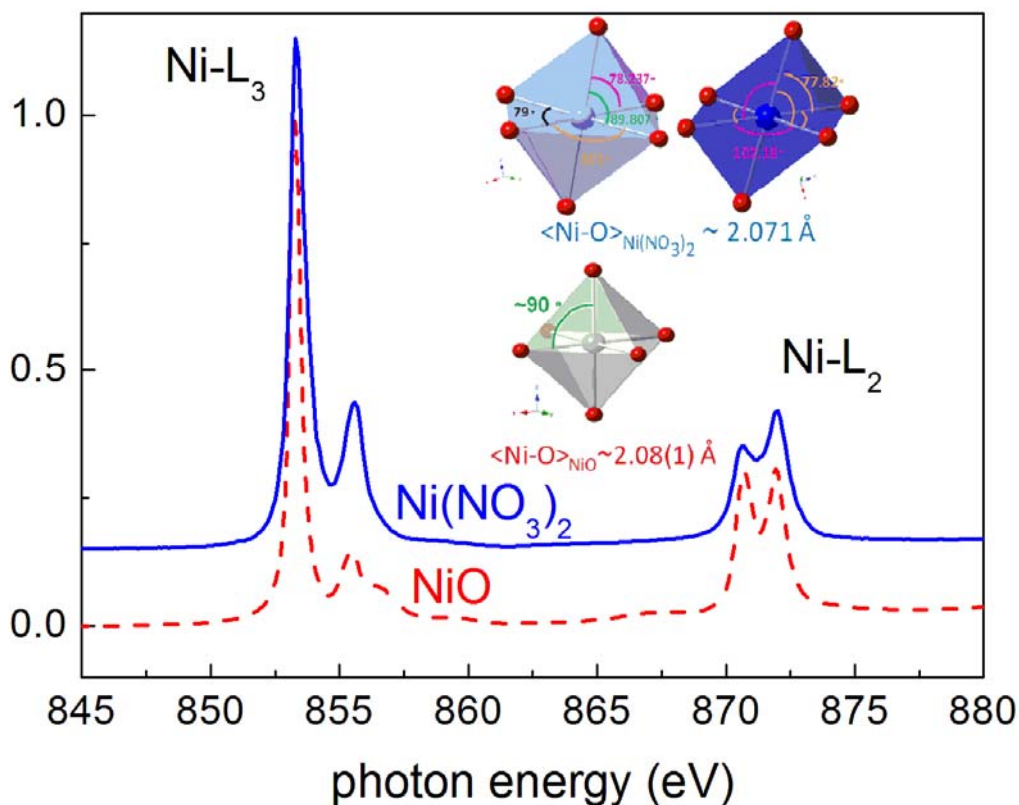


Рисунок 4.40 Спектры поглощения никеля вблизи краев $L_{2,3}$ для NiO (пунктирная линия) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (сплошная линия). На вставке представлены октаэдры NiO_6 для указанных соединений.

Для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ средняя длина связей в октаэдре равна $2.071 \text{ \AA}$, что близко к значению $2.08(1) \text{ \AA}$ в NiO [251,252]. Так как NiO и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ имеют близкие длины связей Ni-O , величины $10Dq$ также должны быть близки. Для аппроксимации в первую очередь обращалось внимание на положение и интенсивность краев L_2 и L_3 . Наилучшая аппроксимация для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ получена для значения $10Dq = 0.9 \text{ eV}$, как показано на рисунке 4.41. Тем самым, ионы никеля в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ находятся в высокоспиновом состоянии в соответствии с данными спектров поглощения рентгеновского излучения.

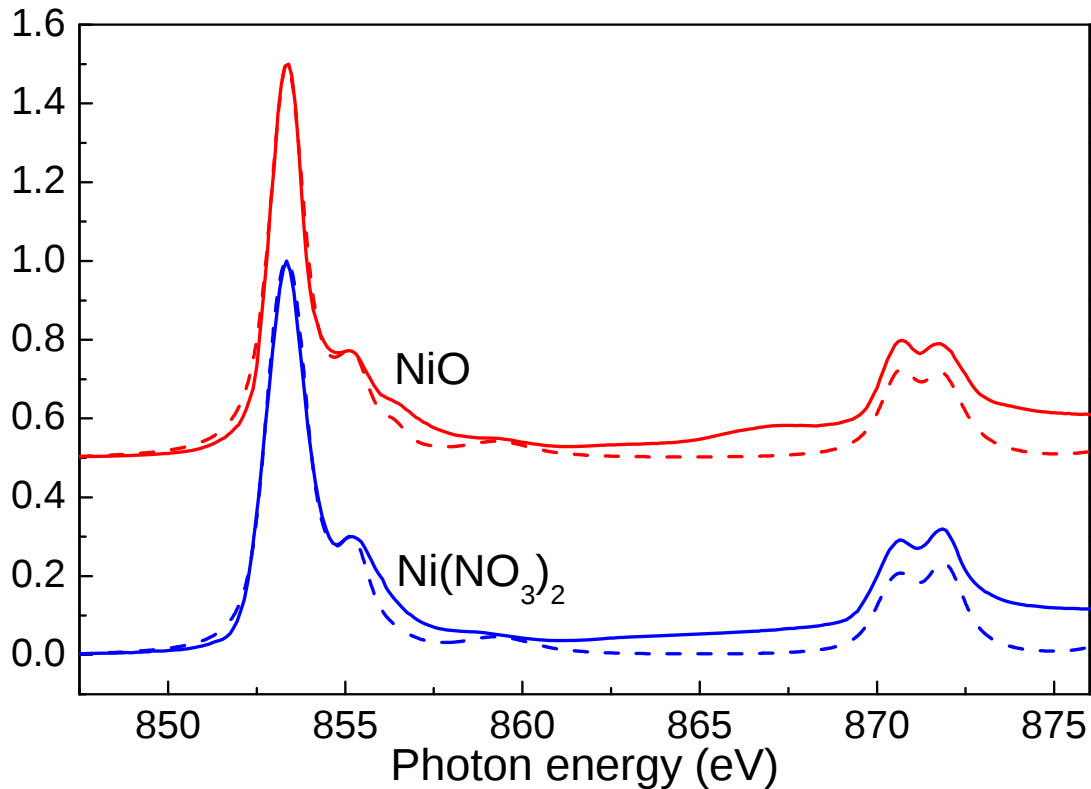


Рисунок 4.41. Спектры поглощения никеля вблизи краев $L_{2,3}$ для NiO и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Пунктирными линиями представлены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретически рассчитанные кривые.

Магнитную подсистему в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ можно рассматривать либо как двумерную, либо как трехмерную, опираясь на значения параметров обменного взаимодействия внутри слоев и между слоями. Кроме того, двумерные слои можно рассматривать либо как треугольную решетку, либо как решетку кагоме в зависимости от величин обменных магнитных взаимодействий J_i между ионами $\text{Ni}(1) - \text{Ni}(1)$ и $\text{Ni}(1) - \text{Ni}(2)$. Для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ эти параметры рассчитывались в приближениях локальной спиновой плотности (LSDA) [253,254,181,182], локальной спиновой плотности с учетом кулоновского взаимодействия (LSDA+U) [255] и в приближении Хартри-Фока (HF) [256]. Как следует из расчетов зонной структуры с использованием приближения локальной плотности, как показано на рисунке 4.42, существует сильная гибридизация состояний никеля и кислорода. Полностью заняты состояния группы t_{2g} и наполовину заполнены состояния e_g ,

расположенные при 1,7 эВ и 0 эВ, соответственно. Чтобы воспроизвести изолирующее основное состояние $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ необходимо использовать приближение LSDA + U с кулоновским отталкиванием и межатомными взаимодействиями 3 эВ и 0,9 эВ, соответственно. Учет кулоновского взаимодействия не меняет структуру наполовину заполненной зоны e_g . Энергетическая щель 1,46 эВ открывается между занятыми (спин вверх) и пустыми (спин вниз) состояниями. Рассчитанные магнитные моменты никеля и ближайших атомов были найдены в коллинеарной модели равными 1,45 μ_B и около 0,09 μ_B , соответственно. Полученная суммарная намагниченность $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ формульной единицы составляет $2\mu_B$ и хорошо согласуется с экспериментально определенным значением.

Все суперобменные взаимодействия между ионами никеля проходят через нитратные группы и могут быть определены [253,254] как или антиферромагнитные с величинами, приведенными в Таблице 4.1. Наибольшие обменные интегралы, $J_1 = 5,1$ К и $J_3 = 2,8$ К, соответствуют взаимодействию между атомами Ni(1) - Ni(1) (5.16 Å) внутри слоя и между слоями, соответственно. Величины параметров обменного взаимодействия между атомами Ni(1) - Ni(2) внутри слоя и между слоями несколько ниже, $J_2 = 2.4$ К и $J_4 = 1,2$ К. Интересно отметить, что расстояние Ni(1) -Ni(1) для главного обменного взаимодействия, J_1 , очень близко к NiO. При этом значения соответствующих интегралов обмена совершенно разные, около 5 К в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и около 220 К в NiO[257]. Это связано с различным устройством сверхобменных путей. В случае NiO суперобмен включает в себя один промежуточный ион O^{2-} и угол связи Ni -O- Ni равен 180° , что соответствует максимуму магнитного взаимодействия. С другой стороны, ключевым элементом структуры $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, является нитратная группа NO_3 , которая приводит к более искаженному пути обмена между атомами Ni(1), причем углы связей Ni(1)–O–N и O–N–O близки к 120° .

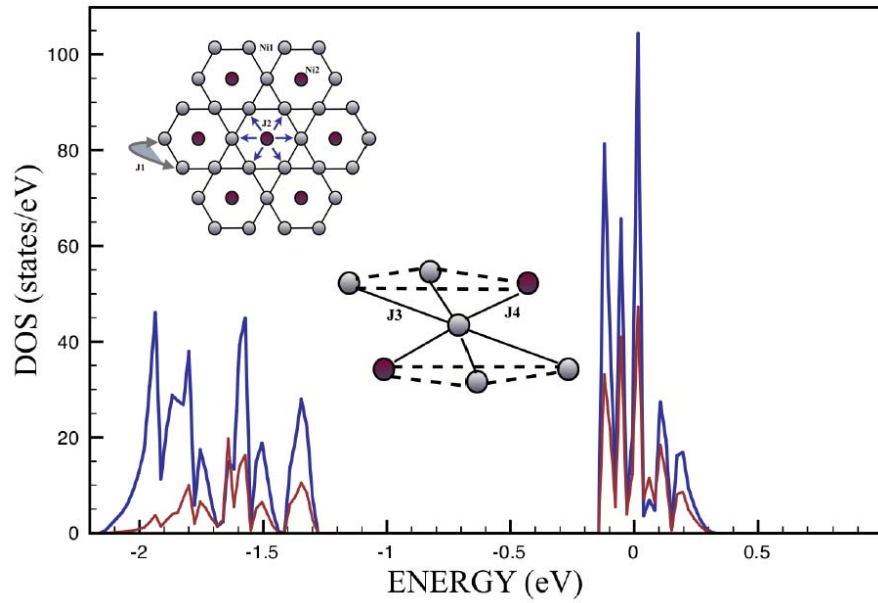


Рисунок 4.42 Плотность электронных состояний в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Синяя и красная линии отвечают состояниям 3d-Ni и 2p-O. Уровень Ферми находится при 0 eV. На вставках представлены обменные магнитные взаимодействия внутри слоя и между слоями.

Таблица 4.1. Изотропные обменные взаимодействия в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, полученные методами LSDA, LSDA+U и Хартри - Фока (в мЭВ). Пути соответствующих обменных взаимодействий представлены на вставке к рисунку 4.42.

Обменные взаимодействия	LSDA	LSDA + U	Хартри-Фок
J1	0.44	0.37	1.01
J2	0.1	0.15	0.53
J3	0.24	0.23	0,72
J4	0.06	0.08	0.38

Система $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ может быть описана довольно сложной магнитной моделью, где изотропные обменные взаимодействия формируют трехмерную магнитную структуру. Для установления классического магнитного основного состояния проводились расчеты Хартри - Фока для электронного Гамильтониана с помощью функций Ванье на базе электронного спектра, полученного методом LDA (рисунок 4.42) [256]. Поскольку существует сильная гибридизация между

состояниями никеля и кислорода, соответствующие функции Ванье содержат вклады от Ni-3d и O-2p. Полученные значения обменных интегралов составили $J_1 = 11,7$ К, $J_2 = 6,2$ К, $J_3 = 8,5$ К, и $J_4 = 4,4$ К. Тем не менее, низкоэнергетическая модель является упрощением, которое пренебрегает некоторыми вкладами в J . Обменные взаимодействия, определенные из низкоэнергетической модели в два раза больше значений, полученных из LSDA и LSDA + U [258].

Поскольку обменные взаимодействия в подрешетке Ni(1) сильнее, чем взаимодействия между Ni(1) и Ni(2), то в первом приближении, можно считать, что магнитную структуру формируют атомы Ni(1). Каждый атом Ni(1) взаимодействует с четырьмя атомами Ni(1) в плоскости и четырьмя между плоскостями. Важно отметить, что если центральный атом обозначить Ni(1)-1, то он будет взаимодействовать только с позициями Ni(1)-2 и Ni(1)-3 из другой плоскости, но не с Ni(1)-1. Таким образом, непосредственное взаимодействие между позициями Ni(1)-1 в соседних плоскостях отсутствует, и все эти взаимодействия идут либо через Ni(1)-2, либо через Ni(1)-3 позиции. Поскольку все взаимодействия ближайших соседей антиферромагнитны, то эффективная связь между позициями Ni(1)-1 в соседних плоскостях должна быть ферромагнитной (как суперпозиция двух антиферромагнитных взаимодействий), в то время как три спина в одной кагоме плоскости удовлетворяют состоянию $S_1 + S_2 + S_3 = 0$.

Далее следует рассмотреть взаимодействие между подрешетками Ni(1) и Ni(2). В качестве модели была выбрана зонтичная структура, в которой спин Ni(2) располагается параллельно оси z , а спины Ni(1) образуют 120° -структуру в плоскости xy ($S_1 + S_2 + S_3 = 0$), которая может быть деформирована из-за взаимодействий с подрешеткой Ni(2). Эта деформация вызывает поворот моментов Ni(1) из плоскости xy , который может быть описан с помощью полярного угла θ . Тогда, выигрыш в энергии за счет взаимодействий Ni(1)-Ni(2) записывается как $3(J_2 + J_4)\cos\theta$, в то время как потери энергии из-за зонтичной деформации подрешетки Ni(1) записываются как $6(J_1 + J_3)\cos^2\theta$. Минимизируя

полную энергию, получаем $\cos \theta = -\frac{1}{4} \frac{J_2 + J_4}{J_1 + J_3}$. Используя полученные выше значения обменных интегралов, можно определить $\theta = 98^\circ$.

На рисунке 4.43 дана иллюстрация квантового основного состояния, предполагаемого из первопринципных расчетов для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Полученная структура зонтичного типа может быть классифицирована как неколлинеарный ферримагнетик.

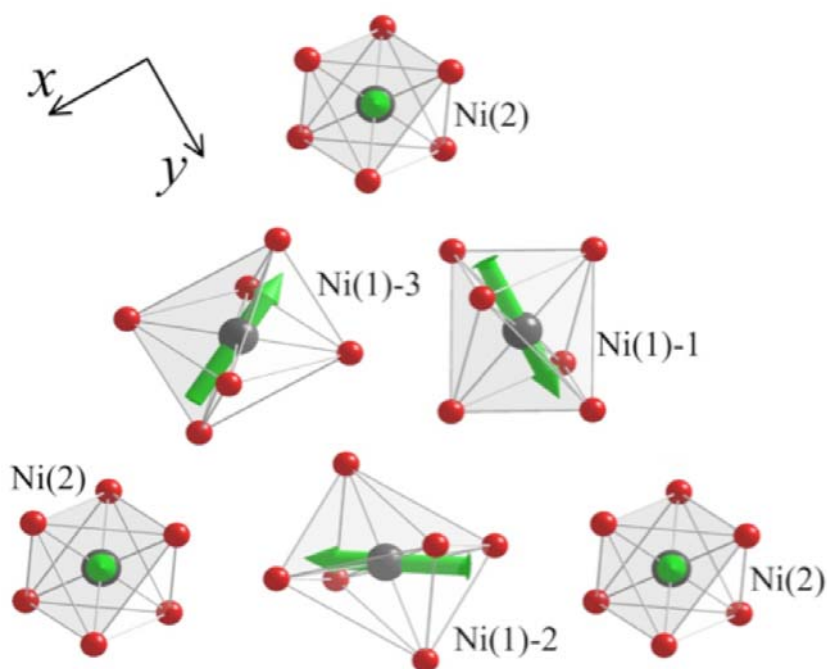


Рисунок 4.43. Схема расположения спиновых магнитных моментов в плоскости кагоме, согласно первопринципным расчетам. Векторы магнитных моментов, связанные с позициями Ni(1), имеют проекции (0.15, 1.96, -0.38), (1.62, -1.11, -0.38), (-1.77, -0.85, -0.38), магнитные моменты, связанные с позициями Ni(2) имеют проекции (0, 0, 2.00).

ГЛАВА 5. БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В ЦЕПОЧКАХ И ДВУМЕРНЫХ ПЛОСКОСТЯХ

§5.1. Альтернированная цепочка и антиферромагнетизм в

Пироарсенат меди $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ является одним из представителей семейства пироарсенатов переходных металлов $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Структурные свойства указанного ряда соединений исследовались довольно подробно [259, 260]. Было показано, что системы $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7$ испытывают структурный переход из низкотемпературной α – фазы в высокотемпературную β – фазу при температурах, указанных в Таблице 5.1. Главным образом, этот структурный фазовый переход связывался с изменением угла связи $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ в пироарсенатной группе со 180° при высоких температурах до 145° при низких температурах [259]. Для соединений с Co и Ni были установлены параметры основного антиферромагнитно – упорядоченного состояния и температуры Нееля, представленные в Таблице 5.1 [260,261]. Отсутствие информации об основном состоянии в $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ послужило мотивацией для проведения полной характеристики термодинамических и резонансных свойств этого соединения.

Таблица 5.1. Температуры структурного и магнитного переходов в ряду $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Соединения приведены в порядке увеличения радиуса катиона M^{2+} .

Соединение $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Радиус катиона M^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении (pm)	Температура фазового перехода $\alpha - \beta$ (K)	Температура Нееля (K)	Работа
$\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_7$	83	691	11.6	[260,261]
$\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$	87	630	~ 11	[259,262]
$\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$	88.5	452	29,1	[260,261]

На рисунке 5.1 схематически представлена магнитоактивная плоскость в низкотемпературной фазе α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Основываясь на теоретических расчетах, можно сказать, что главное антиферромагнитное обменное взаимодействие в системе связывает катионы $\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$ и составляет $J_1 = 165$ К. Второе по величине обменное взаимодействие также антиферромагнитно, связывает катионы 1 и 2 через арсенатные группы AsO_4 по пути $\text{Cu1} - \text{O} - \text{As} - \text{O} - \text{Cu2}$ и составляет $J_2 = 85$ К. То есть в системе можно выделить альтернированные цепочки спинов $S = 1/2$, связанных последовательно чередующимися обменами J_1 и J_2 . Третье по величине антиферромагнитное обменное взаимодействие связывает альтернированные цепочки по пути $\text{Cu1} - \text{O} - \text{As} - \text{O} - \text{Cu3}$ и составляет 40 К [262].

Для понимания природы фазового перехода из α – в β – фазу следует рассмотреть фрагмент структуры $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, представленный на рисунке 5.2. Видно, что внутри димера $\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$ параметры структуры очень близки к низкотемпературной фазе: расстояние Cu1-Cu2 и угол связи $\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$ почти не изменились, что позволяет предположить обменное магнитное взаимодействие J_1' близкое по величине к J_1 . Расстояние $\text{Cu1} - \text{Cu2}$ между димерами немного больше в β – фазе, что может быть связано с некоторым ослаблением обмена J_2' . Наиболее яркие отличия двух фаз отражаются на междоцепочечном взаимодействии J_3' . Как показано на рисунке 5.2, углы связей и расстояния для обменных взаимодействий $\text{Cu1} - \text{Cu3}$ и $\text{Cu1} - \text{Cu4}$ идентичны. Следовательно, антиферромагнитный междоцепочечный обмен J_3' должен быть фрустрированным.

Расчет электронной структуры $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ проведен в рамках теории функционала плотности в программе FPLO (version: fplo 7.00-28) на уровне приближения локальной плотности LDA [263,264]. Для учета сильных электронных корреляций для Cu^{2+} ($3d^9$) конфигурации и оценки отдельных обменных интегралов выполнено построение модельного гамильтониана сильной связи по результатам расчетов LDA с последующим учетом корреляционных эффектов в однозонной модели Хаббарда.

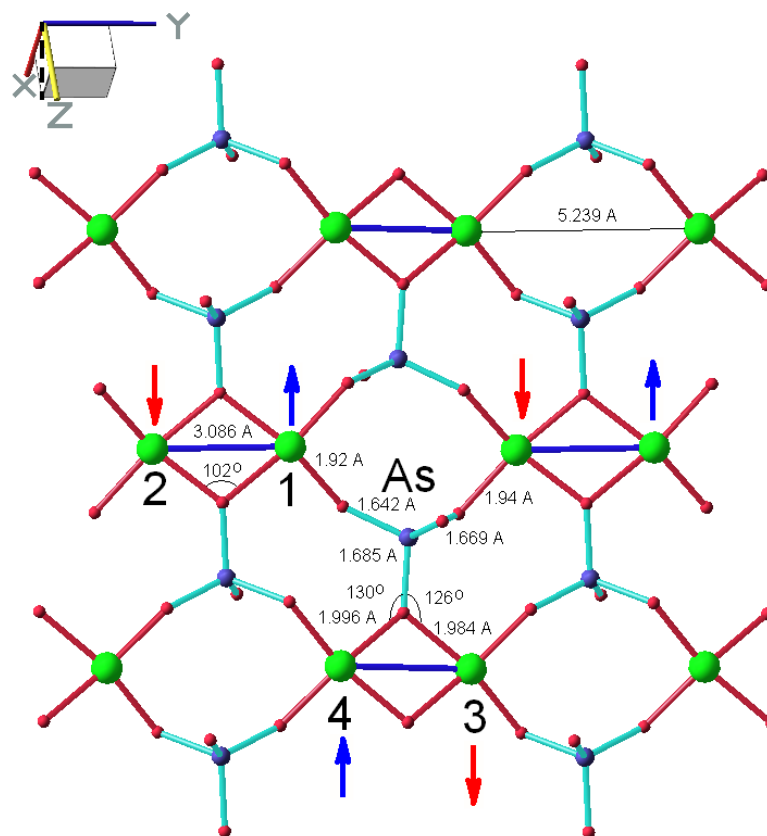


Рисунок 5.1. Схематическое представление магнитоактивной плоскости в низкотемпературной фазе α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, проходящей через ось y и через гипотенузу угла между осями x и z . Направляющие этой плоскости в левом верхнем углу представлены горизонтальной сплошной и вертикальной пунктирной линиями. Катионы меди Cu^{2+} представлены большими сферами и находятся в квадратном кислородном окружении. Катионы мышьяка As^{5+} обозначены сферами среднего размера и находятся в тетраэдрическом кислородном окружении.

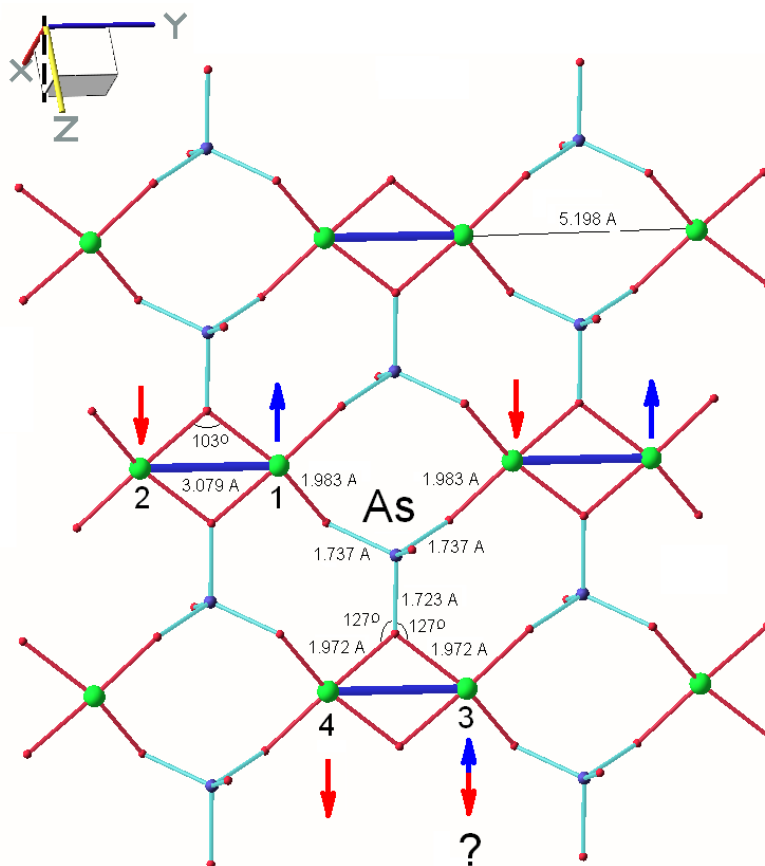


Рисунок 5.2. Схематическое представление магнитоактивной плоскости в высокотемпературной фазе β - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, проходящей через ось y и через гипотенузу угла между осями x и z . Направляющие этой плоскости в левом верхнем углу представлены горизонтальной сплошной и вертикальной пунктирной линиями. Катионы меди Cu^{2+} представлены большими сферами и находятся в квадратном кислородном окружении. Катионы мышьяка As^{5+} обозначены сферами среднего размера и находятся в тетраэдрическом кислородном окружении.

Рассчитанная плотность состояний, как показано на рисунке 5.3, показывает, что основной вклад в формирование валентной зоны дают $\text{Cu } 3d$ и $\text{O } 2p$ состояния. В результате расчетов были идентифицированы цепочки вдоль b оси с сильным альтернированным внутрицепочечным взаимодействием с обменными интегралами $J_1 = 165 \text{ K}$ и $J_1' = 85 \text{ K}$. Межцепочечные обмены в слое слабы. Два типа связей между слоями (обменные интегралы $J_2' = 40 \text{ K}$ и $J_3' = 20 \text{ K}$) имеют

существенные величины и ответственны за фрустрацию магнитных взаимодействий. Полученные обменные интегралы использованы для описания температурной зависимости восприимчивости и оценки $T_N \sim 11$ К.

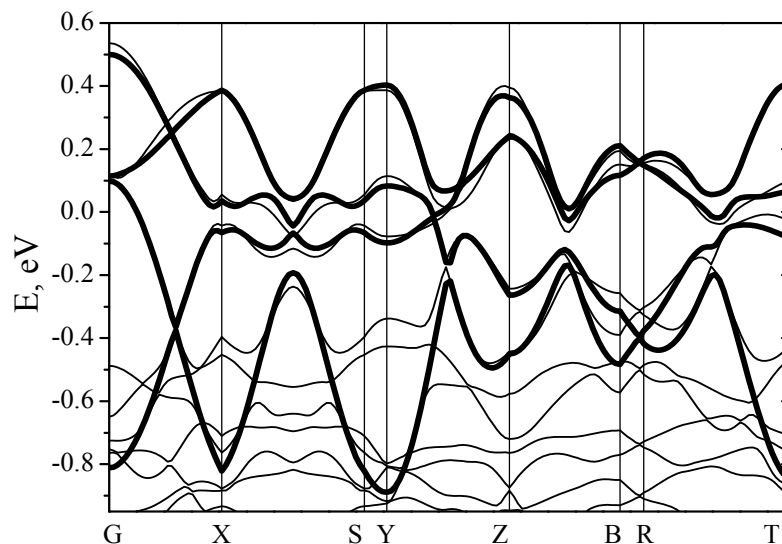


Рисунок 5.3. LDA зонная структура α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Рассчитанные энергии представлены толстыми линиями, которые соответствуют $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ орбитали.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, представленная на рисунке 5.4, демонстрирует широкий максимум при 104 К и быстрое убывание до значения $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol с последующим ростом ниже 12 К. Необычное поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть связано с хорошо развитыми антиферромагнитными корреляциями в цепочке, которые проявляются в виде широкого максимума при высокой температуре. Межцепочечные взаимодействия приводят к формированию дальнего антиферромагнитного порядка в $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, что проявляется в низкотемпературном росте магнитной восприимчивости.

Обработка температурной зависимости магнитной восприимчивости при высоких температурах $T > 300$ К по закону Кюри – Вейсса, представленная сплошной линией на рисунке 5.4, выполнялась по формуле 2.10. Определенные таким образом параметры магнитной подсистемы составили $\chi_0 = 1.1 \cdot 10^{-4}$ emu/mol

K , $C = 0.83 \text{ emuK/mol}$, $\Theta = -140 \text{ K}$. Температурно независимый вклад χ_0 положителен и составляет порядка 10^{-4} emu/mol , что может быть связано с Ван-флековским магнетизмом ионов Cu^{2+} . Константа Кюри позволяет определить квадрат эффективного момента $6.6 \mu_B^2$. Это значение позволяет оценить g – фактора по формуле 2.14 равным $g = 2.1$. Такое значение является типичным для Cu^{2+} в квадратном кислородном окружении [206]. Отрицательная температура Вейсса позволяет предположить наличие доминирующего антиферромагнитного обменного взаимодействия в системе. Обработка зависимости $\chi(T)$ в более широком интервале температур по формуле 1.4 для антиферромагнитных димеров представлена на рисунке 5.4 пунктирной линией. Как показано на рисунке 5.4, обработка в модели димеров довольно плохо описывает полученные экспериментальные данные, а определенные значения параметров g и J составили соответственно 2.6 и 81 K. Надо заметить, что для ионов Cu^{2+} такое значение g – фактора не характерно, что делает необходимым рассмотрение других моделей. В связи с присутствующим в структуре мотивом альтернирования обменных взаимодействий в цепочке, была проведена обработка температурной зависимости магнитной восприимчивости по формуле для альтернированной цепочки, представленная на рисунке 5.5 сплошной линией по формуле 1.26 [59].

Обработка экспериментальных данных, представленная на рисунке 5.5 сплошной линией, позволила определить обменный интеграл $J = 168 \text{ K}$, и параметр альтернирования $\alpha=0.15$. Видно, что обработка зависимости $\chi(T)$ в модели альтернированной цепочки выглядит более качественной, что делает необходимым учет для данной системы междимерного взаимодействия внутри цепочки. Величина главного обменного взаимодействия в цепочке, полученная из обработки зависимости $\chi(T)$ хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 165 K, тогда как более слабый обмен в цепочке, определенный как 25 K, заметно отличается от теоретического значения 85 K. Это, по-видимому, связано с ограничениями на применимость модели невзаимодействующих альтернированных цепочек к $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

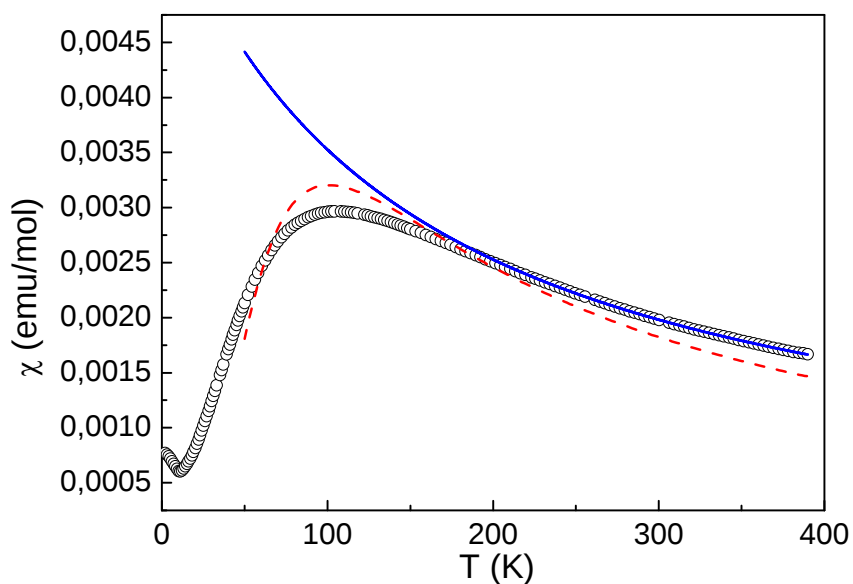


Рисунок 5.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Сплошная линия отражает обработку высокотемпературных значений законом Кюри – Вейсса. Пунктирная линия отражает обработку высокотемпературных данных по модели димеров.

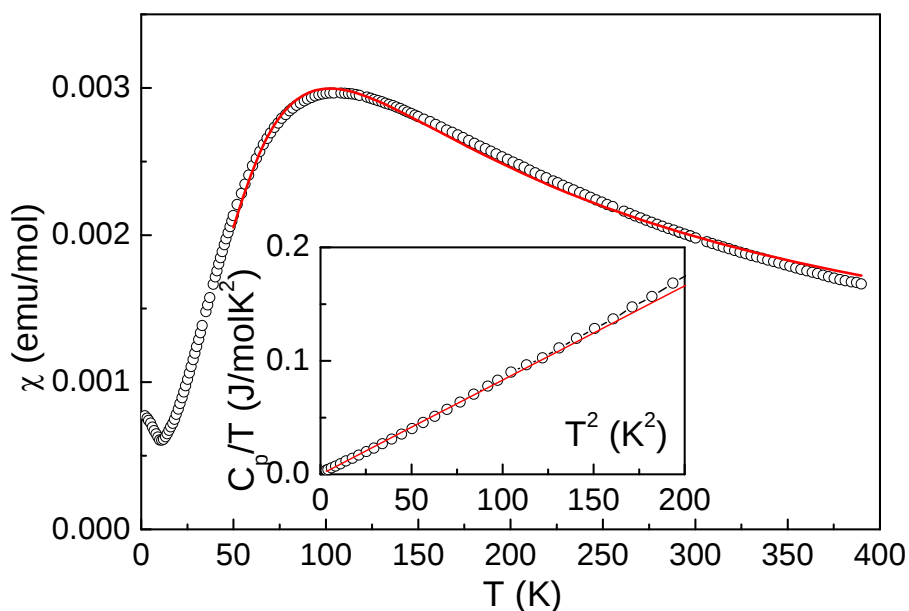


Рисунок 5.5 Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Сплошная линия отражает обработку корреляционного максимума по модели альтернированных цепочек. На вставке представлена температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

На температурной зависимости теплоемкости, представленной на вставке рисунка 5.5, отсутствует аномалия λ - типа при 13 К, отвечающая фазовому переходу второго рода. По – видимому, это связано с тем, что магнитная энтропия выделилась, в основном, при формировании ближнего порядка при более высоких температурах. Обработка теплоемкости в масштабе C_p/T от T^2 , как показано на вставке к рисунку 5.5, позволяет дать оценку на нижнюю границу температуры Дебая как 300 К.

Термодинамические свойства нового низкоразмерного соединения $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ свидетельствуют о присутствии ближнего и дальнего порядка в системе. Ближний порядок можно описать в модели альтернированной цепочки, что подтверждается кристаллографическими данными и первопринципными расчетами обменных магнитных взаимодействий. Главное и более слабое обменное взаимодействие в цепочке можно оценить как $J_1 = 165$ К и $J_1' = 85$ К. Формирование дальнего антиферромагнитного порядка происходит при $T_N = 13$ К в системе за счет более слабых междоцепочечных обменных взаимодействий, которые можно оценить как $J_2' = 40$ К и $J_3' = 20$ К.

§5.2. Слабый ферримагнетизм и обращение намагниченности в α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

Ортофосфат Хрома (II), α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, принадлежит обширному семейству безводных фосфатов двухвалентных металлов $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ с $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cr} - \text{Zn}$. В этих соединениях обнаружены многочисленные кристаллические структуры, отличающиеся соединением металлооксидных полиэдров, как это имеет место в минералах фарингтонита [265], графтонита [266], и саркопсида [267]. Основным мотив этих структур основан на октаэдрах, соединенных по ребру, как в структуре оливина, но каждый четвертый октаэдр отсутствует. Тем самым, структура состоит из октаэдрических тримеров, содержащих две неэквивалентные позиции катионов, а именно центральную позицию M1 с довольно регулярной симметрией и две искаженных позиции M2 концевых октаэдров.

За исключением ортофосфата марганца (II), $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ [268], магнитные свойства ортофосфатов переходных металлов хорошо известны. Ортофосфат железа (II), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (саркопсид), антиферромагнитно упорядочивается ниже $T_N = 44$ К, с противоположно направленными спинами позиций Fe2 в каждой цепи вдоль направления [100], тогда как центральная позиция Fe1 фрустрирована и не демонстрирует упорядоченного магнитного момента [269]. Ортофосфат кобальта (II), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, демонстрирует установление антиферромагнитного порядка ниже $T_N = 30$ К с магнитной структурой соизмеримой по отношению к элементарной ячейке с удвоением магнитного периода вдоль оси a [270]. Ортофосфат никеля (II), $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, демонстрирует трехмерное магнитное упорядочение при $T_N = 17$ К. Можно предположить, что внутри тримеров Ni_3O_{14} присутствуют ферромагнитные взаимодействия, а между тримерами антиферромагнитные, что приводит к антиферромагнитной структуре [271]. Наконец, для ортофосфата меди (II), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, было установлено антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 22.5$ К. Магнитный волновой вектор $(0\ 0\ 1/2)$ здесь связывается с трехкратно увеличенной элементарной ячейкой. Магнитная структура здесь сформирована коллинеарными магнитными моментами $0.68\ \mu_B$ на каждой из двух позиций Cu1 и

Cu_2 [272]. Кроме приведенных данных по магнетизму в монометаллических ортофосфатах $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$, есть обширная информация о магнитных свойствах смешанных металлических ортофосфатов, например $\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [273] или $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ [274]. Все они обладают трехмерно – упорядоченными антиферромагнитными структурами при низких температурах.

Одним из наименее изученных членов этого семейства соединений является ортофосфат хрома (II), $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, который может быть обнаружен в двух различных кристаллографических модификациях [275,276]. Кристаллическая структура высокотемпературной моноклинной фазы $\text{P}2_1/\text{n}$ $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ стабильна в интервале температур 1250 - 1350 °C и близка к фарингтониту [265]. Она содержит связанные между собой зигзагообразные цепочки, составленные из соединенных по углу и ребру удлинённых октаэдров в последовательности $\text{Cr}2 - \text{Cr}1 - \text{Cr}1 - \text{Cr}2$ [276]. Эта фаза демонстрирует дальний магнитный порядок ниже $T_C = 36$ K и корреляционный максимум при $T \sim 60$ K. Парамагнитная температура Вейсса в $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ отрицательна, $\Theta = -165$ K, что указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. В отличие от "стандартного" антиферромагнитного поведения, намагниченность в магнитоупорядоченном состоянии в $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, то есть при $T < T_C$, возрастает с понижением температуры. Это может свидетельствовать либо о неполной компенсации намагниченностей различных подрешеток либо об их «подкосо» из-за влияния кристаллографической анизотропии или взаимодействия Дзялошинского - Мория.

Орторомбическая фаза $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{P}2_12_12_1$, $Z = 8$, $a = 8.4849(10)$ Å, $b = 10.3317(10)$ Å, $c = 14.206(2)$ Å) устойчива в диапазоне температур от 1100 и 1250 °C, а при более низкой температуре распадается на CrP , Cr_2O_3 , and $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [275]. Параметры элементарной ячейки были определены при комнатной температуре методом порошковой рентгеновской дифракции на закаленном образце. Локальное окружение ионов Cr^{2+} является весьма разнообразным по сравнению со структурой $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Следуя схеме нумерации, приведенной в работе [275], атомы в позициях Cr1 - Cr5 находятся в четырехугольном

кислородном окружении типа плакетки с координационными расстояниями $1.96 \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2.15 \text{ \AA}$. Позиция Cr6 находится в пирамидальном кислородном окружении с расстояниями $1.97 \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2.29 \text{ \AA}$.

Расположение структурных единиц в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ можно представить в виде плотно упакованных трубок (параллельно кристаллографической оси b) с катионами Cr^{2+} на внутренней поверхности и тетраэдров PO_4 на наружной поверхности а также внутри трубок рисунок 5.6а [275]. Пространственное расположение ионов Cr^{2+} напоминает двойную спираль, как в молекуле ДНК, рисунок 5.6 б. Расположения атомов в одной трубке связано с положением соседних трубок вдоль винтовых осей 3_1 . Локальное кислородное окружение ионов Cr^{2+} представлено пятью искаженными квадратными группами Cr1O_4 - Cr5O_4 и искаженной квадратной пирамидальной группой Cr6O_5 (рисунок 5.6 б). Одна из цепочек сформирована из соединенных через вершины групп PO_4 и CrO_4 (включает Cr1, Cr2 и Cr3) и закручена вдоль оси 3_1 . Эта цепочка связана с цепочкой второго типа через соединенные по ребру Cr2O_4 и Cr5O_4 псевдоквадраты. Цепочка второго типа состоит из "димеров" Cr4O_4 - Cr6O_5 , которые связаны через Cr5O_4 группы и тетраэдры PO_4 через вершину. Вторая цепочка закручена вокруг винтовой оси 2_1 , параллельной оси b в центре на трубки, описанной выше (рисунок 5.6 б). Необычной особенностью структуры является соединение через вершину почти ортогональных квадратных плакеток Cr4O_4 и Cr5O_4 . Таким образом, расстояние $d(\text{Cr4-Cr5}) = 3.08 \text{ \AA}$ оказывается весьма коротким. По данным работы [275] в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет место низкий эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 4.28 \mu_B$ на ион Cr^{2+} и отрицательная температура Вейсса $\Theta = -55 \text{ K}$.

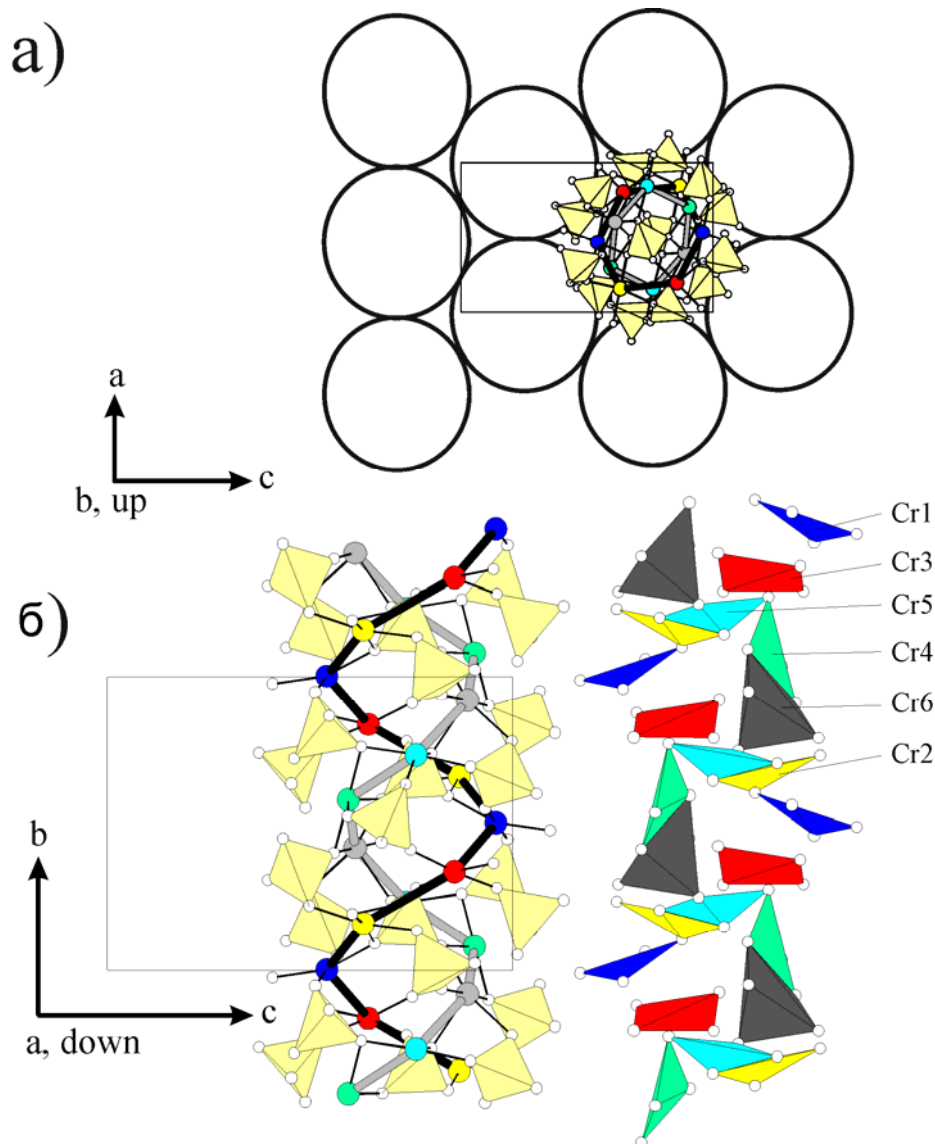


Рисунок 5.6. Структурные особенности $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. а) Плотная упаковка трубок из фосфатных тетраэдров и ионов Cr^{2+} . б) Спиральное расположение шести независимых позиций ионов Cr^{2+} внутри трубки (слева) и того же участка трубки из координационных полиэдров $[\text{CrO}_n]$ (справа). Фосфатные группы PO_4 представлены светло-желтыми тетраэдрами.

Синтез α -модификации ортофосфата хрома (II) $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ был выполнен в соответствии с процедурой, описанной в работе [275] из реагентов CrPO_4 и металлического Cr , взятых в соотношении 2:1, в вакуумированной кварцевой ампуле при 1200°C (в течение 4 дней) с последующей закалкой до комнатной температуры. С помощью химического транспорта (перенос I_2 , $1200 \rightarrow 1100^\circ\text{C}$ в

кварцевой ампуле) были получены монокристаллы $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ длиной до нескольких десятых долей миллиметра.

Для устранения невоспроизводимости результатов в разных измерениях из-за влияния магнитокристаллической анизотропии, необходимые количества небольших монокристаллов, измельченных в порошок в агатовой ступке, запрессовывались в таблетки. Методом рентгеновской порошковой дифракции было установлено соответствие полученного образца фазе $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи К-края хрома в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ представлены на рисунке 5.7. К – край поглощения соответствует возбуждению 1s-электронов в зону валентных связей. Энергия и форма спектра рентгеновского поглощения вблизи края поглощения характеризуют локальную симметрию и степень окисления ионов металла. В первом приближении, соотношение между энергией К-края и валентного состояния хрома линейно [277]. Спектры поглощения рентгеновского излучения (XAS) в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ и нескольких эталонных соединениях в различных состояниях окисления [278], представлены на рисунке 5.7. К- края спектров XAS в различных соединениях были определены по точке перегиба в соответствующих спектрах. Удаление одного электрона из валентной оболочки хрома приводит к смещению К-края на приблизительно ~ 3 эВ к более высокой энергии. Зависимость энергии К- края от степени окисления хрома показана на рисунке 5.8. Как и следовало ожидать из химической формулы, наблюдаемое значение К-края в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ четко отвечает двухвалентному хрому.

Температурная зависимость теплоемкости C_p в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, показана на рисунке 5.9. λ -пик при $T_C = 29$ К указывает фазовый переход второго рода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Наблюдаемая в эксперименте аномалия заметно меньше значения, полученного в теории среднего поля. Так, экспериментальное значение составляет $\Delta C_p = 10.5$ Дж/мольК, а в теории среднего поля можно ожидать

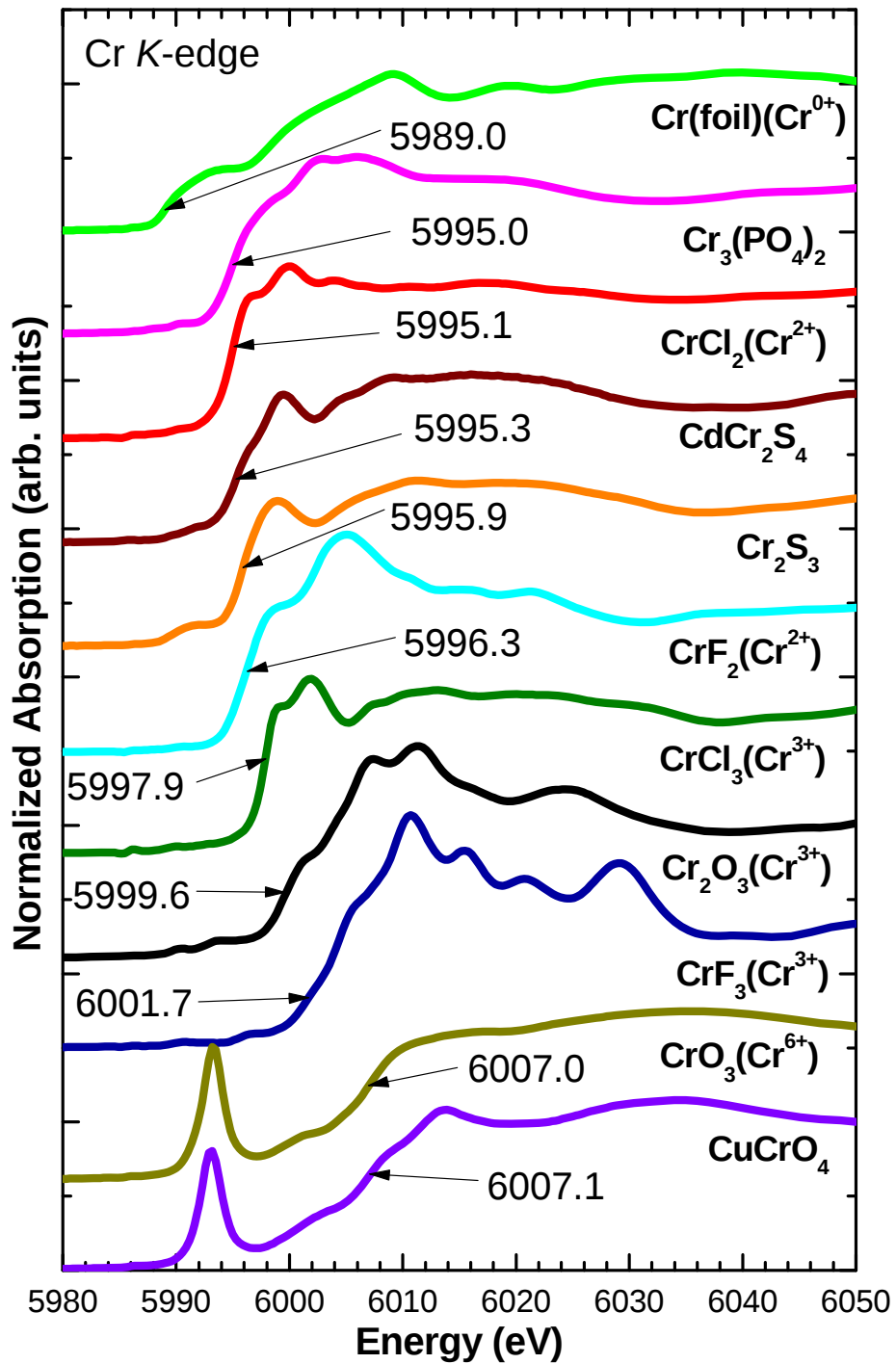


Рисунок 5.7. Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи К-края Cr в различных соединениях хрома, измеренные при $T = 300$ К.

$$\Delta C_p = \frac{5nRS(S+1)}{(S+1)^2 + S^2} = 57.5 \frac{J}{molK} \quad (5.1)$$

где $n = 3$ - количество магнитоактивных ионов на формульную единицу α - $Cr_3(PO_4)_2$, $R = 8.314$ Дж/мольК - универсальная газовая постоянная и $S = 2$ спиновый момент для высокоспинового состояния ионов

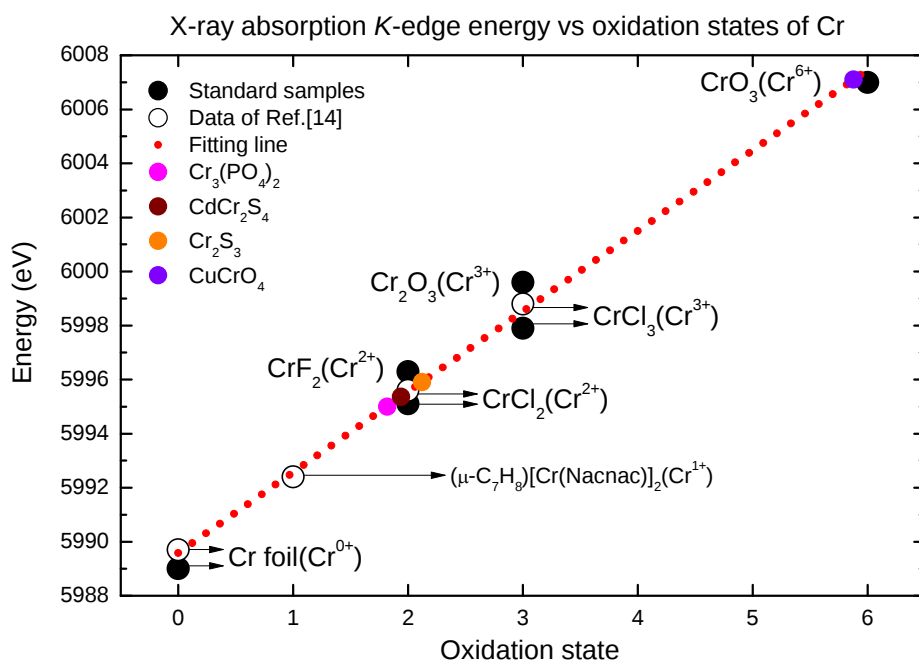


Рисунок 5.8. "Линейная" зависимость энергии К-края от степени окисления хрома. Размер символов соответствует уровню погрешности.

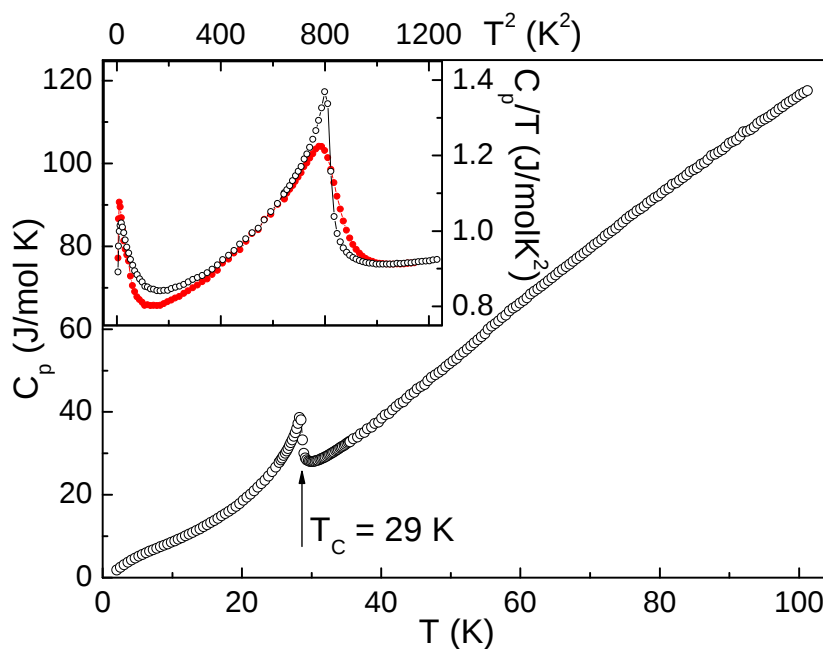


Рисунок 5.9. Температурная зависимость теплоемкости C_p в α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Вставка: зависимости C_p/T от T^2 , измеренные при $B = 0$ и $B = 9$ Т.

Cr^{2+} . Этот факт свидетельствует о том, что большая часть магнитной энтропии выделяется выше T_C из-за магнитных корреляций ближнего порядка. При приложении магнитного поля 9 Тл λ -аномалия несколько расширяется и смещается в область высоких температур. Смещение этой аномалии вверх может быть связано с наличием ферромагнитных обменных взаимодействий в системе, стабилизирующихся внешним магнитным полем. Влияние магнитного поля на теплоемкость в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ отражено на вставке к рисунку 5.9 в масштабе C_p/T от T^2 . Такое представление обычно позволяет выделить вклад пропорциональный $\sim T^2$, который относится к фононам и трехмерным антиферромагнитным магнонам. Здесь, однако, в случае $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, этой процедуре мешает заметная аномалия типа Шоттки, которая практически нечувствительна к магнитному полю. Независимость Шоттковской аномалии к сильному магнитному полю указывает на ее немагнитное происхождение.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, измеренная в поле $B = 0.1$ Тл показана на рисунке 5.10. Наблюдаемое плавное увеличение χ с понижением температуры сопровождается резким скачком сигнала при $T_C = 29$ К в соответствии с ранними исследованиями [275], что характерно для соединений с ферромагнитной компонентой в магнитоупорядоченном состоянии. Ниже T_C , однако, магнитная восприимчивость демонстрирует последовательность смены знака при вариации температуры чувствительную к протоколу измерений, а именно к режиму охлаждения в поле (FC) или без поля (ZFC), как показано на вставке к рисунку 5.10. Обращает на себя внимание, что в режиме FC магнитная восприимчивость даже показывает "диамагнитный" отклик при низких температурах, который быстро исчезает, при увеличении магнитного поля выше 0.1 Т.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, показанная на рисунке 5.11, свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. В интервале 200 - 300 К экспериментальные данные могут быть аппроксимированы законом Кюри-Вейсса с дополнительным температурно – независимым вкладом χ_0 , то есть

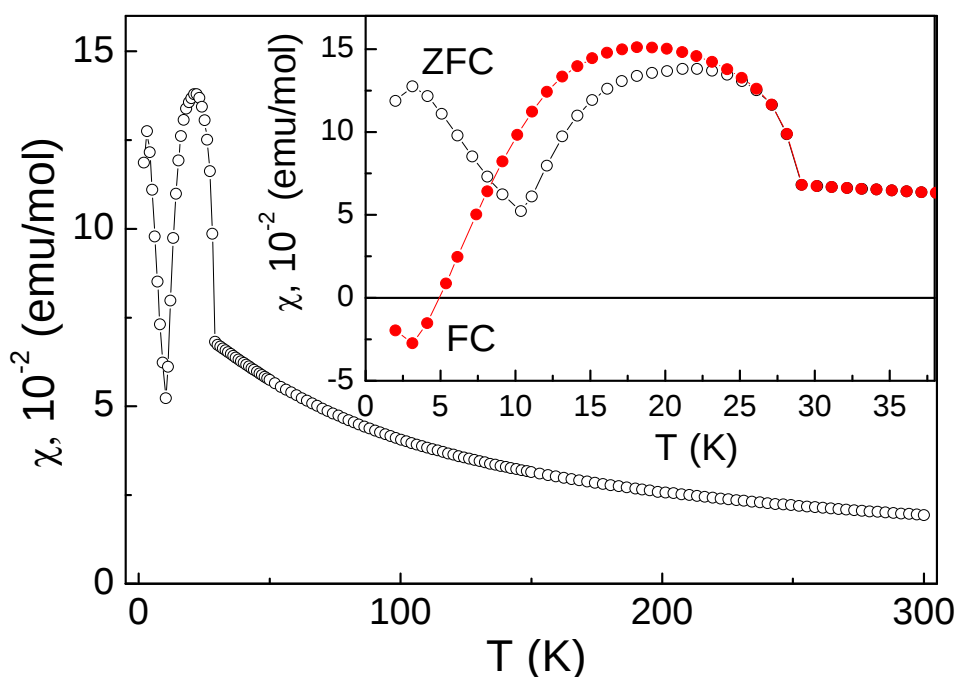


Рисунок 5.10 Температурная зависимость магнитной восприимчивости в α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, измеренная с повышением температуры в поле $B = 0.1$ Т после охлаждения в нулевом поле. Вставка: увеличенная низкотемпературная область зависимостей $\chi(T)$, измеренных с повышением температуры после охлаждения в $B = 0$ Тл (ZFC режим) и $B = 0.1$ Т (FC режим).

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} = \chi_0 + n \frac{N_A g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B(T - \Theta)}, \quad (5.2)$$

где C и Θ - константы Кюри и Вейсса, N_A , μ_B , и k_B - постоянные Авогадро, Бора и Больцмана, g обозначает g -фактор. В этих определениях парамагнитный вклад $\chi_0 = 1.6 \times 10^{-4}$ emu/mol является суммой диамагнитного и Ван - Флековского слагаемых, температура Вейсса $\Theta = -96$ К, а эффективный магнитный момент, согласно формуле 2.14, составляет $\mu_{\text{eff}} = 4.50 \pm 0.05 \mu_B$ значительно меньше спинового значения $4.9 \mu_B$ на ион Cr^{2+} . Редуцированная величина эффективного магнитного момента μ_{eff} не связана с присутствием «незамороженного» орбитального магнитного момента, который мог бы уменьшить эффективный g -фактор. В то время как не существует исследований электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР) в X-диапазоне (~ 9 ГГц) или Q-диапазоне (~ 35 ГГц) для “некрамерсовских” $3d^4$ Cr^{2+} ионов, измерения на очень высоких частотах ($\sim 90 - 440$ ГГц) определили значение g-фактора Cr^{2+} в водных растворах как $g = 1.98$ [279].

Ниже ~ 200 К, обратная магнитная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ отклоняется от линейного хода. Развитие ферромагнитных корреляций в системе проявляется более ярко на температурной зависимости эффективной константы Кюри $C = (\chi - \chi_0) \times (T - \Theta)$, показанной на рисунке 5.11. Видно, что магнитные корреляции ближнего порядка развиваются в этом соединении заметно выше температуры магнитного упорядочения в соответствии со значительным уменьшением скачка ΔC_p в теплоемкости при T_C .

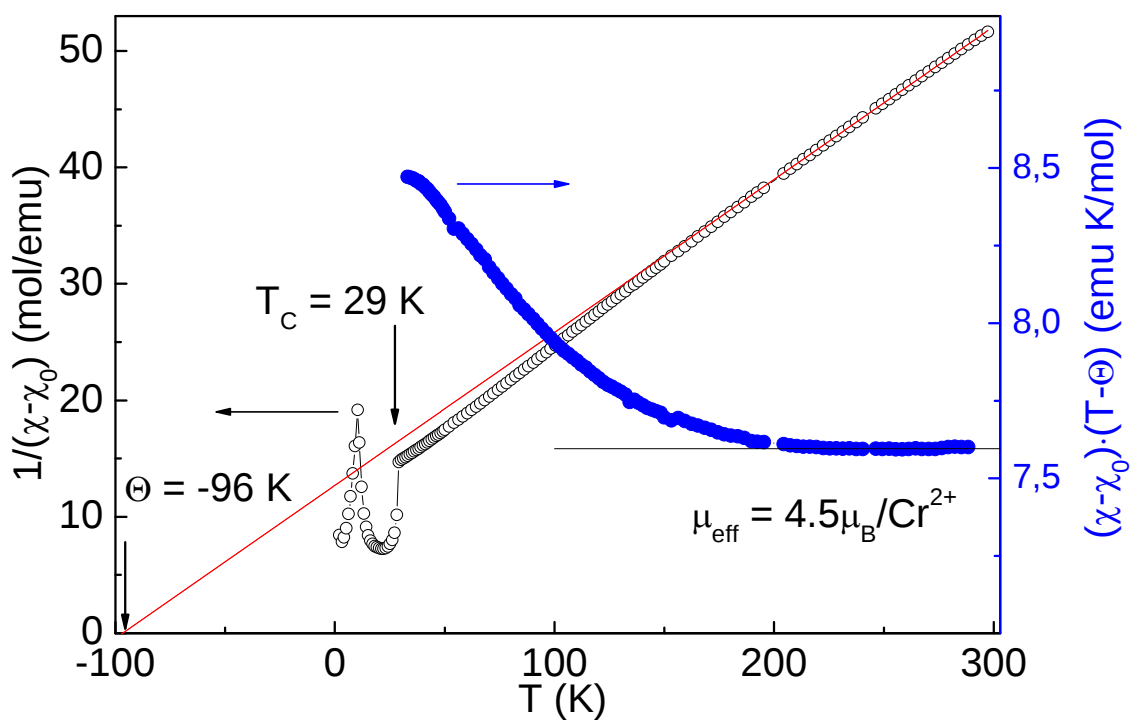


Рисунок 5.11. Обратная магнитная восприимчивость в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Произведение $(\chi - \chi_0) \cdot (T - \Theta)$ указывает нарастающие ферромагнитные корреляции при приближении к критической температуре $T_C = 29$ К сверху.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при нескольких температурах как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения $T_C = 29$ К приведены на рисунке 5.12. Примечательно, что остаточная намагниченность при $T < T_C$ сильно зависит от протокола измерений, то есть, кривая $M(B)$ измеренная при 27 К показывает отрицательную намагниченность при низких полях. Петля намагниченности в $\alpha - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, измеренная при 2 К, показана на вставке к рисунку 5.12. При $T = 2$ К, величина остаточной намагниченности составляет $0,024 \mu_B/\text{f.u.}$ и коэрцитивная сила составляет 0.2 Тл, указывая на слабый ферромагнетизм.

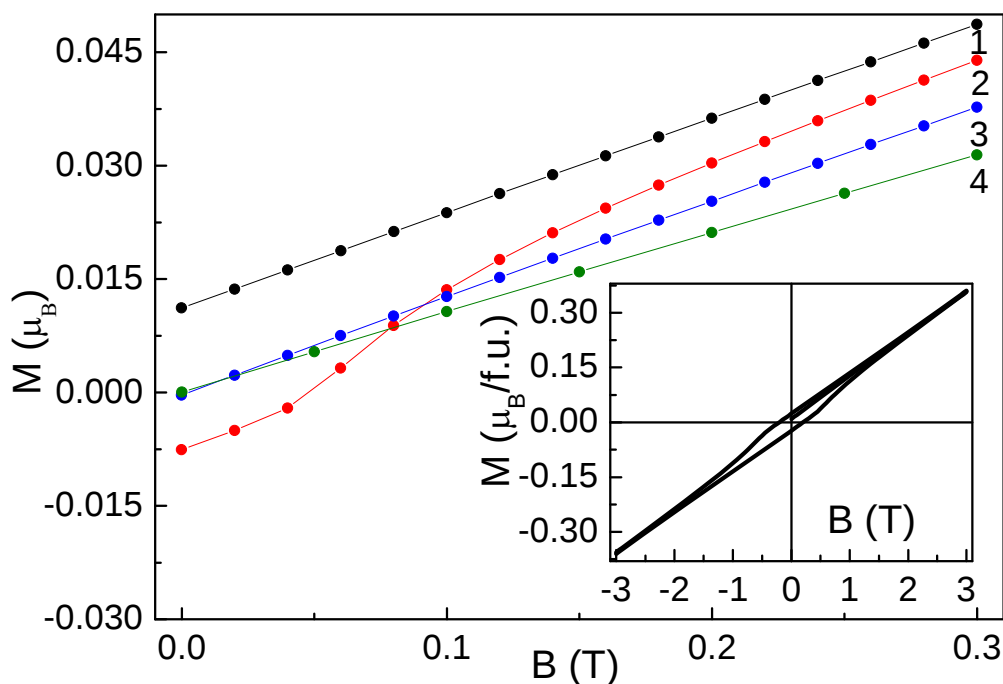


Рисунок 5.12. Полевые зависимости намагниченности в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, измеренные при нескольких температурах как ниже, так и выше критической температуры $T_C = 29$ К (1 - 25 К, 2 - 27 К, 3 - 29 К, 4 - 50 К). На вставке представлена петля гистерезиса, измеренная при 2 К.

Полевая зависимость намагниченности $M(B)$ в $\alpha - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ была измерена в импульсном магнитном поле $B = 50$ Тл при $T = 2$ К. Зависимость $M(B)$

демонстрирует два почти линейных сегмента при $B < B_1 \sim 5$ Тл и $B > B_2 \sim 30$ Тл, наряду с сильным отклонением от линейности зависимости M от B в интервале $B_1 < B < B_2$. Хотя в целом поведение намагниченности напоминает, спин-флоп и спин-флип переходы в антиферромагнетиках, значение $M \sim 6 \mu_B$ при $B = 50$ Тл указывает, что система далека от насыщения. Экстраполяция линейного сегмента кривой $M(B)$ до значения намагниченности насыщения

$$M_{sat} = gS\mu_B = 11.9\mu_B \quad (5.3)$$

для $g = 1.98$ позволяет оценить поле насыщения как $B_{sat} \sim 130$ Тл. Это значение магнитного поля находится в приблизительном соответствии с оценкой антиферромагнитных параметров обменного взаимодействия, которые могут быть получены из отрицательного значения температуры Вейсса $\Theta = -96$ К.

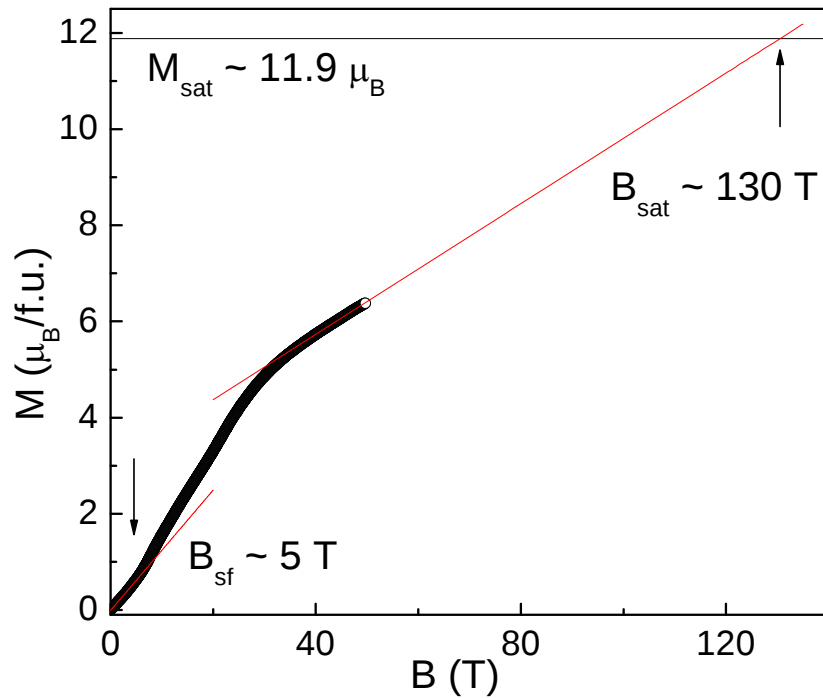


Рисунок 5.13. Полевая зависимость намагниченности в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, измеренная при $T = 2$ К. Сплошные линии отражают экстраполяции линейных сегментов кривой $M(B)$ при $B < B_1$ и $B > B_2$. Горизонтальная линия обозначает значение намагниченности насыщения M_{sat} для g -фактора $g = 1.98 \mu_B$ [280].

Из теории среднего поля критическое поле спин – флоп перехода определяется через поле магнитокристаллической анизотропии B_a и поле насыщения B_{sat} , как $B_{sf} \sim (2B_a B_{sat})^{1/2}$. Можно, следовательно, получить оценку эффективного поля магнитокристаллической анизотропии $B_a \sim 0,1$ Т. Нужно заметить, однако, что данные о намагниченности, полученные в сильных магнитных полях, не похожи на типичный фазовый спин-флоп переход, что указывает на более сложное ферримагнитное поведение.

До последнего времени предполагалось, что присутствие Ян-Теллеровских ионов Cr^{2+} в кислородном окружении ограничивается случаем танталата хрома (II), $CrTa_2O_6$, который является антиферромагнетиком со сложной магнитной структурой, температурой Нееля $T_N = 10.3$ К [280], и эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 4.44 \mu_B$ [281] (или $4.72 \mu_B$ [280]). С одной стороны, расхождения в магнитном моменте уже можно рассматривать как указание на некоторую неопределенность в чистоте ранее исследованных порошковых образцов. С другой стороны, большая серия очень хорошо охарактеризованных, хорошо закристаллизованных и чистых фосфатов двухвалентного хрома может быть получена химическим газовым транспортом (например: α -/ β - $Cr_3(PO_4)_2$ [275, 276], $Cr_2P_2O_7$ [282]) или твердофазным синтезом (например: $SrCrP_2O_7$ [283], $BaCrSi_4O_{10}$ [284]). Эти соединения хорошо подходят для изучения электронной структуры, химической связи и сложного магнитного поведения, связанного с присутствием ионов Cr^{2+} . Спектры лигандного поля вышеуказанных соединений уже представлены в работах [276, 284]. Так как поведение химической связи многоатомной фосфатной группы, $(PO_4)^{3-}$, заметно отличается от анионов окислителей, то следует ожидать для фосфатов и силикатов Cr^{2+} значительных отклонений в физических и химических свойствах, как, например, в $CrTa_2O_6$ [280, 281]. Магнитные свойства α - $Cr_3(PO_4)_2$, т.е. слабый ферримагнетизм и обращение намагниченности сами по себе представляют значительный интерес.

Явления ферримагнетизма связаны с отклонениями от коллинеарности антиферромагнитно расположенных магнитных подрешеток, с различными значениями магнитных моментов и/или с разными температурными

зависимостями парциальных функций намагниченности. Это явление часто наблюдается в соединениях, содержащих различные магнитные ионы, а также в материалах, содержащих только один тип магнитных ионов, которые находятся в различных валентных состояниях или различных кристаллографических позициях [285,286]. В последнем случае, происхождение слабого ферримагнетизма связано с различием в молекулярных полях, действующих на неэквивалентные магнитные позиции [287].

В некоторых ферримагнетиках (в классификации Нееля ферримагнетиках N-типа [288]) суммарная намагниченность вещества исчезает при определенной температуре компенсации. Выше и ниже этой температуры преобладает намагниченность какой – либо из подрешеток, что проявляется в виде перемангничивания. В слабом магнитном поле (меньшем коэрцитивной силы) намагниченность изменяет знак в точке компенсации. Может наблюдаться даже метастабильное "диамагнитное" состояние, зафиксированное кристаллографической анизотропией в определенном интервале температур [289].

Аналогичная, но еще более сложная, ситуация наблюдается в $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, содержащем шесть кристаллографически независимых позиций для магнитоактивных ионов Cr^{2+} . Хотя в целом расположение магнитных моментов в этом соединении, по сути антиферромагнитно, небольшие изменения в температурных зависимостях шести неэквивалентных парциальных функций намагничивания приводят к необычным эффектам слабого ферримагнетизма и нескольким обращениям намагниченности. К сожалению, хорошо развитая процедура описания обращения намагниченности в двухподрешеточных ферримагнетиках [287, 289] не может быть применена к $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ с шестью магнитными подрешетками. Кроме того, значительная редукция эффективного магнитного момента, т.е. $4.5 \mu_B$ на ион Cr^{2+} , в парамагнитном состоянии не может быть связана со сложным поведением намагниченности в магнитоупорядоченном состоянии. Возможным объяснением может быть предположение о прямом перекрытии $d(z^2)$ орбиталей в близко - расположенных квадратах Cr_4O_4 и Cr_5O_5 . Как уже отмечалось, эти два полиэдра некопланарны и связаны через общий

кислород. Достаточно короткое расстояние $d(\text{Cr-Cr}) = 3.08 \text{ \AA}$ делает возможным организацию дополнительной химической связи, как уже было показано для Cr_2SiO_4 [290]. Таким образом, следует ожидать редукции магнитного момента для Cr^{4+} и Cr^{5+} , который соответствует трем неспаренным электронам на этих ионах. На самом деле, грубая оценка усредненного парамагнитного момента для системы, содержащей четыре иона Cr^{2+} с $S = 2$ и два с $S = 3/2$ приведет к $\mu = 4.5 \mu_B$ на Cr^{2+} . В настоящее время неясно, связан ли эффект переноса заряда в спектрах XAS для $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ с уменьшенным парамагнитным моментом.

Ортофосфат хрома (II) $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ представляет собой редкий случай слабого ферромагнетика, основанного лишь на одном переходном металле Cr^{2+} . В магнитоупорядоченном состоянии $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ демонстрирует последовательность обращения намагниченности, чувствительную к протоколу измерений, то есть режимов охлаждения в поле или без поля. Значительная редукция эффективного магнитного момента $4.5 \mu_B/\text{Cr}^{2+}$, по сравнению со спиновым моментом $4.9 \mu_B/\text{Cr}^{2+}$, не может быть приписана к низкоспиновому состоянию какой – либо из кристаллографических позиций Ян – Теллеровских катионов $3d^4 \text{Cr}^{2+}$. Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи К-края указывают на двухвалентное высокоспиновое состояние хрома. Слабый ферромагнетизм и несколько обращений намагниченности, наблюдаемые в этом соединении, могут быть отнесены к неполной компенсации и искажению парциальных функций намагничивания Cr^{2+} в шести независимых кристаллографических позициях.

§5.3. Сосуществование активных электрической и магнитной подсистем в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

Структурные свойства полиморфных фаз $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ впервые были описаны в работе [291]. Высокотемпературная разупорядоченная β - фаза была обнаружена при температурах выше 1047°C . Здесь упорядочен только слой Li и Zr, тогда как слой Cu и Li разупорядочен приблизительно на $1/3$. На рисунке 5.14 а для простоты все позиции катионов показаны полностью упорядоченными. В разупорядоченном слое ионы меди/лития находятся в связанных между собой через вершины октаэдрах MO_6 ($\text{M} = \text{Cu, Li}$) которые содержат 4 короткие связи $2.098 \text{ \AA}$ и две длинных связи $2.26 \text{ \AA}$ для меди и $2.45 \text{ \AA}$ для лития. С понижением температуры октаэдры CuO_6 испытывают Ян – Теллеровское искажение, что приводит к большему, практически 100%, упорядочению в слое Li-Cu так, что ионы меди формируют ленты из соединенных по ребру квадратов CuO_4 , как показано на рисунке 5.14 б. Угол связи $\angle \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ составляет 94° , что отвечает ферромагнитному обмену и близко к критическому значению угла связи медь – кислород – медь 96° , разделяющему ферро- и антиферромагнитное значение обменного магнитного взаимодействия [292]. Ионы лития занимают две позиции, причем позиция Li_1 находится между разными слоями Cu-Li, наполовину заполнена и подвижна.

Керамические образцы γ - $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ были синтезированы из Li_2CO_3 , ZrO_2 и CuO , взятых в стехиометрическом соотношении при отжиге сначала при $T = 700^\circ\text{C}$ для первоначального разложения карбонатов, а затем в токе кислорода при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 24 и 48 часов с последующим охлаждением в токе кислорода. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 5.15 а и б, соответственно. При увеличении времени отжига наблюдалось появление дополнительных пиков примесной фазы CuO . Все исследования физических свойств проводились на однофазном образце.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ исследовалась в режиме охлаждения в поле 0.1 Т в интервале температур 2 – 350 К и представлена на рисунке 5.16.

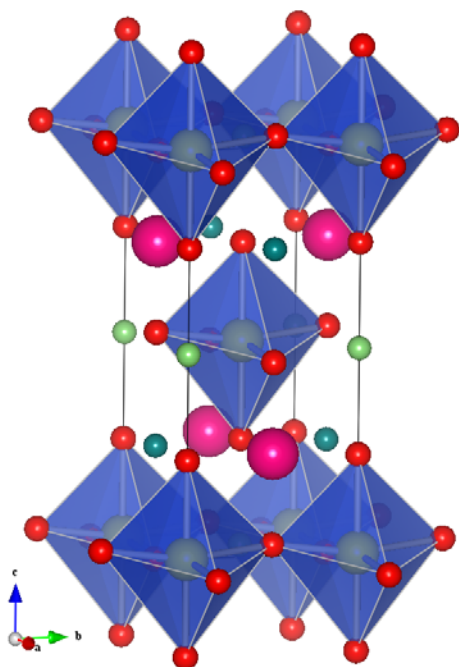


Рисунок 5.14 а. Элементарная ячейка β - $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Катионы меди Cu^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении, катионы Zr^{4+} и Li^+ обозначены отдельными сферами большего и меньшего размера, сферы обозначают две позиции ионов соответственно.

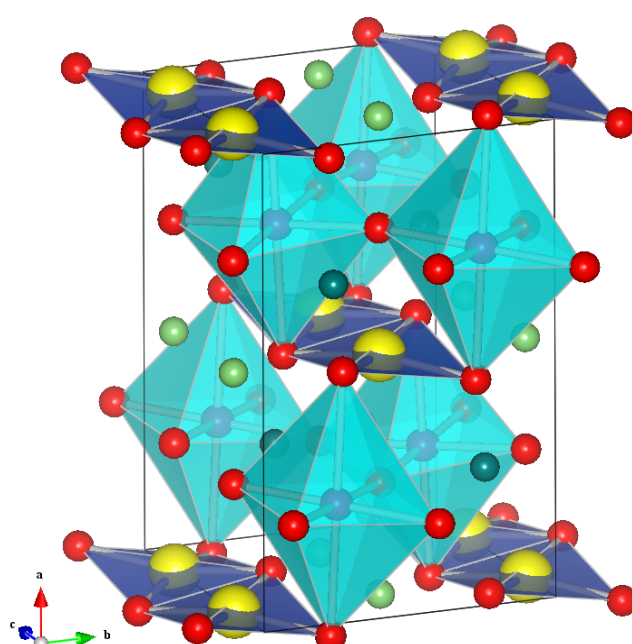


Рисунок 5.14 б. Элементарная ячейка γ - $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Катионы меди Cu^{2+} находятся в квадратном окружении кислорода, катионы Zr^{4+} и Li^+ обозначены отдельными сферами большего и меньшего размера, сферы обозначают две позиции ионов соответственно.

При понижении температуры зависимость $\chi(T)$ демонстрирует Кюри – Вейссовское нарастание и максимум при 8 К, что указывает на антиферромагнитный характер магнитного упорядочения в системе при низких температурах. Ниже температуры максимума магнитная восприимчивость убывает менее чем на 10%, что далеко от поведения классического антиферромагнетика с легкой осью намагничивания и, свидетельствует о

сложности устройства антиферромагнитной фазы, которая, скорее всего неколлинеарна.

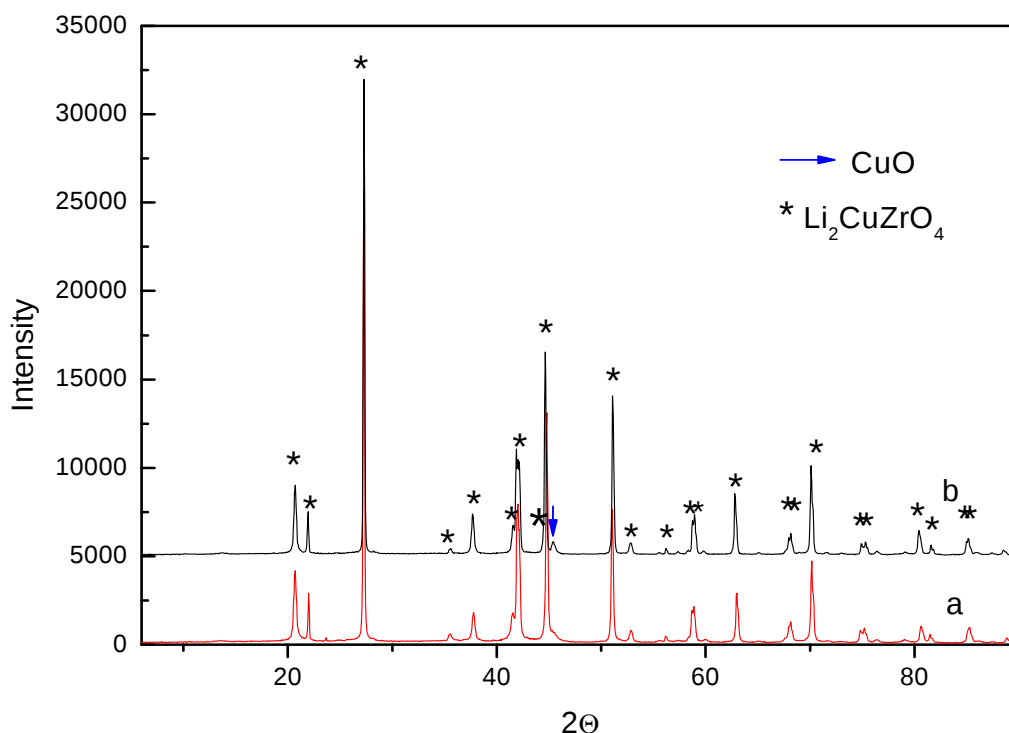


Рисунок 5.15. Рентгенограммы γ - $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, полученные после отжига в токе кислорода в течение 24 часов (a) и 48 часов (b). Пики фазы отмечены звездочками, пик примеси CuO отмечен стрелкой.

Обработка высокотемпературной области по закону Кюри – Вейсса, согласно формуле 2.10, позволила определить температурно – независимый вклад $\chi_0 = 8.03 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, константу Кюри $C = 0.39$ K·emu/mol и температуру Вейсса $\Theta = 11.6$ K.

Видно, что с понижением температуры зависимость $\chi(T)$ отклоняется вниз от закона Кюри – Вейсса, что проявляется более ярко в масштабе $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$, как показано на вставке к рисунку 5.16. Подобное поведение характерно для систем с сильными антиферромагнитными корреляциями.

Малое значение температурно – независимого вклада χ_0 связано, по – видимому, с компенсацией Ван – Флека вклада для Cu^{2+} суммой диамагнитных констант Паскаля в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Сумму диамагнитных констант

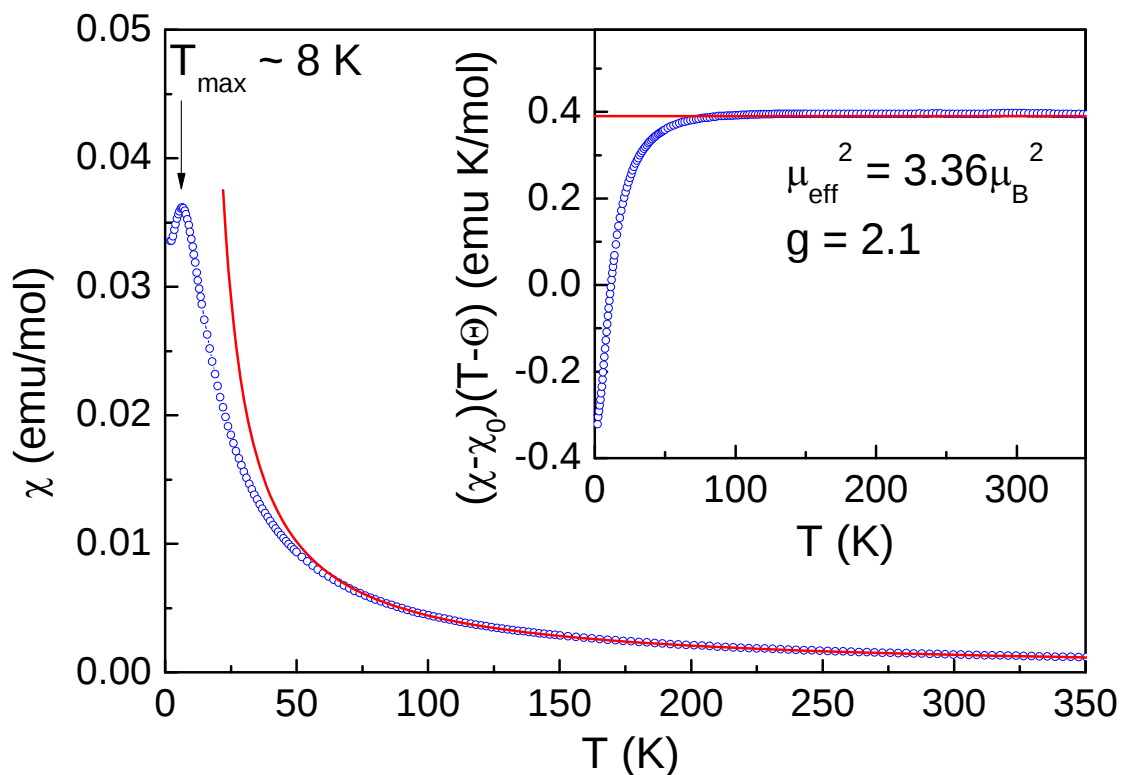


Рисунок 5.16. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренная в режиме охлаждения в поле $B = 0.1$ Т. На вставке представлена температурная зависимость функции $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$. Сплошной линией представлена аппроксимация экспериментальных данных законом Кюри – Вейсса.

Паскаля в этом соединении в соответствии с [156] можно определить, как $\chi_{\text{dia}} = -7.1 \cdot 10^{-5}$ emu/mol. Парамагнитная восприимчивость Ван – Флека для Cu^{2+} , определяется по формуле 2.12. Представление об энергетическом зазоре ΔE может быть получено, в частности из первопринципных расчетов энергетического спектра $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. В работе [293] плотность состояний $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ была определена методом приближения локальной плотности (LDA). Хотя в работе не приведено точное значение ΔE , из представленных графических данных (Рисунок

5.17), эту величину можно оценить как 0.78 meV, что определяет Ван – Флековский вклад как $\chi_{vV} = 16.9 \cdot 10^{-5}$ emu/mol. Тем самым, $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_{vV}$ составляет величину $\sim 10^{-5}$ emu/mol, что близко к значению, определенному из аппроксимации.

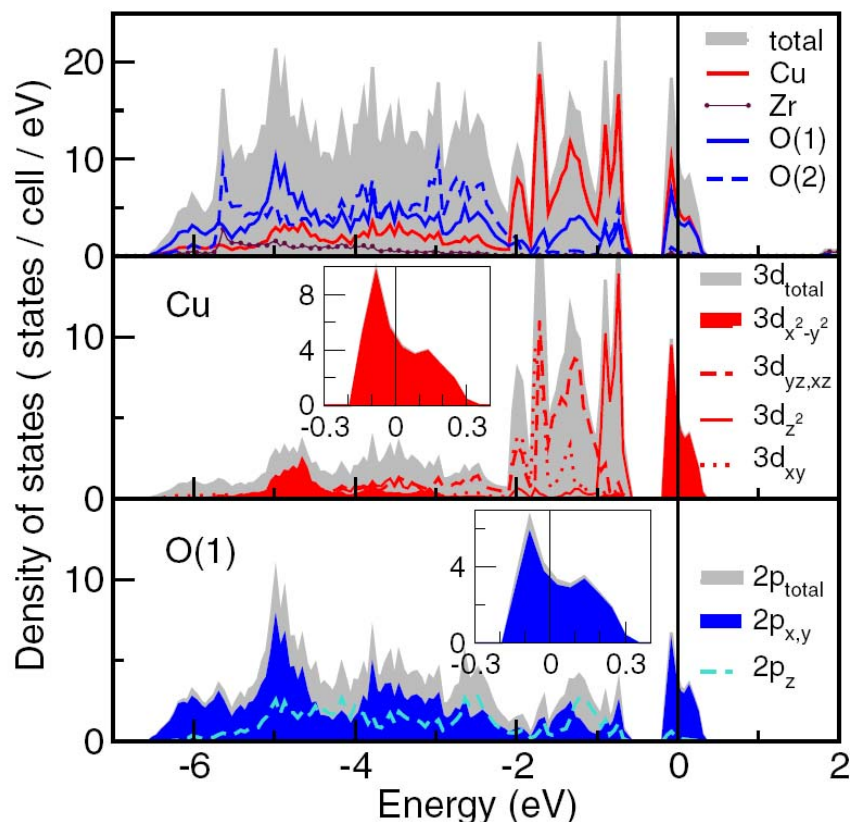


Рисунок 5.17. Плотность состояний, рассчитанная методом LDA, для $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ [293].

Положительная величина температуры Вейсса $\Theta = 11.6$ К указывает на присутствие ферромагнитных корреляций в системе $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. В теории среднего поля температура Вейсса определяется суммой всех обменных интегралов, согласно формуле 2.15.

Экспериментальное значение константы Кюри C может быть использовано для расчета квадрата эффективного магнитного момента, согласно формуле 2.13. Из значения эффективного магнитного момента, в свою очередь, можно определить значение g – фактора, согласно формуле 2.14. Тем самым, квадрат

эффективного момента в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ составляет $\mu_{\text{eff}}^2 = 3.12 \mu_B$, и g – фактор можно оценить как $g = 2.04$. Полученное значение g – фактора близко к экспериментально – определенному значению методом электронного парамагнитного резонанса. Усредненный g – фактор для порошка при высоких температурах составляет порядка 2.05, как показано на рисунке 5.18. С понижением температуры, он отклоняется от своего высокотемпературного значения, указывая на антиферромагнитные корреляции, и ниже 6.5 К ЭПР сигнал обнаружен не был.

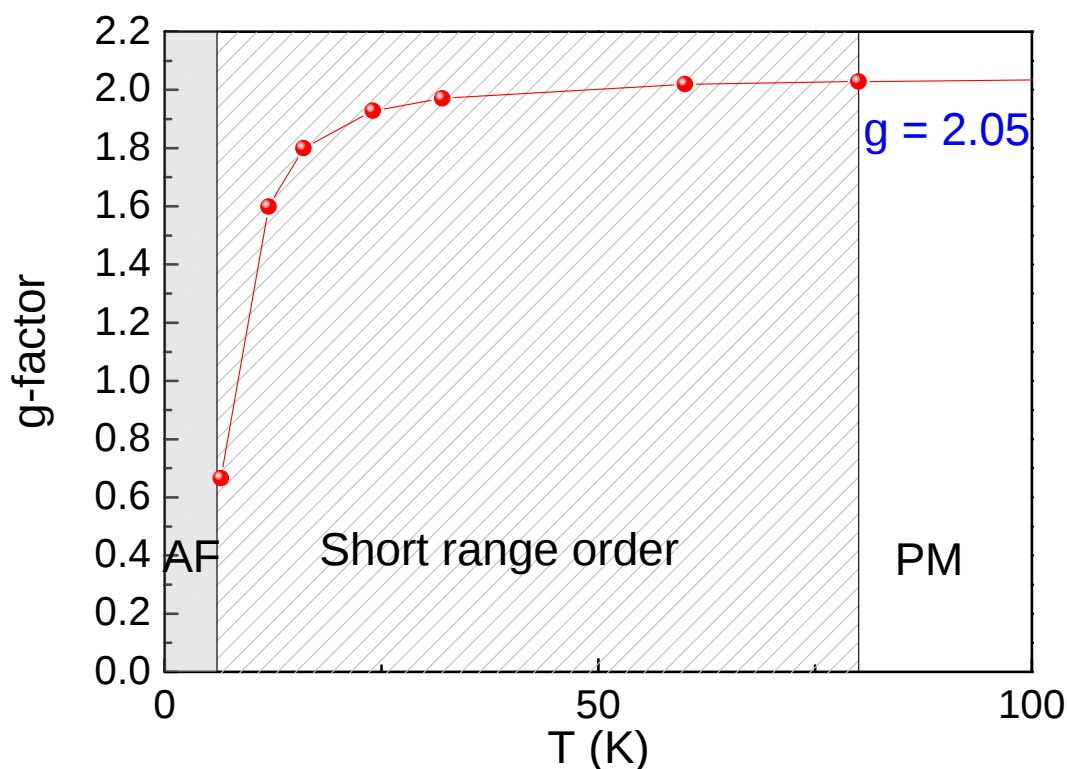


Рисунок 5.18. Температурная зависимость g – фактора, определенного на порошке $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Для установления температуры магнитного упорядочения в системе $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ были выполнены подробные низкотемпературные измерения магнитной восприимчивости, теплоемкости и спектров рассеяния мюонов, представленные на рисунке 5.19. Видно, что максимум при 8 К на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ не соответствует формированию магнитоупорядоченного состояния. Тогда как дальний магнитный порядок

возникает при более низкой температуре $T_N = 6.8$ K, при которой демонстрируют аномалию температурные зависимости производной магнитной восприимчивости $d\chi/dT$, теплоемкость C и поперечная скорость релаксации мюонов.

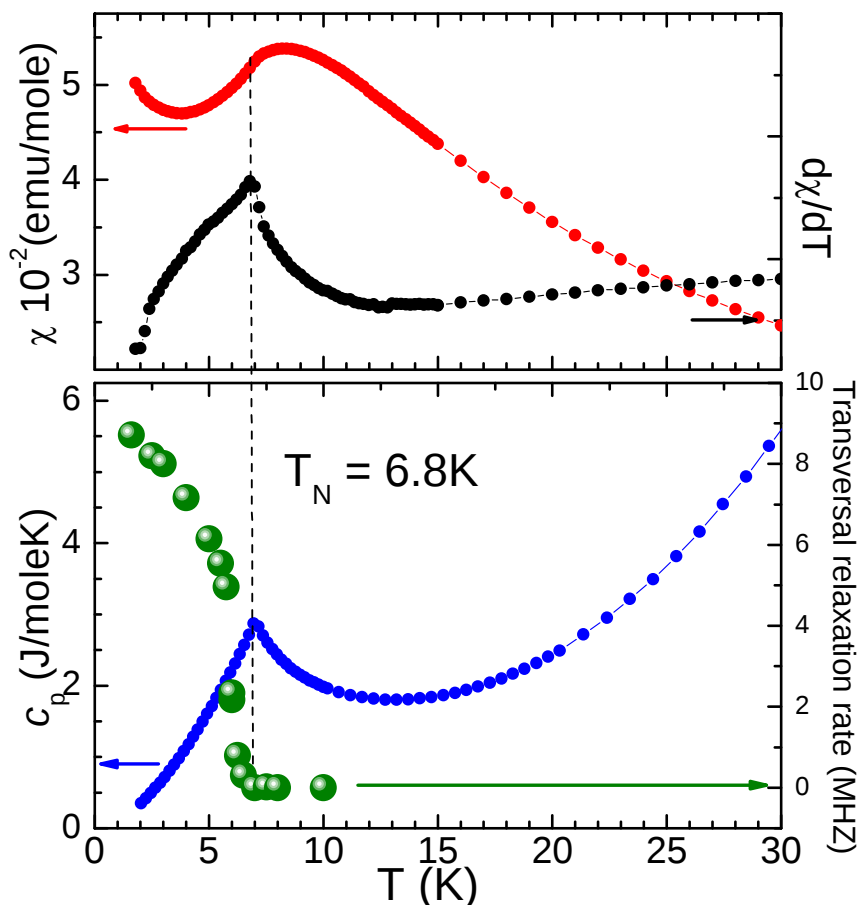


Рисунок 5.19. На верхней панели представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее производной в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. На нижней панели представлены температурная зависимость теплоемкости и поперечной скорости релаксации мюонов в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Для установления параметров магнитной подсистемы и построения магнитной фазовой диаграммы были исследованы кривые намагничивания $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ при различных температурах в магнитных полях до 5, 15 и 50 Т. Как показано на рисунке 5.20, в низких полях зависимости $M(H)$, измеренные при $T < T_N$, демонстрируют спин – флоп переход, который проявляется в виде максимума

на производной кривой намагничивания при 4 Т. При температурах $T > T_N$, зависимости $M(H)$ демонстрируют нелинейный рост при увеличении поля.

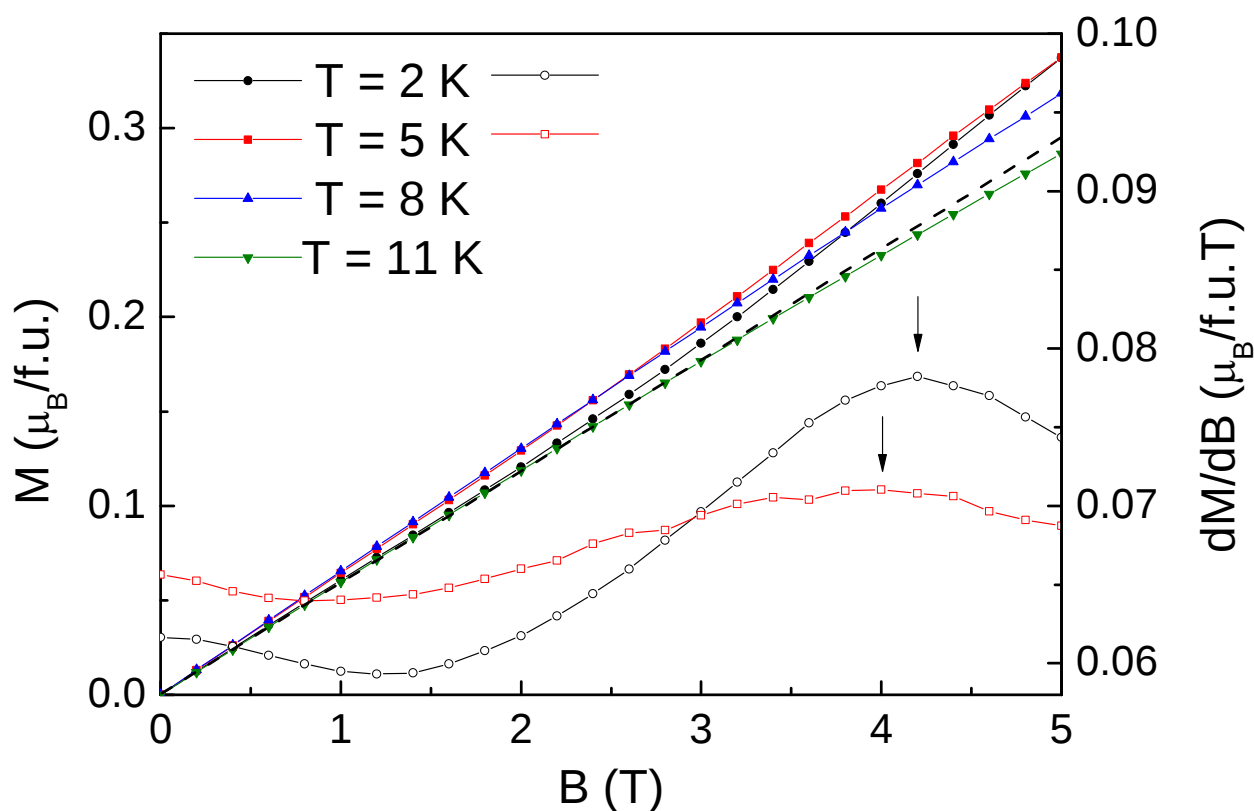


Рисунок 5.20. Кривые намагничивания (закрашенные символы) и их производные (пустые символы) для $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Стрелками отмечены поля спин – флоп перехода, установленные для 2 и 5 К. Пунктирная линия приведена для наглядной демонстрации нелинейного роста зависимостей $M(H)$, измеренных при $T > T_N$.

В больших магнитных полях полевая зависимость намагниченности, измеренная при 4.2 К, также демонстрирует спин – флоп переход, который проявляется более ярко на производной, как показано на рисунке 5.20. Однако, момент насыщения в поле 15 Т не достигнут. Только при приложении поля 50 Т был достигнут полный момент насыщения $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, как показано на рисунке 5.21. На производной от момента насыщения спин – флоп и спин – флип переходы проявляются в виде изломов при $B_{\text{sflip}} \approx 4$ Т и $B_{\text{sflip}} \approx 15.7$ Т. Величина

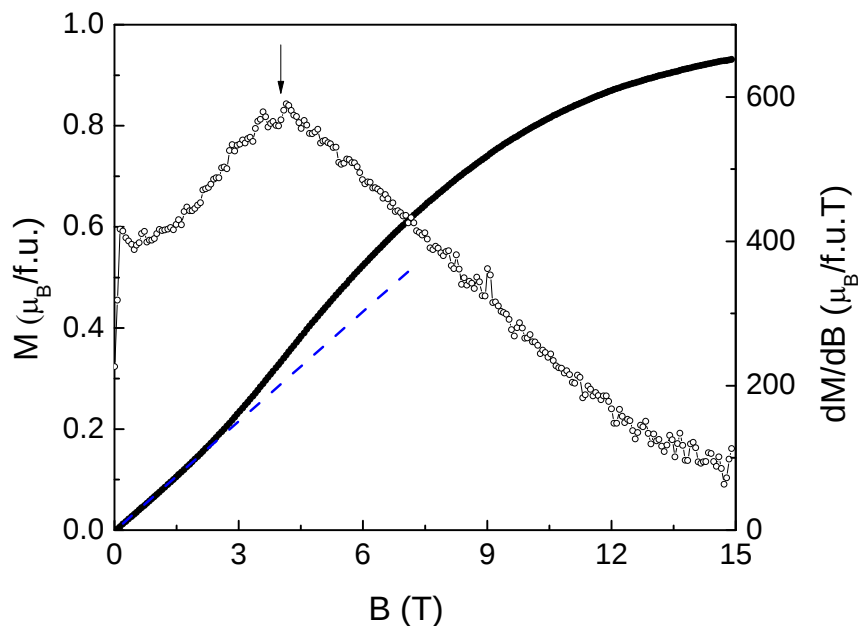


Рисунок 5.21 Кривая намагничивания (закрашенные символы) и ее производная (пустые символы) для $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренная при 4.2 К. Стрелкой отмечено поле спин – флоп перехода. Пунктирная линия приведена для наглядной демонстрации роста магнитного момента выше поля спин – флопа.

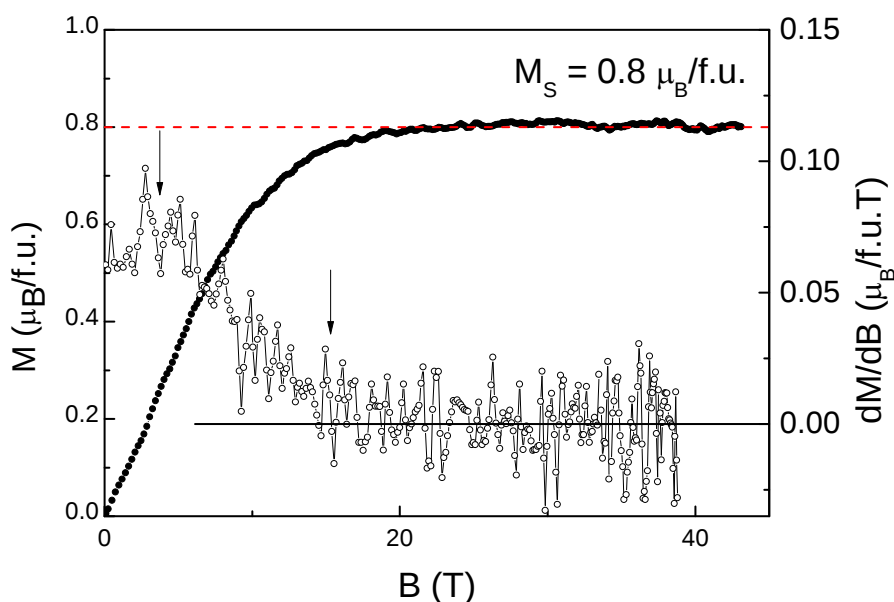


Рисунок 5.22. Кривая намагничивания (закрашенные символы) и ее производная (пустые символы) для $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренная при 4.2 К. Стрелками отмечены поля спин – флоп и спин – флип переходов. Пунктирная линия показывает величину момента насыщения.

полного момента насыщения составила $0.8 \mu_B/\text{f.u.}$. Это меньше теоретического значения, определенного по формуле:

$$M_s = ngS\mu_B \quad (5.4)$$

для $g = 2.05$ и спина Cu^{2+} $S = 1/2$ как $1.03 \mu_B/\text{f.u.}$. Однако, измерения кривой намагничивания выполнены при довольно высокой температуре 4.2 K по сравнению с температурой магнитного упорядочения. Температурная зависимость намагниченности при $T < T_N$ описывается функцией Бриллюэна, которая может быть установлена из хода температурной зависимости поперечной скорости релаксации мюонов, представленной на рисунке 5.18. Можно определить из имеющихся данных, что при 4.2 K полный момент насыщения составит 82% от значения при абсолютном нуле температуры или $0.82 \cdot 1.03 \mu_B/\text{f.u.} = 0.80 \mu_B/\text{f.u.}$, что и было получено в эксперименте.

Для лучшего понимания формирования магнитоупорядоченной структуры в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ была измерена также кривая намагничивания в импульсных магнитных полях при 11 K , показанная на рисунке 5.23. Представленная зависимость нелинейна, благодаря ферромагнитно скоррелированным моментам. Для ее анализа вычиталась линейная составляющая, определенная выше 40 T , как показано пунктирной линией на рисунке 5.23. Разностная кривая аппроксимировалась модифицированной функцией Бриллюэна [294]:

$$M(B) = M_s \tanh\left(\frac{NM_s B}{k_B N_A T}\right) \quad (5.5)$$

где M_s – момент насыщения и N – число ферромагнитно скоррелированных спинов. При $T = 11 \text{ K}$ момент насыщения составил $0.63 \mu_B/\text{f.u.}$, а число ферромагнитно – скоррелированных спинов составил $\sim 10^4$. Тем самым, с понижением температуры в системе присутствуют одно – или двухмерные ферромагнитные корреляции, тогда как дополнительное антиферромагнитное обменное взаимодействие приводит к дальнему порядку.

Исследования теплоемкости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ были выполнены в температурном интервале $0.1 - 300 \text{ K}$ при приложении магнитного поля до 9 T . Аномалия, отвечающая формированию магнитоупорядоченного состояния при $T_N = 6.8 \text{ K}$,

смещается вниз при приложении внешнего магнитного поля, как показано на Рис. 5.24, что характерно для антиферромагнетиков.

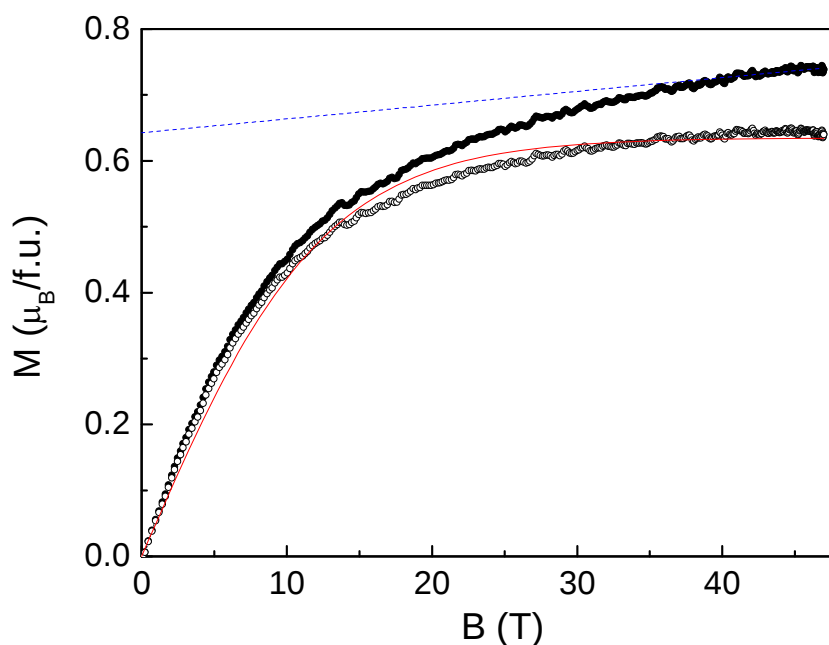


Рисунок 5.23. Кривая намагничивания (закрашенные символы) $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренная при $T = 11$ К. Разность между кривой намагничивания и линейным ходом в высоких полях (пунктирная линия) представлена пустыми символами. Сплошной линией представлена аппроксимация разностной кривой модифицированной функцией Бриллюэна.

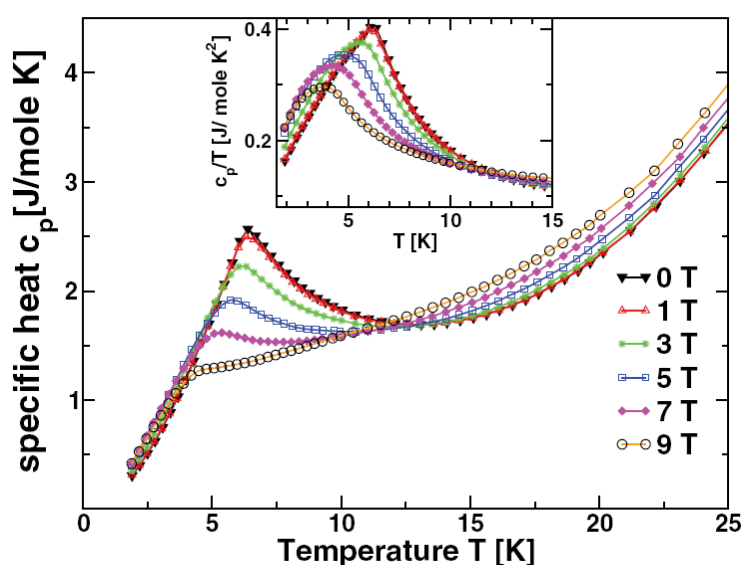


Рисунок 5.24. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренные в полях 0 – 9 Т.

Неожиданным явилось обнаружение линейного вклада в теплоемкость γT ($\gamma = 134 \text{ mJ/molK}^2$) в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ при самых низких температурах. Наиболее ярко он проявляется в масштабе C_p/T от T , как показано на рисунке 5.25.

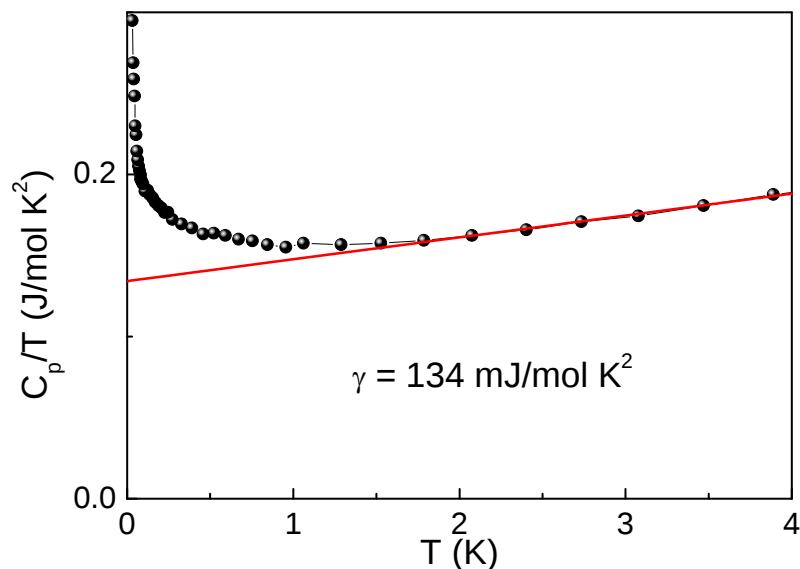


Рисунок 5.25. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ при сверхнизких температурах.

Для разделения решеточного C_{lat} и магнитного C_{magn} вклада в теплоемкость $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ исследовалась температурная зависимость $C_p(T)$ вплоть до комнатной температуры. Затем решеточный вклад аппроксимировался суммой кубического слагаемого и функцией Дебая, согласно формуле 2.2. На рисунке 5.25 в масштабе C_p/T от T представлены экспериментальные данные и аппроксимация, которая позволила определить температуру Дебая $\Theta_D \sim 500 \text{ K}$.

Магнитный вклад в теплоемкость C_{magn} , показанный на рисунке 5.26, был получен при вычитании решеточного вклада C_{lat} из полной теплоемкости C_p системы $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Интегрирование зависимости $C_{\text{magn}}/T(T)$ необходимо для определения магнитного вклада в энтропию S_{magn} , который также показан на рисунке 5.26. Тем самым полная магнитная энтропия здесь составила $\sim 6 \text{ J/molK}$. Теоретическое значение S_{magn} может быть рассчитано по формуле 2.5.

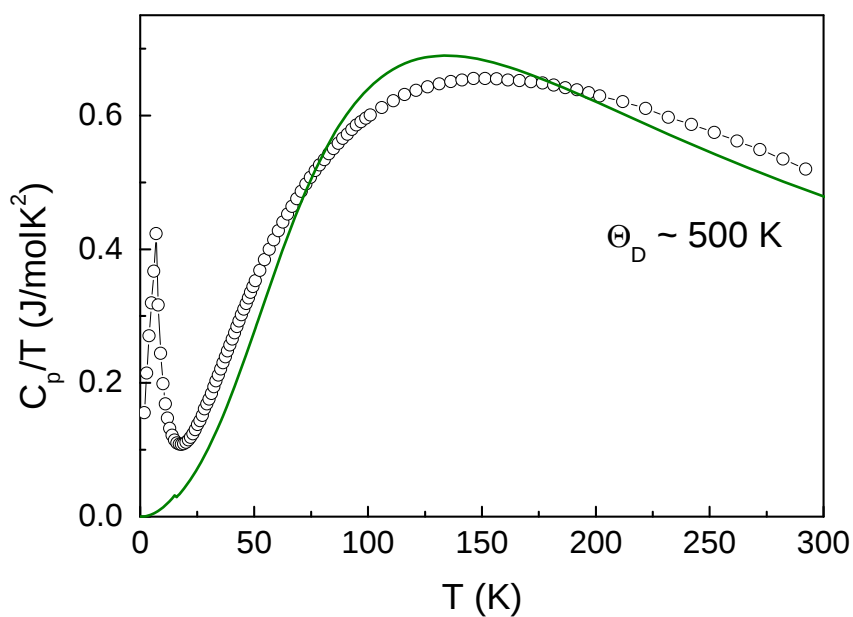
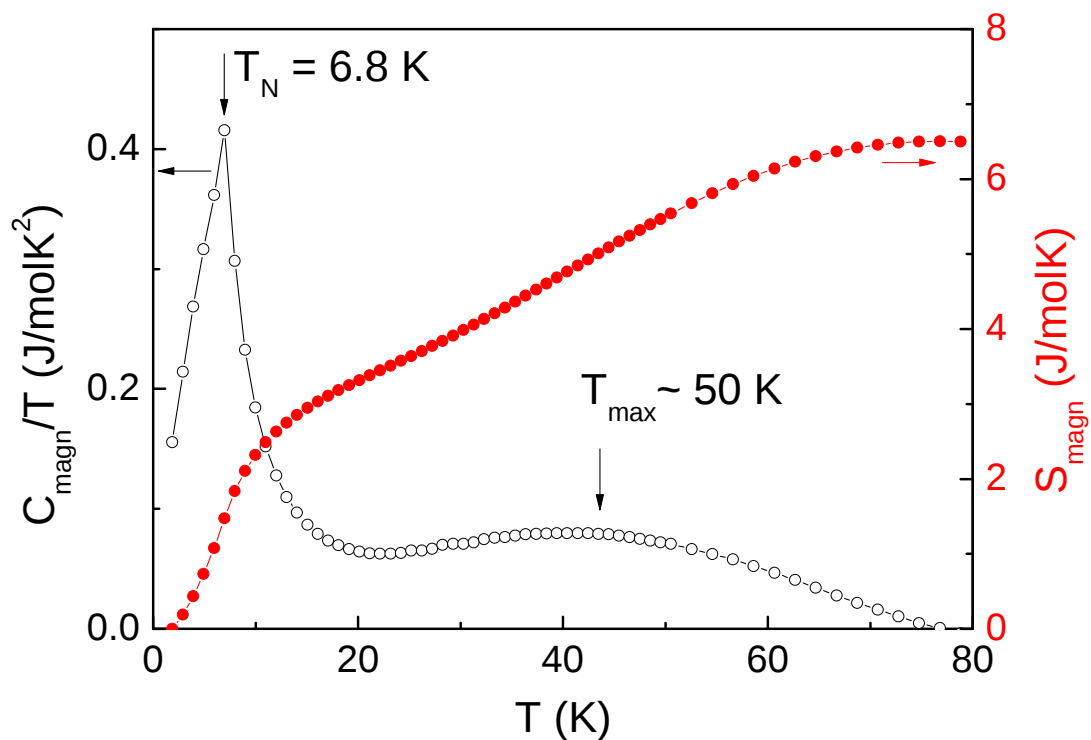


Рисунок 5.26. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Сплошной линией показан решеточный вклад в теплоемкость.



Рисцнок 5.27. Температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость (открытые символы) и магнитной энтропии (закрытые символы) в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Вертикальными стрелками обозначены температуры магнитного фазового перехода при T_N и широкого корреляционного максимума T_{max} .

Тем самым, в отсутствие немагнитного аналога для системы $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ удалось описать решеточный вклад и получить хорошее соответствие теоретической и экспериментальной магнитной энтропии.

Полученная температурная зависимость магнитной теплоемкости $C_{\text{magn}}/T(T)$ демонстрирует аномалию λ - типа при магнитном упорядочении системы при $T_N = 6.8$ К и широкий максимум при температуре $T_{\text{max}} \sim 50$ К. Присутствие широкого максимума при высоких температурах на зависимости $C_{\text{magn}}/T(T)$ отражает некоторое разупорядочение или присутствие двухуровневой системы. Интересно отметить, что приблизительно при той же температуре на температурных зависимостях действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости также присутствуют аномалии.

Как показано на рисунке 5.28, на зависимости $\epsilon'(T)$ присутствует ступенька, и на зависимости $\epsilon''(T)$ присутствует максимум. С понижением частоты аномалии на обеих зависимостях смещаются вниз по температуре, что указывает на стекольную природу перехода.

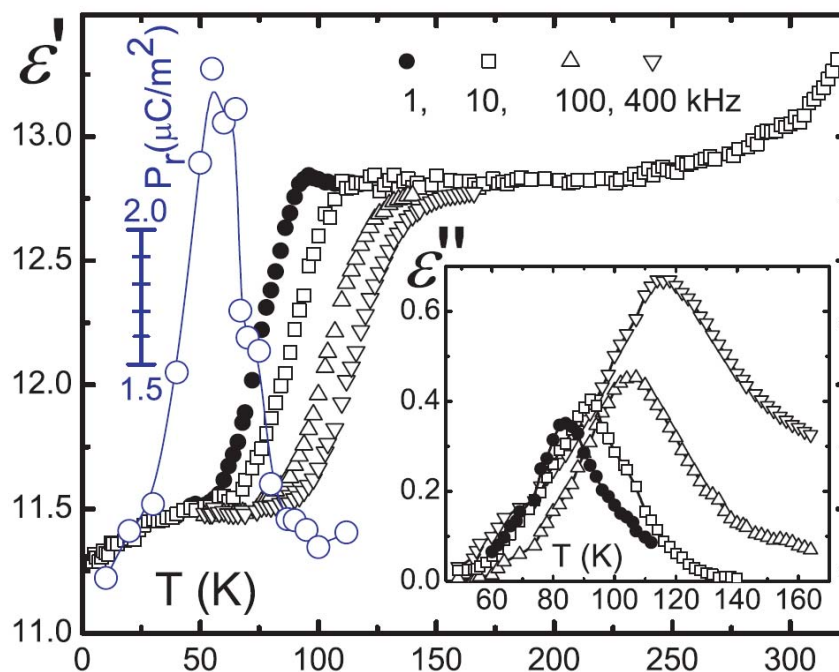


Рисунок 5.28. Температурные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической константы в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, измеренные на разных частотах. Температурная зависимость поляризации P_r показана открытыми символами.

При детальном анализе кристаллической структуры соединения $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ необходимо упомянуть о двух позициях лития $\text{Li}_{\text{II}}(4b)$ со 100% занятостью и $\text{Li}_{\text{I}}(8l)$ с 50% занятостью, что схематично показано на рисунке 5.29.

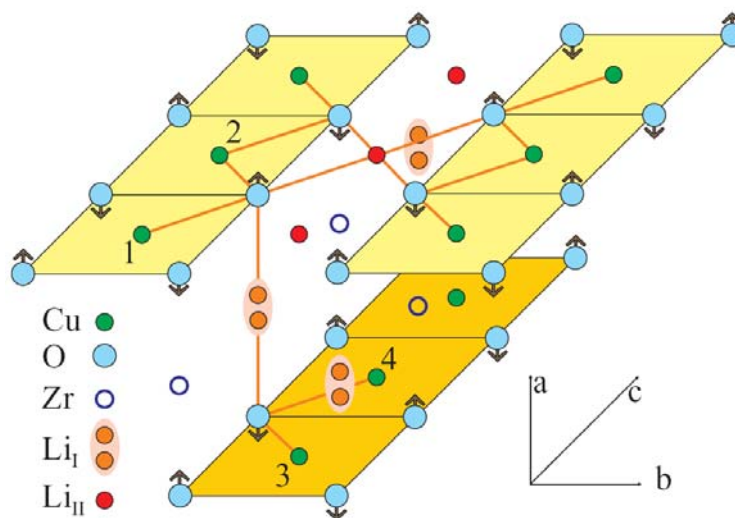


Рисунок 5.29. Фрагмент идеализированной структуры $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ со схемой суперобмена через связь $\text{Cu-O-}^7\text{Li}_{\text{II,I}}$. Стрлками схематично представлены смещения атомов кислорода в реальной структуре.

Необычно большая величина фактора Дебая – Валлера предполагает расщепление позиции Li_{I} , которую можно представить в виде двухъямного потенциала, в котором ион Li_{I} может занимать два равновесных положения, разделенных энергетическим барьером U_b . При низких температурах $k_B T \ll U_b$, расщепление позиции Li_{I} можно представить как двухуровневую систему, описываемую в терминах туннелирующих ионов Li^+ , что эквивалентно псевдоспину $S = 1/2$ центров с квантовой разориентацией электрического диполя вдоль оси a . Тем самым, $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ представляет собой уникальную модельную систему для исследования взаимодействия двух низкоразмерных квантовых систем: магнитных купратных плоскостей и плоскостей электрических диполей Li_{I} [295].

Дополнительное подтверждение предложенной модели было получено в исследованиях ЯМР отклика ^7Li в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, при низких температурах при развертке магнитного поля $H \perp a$ на частоте 38 МГц, рисунок 5.30. При

температуре 150 К ЯМР спектр ^7Li выглядит как единая линия. Однако, детальный анализ ее полуширины и скорости релаксации указывают на суперпозицию двух линий с шириной ~ 0.01 Т. При температурах от 100 К и ниже на ЯМР спектре ^7Li присутствуют две хорошо разрешенные линии. Необычный сдвиг и уширение левой линии позволяют приписать ее подвижной позиции Li_I . Характеристическая температура 100 К определяет замерзание позиции Li_I . Правая линия, приписываемая неподвижной позиции Li_{II} , демонстрирует обычный рост ширины из-за спиновых флуктуаций при приближении к температуре Нееля. Тогда как левая линия Li_I аномально уширена, что указывает на отсутствие порядка в этой подсистеме.

Такое стекольное замерзание подсистемы Li_I может в частности приводить к заметно большому вкладу γT в теплоемкость, обнаруженному нами ранее. Причем, магнитная подсистема ионов меди Cu^{2+} также “чувствует” эффект замерзания ионов Li_I . Так в исследованиях спектров электронного парамагнитного резонанса в больших магнитных полях (рисунок 5.31) было показано, что при 100 К линия ЭПР хорошо описывается единичной линией Лоренца. При низких температурах ЭПР линия описывается двумя Лоренцианами равной интенсивности.

Интересно, что хотя система $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ содержит регулярную решетку диполей, дальний порядок в системе Li_I отсутствует, а ранее стекольные состояния наблюдались только в сильно нестехиометрических разупорядоченных системах [296]. Тогда источником случайного распределения состояний Li_I в наших образцах могут быть спирально скоррелированные магнитные спины, которые могут наводить квазислучайный потенциал на позициях лития. Тем самым, можно предположить несоизмеримую спиральную структуру для медных цепочек, которые испытывают переход в магнитупорядоченное состояние за счет взаимодействия друг с другом.

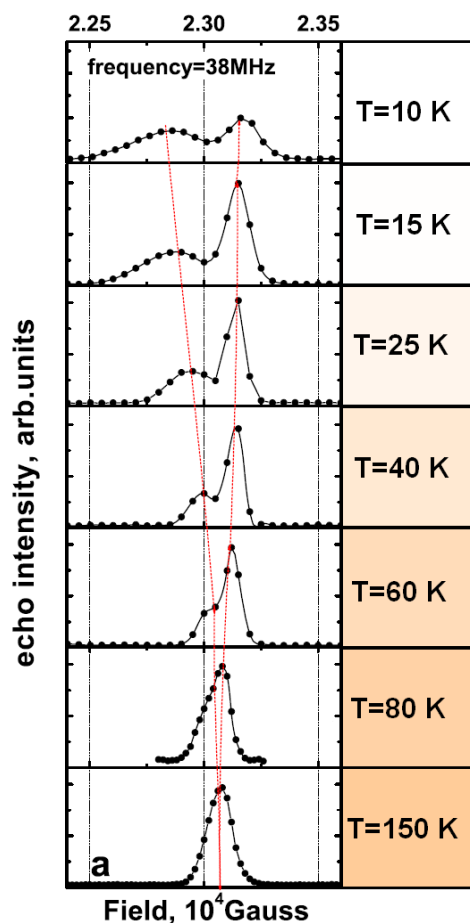


Рисунок 5.30. Избранные спектры ЯМР отклика ^7Li ориентированного образца $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, полученные при $\text{H} \perp \text{a}$ на частоте 38 МГц.

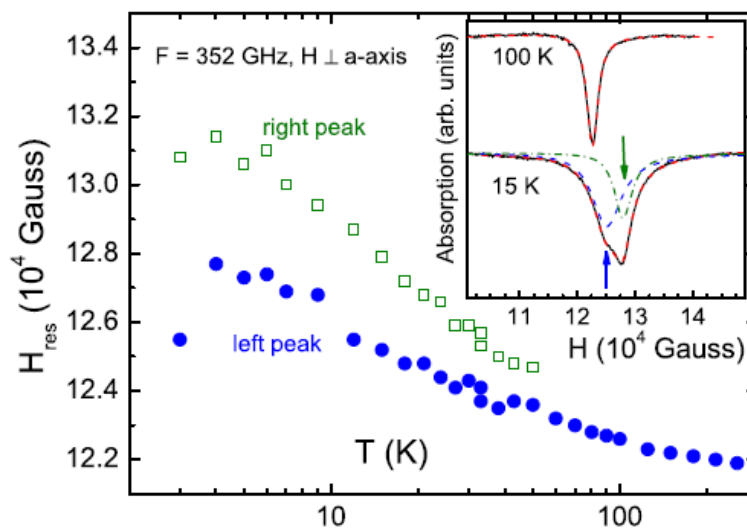


Рисунок 5.31 На вставке представлены ЭПР спектры на частоте 352 ГГц для поля $\text{H} \perp \text{a}$ при 100 К и 15 К. Пунктирными линиями показано разложения на Лоренцианы. На главной панели представлены температурные зависимости резонансного поля пиков.

Для исследования квантового основного состояния $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ был выполнен расчет энергетического спектра методом локальной спиновой аппроксимации LSDA, как показано на рисунке 5.32, и сделана оценка обменных магнитных взаимодействий, показанных на рисунке 5.33.

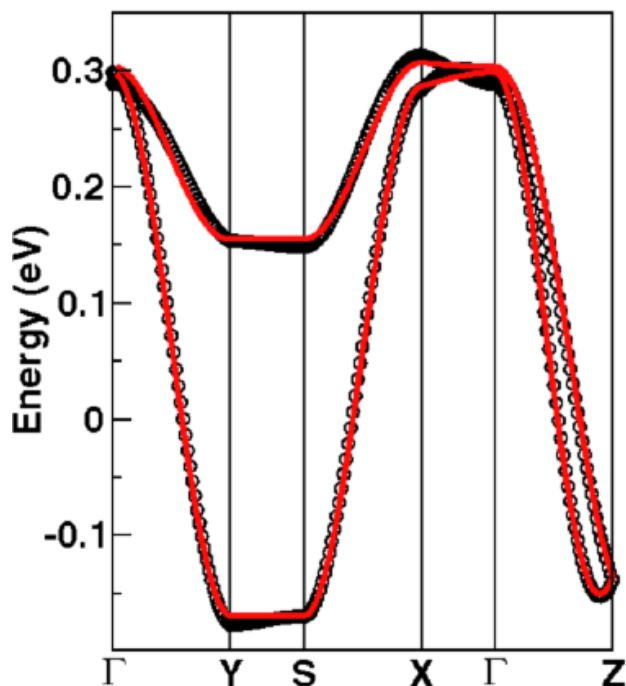


Рисунок 5.32. Зонная структура $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, рассчитанная LSDA.

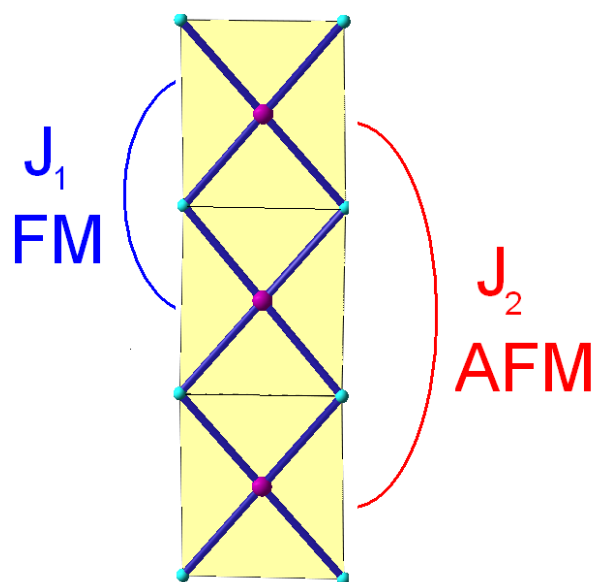


Рисунок 5.33. Схематическое представление медной цепочки в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ и интегралы обменного взаимодействия между ближайшими соседями J_1 и следующими за ближайшими соседями J_2 .

Обменное взаимодействие в цепочке между ближайшими соседями было найдено ферромагнитным $J_1 = 151$ К, следующее за ближайшим – антиферромагнитным $J_2 = 35$ К ($\alpha = -J_2/J_1 = 0.23$), что позволяет рассматривать $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, как систему расположенную вблизи квантовой критической точки $\alpha_c = 0.25$, разделяющей ферромагнитную цепочку $0 < \alpha < \alpha_c$ и антиферромагнитный геликоид $\alpha > \alpha_c$. Межцепочечное взаимодействие составило $J_3 = 6$ К. Если построить фазовую диаграмму известных соединений с медными цепочками, как показано на рисунке 1.14, то $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ оказывается самым близким к α_c , что

позволяет предположить для него в качестве квантового основного состояния несоизмеримый длиннопериодный геликоид [56].

Экспериментально квантовое основное состояние $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ исследовалось с помощью деполяризации мюонов. Как показано на рисунке 5.34, временная зависимость мюонной спиновой поляризации, полученная при 1.6 К, значительно лучше описывается в модели неколинеарного порядка, по сравнению с коллинеарно упорядоченной моделью.

В работах [297,298] исследовались ЯМР спектры $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ в широком интервале температура. При $T_N = 6.8$ К также было обнаружено антиферромагнитное упорядочение, причем особенности экспериментальных спектров указывали на формирование неколлинеарной магнитной структуры.

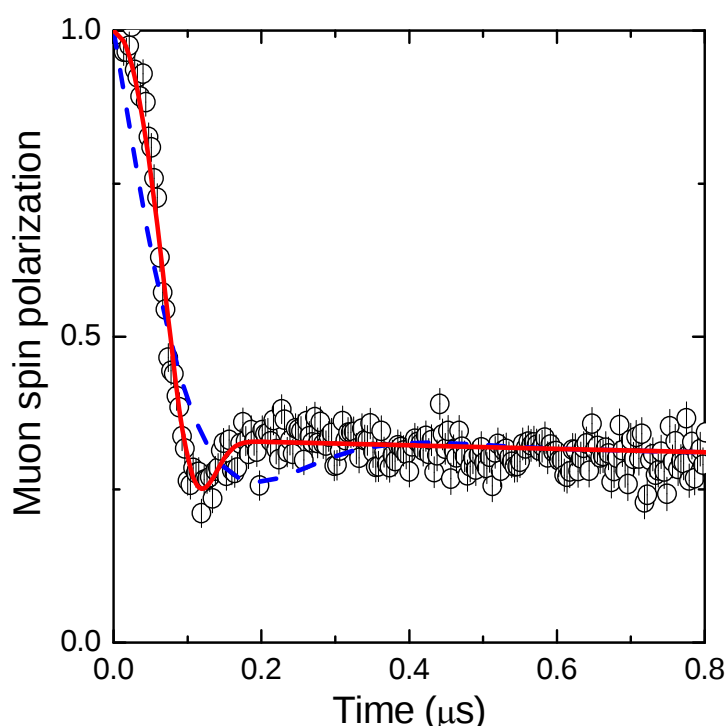


Рисунок 5.34. Временные зависимости мюонной спиновой поляризации $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ при 1.6 К. Сплошной линией показана аппроксимация в модели неколинеарного порядка, пунктирной линией показана аппроксимация в коллинеарно упорядоченной модели.

В заключение, на основании полученных термодинамических данных $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ была построена магнитная фазовая диаграмма, представленная на

рисунке 5.35. Здесь приведены данные из теплоемкости, полученные на разных образцах (сферы разного цвета). Квадратами представлены данные из магнитометрии. При высоких температурах $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ представляет собой парамагнетик (PM). Затем с понижением температуры в образце проявляется игра замерзающей случайным образом позиции Li_1 , которая проявляется в виде стекловых эффектов. Ниже $T_N = 6.8$ К система переходит в состояние длиннопериодного несоизмеримого геликоида (IH), которое может быть разрушено полем спин – флопа 4Т.

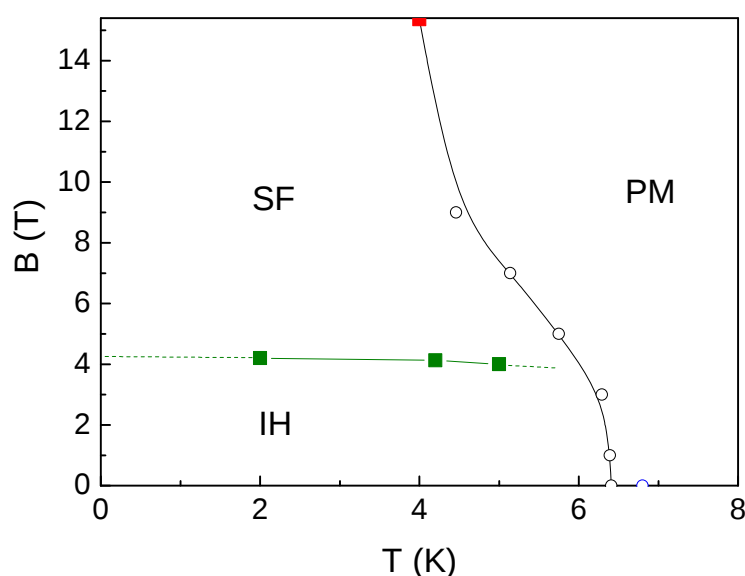


Рисунок 5.35. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, полученная из данных измерения теплоемкости (сферы) и намагниченности (квадраты). На диаграмме присутствуют парамагнитная область (PM), магнитоупорядоченная область с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой (IH) и спин – флоп фаза (SF).

§5.4. Фрустрация обменных взаимодействий в AgFeO_2

Возвращение интереса к фрустрированным магнитным системам вызвало всплеск публикаций по физическим свойствам ABO_2 делафосситов. В этих слоистых соединениях фрустрированы не только взаимодействия между слоями, но и внутрислоевые взаимодействия. Это вытекает, прежде всего, из треугольного расположения магнитоактивных В ионов в слоях, связанных между собой антиферромагнитным взаимодействием. Треугольные слои в структуре делафоссита образованы связанными по ребру BO_6 октаэдрами, а между собой эти слои разделены А ионами в гангельной координации. В ABO_2 структуре делафоссита позицию А могут занимать моновалентные ионы щелочных или переходных металлов Li, Na, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, а позицию В – трехвалентные ионы переходных металлов Cr, Fe, Co, Ni, Rh [299]. Так как либо одна, либо обе позиции катионов в делафосситах могут быть заняты переходными металлами, вопрос магнетизма в этих квазидвумерных соединениях также важен, как и другие аспекты сильнофрустрированных системы [300].

Наиболее изученным представителем семейства делафосситов оказался CuFeO_2 , соответствующий минерал и является собственно делафосситом [301-303]. В этом соединении ионы Cu^{1+} с полностью заполненной 3d – оболочкой не имеют магнитного момента, а ионы Fe^{3+} обладают наполовину заполненной 3d – оболочкой со спиновым $S = 5/2$ и орбитальным $L = 0$ моментами, что позволяет предположить их гайзенберговское поведение. При антиферромагнитном обменном взаимодействии в слое в этой ситуации можно было бы ожидать формирования неколлинеарных 120° магнитных структур в слое для подавления фрустрации обменного взаимодействия. Именно такие структуры и формируются в делафосситах на основе хрома LiCrO_2 [304] и CuCrO_2 [305].

Оказалось, однако, что “классический” делафоссит CuFeO_2 демонстрирует неожиданное для ионов Fe^{3+} изинговское поведение. В качестве основного состояния коллинеарная соизмеримая 4 - подрешеточная ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) структура с волновым вектором $(q, q, 0)$ ($q = 1/4$) в слое была установлена для CuFeO_2 из

нейтронографических измерений. С повышением температуры система переходит в синусоидальную амплитудно-модулированную фазу при $T_1 = 11$ К, где магнитные моменты коллинеарны, а волновой вектор q зависит от температуры ($\sim 1/4 < q < \sim 1/5$). Эта коллинеарная несоизмеримая фаза переходит в парамагнитную фазу при $T_2 = 14$ К [306].

Магнитная структура CuFeO_2 чувствительна к внешнему магнитному полю. Намагниченность демонстрирует целый ряд переходов типа спин – флоп при приложении магнитного поля вдоль оси c на ориентированном образце при 8, 13, 22, 26, 42 и 70 Т, тогда как при $H \perp c$ фазовый переход происходит только при 24 Т. Симуляция методом Монте – Карло позволила предположить, что критические поля на зависимости при $H \parallel c$ соответствуют переходам между различными стабильными магнитными конфигурациями с периодом $4(\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)$, $5(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)$, $3(\uparrow\uparrow\downarrow)$, $7(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)$, $6(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)$ и $1(\uparrow)$. Этот анализ был выполнен, пренебрегая межслоевыми взаимодействиями, что привело к сопоставимым величинам обменов между ближайшими соседями (NN), вторыми (2NN) и третьими (3NN) ближайшими соседями [307].

В обширном семействе делафосситов ABO_2 наименее изученным являлся феррит серебра AgFeO_2 . По нашим сведениям, доступная информация о его свойствах была ограничена сведениями о двух поли типах, то есть ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}$) [301] и гексагональной 2R (пространственная группа $P6_3/mmc$) [302] кристаллических структурах. Феррит серебра состоит из последовательно чередующихся двумерных плотноупакованных слоев А из катионов серебра в гангельной координации О – Ag^+ - О и слоев В из слегка искаженных соединенных по ребру октаэдров Fe^{3+}O_6 . Политипы 3R и 2H отличаются друг от друга типами упаковки, как показано на рисунке 5.36. Параметры кристаллической структуры политипов AgFeO_2 3R и 2H [308,309] наряду с параметрами CuFeO_2 [308] представлены в Таблице 5.2.

Обладая такой же электронной конфигурацией А – слоя, как и в CuFeO_2 , феррит серебра является полупроводником, что было доказано экспериментально [310]. Электронная структура AgFeO_2 обсуждалась в работах [311-313].

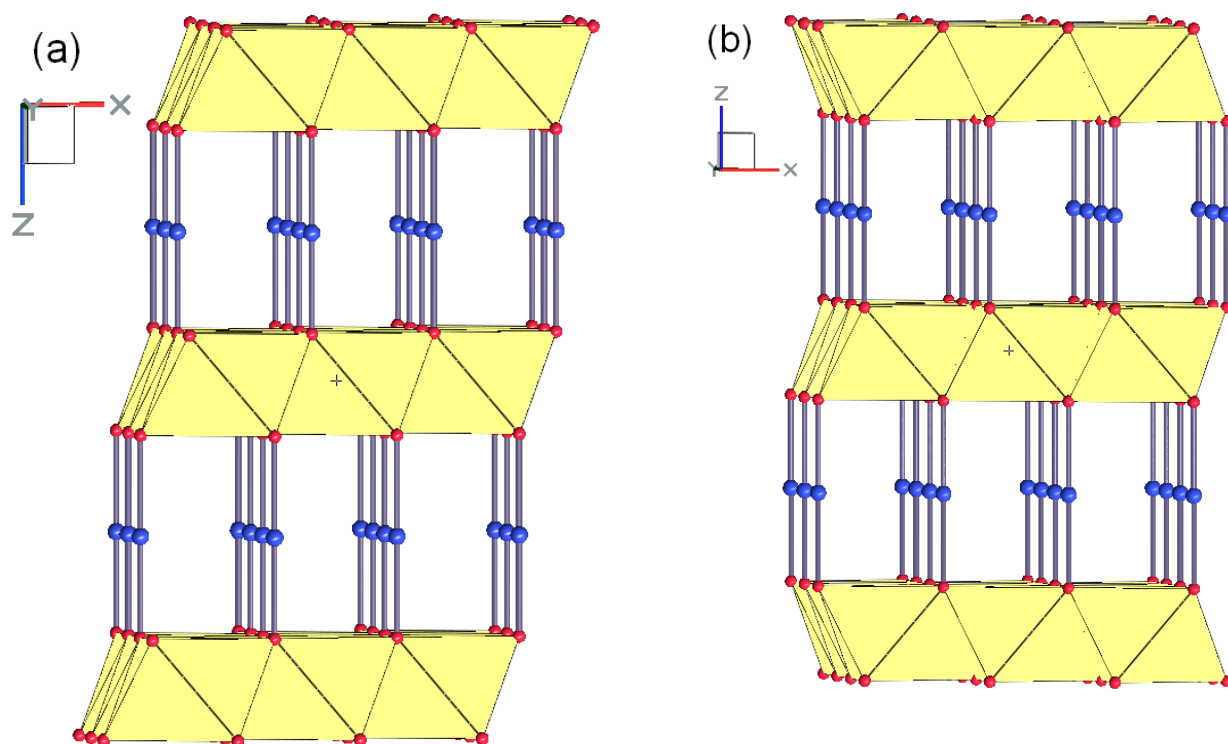


Рисунок 5.36. Полиэдрическое представление кристаллической структуры в 3R (а) и 2H (б) поли типах AgFeO_2 . Атомы железа Fe находятся в октаэдрической координации атомов кислорода, представленной на рисунке октаэдрами желтого цвета. Атомы кислорода представлены красными сферами. Синими сферами представлены атомы серебра Ag.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры AgFeO_2 и CuFeO_2 .

Соединение	Группа симметрии	a (Å)	c (Å)	Ref.
$\text{AgFeO}_2 - 2\text{H}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	3.0390	12.395	[313]
$\text{AgFeO}_2 - 3\text{R}$	R3m	3.0391	18.590	[312]
CuFeO_2	R3m	3.0351	17.166	[312]

Так как оксид серебра Ag_2O разлагается при 300 С, простой твердофазный синтез AgFeO_2 на воздухе невозможен. Эта проблема может быть преодолена с использованием низких температур или закрытого реактора. В настоящем исследовании использовался платиновый контейнер, заполненный смесью Ag_2O и Fe_2O_3 , который размещался в камере высокого давления кислорода ($\sim 1.5 \cdot 10^5$ Па)

и отжигался при температуре 700 С в течение 24 часов. Рентгенограмма полученного образца, приведенная на рисунке 5.37, свидетельствует о том, что образец преимущественно состоит из 3R политапа с небольшой примесью 2H политапа. Полученная рентгенограмма AgFeO_2 аналогична рентгенограмме образца, синтезированного гидротермальным методом [299].

Мессбауэровский спектр AgFeO_2 , полученный при $T = 300 \text{ K}$, представлен на рисунке 5.38. Он может быть описан слегка ассиметричным дублетом. Изомерный сдвиг $\delta = 0.36 \text{ мм/с}$ и квадрупольное расщепление $\Delta = 0.65 \text{ мм/с}$, что соответствует высокоспиновому состоянию катионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [314]. Эти значения близки к полученным в CuFeO_2 $\delta = 0.36 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 0.61 \text{ мм/с}$. Так как катионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии $3d^5$ ($t_{2g}^3 e_g^2$, ${}^6A_{1g}$), то электрический градиент наблюдается на ядрах ${}^{57}\text{Fe}^{3+}$ из – за искажения кристаллического окружения. Таким образом, большая величина расщепления квадрупольного дублета дает основания предполагать значительное искажение ближайшего анионного окружения, что очевидно из Fe – O расстояний, полученных на рентгеновских спектрах. Полная ширина линии на половине высоты каждой из компонент квадрупольного дублета $\Gamma = 0.33 \text{ мм/с}$ оказалась больше, чем соответствующее значение для калибровочных спектров $\Gamma = 0.24 \text{ мм/с}$ в Fe_2O_3 . Была построена функция распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$, как показано на вставке к рисунку 5.38. Профиль $P(\Delta)$ близок к Гауссовскому распределению, что соответствует эквивалентности кристаллографических позиций Fe^{3+} в структуре AgFeO_2 .

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ AgFeO_2 представлена на рисунке 5.39. При высоких температурах, $250 < T < 350 \text{ K}$ она подчиняется закону Кюри – Вейсса с отрицательной температурой Вейсса

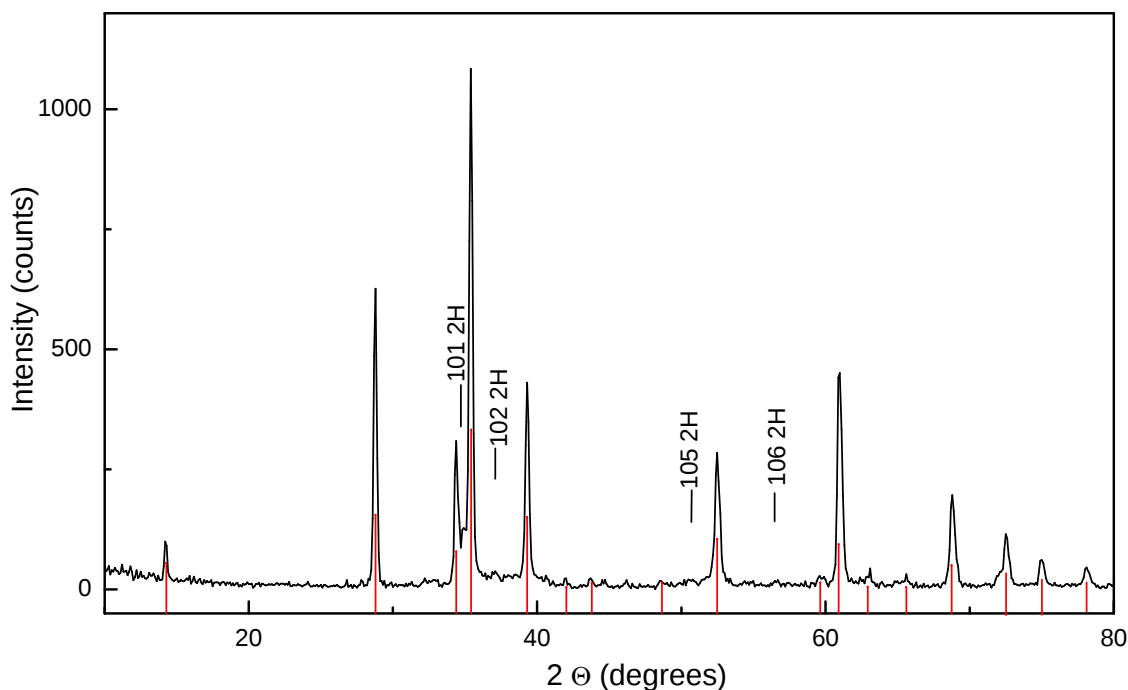


Рисунок 5.37. Рентгенограмма керамического образца AgFeO_2 , состоящего преимущественно из 3R политипа и небольшого количества 2H политипа. Красные вертикальные линии соответствуют индицируемым пикам 3R фазы, описанным в работе [310]. Черные вертикальные штрихи соответствуют позициям пиков 2H политипа, описанным в работе [311].

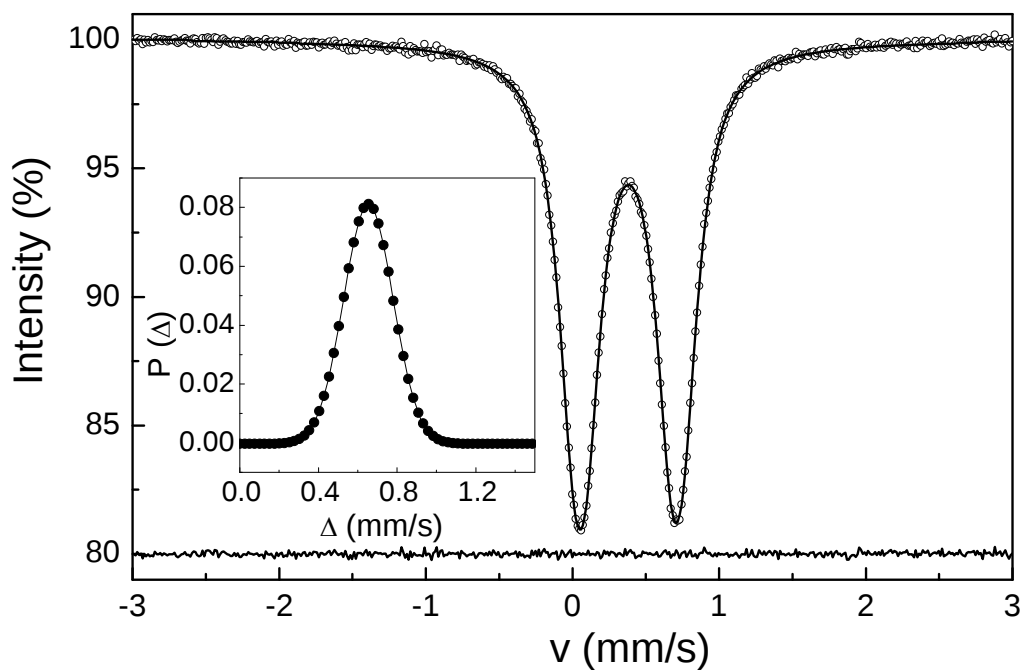


Рисунок 5.38. Мессбауэровский спектр AgFeO_2 , измеренный при $T = 300$ К. На вставке представлена функция распределения квадрупольного расщепления для AgFeO_2 .

$\Theta = -160$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} \sim 6 \mu_B$, что соответствует ионам Fe^{3+} со спином $S = 5/2$, $\mu_{\text{eff}} = 5.92 \mu_B$. С понижением температуры, однако, зависимость $\chi(T)$ демонстрирует весьма необычное поведение. Как показано на верхней вставке к рисунку 5.39, зависимость $\chi^{-1}(T)$ сначала отклоняется от закона Кюри – Вейсса в “ферромагнитную” сторону, а затем в “антиферромагнитную” сторону. На нижней вставке к рисунку 5.39 показаны зависимости $\chi(T)$ при низких температурах, полученные в режимах охлаждения без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC). При $T_1 = 7$ К на этих кривых наблюдается излом, а при $T_2 = 15$ К на этих зависимостях наблюдаются широкие максимумы. Отметим, что различие между кривыми, полученными в режимах ZFC и FC, невелико (менее 5 % при температуре 2 К), что свидетельствует о том, что спин – стекольные эффекты в этом образце выражены весьма слабо.

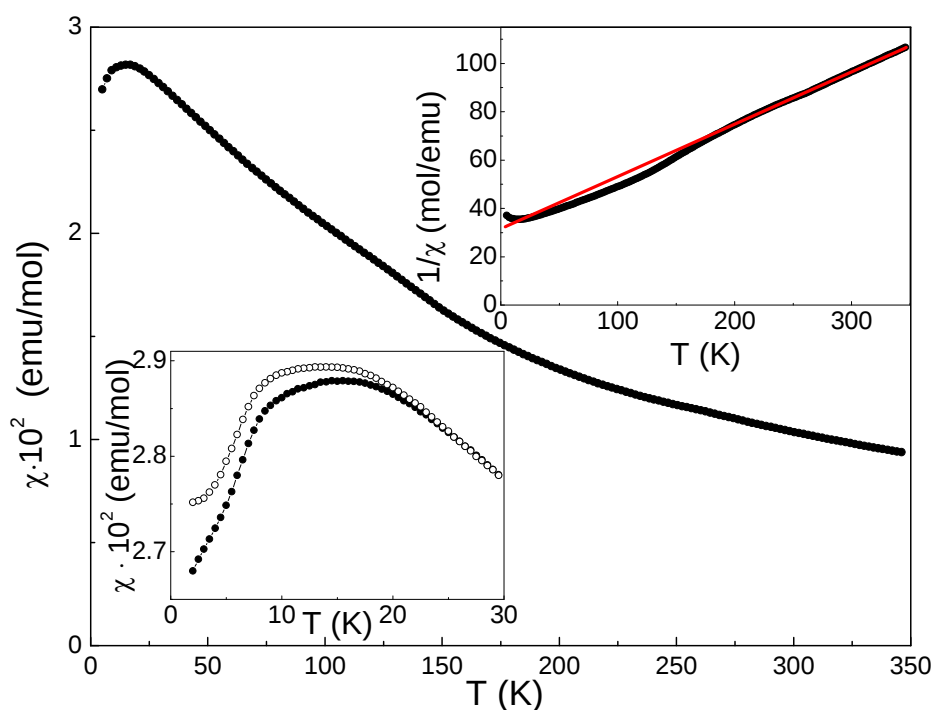


Рисунок 5.39. Температурная зависимость магнитной восприимчивости AgFeO_2 . Измерения проведены в поле $B = 0.1$ Т. На верхней вставке приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, на нижней вставке представлена низкотемпературная область, измерявшаяся в режимах охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC).

Размытый максимум на зависимостях $\chi(T)$ при T_2 можно было бы трактовать как проявление низкой размерности магнитной подсистемы и корреляционных эффектов во фрустрированных слоях FeO_6 октаэдров. Измерения теплоемкости указывают, однако, что при T_2 , также как и при T_1 , имеют место фазовые переходы. Температурная зависимость теплоемкости C_p представлена на рисунке 5.40. При $T_1 = 7$ К имеет место излом на зависимости $C_p(T)$, а при $T_2 = 15$ К на этой зависимости наблюдается максимум. Приложение магнитного поля, как показано на вставке к рисунку 5.40, приводит к систематическому увеличению теплоемкости при $T < T_1$ и уменьшению теплоемкости в интервале $T_1 < T < T_2$ и при $T > T_2$.

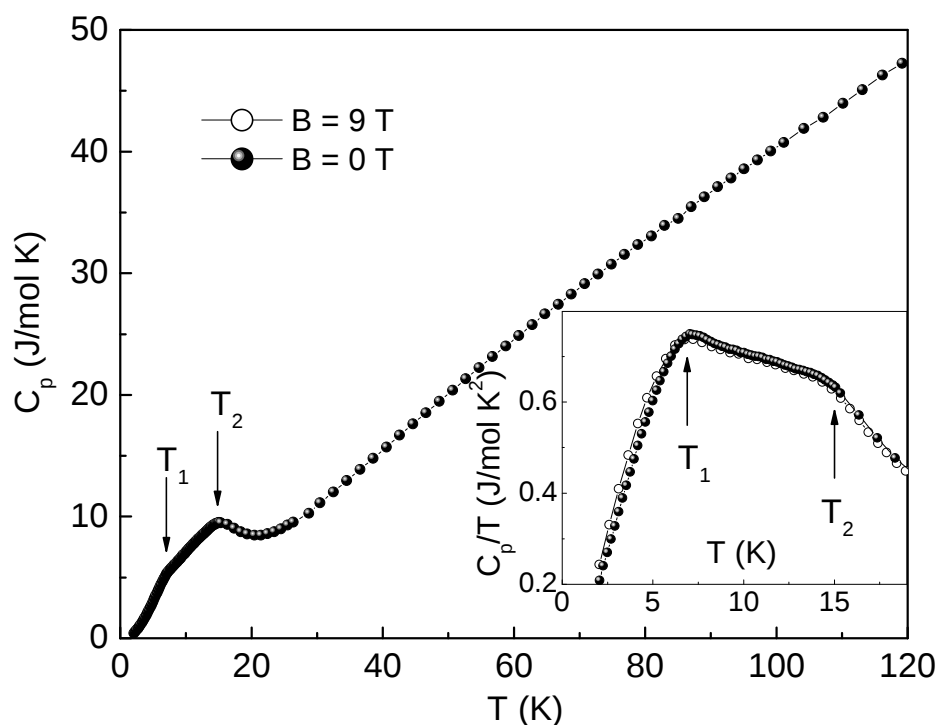


Рисунок 5.40. Температурные зависимости теплоемкости AgFeO_2 . На вставке представлена увеличенная низкотемпературная область зависимостей C_p/T , измеренных при 0 и 9 Т. Стрелками обозначены последовательные магнитные фазовые переходы при $T_1 = 7$ К и $T_2 = 15$ К.

Кривая намагничивания AgFeO_2 , измеренная при $T = 3.5 \text{ K}$ в полях до 15 Т представлена на рисунке 5.41. При температурах $T < T_1$ наблюдается линейная зависимость $M(B)$ в слабых полях. С увеличением магнитного поля наклон зависимости $M(B)$ изменяется и появляется гистерезис. Производная dM/dB демонстрирует широкий максимум в поле $B \sim 12 \text{ T}$. Эта особенность отвечает метамгнитному переходу первого рода, связанному, по – видимому, с трансформацией магнитной подсистемы.

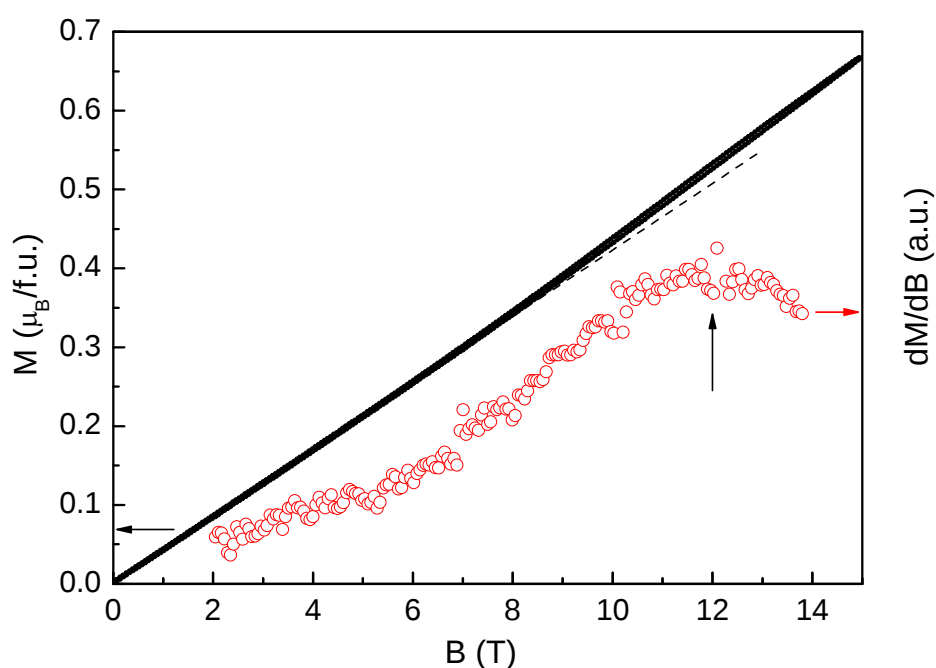


Рисунок 5.41. Полевая зависимость намагниченности (черные точки, левая ось) AgFeO_2 , измеренная при 3.4 К. Пунктирная линия экстраполирует линейный участок полевой зависимости в более высокие поля, чтобы подчеркнуть отклонение от линейности. Красные точки соответствуют производной dM/dB с ростом поля.

При низких температурах полевая зависимость намагниченности, измеренная в полях до 50 Т, демонстрирует, как показано на рисунке 5.42, целый ряд особенностей, связанных с трансформацией магнитной подсистемы AgFeO_2 в магнитном поле. Наклонные красные линии проведены для визуального

выделения областей смены наклона намагниченности. Сплошные зеленые линии отражают области переходов типа спин – флоп в интервалах 9.5 – 14 Т и 27 – 30.5 Т, где видны слабые аномалии на производной dM/dB (красная пунктирная кривая, правая ось). Вертикальные пунктирные линии соответствуют метамагнитным спин – флоп переходам в CuFeO_2 и приведены для сравнения. В области промежуточных магнитных полей четко выражен гистерезис, что указывает на то, что некоторые из этих изломов связаны с фазовыми переходами первого рода. Подчеркнем, что указанные аномалии достаточно хорошо видны на зависимости $M(B)$, полученной на керамическом образце.

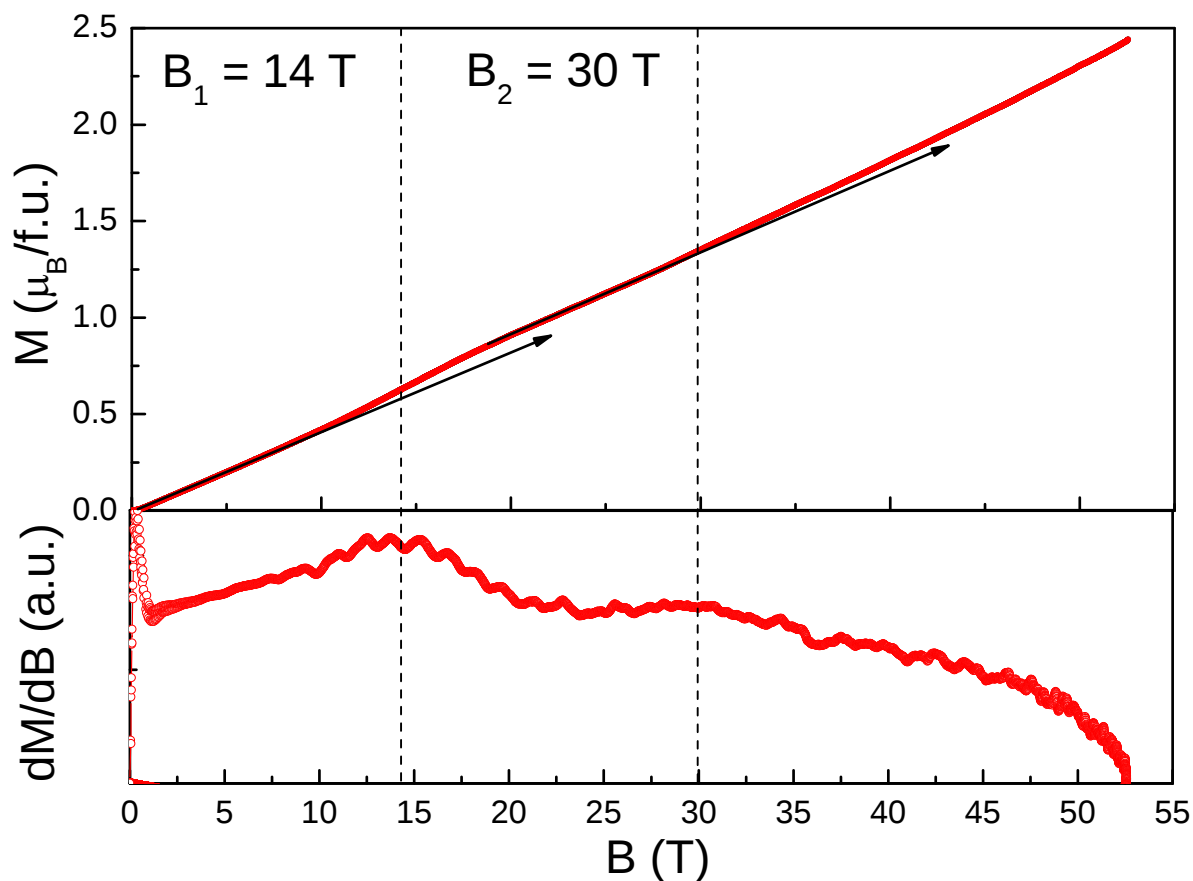


Рисунок 5.42. Полевая зависимость намагниченности AgFeO_2 , измеренная при 4.2 К. Наклонные черные линии проведены для визуального выделения областей смены наклона намагниченности. Пунктирные вертикальные линии соответствуют метамагнитным спин – флоп переходам в CuFeO_2 и приведены для сравнения.

Спектры дифракции нейтронов на образце AgFeO_2 массой 0.95 г измерялись в интервале температур 1.8 – 300 К, результаты измерений при 30 К представлены на рисунке 5.43. Пики ядерной дифракции совпадают с теми, что были рассчитаны в модели гексагональной решетки [306] с группой кристаллической симметрии $R\bar{3}m$. На рисунке 5.44 представлены зависимости интенсивности рассеяния от волнового вектора Q в AgFeO_2 при вариации температуры. С понижением температуры в спектре появляются дополнительные рефлексы вблизи $0.75 - 1 \text{ \AA}^{-1}$ и вблизи $1.75 \text{ \AA}^{-1}$, что говорит об их магнитной природе. Рефлексы, связанные с установлением магнитного порядка в образце, появляются при $T_2 = 15 \text{ К}$ и наблюдаются при одних и тех же значениях волновых векторов в интервале температур $T_1 < T < T_2$. Эти рефлексы исчезают при $T_1 = 7 \text{ К}$ и ниже этой температуры появляются рефлексы с другими значениями волновых векторов.

В узкой области температур вблизи T_1 рефлексы высокотемпературной и низкотемпературной фаз сосуществуют. С понижением температуры не наблюдалось смещения позиций этих пиков. Пик с $Q = 0.812 \text{ \AA}^{-1}$ при $T < T_2$ может быть проиндцирован как $(1/3 \ 0 \ 1/2)$. Следующий пик с $Q = 0.953 \text{ \AA}^{-1}$ в интервале температур $T_2 < T < T_1$ может быть проиндцирован как $(2/3 \ 0 \ 2)$.

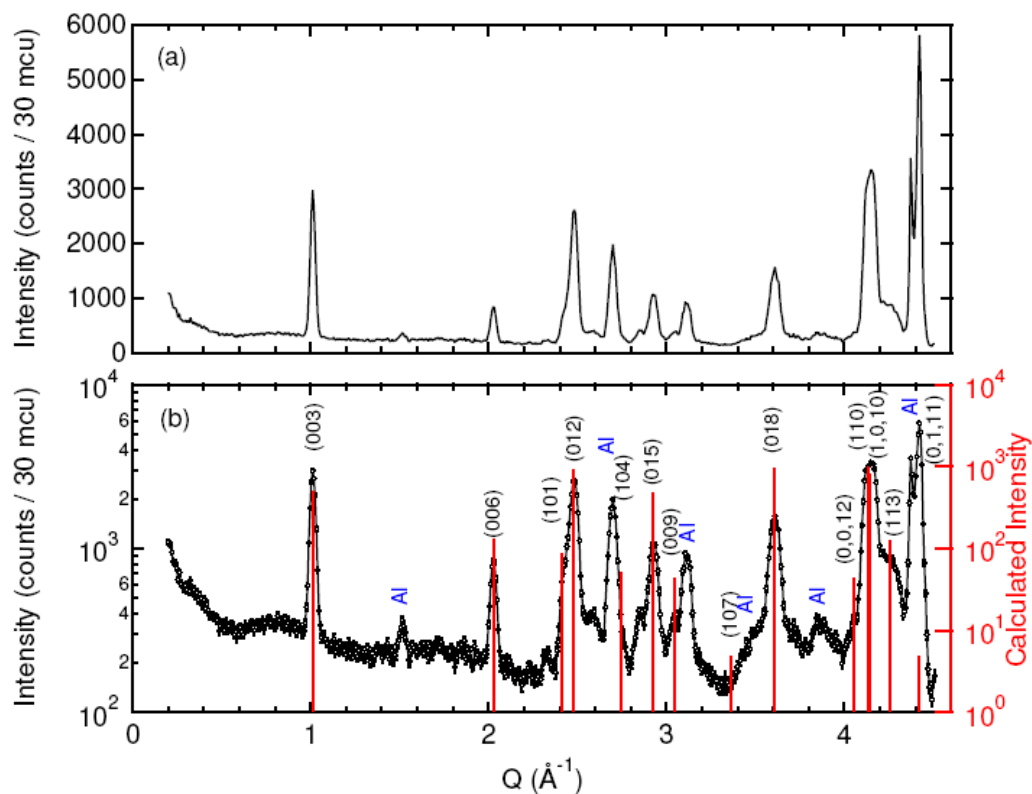


Рисунок 5.43. Зависимость интенсивности рассеяния от Q при $T = 29$ К для AgFeO_2 : (a) линейный масштаб, (b) логарифмический масштаб интенсивности. Экспериментальные данные представлены пустыми черными точками, соединенными линией. Правая ось на панели (b) - это теоретически определенная интенсивность рассеяния (в логарифмическом масштабе и относительных единицах), на основании параметров решетки, приведенных в [348]. На рисунке присутствуют несколько слабых пиков от алюминиевого (Al) держателя.

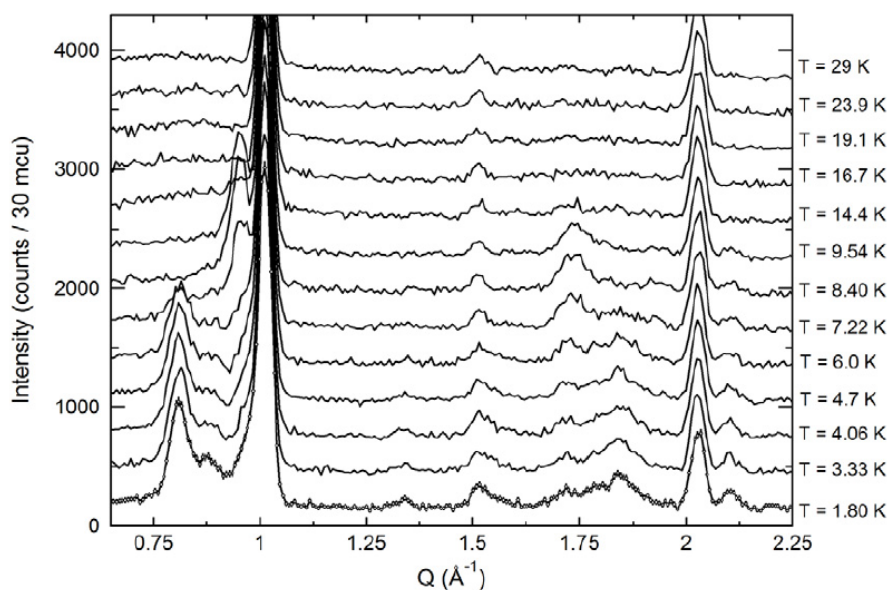


Рисунок 5.44. Зависимости интенсивности рассеяния от волнового вектора Q для AgFeO_2 , измеренные при разных температурах. Данные представлены в малоугловом интервале волновых векторов, чтобы выделить пики магнитного рассеяния нейтронов. Данные сдвинуты на 800 единиц друг относительно друга по вертикали.

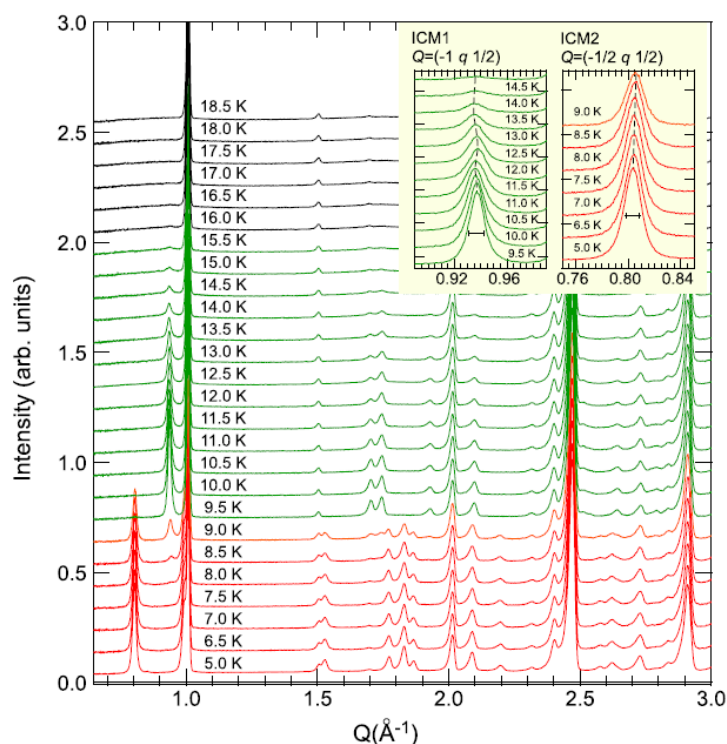


Рисунок 5.45. Спектры нейтронной дифракции AgFeO_2 , измеренные при различных температурах. На вставке представлены в увеличенном масштабе малоугловые пики, отвечающие двум магнитным фазам [315].

В работе [315] измерения спектров нейтронной дифракции были выполнены с более высоким разрешением, как показано на Рис. 5.45. Полученные магнитные рефлексы были расшифрованы. Малоугловой пик в интервале температур $T_2 < T < T_1$, показанный на верхней левой вставке Рис. 5.45, был проиндцирован как волна спиновой плотности с температурно – независимой модуляцией с волновым вектором $Q = (-1, q, 1/2)$, $q = 0.384$. Тогда как малоугловой пик при $T < T_2$, показанный на верхней правой вставке был описан эллиптической циклоидой с несоизмерным волновым вектором $Q = (-1/2, q, 1/2)$, $q = 0.2026$.

В целом поведение феррита серебра близко к поведению классический делафоссита CuFeO_2 . AgFeO_2 так же, как и его медный аналог, демонстрирует два фазовых перехода при низких температурах, соответствующих формированию различных магнитных структур при $T < T_1$ и в интервале $T_1 < T < T_2$. В отличие от CuFeO_2 волновой вектор магнитной структуры в AgFeO_2 в интервале $T_1 < T < T_2$ не зависит от температуры. Данные по теплоемкости указывают на то, что умеренные магнитные поля не оказывают значительного влияния на изменение энтропии. Значения параметров обменного взаимодействия в AgFeO_2 несколько превышают соответствующие значения в CuFeO_2 . Температура Вейсса $\Theta \sim -160$ К в AgFeO_2 заметно превышает температуру Вейсса $\Theta \sim -70$ К в CuFeO_2 [307]. Феррит серебра более фрустрирован, так как соотношение температуры Вейсса Θ и температуры магнитного упорядочения T_2 составляет ~ 10 в AgFeO_2 , и ~ 5 в CuFeO_2 . Это изменение энергетического масштаба отражается в смещении первого метамагнитного перехода в поле 12 Т по сравнению с 8 Т в CuFeO_2 [309].

Применимость модели Изинга для описания антиферромагнетика с треугольной решеткой CuFeO_2 является предметом дискуссий. Новая модель, описывающая магнитные свойства феррита меди, была предложена в работе [316], которая значительно отличается от общепринятой двумерной модели Изинга. Анализ магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости монокристаллов CuFeO_2 позволил предположить, Гейзенберговскую модель с достаточно слабой анизотропией. Оценки главного обменного взаимодействия J и магнитокристаллической анизотропии D свидетельствуют о том, что эти

величины отличаются примерно в два раза. Было предложено, что помимо набора обменных взаимодействий внутри слоя, значительную роль в формировании магнитного порядка в CuFeO_2 играют обменные взаимодействия между слоями. Так как величина критического поля первого метамагнитного перехода в AgFeO_2 сравнима с CuFeO_2 , анализ, проведенный для последнего соединения, может быть применим к ферриту серебра.

Для объяснения Изинговского поведения катионов Fe^{3+} в формировании коллинеарной магнитной структуры в CuFeO_2 при низких температурах, было предположено присутствие дефектных ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} из-за дефицита кислорода. Анализ электронной структуры [317] показал, что дефектные катионы индуцируют магнитные моменты меди вдоль оси c , вследствие чего окружающие ионы Fe^{3+} , также выстраивают свои моменты вдоль оси c . Хотя присутствие катионов Fe^{2+} в AgFeO_2 не доказано методом Мессбауэра при комнатной температуре, нельзя исключать их присутствия в небольших количествах.

ГЛАВА 6. НЕТРИВИАЛЬНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ТОПОЛОГИИ «БУМАЖНОЙ» ЦЕПОЧКИ

§6.1. Трехмерная решетка Шастри – Сазерленда и ее основное состояние в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$

В связи с повышенным интересом к низкоразмерным металлооксидам был синтезирован и исследован целый ряд новых соединений, содержащих удаленные друг от друга медь - кислородные цепочки. В ряду таких систем особое место, благодаря нетривиальной топологии обменных взаимодействий в цепочке и между цепочками, отводится семейству соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ (334 - фаза).

Первым в этом ряду было синтезировано соединение $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ [318]. В ранних работах, посвященных, главным образом, исследованиям структуры указанного соединения, была так же выполнена некоторая характеристика термодинамических и кинетических свойств. Так, в этой системе обнаруживались металлическая проводимость [319], полупроводниковый ход сопротивления [318], а также диэлектрические свойства [320]. Столь большие различия в транспортных свойствах, по-видимому, связаны с отклонениями от стехиометрии в исследованных образцах. По данным работы [318] оптическая щель в энергетическом спектре $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ составляет 1,5 эВ. Данные магнитной характеристики 334 - фазы свидетельствуют об антиферромагнитном упорядочении ниже 15К.

В работе [318] было впервые показано, что $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии и описывается группой симметрии $I4/mcm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 12.131 \text{ \AA}$ и $c = 8.509 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Катионы индия находятся в октаэдрах кислорода, соединенных через вершину, подобно В – подрешетке в перовскитах ABO_3 , рисунок 6.1. Если продолжить сравнение структуры фаз 334 со структурой перовскита, то здесь в А позиции находится в 1.5 раза большее количество ионов, которые упорядочиваются особым образом.

Так, в структуре $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ присутствуют две позиции и для катионов меди, и для катионов бария в отношении $\text{M1}:\text{M2} = 1:2$ ($\text{M} = \text{Ba}$ или Cu). Все катионы меди Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$) находятся в квадратном кислородном окружении CuO_4 . Четыре последовательно чередующихся квадрата Cu1O_4 и Cu2O_4 , соединенные через вершины, составляют кольцо, по отношению к которому следующее кольцо из плакеток повернуто на 90° , как показано на рисунке 6.2. Угол связи $\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$ составляет 88° . Ионы бария находятся в окружении двенадцати атомов кислорода. Позиция Ba1 находится в симметричном окружении, тогда как позиция Ba2 смещена из центра симметричного кислородного окружения вдоль диагонали в плоскости ab . Причем, в соседних слоях ионы Ba2 смещены в разные стороны от симметричного положения, как показано на рисунке 6.3. Обращают на себя внимание довольно большие величины факторов Дебая – Валлера для высокосимметричных позиций Ba1 и Cu1 , которые отражают среднеквадратичное смещение катионов. В работе [321] исследованы изменения в структуре фаз 334 при замещении большого катиона индия (ионный радиус In^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении составляет 94 pm) на катионы скандия (ионный радиус Sc^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении составляет 88.5 pm). Был получен полный ряд твердых растворов семейства соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4$. Было показано монотонное уменьшение параметров решетки при увеличении содержания скандия. В $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ угол связи $\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$ составляет 86.8° . В скандиевом соединении также обращает на себя внимание большое значение фактора Дебая – Валлера для позиции Cu2 . Сравнение параметров медь – кислородных цепочек для $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ приведено в Таблице 6.1.

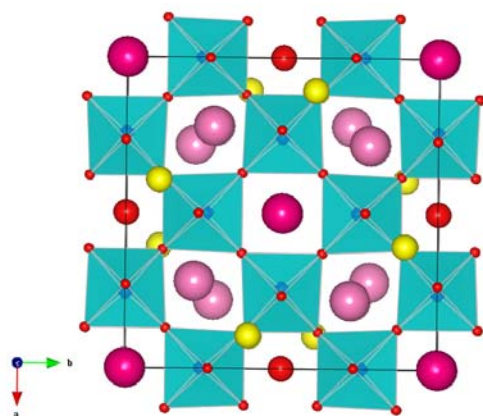


Рисунок 6.1 Проекция кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ в плоскости ab . Ионы индия In^{3+} находятся в октаэдрах кислорода, соединенных через вершины. Ионы меди Cu^{2+} показаны небольшими отдельными сферами, ионы бария Ba^{2+} показаны большими отдельными сферами. Разными цветами показаны различные кристаллографические позиции.

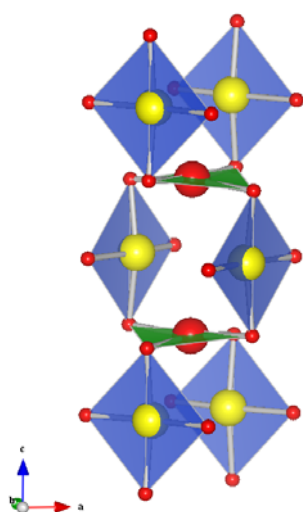


Рисунок 6.2 Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ – устройство медь – кислородной цепочки. Катионы меди Cu^{2+} находятся в квадратном кислородном окружении. Квадраты CuO_4 , соединенные через вершины формируют “бумажную цепочку”. Позиция Cu1 представлена горизонтальными плакетками, позиция Cu2 представлена в вертикальных плакетками.

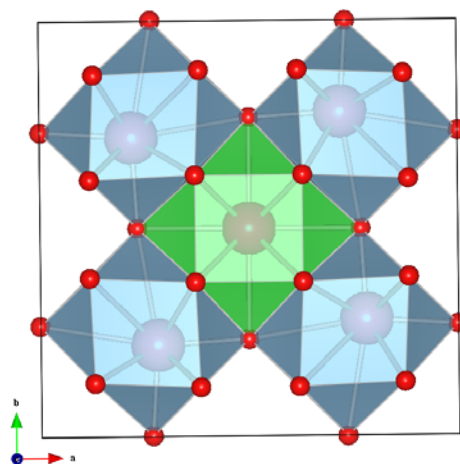
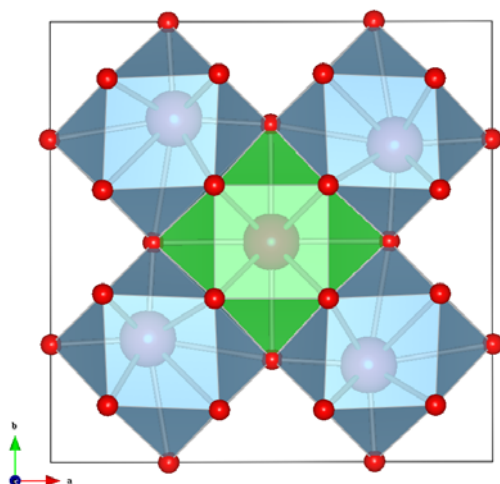


Рисунок 6.3 Фрагменты кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ – устройство барий – кислородных слоев, которые альтернированы вдоль оси c . Позиция Ba1 находится в симметричном кислородном окружении, позиция Ba2 смещена из центра симметрии кислородного окружения вдоль диагонали в плоскости ab .

Таблица 6.1. Параметры медь – кислородных цепочек в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ [321].

Параметры	$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$
$\angle \text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2}$	88.071	86.846
Расстояния Cu1 – O	2.035 Å	2.027 Å
Расстояния Cu2 – O	1.986 – 2.018 Å	1.961 – 2.018 Å
Расстояние между цепочками	8.576 Å	8.416 Å

Поликристаллические образцы $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0, 1, 2, 3, 4$ были получены твердофазным синтезом из исходных реактивов BaCO_3 , CuO , In_2O_3 , Sc_2O_3 , взятых в стехиометрическом отношении. Эти реактивы смешивались, запрессовывались в таблетку и отжигались в корундовом тигле при температурах 850 С – 950 С. Соответствие фазовому составу было проверено на рентгеновском дифрактометре. На рисунках 6.4 и 6.5 представлены рентгенограммы для соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$. На рисунке 6.6 представлена эволюция пиков (222) и (400) в семействе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, которая свидетельствует об уменьшении параметров кристаллической решетки с ростом содержания скандия. Основным интерес в плане исследования физических свойств представляют крайние члены семейства соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, поскольку в них каждая из подрешеток содержит ионы только одного типа. В промежуточных соединениях катионы скандия и индия занимают позицию с октаэдрическим кислородным окружением и разупорядочены. В связи с этим, в первую очередь здесь обсуждаются физические свойства $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$.

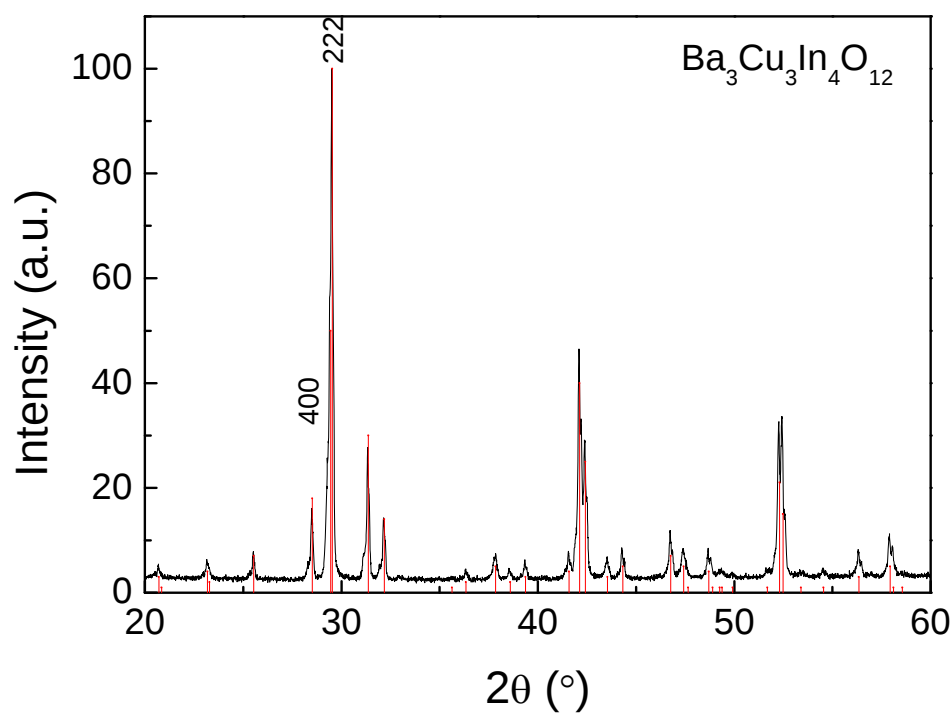


Рисунок 6.4 Рентгенограмма $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, полученная на медном катоде. Вертикальными линиями отмечены пики фазы по данным работы [318].

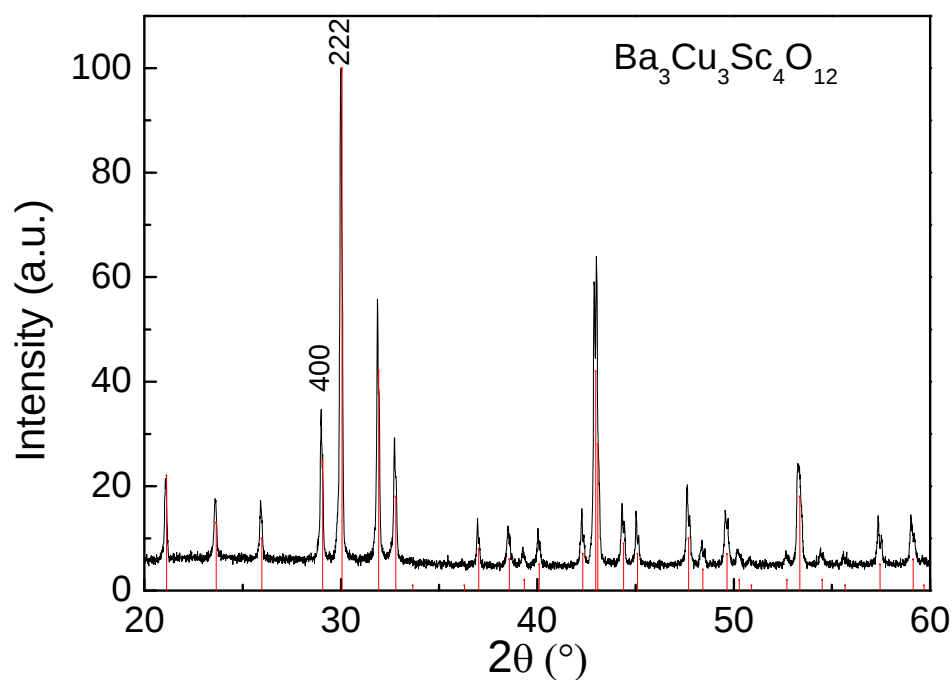


Рисунок 6.5 Рентгенограмма $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, полученная на медном катоде. Вертикальными линиями отмечены пики фазы по данным работы [320].

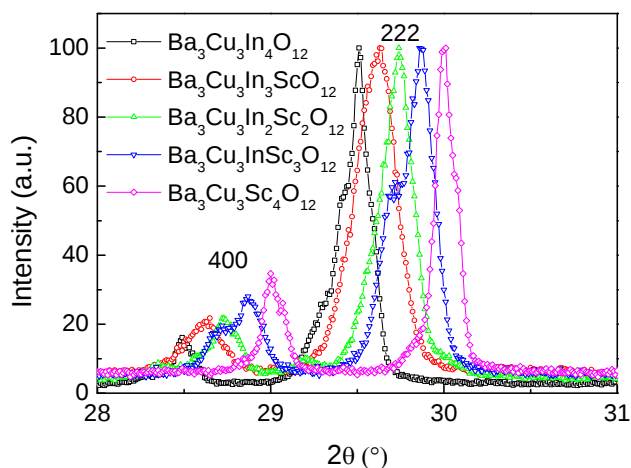


Рисунок 6.6. Эволюция пиков (222) и (400) в семействе соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$.

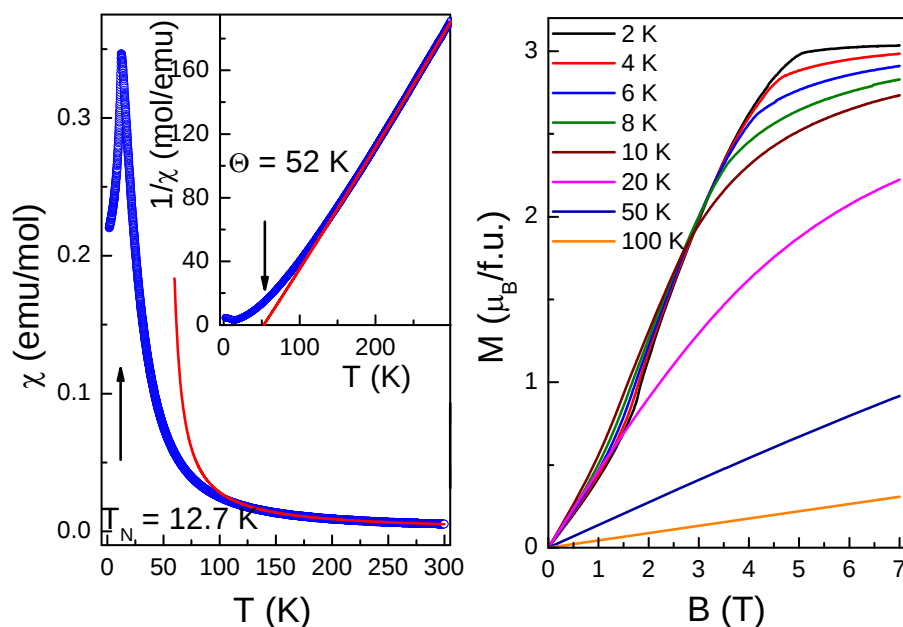


Рисунок 6.7. Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, измеренная в поле $B = 0.1$ Т. На вставке представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} . Сплошными линиями представлены аппроксимации по закону Кюри – Вейсса в высокотемпературной области (левая панель). Полевые зависимости намагниченности в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. (правая панель).

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, измеренная в поле $B = 0.1$ Т после охлаждения образца в присутствии магнитного поля представлена на рисунке 6.7 (левая панель). При

низких температурах острый пик указывает на формирование антиферромагнитного состояния при $T_N = 12.7$ К. В магнитоупорядоченном состоянии магнитная восприимчивость падает приблизительно на одну треть от своего максимального значения, что характерно для поликристаллических образцов легкоосных антиферромагнетиков. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса, согласно формуле 2.10, и экспериментальные точки могут быть описаны этой функцией с температурно - независимым вкладом $\chi_0 = -2.7 \times 10^{-4}$ emu/mol, температурой Вейсса $\Theta = 52$ К и константой Кюри $C = 1.36$ emu K/mol. Полученное значение константы Кюри позволяет определить g – фактор $g = 2.2$. Полученное значение χ_0 несколько меньше суммы констант Паскаля для соответствующих ионов индата бария – меди -3.3×10^{-4} emu/mol [156], что может быть связано с температурно - независимым ван – флековским вкладом ионов Cu^{2+} . Положительное значение температуры Вейсса указывает на доминирование ферромагнитного обменного взаимодействия при высоких температурах. Однако, выше температуры Нееля T_N присутствуют значительные отклонения от закона Кюри – Вейсса (как показано на вставке к рисунку 6.7, левая панель). Эти отклонения указывают на возрастание антиферромагнитных корреляций при охлаждении, что приводит к установлению дальнего антиферромагнитного порядка при T_N .

Полевые зависимости намагниченности M , измеренные при нескольких фиксированных температурах в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ представлены на рисунке 6.7 (правая панель). При $T = 100$ К намагниченность нарастает практически линейно при увеличении магнитного поля до 7 Т. С понижением температуры, однако, эти кривые значительно отклоняются от линейного хода, демонстрируя прогиб вверх, что качественно указывает на ферромагнитные корреляции. Для того чтобы проанализировать спиновые корреляции выше T_N зависимости $M(B)$ были аппроксимированы модифицированной функцией Бриллюэна $M(B) = M_S \tanh(NM_S B / k_B N_A T)$ [294]. Здесь M_S обозначает момент насыщения нелинейного вклада $M(B)$, который описывается функцией Бриллюэна, N – это число ферромагнитно скоррелированных спинов при заданной температуре. Отметим,

что пренебрежение диамагнитным слагаемым при аппроксимации практически не влияет на конечный результат. Аппроксимация данных с $M_S = 2.6 \mu_B/\text{f.u.}$ (независимо от температуры) и варьируемым параметром $N(T)$ обеспечивает хорошее описание экспериментальных данных. С понижением температуры число скоррелированных спинов N увеличивается вдвое с понижением температуры от 100 К до 20 К, но не расходится при приближении к T_N . Увеличение числа скоррелированных спинов при понижении температуры указывает на усиление ферромагнитных корреляций при низких температурах. Учитывая, с другой стороны, близость дальнего антиферромагнитного порядка при T_N , эти данные указывают на одно – или двумерность ферромагнитных флуктуаций, тогда как дополнительное антиферромагнитное взаимодействие приводит к установлению дальнего магнитного порядка при T_N . При переходе в магнитоупорядоченное состояние зависимости $M(B)$ приобретают новые особенности в сравнительно малых полях. При $T = 2$ К намагниченность достигает насыщения $\sim 3.0 \mu_B/\text{f.u.}$ (теоретически ожидаемое значение составляет $M_S = 3.3 \mu_B/\text{f.u.}$ для $g = 2.2$) в сравнительно небольшом магнитном поле порядка 5.2 Т.

Переход в магнитоупорядоченное состояние в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ хорошо проявляется в измерениях теплоемкости, как показано на рисунке 6.8 (левая панель). Главная особенность, наблюдаемая на зависимости $C_p(T)$ при $B = 0$ Т, это аномалия λ - типа при T_N , указывающая на фазовый переход второго рода. При T_N экспериментально наблюдаемый скачок в теплоемкости составляет $\Delta C_p = 5.15 \text{ J/mol K}$. Даже с учетом возможных флуктуационных эффектов, оказывающих влияние на размер аномалии, это значение приблизительно в ~ 7 раз меньше теоретически ожидаемого скачка теплоемкости, $\Delta C_{p_{\text{magn}}} = 5nRS(S+1)/[(S+1)^2 + S^2] = 37.4 \text{ J/mol K}$, в теории среднего поля для $n = 3$ числа магнитоактивных ионов на формульную единицу, $R = 8.314 \text{ J/mol K}$. В магнитных полях λ - аномалия смещается в область низких температур так, что в поле $B \geq 5$ Т и при температуре $T \geq 2$ К она уже не наблюдается.

На вставке к рисунку 6.8 (левая панель) представлена температурная зависимость теплоемкости, измеренная в нулевом магнитном поле до комнатной

температуры. Для соединения $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ предел Дюлонга – Пти составляет $3Rz = 549 \text{ J/mol K}$, где z – число атомов на структурную единицу, $z = 22$. В модели Дебая около 95% от этого значения достигается при температуре Дебая Θ_D . В индате бария – меди эта температура составляет порядка $\sim 280 \text{ K}$. Это позволяет определить фононный вклад в теплоемкость при низких температурах, как $C_{\text{ph}} = \beta T^3$ с $\beta = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol K}^4$.

Полная энтропия, выделившаяся при $T \leq T_N$ содержит в себе различные вклады и составляет $\Delta S_{\text{total}} = 6.65 \text{ J/mol K}$. Фононная часть в этом температурном интервале составляет $\Delta S_{\text{phonon}} = 1.35 \text{ J/mol K}$ в соответствии с определенной температурой Дебая. Для выделения магنونного вклада была вычислена теплоемкость Фишера пропорциональная $d(\chi_{//}/T)/dT$, где $\chi_{//}$ – продольная составляющая магнитной восприимчивости. В поликристаллических легкоосных антиферромагнетиках магнитная восприимчивость $\chi = \chi_{//}/3 + 2\chi_{\perp}/3$, где $\chi_{\perp}$ – поперечная составляющая магнитной восприимчивости, которая не зависит от температуры при $T \leq T_N$. Это позволяет выделить продольную составляющую магнитной восприимчивости $\chi_{//}$ из экспериментальных данных $\chi(T)$ в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и, тем самым, определить магنونный вклад в теплоемкость в магнитоупорядоченном состоянии. Теплоемкость Фишера $d(\chi_{//}/T)/dT$, нормализованная на экспериментальные данные C_p при $T_N = 12.7 \text{ K}$ с учетом фононного вклада представлена на рисунке 6.8 (правая панель). Видно, что магنونный вклад пропорционален $\sim \alpha T^3$, что предполагается для трехмерных антиферромагнетиков, с $\alpha = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol K}^4$. Таким образом, мы определяем магنونный вклад в теплоемкость, как $\Delta S_{\text{magnon}} = 2.67 \text{ J/mol K}$.

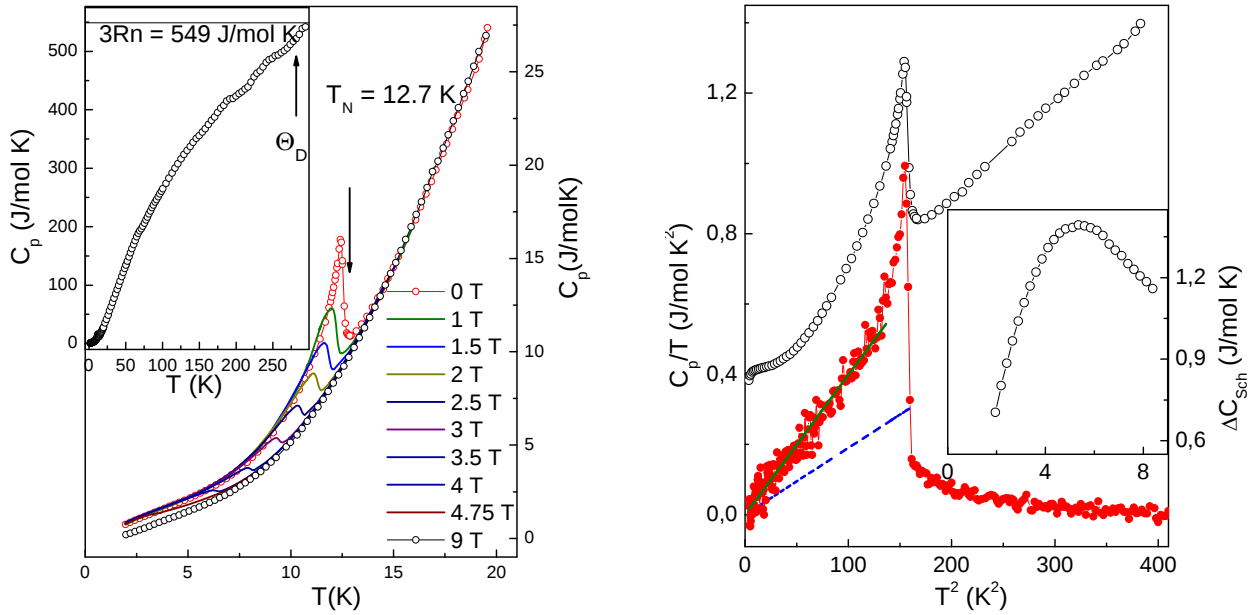


Рисунок 6.8. Температурные зависимости теплоемкости C_p в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, измеренные в различных магнитных полях. Вставка: зависимость $C_p(T)$, измеренная до комнатной температуры. (левая панель). Данные теплоемкости в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ в масштабе C_p/T vs. T^2 (открытые символы). Нормализованная теплоемкость Фишера (закрашенные символы), вычисленная из экспериментальной зависимости $\chi(T)$. Пунктирная и сплошная линии показывают решеточный и магнитный вклады при низких температурах, соответственно. Вставка: избыточный вклад в теплоемкость типа Шоттки при низких температурах (правая панель).

Эта величина составляет ~ 0.154 от значения определенного в теории среднего поля как $nR\ln(2S+1) = 17.29 \text{ J/mol K}$ и находится в хорошем согласии с величиной скачка (~ 0.137) в теплоемкости при T_N . Вычитание фононного ΔS_{phonon} и магнетонного ΔS_{phonon} вкладов в теплоемкость из общей энтропии ΔS_{total} выявляет наличие дополнительного слагаемого в энтропию типа Шоттки $\Delta S_{\text{Sch}} = 2.63 \text{ J/mol K}$. Теплоемкость, соответствующая дополнительному вкладу ΔC_{Sch} , представлена на вставке рисунка 6.8 (правая панель).

Типичные ЭПР спектры порошкового образца $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, измеренные при разных температурах на частоте $\nu = 350$ ГГц представлены на рисунке 6.9 (верхняя панель). При температуре ~ 80 К присутствует ассиметричная спектральная линия, характерная для усредненного на порошке анизотропного ЭПР сигнала Cu^{2+} [322]. Эта анизотропия обязана тензорной природе g - фактора в резонансе при условии $h\nu = g\mu_B B_{\text{res}}$. В квадратном кислородном окружении ионов Cu^{2+} , которые находятся в структуре $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, можно предположить величину $g_{\parallel}$ (в направлении нормали к плоскости плакетки CuO_4) большей, чем в перпендикулярном направлении $g_{\perp}$ [206], то есть $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$. Так как оси симметрии в разных плакетках CuO_4 взаимно ортогональны, то соответствующие g – тензоры также будут взаимно ортогональны. В этом приближении высокотемпературный ЭПР спектр, усредненный на порошке $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, может быть моделирован для определения продольной и поперечной компонент как $g_{\parallel} = 2.15$ и $g_{\perp} = 2.08$, как показано на верхней панели рисунка 6.9. Фактически, резонансное поле $B_{\text{res}} = h\nu/g\mu_B$ и позиция плеча слева от ЭПР пика близки к значениям $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$, соответственно, как показано стрелками на верхней панели рисунка 6.9.

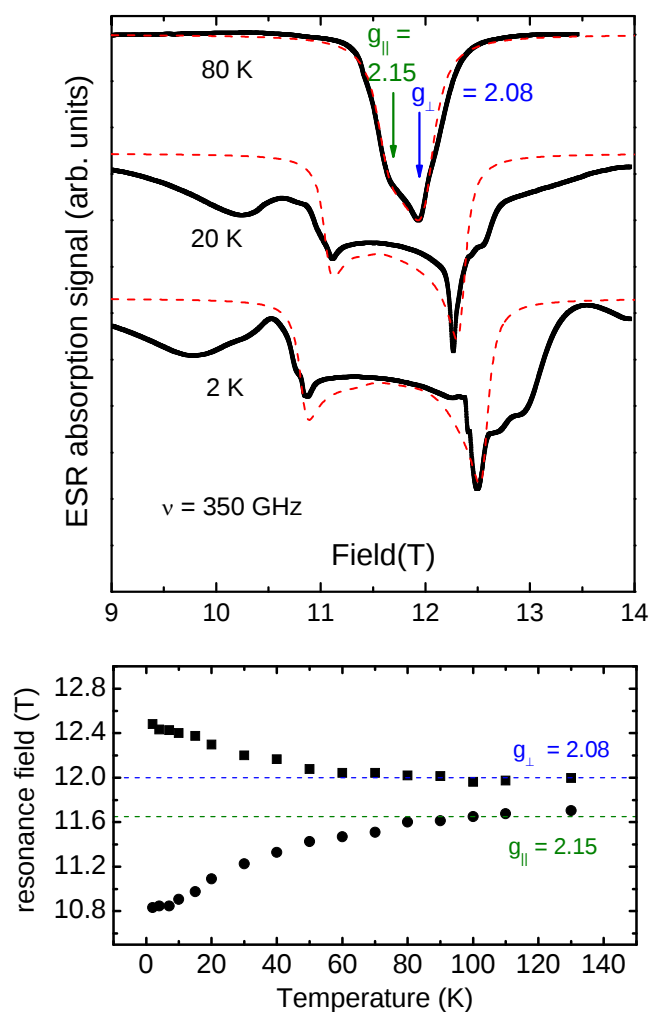


Рисунок 6.9. ЭПР спектры порошкового образца $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ на частоте $\nu = 350$ GHz для трех температур 80 K, 20 K and 2 K. Сплошная линия - эксперимент, пунктирные линии – моделирование спектров (верхняя панель). Температурная зависимость резонансных полей, отвечающих пикам, связанным с продольной $g_{\parallel}$ и поперечной $g_{\perp}$ компонентами тензора g . Пунктирными линиями показаны значения резонансных полей $B_{\text{res}} = h\nu/g\mu_B$, которые отвечают значениям $g_{\parallel} = 2.15$ и $g_{\perp} = 2.08$ (нижняя панель).

С понижением температуры ЭПР спектры испытывают заметную трансформацию. Их характерные особенности, связанные с $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ расщепляются и хорошо разрешаются. Температурная зависимость соответствующих резонансных полей представлена на нижней панели рисунка 6.9. Эти особенности

можно также промоделировать в предположении, что каждый спин меди испытывает воздействие температурно - независимого анизотропного внутреннего поля от других ионов меди (пунктирная линия на верхней панели). Как показано на нижней панели рисунка 6.9 резонанс при самой низкой измеренной температуре 2 К смещается на + 0.4 Т и -0.8 Т для $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ пиков, соответственно. Примечательно, что рост внутренних полей имеет место в температурном интервале, где развиваются антиферромагнитные корреляции по данным статической восприимчивости. Тем самым, антиферромагнитные корреляции приводят к росту квазистатических внутренних полей уже в парамагнитной области при температурах порядка 70 К.

Помимо описанных выше особенностей есть дополнительные области поглощения слева и справа от низкотемпературного ЭПР спектра, показанного на верхней панели рисунка 6.9. Их присутствие может быть связано с некоторым распределением внутренних полей и становится заметно только в больших полях. Хорошо разрешенная структура сдвоенного пика ЭПР спектра устойчива при приложении внешнего поля и наблюдается вплоть до низких полей. Это поведение иллюстрируется зависимостью частоты от магнитного поля, полученной при 2 К, как показано на рисунке 6.10. Здесь позиции основных пиков на разных частотах ν показаны пустыми кругами и квадратами. Расстояние между пиками практически не меняется от частоты и приложенного поля. Эти ЭПР возбуждения имеют щелевой характер. Обработка зависимости ν от B_{res} соотношением $\nu^2 = \Delta^2 + (g\mu_B B_{\text{res}})^2$ показана пунктирной линией и позволяет получить экспериментальное значение $\Delta = 63$ ГГц. Здесь использовано усредненное значение g - фактора $g = (1/3)g_{\parallel} + (2/3)g_{\perp}$.

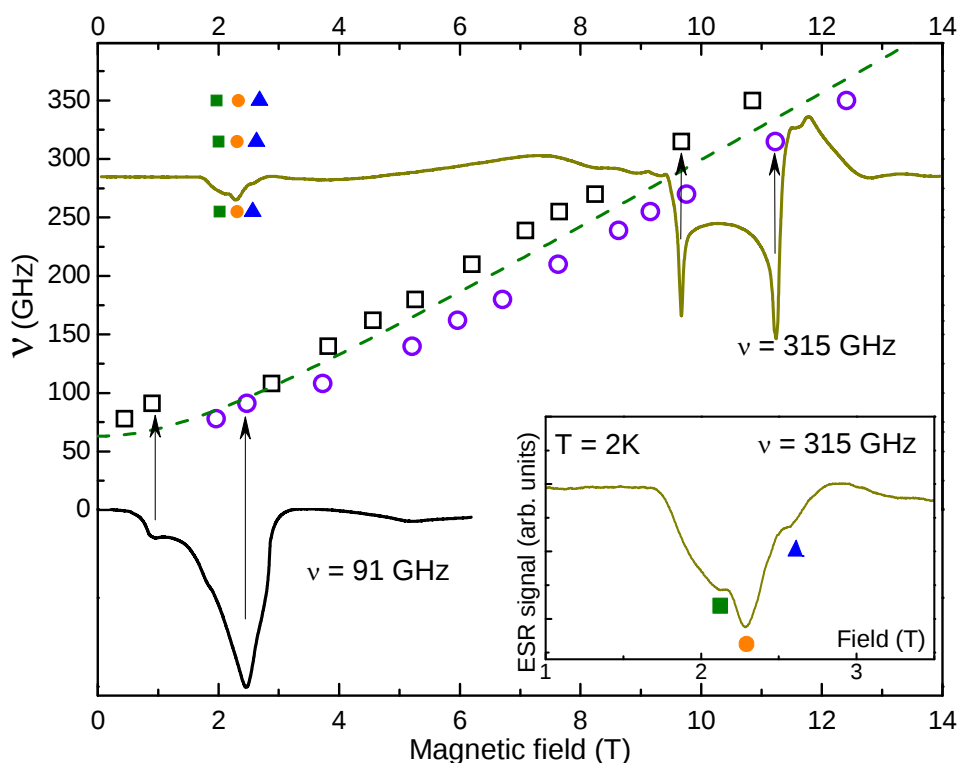


Рисунок 6.10. Диаграмма частота – магнитное поле мод ЭПР для порошкового образца $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ при $T = 2\text{ K}$. Открытые квадраты и круги отвечают позиции пиков, связанных с компонентами g -тензора $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$. ЭПР спектры при 315 ГГц и 91 ГГц приведены для сравнения. Пунктирная линия отвечает щелевой ветви резонанса $\nu^2 = \Delta^2 + (g\mu_B B_{\text{res}})^2$, которая пересекает ось частот при $\Delta = 63$ ГГц. Вставка демонстрирует особенность, которая возникает в ЭПР спектре в низких полях на частоте ~ 250 GHz. Позиции этих трех особенностей при различных частотах показаны на главной панели закрашенными символами.

На первый взгляд, поведение $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ характерно для трехмерного легкоосного антиферромагнетика. Доминирование ферромагнитного взаимодействия при высоких температурах в парамагнитной области находится в соответствии с предположением о лидирующей роли $\sim 90^\circ$ связи между ближайшими соседями $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}$ с $J < 0$, как показано на рисунке 6.11. Отклонение от "ферромагнитного" закона Кюри – Вейсса, наблюдаемое в этом соединении при низких температурах можно объяснить, принимая во внимание фрустрирующее обменное взаимодействие между следующими за соседними атомами по пути $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{O} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}$, $J_1'' > 0$. В зависимости от величины

отношения $\alpha = J_1''/J$, совместное влияние взаимодействий (J , J_1'') может приводить либо к формированию геликоидальных структур с различными углами поворота при $\alpha \geq 0.25$, либо к ферромагнитным цепочкам при $\alpha \leq 0.25$ [56]. Более того, решение ферромагнитной цепочки может сохраняться и при $\alpha \geq 0.25$, если оно стабилизируется междоцепочечными взаимодействиями J_2'' [323].

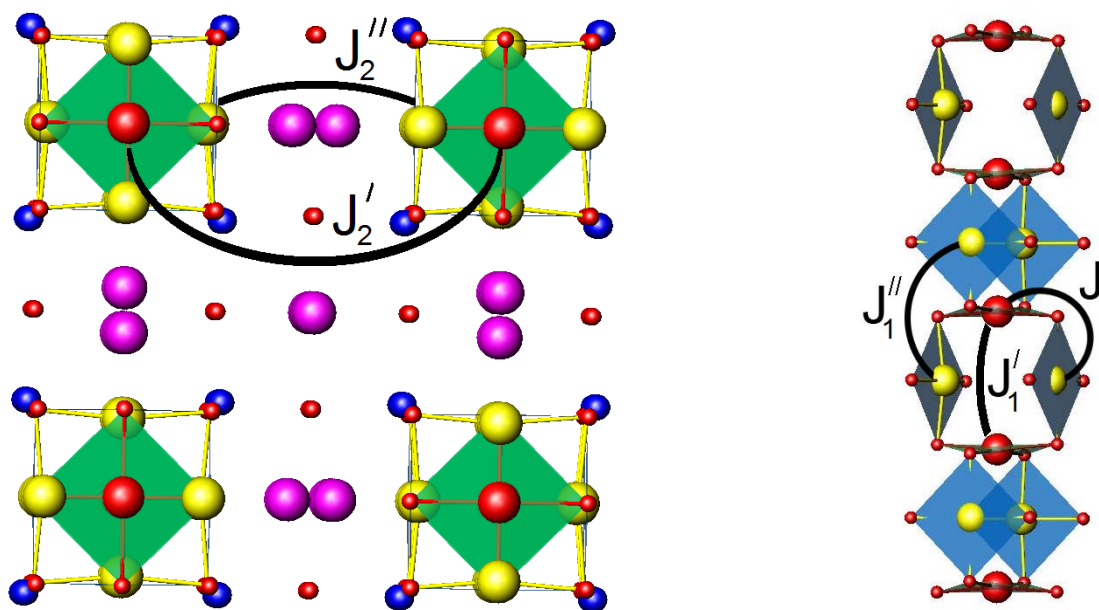


Рисунок 6.11. Проекция структуры Ba₃Cu₃In₄O₁₂ перпендикулярно оси c . Изолированные сферы большого и среднего радиуса обозначают ионы Ba²⁺ и In³⁺. Маленькие сферы обозначают ионы O²⁻. Квадраты CuO₄ показаны в полиэдрическом представлении. Междоцепочечные обменные взаимодействия между ионами Cu^I – Cu^I и Cu^{II} – Cu^{II} обозначены дугами J₂' и J₂'', соответственно (левая панель). Колонна «бумажной» цепочки состоит из соединенных по вершинам изогнутых плакеток Cu^IO₄ (горизонтальные) и выгнутых квадратов Cu^{II}O₄ (вертикальные). Обменное магнитное взаимодействие между ближайшими соседями в цепочке Cu^I – Cu^{II} обозначено дугой J. Дуги J₁' и J₁'' показывают обменное магнитное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями Cu^I – Cu^I и Cu^{II} – Cu^{II}, соответственно (правая панель).

Низкое значение поля насыщения в Ba₃Cu₃In₄O₁₂ является не единственной особенностью кривых намагничивания в данном соединении. Так, на них видны

дополнительные особенности в нескольких критических полях при $T < T_N$. Производные кривых намагничивания dM/dB , измеренных при разных температурах, приведены на рисунке 6.12 (левая панель). Здесь особенно отчетливо видны особенности, а именно пики в полях B_1 и B_2 , смена наклона в поле B_3 и насыщение в поле B_4 . Кривые намагничивания качественно можно промоделировать, если предположить, что магнитные моменты ионов Cu^I и Cu^{II} формируют отдельные магнитные подсистемы, которые испытывают независимо спин – флоп и спин флип переходы в различных полях, как показано на рисунке 6.13. Удовлетворительное описание экспериментальных данных может быть получено, если приписать поля B_1 и B_4 спин – флоп и спин – флип переходам подсистемы Cu^{II} , и поля B_2 и B_3 спин – флоп и спин – флип переходам подсистемы Cu^I , соответственно. В теории среднего поля можно записать $B_{\text{флор}} = (2B_A B_E - B_A^2)^{1/2}$ и $B_{\text{флп}} = B_E$, где B_A – поле анизотропии и B_E – обменное магнитное поле. Используя наши экспериментальные значения критических полей, получим $B_A^I = 0.8 \text{ Т}$ ($\sim 0.5 \text{ К}$), $B_E^I = 3.15 \text{ Т}$ ($\sim 2.1 \text{ К}$) и $B_A^{II} \sim 0.3 \text{ Т}$ ($\sim 0.2 \text{ К}$), $B_E^{II} \sim 5.2 \text{ Т}$ ($\sim 3.5 \text{ К}$).

Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет предположить возможное разделение магнитной подсистемы в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ на три независимых ортогональных подсистемы. С повышением температуры, кривые M от B сглаживаются, превращаясь в стандартную функцию Бриллюэна, однако на них присутствуют сглаженные аномалии спин – флоп и спин – флип переходов. Все полученные экспериментальные данные по намагниченности и теплоемкости суммированы на магнитной фазовой диаграмме, как показано на рисунке 6.12 (правая панель). Линии B_1 и B_2 на этой диаграмме отвечают спин флоп – переходам в подсистемах Cu^{II} и Cu^I (отметим, что соответствующие особенности по величине относятся как $\sim 2:1$, как показано на рисунке 6.13 (левая панель)), линии B_3 и B_4 отвечают спин – флип – переходам в подсистемах Cu^I и Cu^{II} .

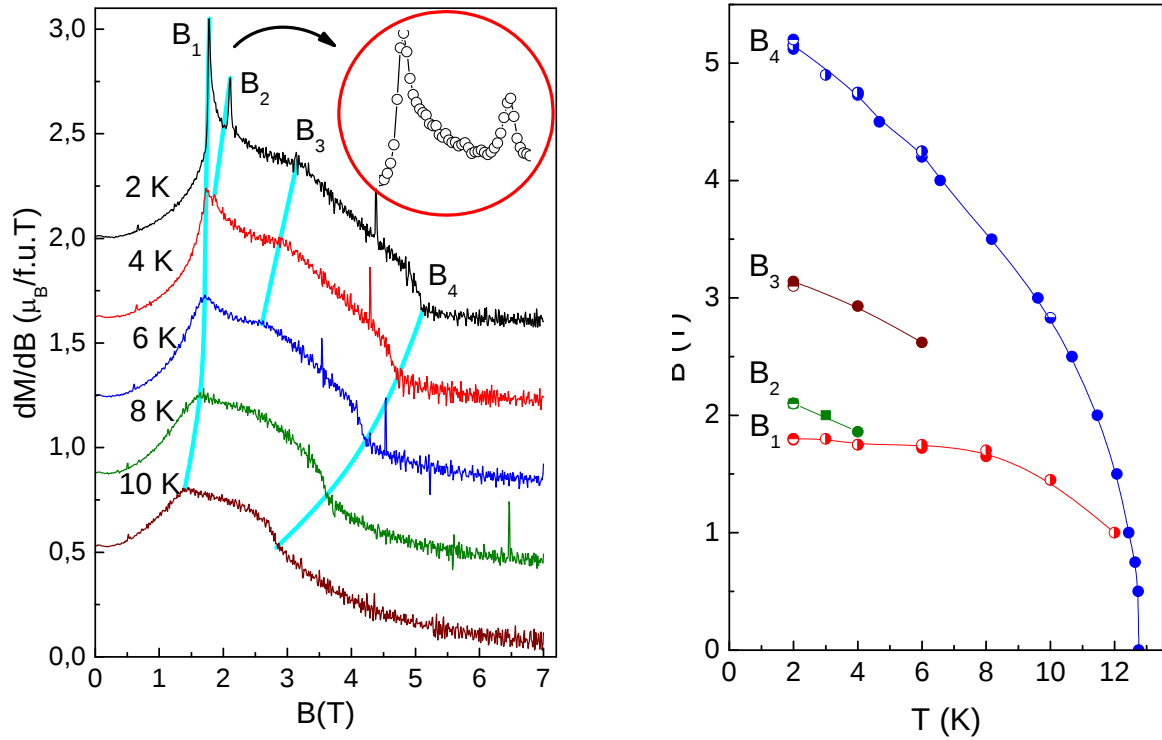


Рисунок 6.12. Производные намагниченности dM/dB в $Ba_3Cu_3In_4O_{12}$. Зависимости dM/dB последовательно сдвинуты друг относительно друга. Сплошные линии показывают смещение спин – флоп и спин – флип переходов с температурой. На вставке представлена низкотемпературная область в увеличенном масштабе (левая панель). Магнитная фазовая диаграмма $B - T$ в $Ba_3Cu_3In_4O_{12}$, полученная из тепловых и магнитных данных.

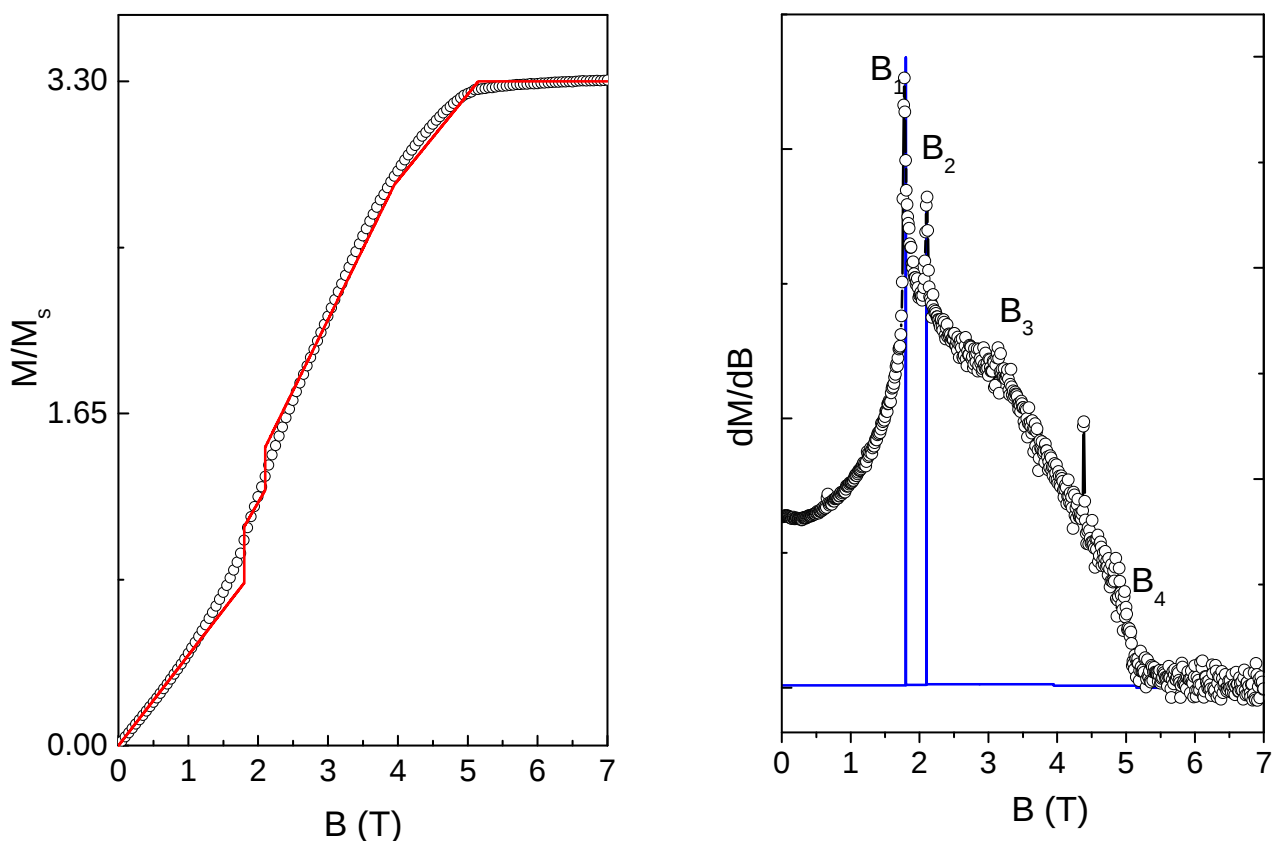


Рисунок 6.13. Моделирование кривой намагничивания при 2 К и ее производной для $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ в предположении независимых спин – флоп и спин – флип переходов для разных позиций меди. Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические кривые.

Расщепление магнитной подсистемы в индате бария – меди возможно только в случае ортогонального расположения магнитных моментов ионов меди. Такая крайне необычная магнитная структура может сформироваться во избежание фрустрации обменных магнитных взаимодействий в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. Фрустрация ферромагнитного обмена между ближайшими соседями атомов меди $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}$ посредством антиферромагнитного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями атомов меди $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{O} - \text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}$ это не единственный фактор, влияющий на формирование трехмерного дальнего магнитного порядка в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. Взаимодействие $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ внутри цепочки само по себе также фрустрировано из-за тетраэдрического расположения атомов меди Cu^{II} . Более того, межцепочечные взаимодействия в подсистеме Cu^{II} также зафрустрированы.

Как показано на рисунке 6.14, предположительно расцепленная подсистема меди в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ состоит из трехмерного квадратного каркаса

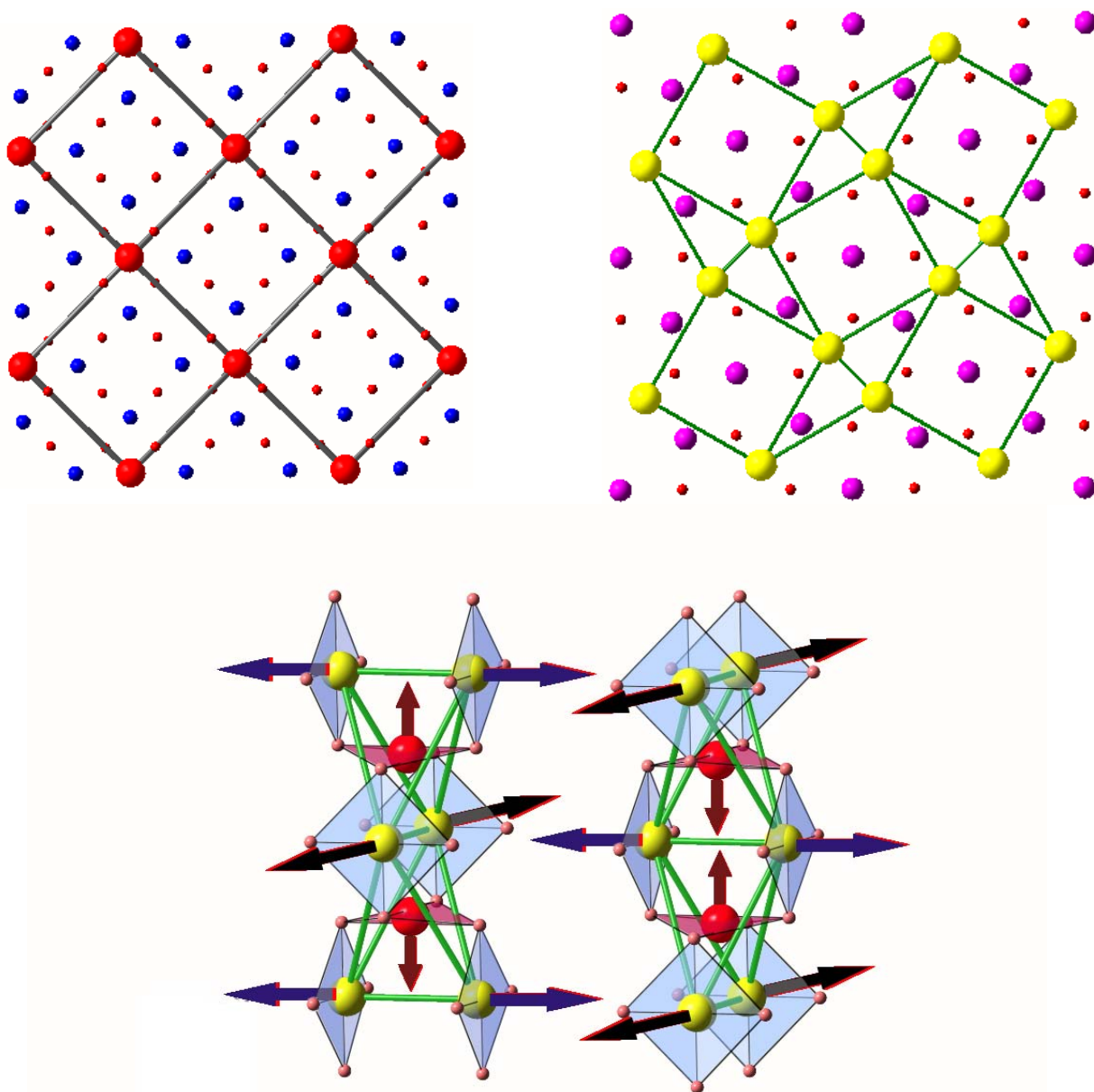


Рисунок 6.14. Структура слоев Cu^{I} (левая панель) и Cu^{II} (правая панель) в плоскости ab в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. Ионы Cu^{2+} соединены сплошными линиями. Большие, средние и маленькие сферы представляют ионы Ba^{2+} , In^{3+} and O^{2-} , соответственно. Отметим, что соседние слои Cu^{II} повернуты на 90° друг относительно друга вдоль оси c . Ортогональное расположение магнитных моментов меди – как возможное основное состояние трехмерной модели Шастри – Сазерленда в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ (нижняя панель).

атомов Cu^{I} (левая панель), вставленного между взаимно ортогональными двумерными решетками – слоями Шастри – Сазерленда (правая панель), что приводит к формированию трехмерной решетки Шастри – Сазерленда в системе [146]. В более общей теории Шастри – Сазерленда димеры в соседних слоях не связаны прямым обменным взаимодействием, но взаимодействуют с промежуточным спином, расположенным между ними [324].

В модели Шастри – Сазерленда система демонстрирует дальний антиферромагнитный порядок при доминировании междимерного взаимодействия, и ближний порядок, или димерное состояние, при доминировании внутридимерного взаимодействия. Последние исследования предполагают, что существует промежуточная фаза между Неелевской и димерными фазами [325]. Хотя природа этого возможного промежуточного состояния в модели Шастри – Сазерленда до сих пор не установлена, одним из возможных кандидатов для этого состояния может быть ортогональная антиферромагнитная решетка [326].

Тем самым, дальний антиферромагнитный порядок в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ может быть представлен как три взаимно перпендикулярных независимых ортогональных подсистемы, как показано на рисунке 6.14 (нижняя панель). В таком расположении магнитных моментов полностью отсутствует фрустрация. Слабость обменных магнитных взаимодействий приводит к низкому значению поля насыщения B_s , тогда как отсутствие фрустрации в ортогональном расположении спинов при низких температурах приводит к сравнительно высокой температуре магнитного упорядочения T_N . В таком расположении магнитных моментов, поддерживаемом магнитокристаллической анизотропией, псевдодипольное взаимодействие и взаимодействие Дзялошинского – Мория обеспечивают взаимосвязь между тремя взаимно ортогональными магнитными подсистемами. Малое магнитное поле, приводящее к насыщению намагниченности в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, указывает на близость системы к квантовой критической точке, разделяющей ортогональную и коллинеарную фазы.

Исследования нейтронной дифракции $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ подтвердили наличие дальнего магнитного порядка в системе при низких температурах, которая весьма чувствительна к воздействию внешнего магнитного поля [327]. Анализ нейтронных данных, представленных на рисунке 6.15, на изоструктурном соединении $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ позволяет исключить модель ферромагнитной бумажной цепочки на $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. Здесь отсутствуют магнитные рефлексы, отвечающие ферромагнитному расположению магнитных моментов меди в «бумажной» цепочке, тогда как наблюдаемый магнитный рефлекс с волновым вектором $\mathbf{k} = [010]$ допускает ортогональное расположение магнитных моментов в решетке. Эти данные, однако, не позволяют различить коллинеарное и ортогональное расположение антиферромагнитных структур. Наши данные по термодинамическим свойствам в скандате бария – меди ($T_N = 16$ K), которые будут представлены позже, указывают на идентичность его индату бария – меди, что делает эти соединения семейством неколлинеарных антиферромагнетиков.

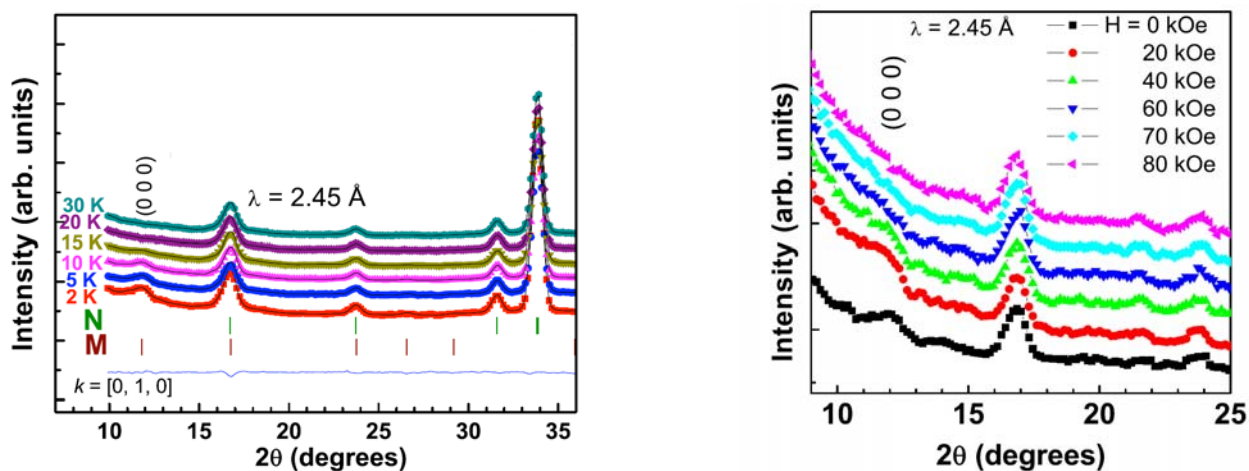


Рисунок 6.15. Спектры нейтронной дифракции $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, обработанные по методу Ритвельда (левая панель). Спектры нейтронной дифракции $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, измеренные при низких температурах в различных магнитных полях (правая панель) [327].

Альтернативная модель немагнитного основного состояния в системе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ была предложена на основании данных ядерного квадрупольного и магнитного резонансов [328]. Так, в медь – кислородной цепочке в качестве

основной составляющей единицы можно выделить тример $\text{CuI} - 2\text{Cu2}$, если учесть, что позиция CuI подвижна. Смещаясь вверх/вниз относительно горизонтальной плоскости плакетки, ион CuI оказывается несколько ближе расположен к парам ионов Cu2 , формируя, тем самым, виртуальный тример. Схематично возможные обменные взаимодействия в таком тримере и во всей бумажной цепочке представлены на рисунке 6.16. Предполагается, что внутри тримера обменное магнитное взаимодействие J_{12} между CuI и Cu2 ферромагнитно, а $J_{22}^{\perp}$ между CuI и Cu2 антиферромагнитно. Из решения гамильтониана для такой системы, можно определить энергии состояний для случаев, когда спин димера равен 0, общий спин тримера равен $1/2$ (уровень $0\frac{1}{2}$

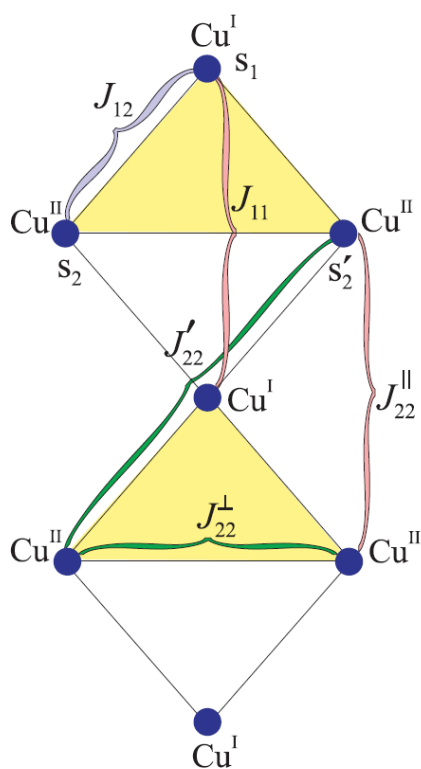


Рисунок 6.16. Плоская схема медной “бумажной” цепочки с $\text{CuI}-2\text{Cu2}$ тримерами и главными обменными магнитными взаимодействиями. Главное обменное магнитное взаимодействие $\text{CuI} - \text{Cu2}$ внутри тримера J_{12} , другой обмен внутри тримера $\text{Cu2} - \text{Cu2}$ обозначен $J_{22}^{\perp}$, наконец, обмен между ионами $\text{CuI} - \text{CuI}$ между тримерами – J_{11} , и обмены между ионами $\text{Cu2} - \text{Cu2}$ между тримерами обозначены $J_{22}^{\parallel}$ и J_{22}' [328].

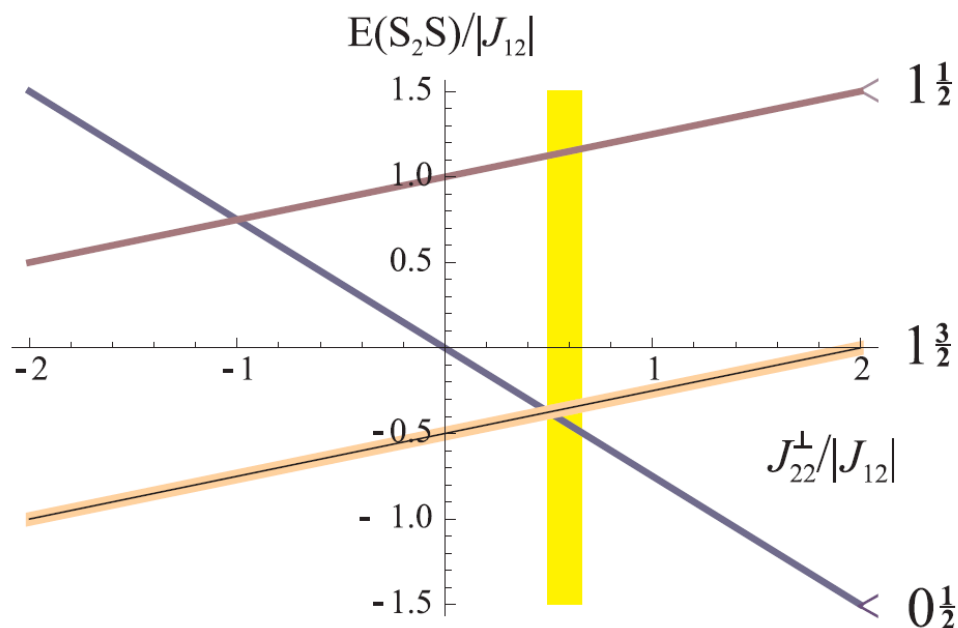


Рисунок 6.17. Энергетический спектр для изолированного тримера Cu1-2Cu2 в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ [16].

на рисунке 6.17); спин димера равен 1, общий спин тримера равен $1/2$ (уровень $1\frac{1}{2}$ на рисунке 6.17); спин димера равен 1, общий спин тримера равен $3/2$ (уровень $1\frac{3}{2}$ на рисунке 6.17). Можно заметить, что если $J_{22}^\perp < 1/2 |J_{12}|$, то тример Cu1 – 2Cu2 ферромагнитен; тогда как если $J_{22}^\perp > 1/2 |J_{12}|$, то высокоспиновое ферромагнитное состояние сменяется низкоспиновым синглетом из ионов меди Cu2. Другими словами, спиновый магнетизм в этом состоянии определяется подсистемой Cu1 $S = 1/2$.

В поддержку указанной теоретической модели могут выступить первопринципные расчеты обменных магнитных взаимодействий, выполненные для $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ [327]: $J_{12} \approx (-12.4) - (-14.6)$; $J_{22}^\perp \approx 6.9 - 8.2$; $J_{22}^\parallel \approx 2.5 - 10.5$; $J_{11} \approx 2.7 - 5.6$ meV. Эти данные убедительно указывают на ферромагнитный J_{12} , антиферромагнитный $J_{22}^\perp$ и отношение $J_{22}^\perp / |J_{12}|$ слегка больше $1/2$. Тем самым, основное состояние системы может быть составлено из немагнитного синглета 2Cu2 ($S = 0$) и изолированного иона Cu1 ($S = 1/2$). Это состояние обладает меньшей энергией, чем состояние ферромагнитного высокоспинового $S = 3/2$

триплета. Дополнительным указанием на присутствие такой двухуровневой системы могут служить измерения электронного парамагнитного резонанса, которые выявили наличие щель $63\text{ГГц} \approx 3\text{ К}$, а также измерения теплоемкости, в которой обнаружена аномалия типа Шоттки с щелью $\sim 10\text{ К}$.

Тем самым, к настоящему времени для описания квантового основного состояния в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ предложены две различающиеся модели: взаимно ортогональных антиферромагнитных решеток и немагнитного димера 2Cu^{2+} с магнитной квадратной решеткой Cu^{1+} . Для решения имеющейся проблемы необходимы нейтронографические измерения на монокристаллах соединений с топологией магнитной подсистемы типа «бумажной» цепочки.

§6.2. Эволюция физических свойств в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_4\text{O}_{12}$

При замещении индия на скандий, что можно рассматривать как приложение некоторого химического давления, в системе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ наблюдается плавное изменение параметров магнитной подсистемы. Так, температурная зависимость статической магнитной восприимчивости в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 1-4$), измеренная в поле $B = 0.1$ Т после охлаждения образца в присутствии магнитного поля представлена на рисунке 6.18. При низких температурах все зависимости $\chi(T)$ демонстрируют острый пик, который указывает на формирование антиферромагнитного порядка.

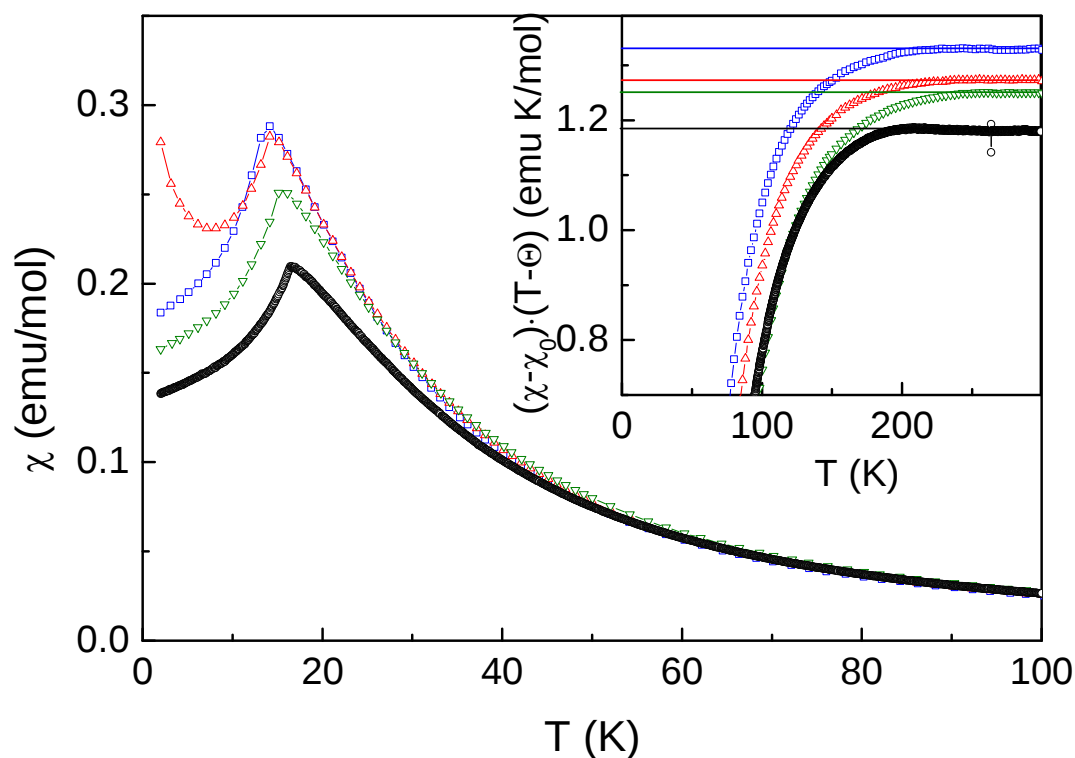


Рисунок 6.18. Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_3\text{ScO}_{12}$ ($\square$), $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$ (Δ), $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{InSc}_3\text{O}_{12}$ (∇) и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{InSc}_3\text{O}_{12}$ (o) измеренная в поле $B = 0.1$ Т. На вставке представлены температурные зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ для тех же соединений, полученных из аппроксимации законом Кюри Вейсса.

Таблица 6.3. Параметры магнитной подсистемы в соединениях $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$, полученные из обработки температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

Соединение	T_N (K)	χ_0 (emu/mol)	χ_{diam} (emu/mol)	C (emu K/mol)	g - фактор	Θ (K)
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_3\text{ScO}_{12}$	14.2	$-2.5 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$-3.20 \cdot 10^{-4}$	1.33 ± 0.03	2.17	59.52 ± 2.43
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$	14.2	0	$-3.07 \cdot 10^{-4}$	1.27 ± 0.06	2.13	64.06 ± 5.01
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{InSc}_3\text{O}_{12}$	15.1	0	$-2.94 \cdot 10^{-4}$	1.25 ± 0.001	2.11	73.13 ± 0.26
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$	16.4	$5.4 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$-2.80 \cdot 10^{-4}$	1.18 ± 0.03	2.05	70.27 ± 2.20

Температура максимума смещается вверх с ростом содержания скандия, как показано в результирующей Таблице 6.3. Практически во всех образцах в магнитоупорядоченном состоянии магнитная восприимчивость падает приблизительно на одну треть от своего максимального значения, что характерно для поликристаллических образцов легкоосных антиферромагнетиков. Исключение составляет образец $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$, где наблюдается некоторый рост магнитной восприимчивости при самых низких температурах. Возможно, в этой системе наибольшая степень беспорядка в октаэдрической позиции, которую занимают атомы индия и скандия, что затрагивает также медные цепочки.

При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса $\chi_{\text{CW}} = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. Однако, уже приблизительно при 200 K во всех исследованных образцах развиваются сильные антиферромагнитные корреляции, которые проявляются как отклонение вниз от линейной зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$, как показано на вставке рисунка 6.18. Экспериментально определенные значения параметров температурно - независимого вклада χ_0 , температуры Вейсса Θ и константы Кюри – Вейсса C представлены в Таблице 6.3. Температурно – независимый вклад χ_0 несколько отличается от суммы констант Паскаля χ_{diam} [156], что может быть связано с ван – флековским вкладом ионов Cu^{2+} . С ростом содержания скандия, χ_0 несколько уменьшается, что, по – видимому, связано с

уменьшением слагаемого χ_{diam} . Константа Кюри, которая определяет концентрацию магнитных центров и их g – факторы $C = N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B$ также уменьшается с ростом содержания скандия, что свидетельствует об уменьшении усредненного значения g - фактора от 2.17 до 2.05. В то время как температура Вейсса Θ во всех исследованных соединениях положительна и растет от 59 К в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_3\text{ScO}_{12}$ до 70 К $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$. В целом, температура Вейсса представляет собой сумму параметров всех обменных магнитных взаимодействий в системе (формула 2.15). Ее увеличение отражает рост энергетики обменных магнитных взаимодействий и находится в прямом соответствии с увеличением температуры магнитного упорядочения в ряду $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ при увеличении x . Это может быть связано с уменьшением расстояний между атомами меди внутри бумажных цепочек и между цепочками.

Полевые зависимости намагниченности M , измеренные в системе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ при $T = 2$ К показаны на рисунке 6.19. Во всех исследованных соединениях в полях до 9 Т достигается полное насыщение. Величина момента насыщения уменьшается с ростом содержания скандия, как показано в Таблице 6.4. Это хорошо согласуется с зависимостями $\chi(T)$, при обработке которых было установлено уменьшение g – фактора с ростом x . Тогда как момент насыщения определяется как $M_s = n g S \mu_B$, где n – число магнитных центров в формульной единице. Теоретические и экспериментальные значения момента насыщения для всех исследованных соединений приведены в Таблице 6.4 и находятся в хорошем согласии между собой. Все исследованные зависимости $M(B)$ демонстрируют прогиб в полях менее 3 Т. Однако, нужно заметить, что для всех образцов $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ ($x > 0$) производные кривых намагничивания содержат только три аномалии в отличие от $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$. Производная типичной кривой намагничивания в этом семействе для $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ показана на рисунке 6.20.

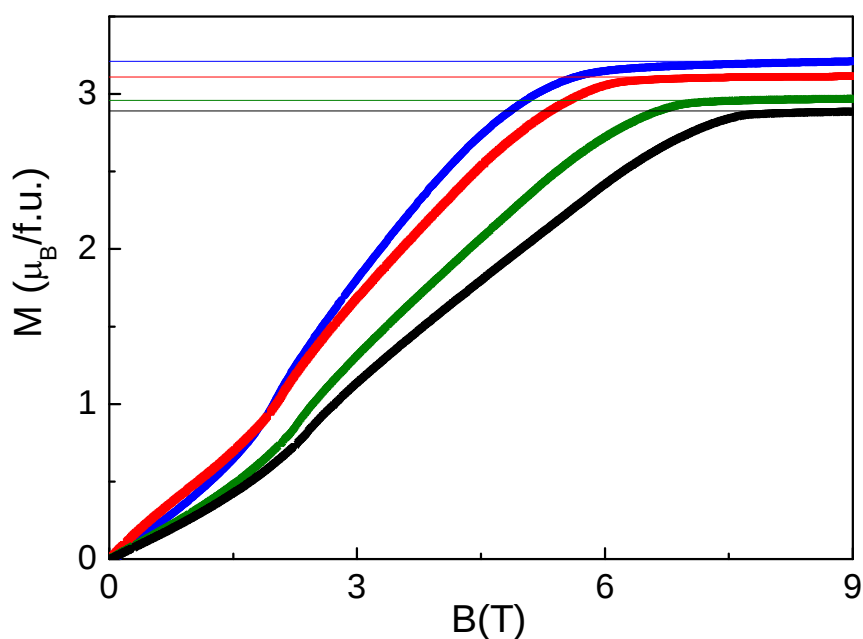


Рисунок 6.19. Кривые намагничивания семейства соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, измеренные при $T = 2$ К. Момент насыщения уменьшается в ряду соединений $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_3\text{Sc}_1\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_1\text{Sc}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$.

Таблица 6.4. Параметры магнитной подсистемы в соединениях $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$, полученные из обработки температурных и полевых зависимостей намагниченности.

Соединение	T_N (K)	g - фактор	M_S теорет. (μ_B)	M_S эксперимент. (μ_B)
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_3\text{ScO}_{12}$	14.2	2.17	3.26	3.21
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$	14.2	2.13	3.20	3.11
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{InSc}_3\text{O}_{12}$	15.1	2.11	3.17	2.96
$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$	16.4	2.05	3.08	2.89

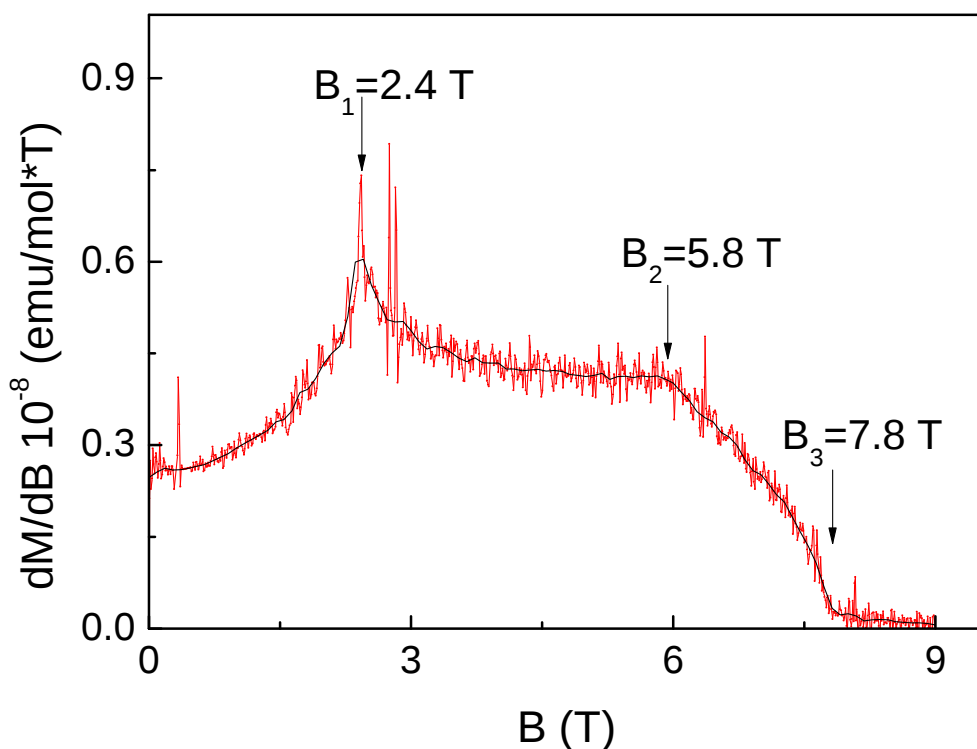


Рисунок 6.20. Производная кривой намагничивания в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, измеренная при $T = 2 \text{ K}$.

Возможно, что при намагничивании систем $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ формируются неколлинеарные фазы перед выходом на полное насыщение. Сводная диаграмма вариации температуры Нееля и критических полей в семействе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ приведена на рисунке 6.21. Видно, что в системе $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ с ростом x наблюдается монотонное увеличение основных магнитных параметров, то есть температуры Нееля и поля полного насыщения намагниченности.

Для системы $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ были выполнены также измерения кривых намагничивания при разных температурах, представленные на рисунке 6.22, для установления магнитной фазовой диаграммы соединения, приведенной на рисунке 6.23. В целом, границы полученной диаграммы совпадают с данными работы [329].

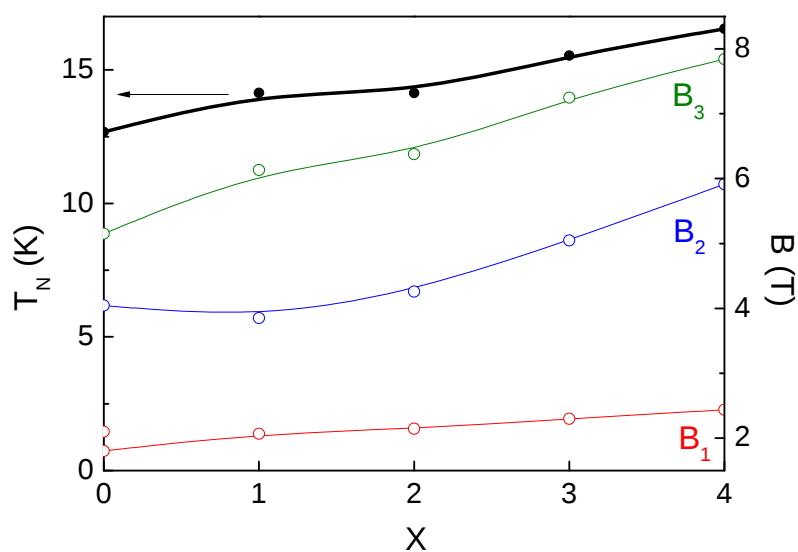


Рисунок 6.21. Изменение температуры Нееля (T_N), полей спин - флоп (B_1) и спин - лип (B_2 , B_3) переходов в семействе соединений $Ba_3Cu_3In_{4-x}Sc_xO_{12}$.

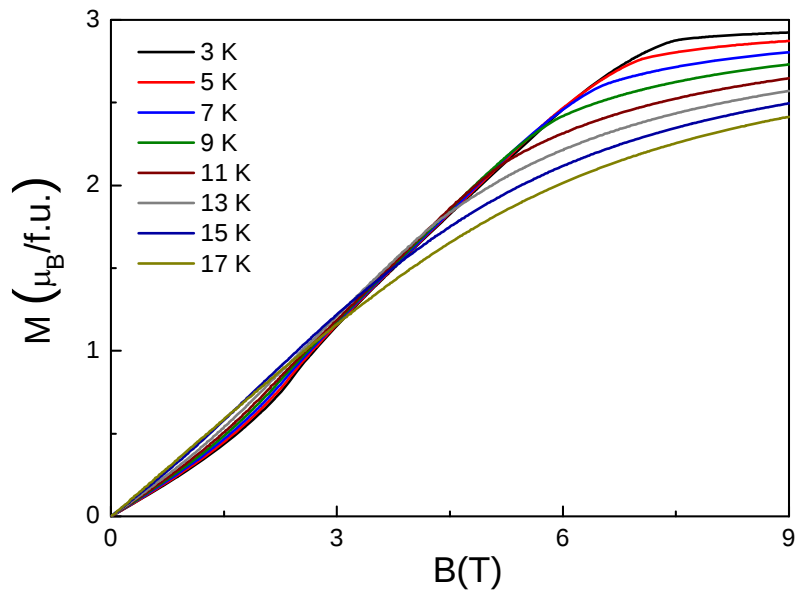


Рисунок 6.22 Кривые намагничивания $Ba_3Cu_3Sc_4O_{12}$, измеренные при различных температурах.

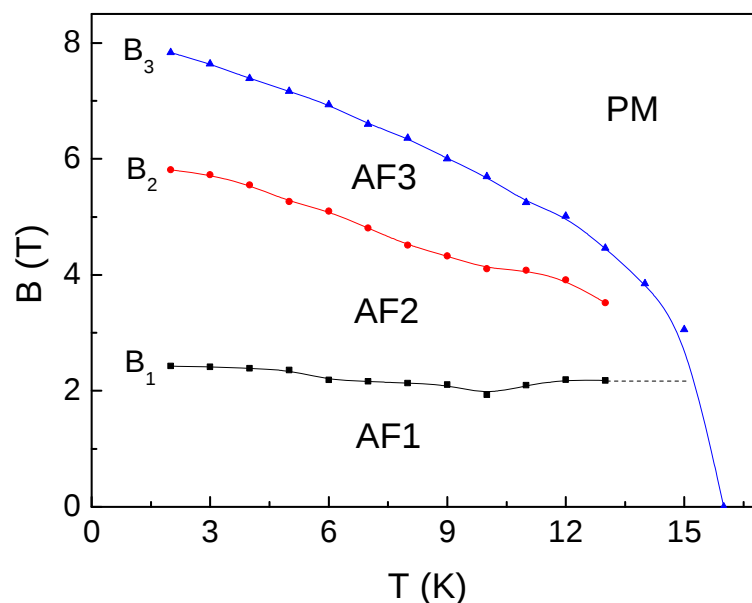


Рисунок 6.23. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$. На диаграмме отмечены области существования парамагнитной фазы (PM), антиферромагнитно – упорядоченной фазы в нулевом поле (AF1), а также две фазы AF2 и AF3, которые формируются в магнитоупорядоченном состоянии при приложении внешнего магнитного поля.

Как упоминалось ранее, для $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ был обнаружен большой фактор Дебая – Валлера для позиции Cu2. Этот фактор отражает среднеквадратичное смещение атома меди из плоскости плакетки. Наличие такой мягкой моды может приводить к довольно большой величине диэлектрической проницаемости, как показано на рисунке 6.24. Все измеренные зависимости $\epsilon(T)$ содержат максимум в интервале 120 – 150 К, температура которого понижается при уменьшении частоты перехода, что свидетельствует о стекольной природе

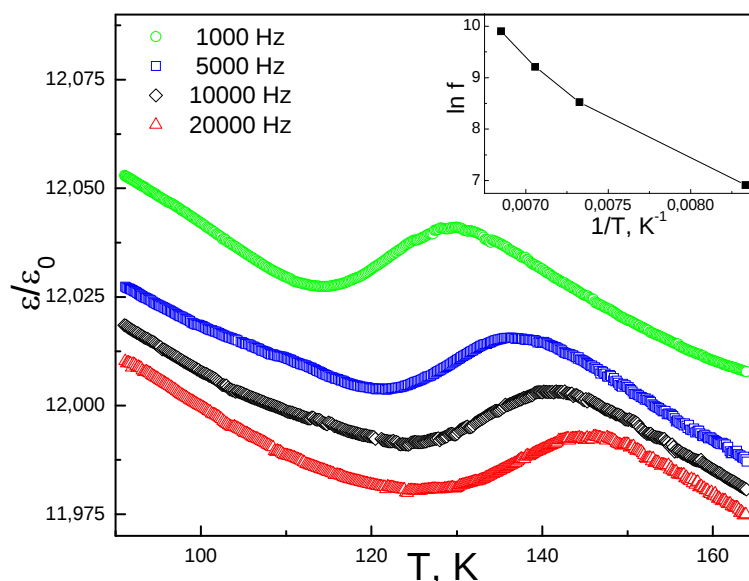


Рисунок 6.24. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, измеренные при различных частотах. На вставке представлена зависимость частоты максимума от обратной температуры.

перехода. На вставке представлена зависимость частоты от обратной температуры аномалии, которая указывает на экспоненциальную зависимость. Претендентом на источник такого перехода может быть вымерзание позиции Cu2, подобно вымерзанию одной из позиций лития в $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, представлены на рисунке 6.25. Величина диэлектрической проницаемости в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ двукратно превышает соответствующую величину для скандиевого соединения. Возможно, это связано с наличием двух позиций с большими факторами Дебая – Валлера Cu1 и Ba1 в индиевом соединений. Вымерзание этих колебаний происходит приблизительно в том же интервале температур.

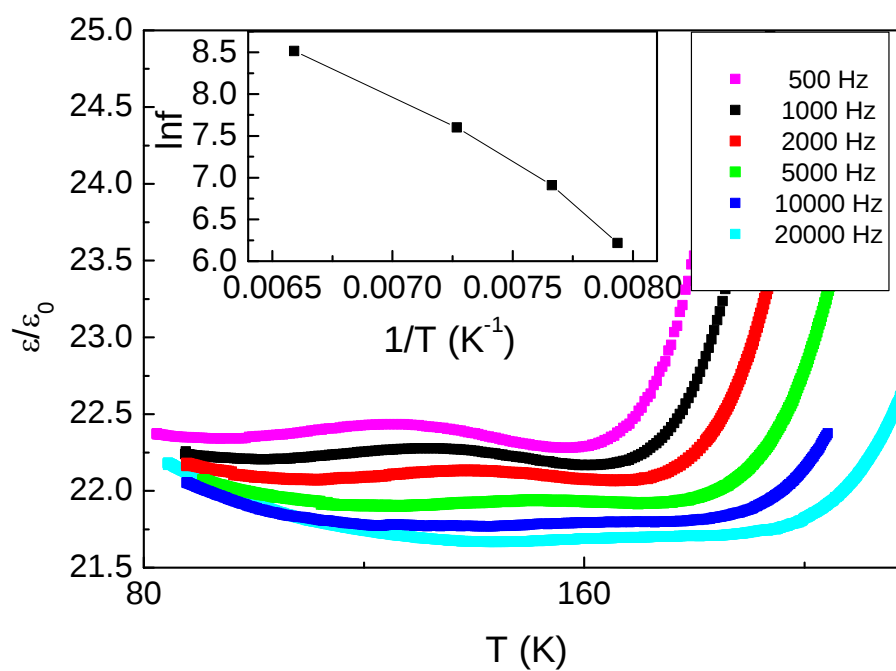


Рисунок 6.25. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, измеренные при различных частотах. На вставке представлена зависимость частоты максимума от обратной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя результаты проведенных исследований низкоразмерных магнетиков можно сделать следующие выводы:

- Установлено синглетное основное состояние в двух квазиодномерных соединениях, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$. Величина энергетической щели зависит от количества молекул H_2O в микропористой структуре, обеспечивая уникальную возможность для подстройки этого параметра за счет вариации содержания воды;

- Обнаружено плато 3/5 на кривой намагничивания в антиферромагнетике $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$. Его присутствие связывается с особенностями поведения пятикратно – альтернированной цепочки катионов меди;

- Установлены основные свойства спин - димерной подсистемы в BaVSi_2O_7 , то есть масштаб внутри- и междимерных обменных взаимодействий. Обнаружен индуцированный магнитным полем синглет - триплетный переход. Проведено сопоставление параметров t_{2g} - системы BaVSi_2O_7 и e_g – системы в $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$;

- Установлено формирование антиферромагнитного состояния в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T_N = 3.25$ К. Спин-флоп и спин-флип превращения описывают эволюцию антиферромагнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подрешетки которой принадлежат различным слоям;

- Установлен переход в антиферромагнитное состояние системы $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ при $T_N = 4.1$ К. Термодинамические характеристики свидетельствуют о сосуществовании дальнего магнитного порядка с антиферромагнитными димерами на спине $S = 1$ с $\Delta = 5.5$ К;

- Обнаружено формирование ближнего $T_{\text{max}} \sim 105$ К и дальнего магнитного порядка $T_N = 0.58$ К в нитратокупрате нитрозония $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Топология магнитных взаимодействий в этом соединении позволяет описывать его моделью “флага конфедерата”;

- Обнаружено формирование ферромагнитного состояния в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при $T_C = 5.5$ К. Расположение ионов никеля в структуре отвечает модифицированной

антиферромагнитной решетке кагоме, конкуренция магнитных обменов в которой приводит к формированию неколлинеарной магнитной структуры;

- Обнаружен слабый ферримагнетизм в ортофосфате хрома $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ при $T_C = 29$ К. Обнаружено многократное обращение намагниченности с температурой в магнитоупорядоченном состоянии этого соединения;

- Установлено сосуществование ближнего и дальнего порядка в системе $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Ближний порядок обусловлен альтернированием изолированных магнитных цепочек. Формирование дальнего антиферромагнитного порядка в системе при $T_N = 13$ К происходит за счет межцепочечных обменных взаимодействий;

- Установлена магнитная фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. В этом соединении имеет место сосуществование активных электрической и магнитной подсистем. При $T_N = 6.8$ К система переходит в состояние длиннопериодного несоизмеримого геликоида;

- Установлены температуры формирования дальнего магнитного порядка в AgFeO_2 , отвечающих различным магнитным конфигурациям при $T_1 = 7$ К и $T_2 = 15$ К. Приложение магнитного поля сопровождается последовательностью метамагнитных превращений;

- Установлены магнитные характеристики и построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0 - 4$). Предложена модель квантового основного состояния в $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ как системы трех взаимноортогональных антиферромагнитных решеток.

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

1. Moreira dos Santos A., Amaral V.S., Brandao P., Almeida Paz F.A., Roch J., Ferreira L.P., Godinho M., Volkova O., Vasiliev A. Singlet ground state determined by isolated Cu^{2+} chain topology in microporous $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ // Phys. Rev. B. -2005.-Vol.72.-P. 092403-1-4.
2. Drechsler S.-L., Volkova O., Vasiliev A.N., Tristan N., Richter J., Schmitt M., Rosner H., Malek J., Klingeler R., Zvyagin A.A., Büchner B. Frustrated cuprate route from antiferromagnetic to ferromagnetic spin – $\frac{1}{2}$ Heisenberg chains: $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ as a missing link near the quantum critical point // Phys. Rev. Lett. -2007.-Vol.98.-P. 077202-1-4.
3. Drechsler S.-L., Tristan N., Klingeler R., Büchner B., Richter J., Malek J., Volkova O., Vasiliev A., Schmitt M., Ormeci A., Loison C., Schnelle W., Rosner H. Helimagnetism and weak ferromagnetism in NaCu_2O_2 and related frustrated chain cuprates // J. Phys.: Condens. Matter -2007.-Vol.19.-P. 145230-1-7.
4. Drechsler S.-L., Richter J., Kuzian R., Malek J., Tristan N., Buechner B., Moskvina A.S., Gippius A.A., Vasiliev A., Volkova O., Prokofiev A., Rakoto H., Broto J.-M., Schnelle W., Schmitt M., Ormeci A., Loison C., Rosner H. Helimagnetism and weak ferromagnetism in edge shared cuprates // J. Magn. Magn. Mater.-2007.-Vol.316.-P. 306-312.
5. Reis M.S., Moreira dos Santos A., Amaral V.S., Souza A.M., Brandao P., Rocha J., Tristan N., Klingeler R., Büchner B., Volkova O., Vasiliev A.N. Specific heat of clustered low dimensional magnetic systems // J. Phys.: Condens. Matter.-2007.-Vol. 19.-P. 446203-1-9.
6. Vavilova E., Moskvina A.S., Arango Y., Sotnikov A., Drechsler S.-L., Klingeler R., Volkova O., Vasiliev A., Kataev V., Büchner B. Quantum electric dipole glass and frustrated magnetism near critical point in $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ // Europhys. Lett.-2009.-Vol.88/-P.27001-1-6.

7. Волкова О.С., Морозов И.В., Лапшева Е.Н., Шутов В.В., Васильев А.Н., Klingeler R., Büchner B. Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Письма ЖЭТФ.-2009.-Vol. 89.-P. 98-102.
8. Vasiliev A., Volkova O., Baranov A., Presniakov I., Sobolev A., Demazeau G., Stone M., Zheludev A., Klingeler R., Büchner B. Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite AgFeO_2 // J. Phys.: Condens. Mat.-2010.-Vol. 22.-P. 016007-1-6.
9. Yehia M., Vavilova E., Kataev V., Klingeler R., Volkova O., Lapsheva E., Shutov V., Savelieva O., Vasiliev A.N., Buechner B. High field ESR study of the new low dimensional $S = \frac{1}{2}$ system: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // J. Low Temp. Phys.-2010.-Vol. 159.-P. 96-100.
10. Volkova O., Morozov I., Shutov V., Lapsheva E., Sindzingre P., Cépas O., Yehia M., Kataev V., Klingeler R., Büchner B., Vasiliev A. Realization of the Nersesyan – Tsvelik model in $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ // Phys. Rev. B.-2010.-Vol.82.-P.054413-1-6.
11. Vavilova E., Arango Y., Sotnikov A., Kataev V., Drechsler S.-L., Moskvina A.S., Vasiliev A., Volkova O., Büchner B. Frustrated magnet $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ - paramagnetism meets paraelectricity // Journal of Physics: Conference Series.-2010.-Vol.200.-P.012218-1-4.
12. Arango Y. C., Vavilova E., Abdel-Hafiez M., Janson O., Tsirlin A.A., Rosner H., Drechsler S.-L., Weil M., Nénert G., Klingeler R., Volkova O., Vasiliev A., Kataev V., Büchner B. Magnetic properties of the low-dimensional spin-1/2 magnet $\text{-Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. B.-2011.-Vol.84.-P.134430-1-9.
13. Vasiliev A.N., Volkova O.S., Hammer E., Glaum R., Broto J.-M., Millot M., Nénert G., Liu Y. T., Lin J.-Y., Klingeler R., Abdel-Hafiez M., Krupskaya Y., Wolter A.U.B., Büchner B. Weak ferrimagnetism and multiple magnetization reversal in $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ // Phys. Rev. B.-2012.-Vol.85.-P.014415-1-7.
14. Volkova O. S., Maslova I. S., Klingeler R., Abdel-Hafiez M., Arango Y. C., Wolter A.U.B., Kataev V., Büchner B., Vasiliev A.N. Orthogonal spin arrangement as possible ground state of three – dimensional Shastry – Sutherland network in $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B.-2012.-Vol.85.-P.104420-1-8.

15. Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Yu. G., Wulferding, D., Morozov, I. V., Volkova O. S. and Vasiliev A. Dynamical lattice instability versus spin liquid state in a frustrated spin chain system // Phys. Rev. B.-2012.-Vol.85.-P.214403-1-6.
16. Gippius A. A., Gervits N.E., Tkachev A.V., Maslova I.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Buttgen N., Kraetschmer W., Moskvina A. S., Low-spin $S=1/2$ ground state of the Cu trimers in the paper-chain compound $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B.-2012.-Vol.86.-P.155114-1-12.
17. Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Isobe M., Ueda Y., Yoshii S., Nojiri H., Mazurenko V., Valentyuk M., Anisimov V., Solov'yev I., Klingeler R., Büchner B. Barium vanadium silicate: a t_{2g} counterpart of the Hahn purple compound // Phys. Rev. B.-2013.-Vol.87.-P.134412-1-8.

Тезисы докладов на конференциях по теме диссертации

1. O. Volkova, N. Tristan, Yu. Skourskii, Y. Arango, V. Kataev, S. Drechsler, G. Krabbes, B. Buechner, A.A. Zvyagin, and A. Vasiliev “Short range magnetic order in the quantum spin system $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ ”, Workshop within the scientific program Highly frustrated magnetism, Stockholm, Sweden, June 12-14, 2006, p. 28.
2. O. Volkova, N. Tristan, Yu. Skourskii, V. Kataev, Y. Arango, A. Zvyagin, S. Drechsler, B. Buechner, and A. Vasiliev “An ideal quasi – one – dimensional metaloxide $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ ”, III Joint European Magnetic Symposia, San Sebastian, June 26 – 30, 2006, p.145.
3. О. Волкова, В. Шутов, Н. Тристан, Ю. Скурский, Ю. Аранго, В.Г. Шавров, В. Катаев, С. Дрекслер, А.А. Звягин, Б. Бюхнер, А. Васильев “Новый низкоразмерный металлоксид $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ ”, XX Международная школа – семинар Новые магнитные материалы микроэлектроники, Москва, Июнь 12 – 16, 2006, с. 1106.
4. O. Volkova, A. Moreira dos Santos, V.S. Amaral, P. Brandao, F.A. Almeida Paz, J. Rocha, L.P. Ferreira, M. Godinho, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, S.-L. Drechsler, A. Vasiliev, Short and long range order in silicates with Cu^{2+} chains, School

and workshop on highly frustrated magnets and strongly correlated systems: from non-perturbative approaches to experiments, 30 July – 17 August, Trieste, Italy, 2007

5. O. Volkova, I. Morozov, E. Lapsheva, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, V. Shutov, A.N. Vasiliev, Long - range magnetic order in quasi – one – dimensional copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, Orbital 2007 6th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides, October 10-11, Stuttgart, Germany, 2007, p. 80
6. A.N. Vasiliev, O. Volkova, A. Baranov, G. Demazeau, I. Presnyakov, M. B. Stone, A. Zheludev, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, Thermodynamic properties and neutron diffraction study of silver ferrite AgFeO_2 , Orbital 2007 6th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides, October 10-11, Stuttgart, Germany, 2007, p. 58
7. O. Volkova, M. Reis, A. Dos Santos, V. Amaral, P. Brandao, J. Rocha, R. Klingeler, B. Buechner, A. Vasiliev, $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$: a new quasi – one dimensional ferrimagnet, International workshop on Materials for frustrated magnetism, Grenoble, March 3-5, France, 2008, p. 55, 50 участников.
8. Volkova O., Morozov I., Lapsheva E., Shutov V., Klingeler R., Buchner B., Vasiliev A., Thermodynamic properties of new quasi – one dimensional cuprate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-25, Moscow, 2008, p. 681, 350 участников.
9. O. Volkova, E. Lapsheva, V. Shutov, O. Savelieva, I. Morozov, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner, New low – dimensional transition metal based nitrates, International Conference on Quantum transport and fluctuations at nanoscale, September 1 – 5, Montenegro, 2008, p. 20, 25 участников.
10. O. Volkova, V. Shutov, E. Lapsheva, I. Morozov, A. Vasiliev, M. Yehia, V. Kataev, O. Kataeva, R. Klingeler, B. Buechner, P. Sindzingre, O. Cepas, Disordered ground state in low dimensional $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Matter, May 12-15, Lyon, France, 2009, p. PS-72.
11. A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, V.V. Shutov, E.A. Lapsheva, I.V. Morozov, R. Klingeler, B. Buechner, Magnetic order in copper nitrate monohydrate

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Matter, May 12-15, Lyon, France, 2009, p. PS-71.

12. Volkova O.S., Vasiliev A.N., Shutov V.V., Volkov D.V., Demidov A.A., Nenert G., Weil M., N. Leps, Klingeler R., Büchner B., The spin – gap compound $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 35 Совещание по физике низких температур, Черногловка, 29 сентября – 2 октября (2009) сборник докладов, с. 96.

13. Vasiliev A.N., Volkova O.S., J.-Y. Lin, Nenert G., Glaum R., Hammer E., Klingeler R., Büchner B., New mixed - spin system $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, 35 Совещание по физике низких температур, Черногловка, 29 сентября – 2 октября (2009) Сборник докладов, с. 86.

14. Shutov V. V., Lapsheva E. A., Morozov I. V., Vasiliev A.N., Volkova O.S., Leps N., Klingeler R., Büchner B., Yehia M., Kataev V.E., Disordered ground state in low dimensional $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, 35 Совещание по физике низких температур, Черногловка, 29 сентября – 2 октября (2009) Сборник докладов, с. 150.

15. A.N. Vasiliev, O. Volkova, I. Presnyakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M. B. Stone, A. Zheludev, Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite AgFeO_2 , Orbital 2009 7th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides, October 7-8, Berlin, Germany, 2009, p. 49.

16. O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, E. Lapsheva, O. Cepas, P. Sindzingre, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buechner, A. Vasiliev, The incarnation of the confederate flag model in $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, Orbital 2009 7th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides, October 7-8, Berlin, Germany, 2009, p. 76.

17. O. Volkova, I. Presnyakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M. Stone, A. Zheludev, and A. Vasiliev, Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite delafossite AgFeO_2 , EASTMAG 2010 IV Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism” Nanospintronics, June 28 – July 2, Ekaterinburg, Russia, 2010, p. 179.

18. V.V. Shutov, O.S. Volkova, E.N. Lapsheva, and I.V. Morozov, Magnetic properties of $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, EASTMAG 2010 IV Euro-Asian Symposium “ends in MAGnetism” Nanospintronics, June 28 – July 2, Ekaterinburg, Russia, 2010, p. 350.
19. D.V. Volkov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, Electronic structure and magnetic properties of α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, EASTMAG 2010 IV Euro-Asian Symposium “ends in MAGnetism” Nanospintronics, June 28 – July 2, Ekaterinburg, Russia, 2010, p. 353.
20. I.S. Maslova, O.S. Volkova, R. Klingeler, B. Büchner, and A.N. Vasiliev, Thermodynamic properties of new low – dimensional compounds $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, EASTMAG 2010 IV Euro-Asian Symposium “ends in MAGnetism” Nanospintronics, June 28 – July 2, Ekaterinburg, Russia, 2010, p. 361.
21. A. Vasiliev, O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, P. Sindzingre, O. Cépas, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner, The nitrates of transition metals as a new family of low dimensional magnetic systems, MSEL D 2010 Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low – Dimensional Systems Taiwan – Russia Joint Symposium, October, Hsinchu - Kaohsiung, Taiwan, 2010, p. 1.
22. O. Volkova, A. Vasiliev, V. Shutov, E. Vavilova, V. Kataev, Y. Arango, A. Sotnikov, S.-L. Drechsler, R. Klingeler, M. Oriendac and B. Büchner, Observation of new multiferroic material $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Quantum magnetism meets quantum electric dipoles, MSEL D 2010 Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low – Dimensional Systems Taiwan – Russia Joint Symposium, October, Hsinchu - Kaohsiung, Taiwan, 2010, p. 4.
23. I.V. Morozov, S.I. Troyanov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, E.A. Lapsheva, V.V. shutov, R. Klingeler, and B. Büchner, Nitrates of copper (II) and nickel (II) with 1d-, 2d – and 3d – dimensional structure: synthesis and crystal structure, MSEL D 2010 Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low – Dimensional Systems Taiwan – Russia Joint Symposium, October, Hsinchu - Kaohsiung, Taiwan, 2010, p. 14.

24. A. Vasiliev, O. Volkova, I. Presnyakov, A. Baranov, G. Demazeau, J.-M. Broto, M. Millot, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M. Stone, A. Zheludev, Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite delafossite AgFeO_2 , MSEL 2010 Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low – Dimensional Systems Taiwan – Russia Joint Symposium, October, Hsinchu - Kaohsiung, Taiwan, 2010, p. 22.
25. I.S. Maslova, O.S. Volkova, A.-H. Mahmoud, A. Wolter, R. Klingeler, B. Büchner, A.N. Vasiliev, New low – dimensional Cu – based metaloxides with unique chain topology: $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, MSEL 2010 Magnetism, Superconductivity, and the Electronic Structure in Low – Dimensional Systems Taiwan – Russia Joint Symposium, October, Hsinchu - Kaohsiung, Taiwan, 2010, p. 27.
26. O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, H. Miki, P. Cindzingre, O. Cepas, M. Yeihia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner, A. Vasiliev, Spin liquid behavior in low dimensional magnetic systems, 7th International conference on flow dynamics, November 1-3, Sendai, Japan, 2010, p. 400.
27. О. Волкова, Новое семейство низкоразмерных магнетиков на базе нитратов переходных металлов, секция «Магнетизм» Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, 2-3 декабря, Москва, 2010.
28. Volkova O.S., Maslova I.S., Klingeler R., Abdel-Hafiez M., Wolter A.U.B., Büchner B., Vasiliev A.N., Orthogonal spin arrangement as possible ground state of a three – dimensional Shastry – Sutherland network in the “paper – chain” $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, Book of abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism, August 21-25, 2011, Moscow, 2011, p.564.
29. A. Vasiliev, O. Volkova, A. Schmidt, R. Glaum, M. Millot, J.-M. Broto, J.-Y. Lin, R. Klingeler, M. Abdel-Hafiez, A. Wolter, B. Buechner Multiple Magnetization Reversal in $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, 8th International conference on flow dynamics, November 9-11, Sendai, Japan, 2011, p. 656.
30. О. Волкова, И. Маслова, А. Васильев, Р. Клингелер, М. Абдель – Хафиз, А. Вольтер, Ю. Аранго, В. Катаев, Б. Бюхнер, Ортогональная спиновая структура как возможное основное состояние трехмерной решетки Шастри - Сазерленда в

$\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, секция «Магнетизм» Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, 1-2 декабря, Москва, 2011.

31. В.В. Шутов, О.С. Волкова, И.В. Морозов, А.Н. Васильев, Состояние спиновой жидкости в низкоразмерном магнетике $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, XXXVI Собрание по физике низких температур, 2-6 июля, 2012, Санкт – Петербург, с. 151.

32. O. Volkova, A. Gladilin, K. Zakharov, I. Maslova, A. Vasiliev, A. Wolter, B. Buchner, Basic properties of $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_{4-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ system, XXXVI Собрание по физике низких температур, 2-6 июля, 2012, Санкт – Петербург, с. 145.

33. O. Volkova, V. Mazurenko, Exotic quantum ground states in transition metal based nitrates, 2nd Russia – Taiwan Joint Symposium on magnetism, superconductivity and electronic structure in low dimensional systems, 6-7 September, 2012, Moscow, p.5.

34. O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, A. Vasiliev, Various quantum ground states of low - dimensional nickel - based nitrates, Ninth International Conference on Flow Dynamics, September 19-21, 2012, Sendai, Miyagi, Japan, p. 354.

35. O.V. Dimitrova, A.N. Golovanov, I.S. Maslova, A.S. Volkov, O.S. Volkova, E.V. Yakovleva, O.V. Yakubovich, E.A. Zvereva, A.N. Vasiliev, Peculiar topology of magnetic subsystem in low – dimensional metaloxides $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2(\text{CO}_3)$ and $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, Kolkata Moscow Symposium, January 22 – 23, 2013, India, p. 10.

36. M. Abdel – Hafiez, A.U.B. Wolter, B. Büchner, I. Morozov, E. Deeva, O.Volkova, A. Vasiliev, C. Balz, B. Lake, H. Luetkens, C. Baines , Low temperature phase transition in $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, IV International Conference for young scientists, June 3-7, 2013, Kharkov, Ukraine, p.4.

37. M. Abdel – Hafiez, A.U.B. Wolter, B. Büchner, I. Morozov, E. Deeva, O.Volkova, A. Vasiliev, C. Balz, B. Lake, H. Luetkens, C. Baines, Quantum ground state in $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, Workshop Advances in quantum magnets - dynamics, September 9-13, 2013, Kolymbari, Crete, p.78.

38. Volkova O.S., Maslova I.S., Klingeler R., Abdel-Hafiez M., Arango Y.C., Wolter A.U.B., Büchner B., Kataev V., Vasiliev A.N., Quantum ground state in low

dimensional antiferromagnet $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$, Workshop Advances in quantum magnets - dynamics, September 9-13, 2013, Kolymbari, Crete, Greece, p.77.

39. О. Волкова, В. Мазуренко, Ферромагнитное основное состояние нитрата никеля (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Заседание секции “Магнетизм” Научного совета РАН по физике конденсированных сред 5-6 декабря, 2013, Институт физических проблем им.П.Л. Капицы, С. 10.

ЛІТЕРАТУРА

1. Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus // Z. Phys.-1928.-Vol.49.-10.-P.619-636.
2. Dirac P.A.M. The Principles of Quantum Mechanics / 3rd ed. Clarendon.-Oxford, 1947.- P.315.
3. Johnston D.C. in Handbook of Magnetic Materials / edited by Buschow K.H.J. - Elsevier Science, Netherlands, 1997.-Vol. 10.
4. Sasago Y., Uchinokura K., Zheludev A., Shirane G. Temperature – dependent spin gap and singlet ground state in BaCuSi₂O₆ // Phys. Rev. B.-1997.-Vol.55.-P.8357-8360.
5. Jaime M., Correa V.F., Harrison N., Batista C.D., Kawashima N., Kazuma Y., Jorge G.A., Stern R., Heinmaa I., Zvyagin S.A., Sasago Y., Uchinokura K. Magnetic-field-induced condensation of triplons in Han purple pigment BaCuSi₂O₆ // Phys. Rev. Lett.-2004.-Vol.93.-P.087203-1-4.
6. Nakajima T., Mitamura H., Ueda Y. Singlet ground state and magnetic interactions in new spin dimer system Ba₃Cr₂O₈ // J. Phys. Soc. Jpn.-2006.-Vol.75.-P. 054706-1-4.
7. Kofu M., Kim J.-H., Ji S., Lee S.-H., Ueda H., Qiu Y., Kang H.-J., Green M., Ueda Y. Weakly coupled S=1/2 quantum spin singlets in Ba₃Cr₂O₈ // Phys. Rev. Lett.-2009.-Vol.102.-P.037206-1-4.
8. Singh Y., Johnston D.C. Singlet ground state in the spin – ½ dimer compound Sr₃Cr₂O₈ // Phys. Rev. B.-2007.-Vol.76.-P.012407-1-4.
9. Quintero-castro D.L., Lake B., Wheeler E.M., Islam A.T.M.N., Guidi T., Rule K.C., Izaola Z., Russina M., Kiefer K., Skourski Y. Magnetic excitations of the gapped quantum spin dimer antiferromagnet Sr₃Cr₂O₈ // Phys. Rev. B.-2010.-Vol.81.-P.014415.
10. Isobe M., Ueda Y. Magnetic susceptibilities of AV₂O₅ (A = Li and Cs) with square pyramidal V(IV)O₅ // J. Phys. Soc. Jpn.-1996.-Vol.65.-P.3142-3145.
11. Valenti R., Saha – Dasgupta T. Electronic structure of CsV₂O₅ // Phys. Rev. B.-2002.-Vol.65.-P.144445-1-6.

12. Lemmens P., Gunterhodt G., Gros C. Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems // *Phys. Rep.*-2003.-Vol.375.-P.1-103.
13. J. Deisenhofer, R.M. Eremina, A. Pimenov, T. Gavrilova, H. Berger, M. Johnsson, P. Lemmens, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, K.-S. Lee, M. –H. Wangbo // *Phys. Rev. B*-2006-Vol.74-P.174421-1-8.
14. Das H., Saha-Dasgupta T., Gros C., Valenti R. Proposed low-energy model Hamiltonian for the spin-gapped system CuTe_2O_5 // *Phys. Rev. B*-2008.-Vol.77.-P.224437-1-8.
15. Z. Wang, M. Schmidt, Y. Goncharov, Y. Skourski, J. Wosnitza, H. Berger, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, J. Deisenhofer Singlet-Triplet Excitations and High-Field Magnetization in CuTe_2O_5 // *J. Phys. Soc. Jpn*-2011-Vol.80.-P.124707-1-4.
16. Ueda Y. Vanadate Family as Spin-Gap Systems // *Chem. Mater.*-1998.-Vol.10.-P.2653-2664.
17. Camara I.S., Gautier R., Le Fur E., Trombe J.-C., Galy J., Ghorayeb A.M., Stepanov A. Electron spin resonance in three spin – 1/2 dimer systems: $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and CsV_2O_5 // *Phys. Rev. B*-2010.-Vol.81.-P.184433-1-7.
18. Gong W., Greedan J.E., Liu G., Bjorgvinsson M. Crystal structure and magnetic properties of orthorhombic Sr_2VO_4 with tetrahedral vanadium(IV) // *J. Sol. State Chem.*-1991.-Vol.95.-P.213-219.
19. Deisenhofer J., Scheile S., Teyssier J., Wang Z., Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Eremina R.M., Eremin M.V., Viennois R., Giannini E., van de Marel D., Loidl A. Electron spin resonance and exchange paths in the orthorhombic dimer system Sr_2VO_4 // *Phys. Rev. B*-2012.-Vol.86.-P.214417-1-6.
20. Berger L., Friedberg S.A., Schriempf J.T. Magnetic susceptibility of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at low temperature // *Phys. Rev.*-1963.-Vol.132.-P.1057-1061.
21. Friedberg S.A., Raquet C.A. The heat capacity of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at low temperatures // *J. Appl. Phys.*-1968.-Vol.39.-P.1132-1134.
22. Diederix K.M., Blote H.W., Groen J.P., Klassen T.O., Poulis N.J. Theoretical and experimental study of the magnetic properties of the singlet ground state system

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: an alternating linear Heisenberg antiferromagnet // *Phys. Rev. B*.-1979.-Vol.19.-P.420-431.
23. Tennant D.A., Broholm C., Reich D.H., Nagler S.E., Granroth G.E., Barnes T., Damle K., Xu G., Chen Y., Sales B.C. Neutron scattering of two – magnon states in the quantum magnet copper nitrate // *Phys. Rev. B*.-2003.-Vol.67.-P.054414-1-11.
 24. Clerac R., Cotton F.A., Dunbar K.R., Hillard E.A., Petrukhina M.A., Smucker B.W. Crystal structure and magnetic behavior of $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6 \cdot 1.2\text{C}_6\text{H}_{12}$. An unexpected structure and an example of spin frustration // *Comptes Rendus de L Academie des Sciences Serie II Fascicule C-Chemie*-2001.-Vol.4.-P.315-319.
 25. Cage B., Cotton F.A., Dalal N.S., Hillard E.A., Rakvin B., Ramsey C.M. Observation of symmetry lowering and electron localization in the doublet states of a spin –frustrated equilateral triangular lattice $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6 \cdot 1.2\text{C}_6\text{H}_{12}$ // *J. Am. Chem. Soc.*-2003.-Vol.125.P.5270-5271.
 26. Stone M. B., Fernandez-Alonso F., Adroja D.T., Dalal N.S., Villagrán D., Cotton F.A., Nagler S.E. Excitation spectrum of a model antiferromagnetic spin-trimer // *arXiv:cond-mat*.-2006.-№0604420-1-10.
 27. López-Sandoval H., Contreras R., Escuer A., Vicente R., Bernès S., Nöth H., Leigh G.J., Barba-Behrens N. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the triangulo-tricopper(II) complex $[\text{Cu}_3(\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]8.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*-2002.-P.2648-2653.
 28. Kortz U., Nellutla S., Stowe A.C., Dalal N.S., van Tol J., Bassil B.S. Structure and Magnetism of the Tetra-Copper(II)-Substituted Heteropolyanion $[\text{Cu}_4\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{r-AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ // *Inorg. Chem.*-2004.-Vol.43.-P.144-154.
 29. Choi K.-Y., Matsuda Y.H., Nojiri H. Observation of a half step magnetization in the $\{\text{Cu}_3\}$ – type triangular lattice // *Phys. Rev. Lett.*-2006.-Vol.96.-P.107202-1-4.
 30. Trif M., Troiani F., Stepanenko D., Loss D. Spin electric coupling in molecular magnets // *Phys. Rev. Lett.*-2008.-Vol.101.-P.217201-1-4.
 31. Georgeot B., Milla F. Chirality of triangular antiferromagnetic clusters as a qubit // *Phys. Rev. Lett.*-2010.-Vol.104.-P.200502-1-4.

32. Yamase T., Ishikawa E., Fukaya K., Nojiri H., Taniguchi T., Atake T. Spin – frustrated $(VO)_3^{6+}$ triangle sandwiching octadecatungstates as a new class of molecular magnets // Inorg. Chem.-2004.-Vol.43.-P.8150-8157.
33. Taniguchi S., Nishikawa T., Yasui Y., Kobayashi Y., Sato M., Nishioka T. Spin gap behavior of $S=1/2$ quasi – two-dimensional system CaV_4O_9 // J. Phys. Soc. Jpn.-1995.-Vol.64.-P.2758-2761.
34. Ulutagay – Kartin M., Hwu S.-J., Clayhold J. Nanostructured magnetic cuprate cluster: synthesis, UV-Vis spectroscopy and magnetic properties of a new copper (II) Arsenate $NaCuAsO_4$ containing discrete $[Cu_4O_{16}]^{24-}$ clusters// Inorg. Chem.-2003.-Vol.42.-P.2405-2409.
35. Belik A., Azuma M., Matsuo A., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Kikuchi J., Kaji T., Okubo S., Ohta H., Kindo K., Takano M. Investigation of the crystal structure and magnetic properties of $SrCu_2(PO_4)_2$ // Inorg. Chem.-2005.-Vol.44.-P.6632-6640.
36. Pickett W.E. Impact of structure on magnetic coupling in CaV_4O_9 // Phys. Rev. Lett.-1997.-Vol.79.-P.1746-1749.
37. Iwase H., Isobe M., Ueda Y., Yasuoka H. Observation of spin gap in CaV_2O_5 by NMR // J. Phys. Soc. Jpn.-1996.-Vol.65.-P.2397-2400.
38. Kartin U., Hwu S.-J., Clayhold J.A., Nagler S.E., Wangbo M.-H., Voigt A. Origin of the Spin Gap in the New Magnetic Compound, $NaCu_4AsO_4$ / American Physical Society Meeting March 18-22.-2002. abstract #U16.010.
39. Demokritov S.O., Demidov V.E., Dzyapko O., Melkov G.A., Serga A.A., Hillebrands, B. Slavin A.N. Bose–Einstein condensation of quasi-equilibrium magnons at room temperature under pumping // Nature-2006.-Vol.443.-P.430-433.
40. Bloch F. Zur Theorie des Ferromagnetismus // Z. Physik-1930.-Vol.61.-P.206-219.
41. Matsubara T., Matsuda H. A lattice model of liquid helium // Prog. Theor. Phys.-1956.-Vol.16.-P.569-582.
42. Giamarchi T., Rugg C., Tchernyshyov O. Bose – Einstein condensation in magnetic insulators // Nature physics-2008.Vol.4.-P.198-204.

43. Sebastian S.E., Harrison N., Batista C.D., Balicas L., Jaime M., Sharma P.A., Kawashima N., Fisher I.R. Dimensional reduction at a quantum critical point // Nature-2006.-Vol.441.-P.617-620.
44. Bethe H.A. Zur Theorie der Metalle I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette // Z. Phys.-1931.-Vol.71.-P.205-226.
45. Fisher M.E. The perpendicular susceptibility of an anisotropic antiferromagnet // Physica-1960.-Vol.26.-P.618-622.
46. Bonner J.C., Fisher M.E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling // Phys. Rev.-1964.-Vol.135.-P.A640-658.
47. Johnston D.C., Kremer R.K., Troyer M., Wang X., Klümper A., Bud'ko S.L., Panchula A.F., Canfield P.C. Thermodynamics of spin $S=1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains // Phys. Rev. B-2000.-Vol.61.-P.9558-9606.
48. Klümper A., Johnston D.C. Thermodynamics of the Spin-1/2 Antiferromagnetic Uniform Heisenberg Chain // Phys. Rev. Lett.-2000.-Vol.84.-P.4701-4704.
49. Ishii R., Gautreaux D., Onuma K., Machida Y., Maeno Y., Nakatsuji S., Chan J.Y. Low-Dimensional Structure and Magnetism of the Quantum Antiferromagnet $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ and the Structure of $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ // J. Appl. Chem. Soc.-2010.-Vol.132.-P.7055-7061.
50. А.Н. Васильев, М.М. Маркина, Е.А. Попова, Спиновая щель в низкоразмерных магнетиках // ФНТ-2005.-Т.31.-С.272-299.
51. 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.
52. Sun Z., Wang X.G., Li Y.Q. Entanglement in dimerized and frustrated spin-one Heisenberg chains // New J. Phys.-2005.-Vol.7.-P.83-1-14.
53. Liu P., Liang M.-L., Yuan B. Entanglement in the three-qubit Heisenberg model with next nearest neighbor interaction and nonuniform magnetic field // Eur. Phys. J. D-2007.-Vol.41.-P.571-578.
54. Gisin N. Bell's inequality holds for all non-product states // Phys. Lett. A-1991.-Vol.154.-P.201-202.

55. Majumdar C.K., Ghosh D.K., On Next-Nearest-Neighbor Interaction in Linear Chain // J. Math. Phys.-1969.-Vol.10.-P.1388-1398.
56. Drechsler S.-L., Volkova O., Vasiliev A.N., Tristan N., Richter J., Schmitt M., Rosner H., Malek J., Klingeler R., Zvyagin A.A., Büchner B. Frustrated cuprate route from antiferromagnetic to ferromagnetic spin – $\frac{1}{2}$ Heisenberg chains: $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ as a missing link near the quantum critical point // Phys. Rev. Lett. -2007.-Vol.98.-P. 077202-1-4.
57. Barnes T., Riera J., Tennant D.A. $S=1/2$ alternating chain using multiprecision methods // Phys. Rev. B-1999.-Vol.59.-P.11384-11397.
58. 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.
59. Hatfield W.E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder –like copper (II) linear chain compounds // J. Appl. Phys.-1980.-Vol.52.-P.1985-1990.
60. Kikuchi J., Motoya K., Yamauchi T., Ueda Y. Coexistence of double alternating antiferromagnetic chains in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. B-1999.-Vol.60.-P.6731-6739.
61. Garrett A.W., Nagler S.E., Tennant D.A., Sales B.C., Barnes T. Magnetic excitations in the $S=1/2$ alternating chain compound $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. Lett.-1997.-Vol.79.-P.745-748.
62. Yamauchi T., Narumi Y., Kikuchi J., Ueda Y., Tatani K., Kobayashi T.C., Kindo K., Motoya K. Two gaps in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: observation using high – field magnetization and NMR // Phys. Rev. Lett.-1999.-Vol.83.-P.3729-3732.
63. Haldane F.D.M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State // Phys. Rev. Lett.-1983.-Vol.50.-P.1153-1156.
64. Haldane F.D.M. $\text{O}(3)$ Nonlinear σ Model and the Topological Distinction between Integer- and Half-Integer-Spin Antiferromagnets in Two Dimensions // Phys. Rev. Lett.-1988.-Vol.61.-P.1029-1032.

65. Botet R., Jullien R., Kolb M. Finite-size-scaling study of the spin-1 Heisenberg-Ising chain with uniaxial anisotropy // Phys. Rev. B-1983.-Vol.28.-P.3914-3921.
66. Botet R., Jullien R. Ground-state properties of a spin-1 antiferromagnetic chain // Phys. Rev. B-1983.-Vol.27.-P.613-615.
67. Law J.M., Benner H., Kremer R.K. Padé approximations for the magnetic susceptibilities of Heisenberg antiferromagnetic spin chains for various spin values // J. Phys. Condens. Matter-2013.-Vol.25.-P.065601-1-4.
68. Yamamoto S., Miyashita S. Thermodynamic properties of $S=1$ antiferromagnetic Heisenberg chains as Haldane systems // Phys. Rev. B-1993.-Vol.48.-P.9528-9538.
69. Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I., Uchinokura K., Zheludev A., Hayashi T., Miura N., Böni P. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett.-1999.-Vol.83.-P.632-635.
70. Zheludev A., Masuda T., Uchinokura K., Nagler S. E., Zone-boundary excitations in coupled Haldane spin chain compounds $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ and $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ // Phys. Rev. B - 2001.-Vol.64.-P.134415-1-7.
71. Darriet J., Regnault L.P. The compound Y_2BaNiO_5 : A new example of a haldane gap in a $S = 1$ magnetic chain // Sol. State Comm.-1993.-Vol.86.-P.409-412.
72. Yokoo T., Sakaguchi T., Kakurai K., Akimitsu J. Observation of the Haldane Gap in Y_2BaNiO_5 Single Crystal // J. Phys. Soc. Jpn-1995.-Vol.64.-P.3651-3655.
73. Guangyong Xu, DiTusa J.F., Ito T. Oka K., Takagi H., Broholm C., Aeppli G. Y_2BaNiO_5 : A nearly ideal realization of the $S=1$ Heisenberg chain with antiferromagnetic interactions // Phys. Rev. B-1996.-Vol.54.-P.R6827-6830.
74. Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. Zur Kristallstruktur von CuGeO_3 // Monatsh. Chem.-1967.-Vol.98.-P.1352-1357.
75. Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 // Phys. Rev. Lett.-1993.-Vol.70.-P.3651-3654.
76. Nishi M., Fujita O., Akimitsu J. Neutron-scattering study on the spin-Peierls transition in a quasi-one-dimensional magnet CuGeO_3 // Phys. Rev. B-1994.-Vol.50.-P.6508-6510.

77. Lorenz T., Ammerahl U., Ziemes R., Buchner B., Revcolevschi A., Dhallen G. Thermodynamic properties of the incommensurate phase of CuGeO_3 // Phys. Rev. B.-1996.-Vol.55.-P.R15610-15613.
78. Winkelmann H., Gamper E., Buchner B., Braden M., Revcolevschi A., Dhalenne G. Giant anomalies of the thermal expansion at the spin-Peierls transition in CuGeO_3 // Phys. Rev. B-1995.-Vol.51.-P.12884-12887.
79. Takehana K., Oshikiri M., Kido G., Hase M., Uchinokura K. Magnetostriction and Thermal Expansion Measurements of CuGeO_3 // J. Phys. Soc. Jpn-1996.-Vol.65.-P.2783-2785.
80. Hirota K., Cox D.E., Lorenzo J.E., Shirane G., Tranquada J.M., Hase M., Uchinokura K., Kojima H., Shibuya Y., Tanaka I. Dimerization of CuGeO_3 in the Spin-Peierls State // Phys. Rev. Lett.-1994.-Vol.73.-P.736-739.
81. Hase M., Terasaki I., Uchinokura K., Tokunaga M., Miura N., Obara H. Magnetic phase diagram of the spin-Peierls cuprate CuGeO_3 // Phys. Rev. B-1993.-Vol.48.-P.9616-9618.
82. Ohta H., Imagawa S., Ushiroyama H., Motokawa M., Fujita O., Akimitsu J. Electron Spin Resonance of Spin-Peierls Material CuGeO_3 // J. Phys. Soc. Jpn-1994.-Vol.63.-P.2870-2873.
83. Nojiri H., Shimamoto Y., Miura N., Hase M., Uchinokura K., Kojima H., Tanaka I., Shibuya Y. Observation of magnetization saturation of CuGeO_3 in ultrahigh magnetic fields up to 500 T // Phys. Rev. B-1995.-Vol.52.-P.12749-12754.
84. Ohashi H., Fujita T., Osawa T. Crystal structure of sodium titanium silicate ($\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$) pyroxene // J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.-1982.-Vol.77.-P.305-309.
85. Isobe M., Ninomiya E., Vasil'ev A.N., Ueda Y. Novel Phase Transition in Spin-1/2 Linear Chain Systems: $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ // J. Phys. Soc. Jpn.-2002.-Vol.71.-P.1423-1426.
86. White S.R., Noack R.M., Scalapino D.J. Resonating valence bond theory of coupled Heisenberg chains // Phys. Rev. Lett.-1994.-Vol.73.-P.886-889.

87. Cabra D.C., Honecker A., Pujol P. Magnetization Curves of Antiferromagnetic Heisenberg Spin-1/2 Ladders // Phys. Rev. Lett.-1997.-Vol.79.-P.5126-5129.
88. Cabra D.C., Honecker A., Pujol P. Magnetization plateaux in N-leg spin ladders // Phys. Rev. B-1998.-Vol.58-P.6241-6257.
89. Azzouz M., Shahin K., Chitov G.Y. Spin-Peierls instability in the spin-1/2 Heisenberg three-leg ladder // Phys. Rev. B-2007.-Vol.76.-P.132410-1-4.
90. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka, Observation of a spin gap in SrCu₂O₃ comprising spin-1/2 quasi – 1D two – leg ladders // Phys. Rev. Lett.-1994.-Vol.73.-P.3463-3466.
91. K.R. Thurber, T. Imai, T. Saitoh, M. Azuma, M. Takano, F.C. Chou, ⁶³Cu NQR evidence of dimensional crossover to anisotropic 2D regime in S=1/2 three – leg ladder Sr₂Cu₃O₅ // Phys. Rev. Lett.- 2000.-Vol.84.-P.558-561.
92. Barnes T., Dagotto E., Riera J., Swanson E. Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders // Phys. Rev. B-1993.-Vol.47.-P.3196-3203.
93. Gopalan S., Rice T.M., Sigrist M. Spin ladders with spin gaps: A description of a class of cuprates // Phys. Rev. B-1994.-Vol.49.-P.8901-8910.
94. White S., Noack R., Scalapino D. Resonating Valence Bond Theory of Coupled Heisenberg Chains // Phys. Rev. Lett.-1994.-Vol.73.-P.886-889.
95. Noack R.M., White S., Scalapino D. Correlations in a Two-Chain Hubbard Model // Phys. Rev. Lett.-1994.-Vol.73-P.882-885.
96. Azzouz M., Chen L., Moukouri S. Calculation of the singlet-triplet gap of the antiferromagnetic Heisenberg model on a ladder // Phys. Rev. B-1994.-Vol.50.-P.6233-6237.
97. Troyer M., Tsunetsugu H., Wurtz D. Thermodynamics and spin gap of the Heisenberg ladder calculated by the look-ahead Lanczos algorithm // Phys. Rev. B-1994.-Vol.50.-P.13515-13527.
98. Larochelle S., Greven M. Susceptibilities and spin gaps of weakly coupled spin ladders // Phys. Rev. B-2004.-Vol.69.-P.092408-1-3.
99. Totsuka K., Suzuki M. The spin-1/2 Heisenberg spin ladder with bond alternation // J.Phys.: Condens. Mater-1995.-Vol.7-P.6079-6096.

100. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y. A new homologous series $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ found in the SrO-CuO system treated under high pressure // J. Solid State Chem.-1991.-Vol.95.-P.230-238.
101. Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Azuma M., Hiroi Z., Takano M. Spin Gap Behavior in Ladder-Type of Quasi-One-Dimensional Spin ($S=1/2$) System SrCu_2O_3 // J. Phys. Soc. Jpn.-1994.-Vol.63.-P.3222-3225.
102. Azuma M., Takano M., Eccleston R.S. Disappearance of the Spin Gap in a Zn-Doped 2-Leg Ladder Compound $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ // J. Phys. Soc. Jpn.-1998.-Vol.67.-P.740-743.
103. Johnston D.C., Troyer M., Miyahara S., Lidsky D., Ueda K., Azuma M., Hiroi Z., Takano M., Isobe M., Ueda Y., Korotin M.A., Anisimov V.I., Mahajan A.V., Miller L.L. Magnetic Susceptibilities of Spin-1/2 Antiferromagnetic Heisenberg Ladders and Applications to Ladder Oxide Compounds / ArXiv:cond-mat-2000.No0001147-1-63.
104. Magishi K., Matsumoto S., Kitaoka Y., Ishida K., Asayama K., Ueda M., Nagata T., Akimitsu J. Spin gap and dynamics in comprising hole-doped two-leg spin ladders: Cu NMR study on single crystals // Phys. Rev. B-1998.-Vol.57.-P.11533-11544.
105. Ishida K., Kitaoka Y., Tokunaga Y., Matsumoto S., Azuma M., Hiroi Z., Takano M. Spin correlation and spin gap in quasi-one-dimensional spin-1/2 cuprate oxides: A Cu^{63} NMR study // Phys. Rev. B-1996.-Vol.53.-P.2827-2834.
106. Iwase H., Isobe M., Ueda Y., Yasuoka H. Observation of Spin Gap in CaV_2O_5 by NMR // J. Phys. Soc. Jpn.-1996.-Vol.65.-P.2397-2400.
107. Onoda M., Nishiguchi N. Crystal structure and spin gap state of CaV_2O_5 // J. Solid State Chem.-1996.-Vol.127.-P.359-362.
108. Korotin M.A., Elfimov I.S., Anisimov V.I., Troyer M., Khomskii D.I. Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Layered Vanadates CaV_2O_5 , MgV_2O_5 , CaV_3O_7 , and CaV_4O_9 // Phys. Rev. Lett.-1999.-Vol.83.-P.1387-1390.
109. Normand B., Rice T.M. Dynamical properties of an antiferromagnet near the quantum critical point: Application to $\text{LaCuO}_{2.5}$ // Phys. Rev. B-1997.-Vol.56.-P.8760-8773.

110. Miyahara S., Troyer M., Johnston D.C., Ueda K. Quantum Monte Carlo Simulation of the Trellis Lattice Heisenberg Model for SrCu_2O_3 and CaV_2O_5 // J. Phys. Soc. Jpn.-1998.-Vol.67.-P.3918-3923.
111. Isobe M., Ueda Y., Takizawa K., Goto T. Observation of a Spin Gap in MgV_2O_5 from High Field Magnetization Measurements // J. Phys. Soc. Jpn.-1998.-Vol.67.-P.755-758.
112. Millet P., Satto C., Bonvoisin J., Normand B., Penc K., Albrecht M., Mila F. Magnetic properties of the coupled ladder system MgV_2O_5 // Phys. Rev. B-1998.-Vol.57.-P.5005.
113. Isobe M., Ueda Y. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound α' - NaV_2O_5 –Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K– // Jour. of the Phys. Soc. Jpn-1996.-Vol.65.-P.1178-1181.
114. Ohama T., Yasuoka H., Isobe M., Ueda Y. Mixed valency and charge ordering in α' - NaV_2O_5 // Phys. Rev. B-1999.-Vol.59.-P.3299-3302.
115. von Schnering H.-G., Grin Y.U., Kaupp M., Samer M., Kremer R.K., Jepsen O., Chatterji T., Weiden M. Redetermination of the Crystal Structure of Sodium Vanadate, α' - NaV_2O_5 // Z. Kristallogr.-1998.-Vol.213.-P.246-246.
116. Cuoco M., Horsch P., Mack F. Theoretical study of the optical conductivity of α' - NaV_2O_5 // Phys. Rev. B-1999.-Vol.60.-P.R8438-R8441.
117. Васильев А.Н., Маркина М.М., Каган М.Ю., Исобе М., Уэда Ю. Теплоемкость монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ // Письма в ЖЭТФ-2001.-Т.73.-С.401-404.
118. Ravy S., Jegoudez J., Revcolevschi A. X-ray investigation of the magnetoelastic instability of α' - NaV_2O_5 // Phys. Rev. B-1999.-Vol.59.-P.R681-R684.
119. Mostovoy M.V., Khomskii D.I. Charge ordering and opening of spin gap in NaV_2O_5 // Solid State Comm.-2000.-Vol.113.-P.159-163.
120. Fujii Y., Nakao H., Yoshihama T., Nishi M., Nakajima K., Kakurai K., Isobe M., Sawa H., Ueda Y. New Inorganic Spin-Peierls Compound NaV_2O_5 Evidenced by X-Ray and Neutron Scattering //J. Phys. Soc. Jpn-1997.-Vol.66.-P.326-329.

121. Sawa H., Ninomiya E., Ohama T., Nakao H., Ohwada K., Murakami Y., Fujii Y., Noda Y., Isobe M., Ueda Y. Low-Temperature Structure of the Quarter-Filled Ladder Compound α' - NaV_2O_5 // J. Phys. Soc. Jpn-2002.-Vol.71.-p.385-388.
122. Ohwada K., Fujii Y., Katsuki Y., Muraoka J., Nakao H., Murakami Y., Sawa H., Ninomiya E., Isobe M., Ueda Y. Charge-Order Pattern of the Low-Temperature Phase of NaV_2O_5 Uniquely Determined by Resonant X-Ray Scattering from Monoclinic Single Domain // Phys. Rev. Lett.-2005.-Vol.94.-P.106401-1-4.
123. Matsuda M., Katsumata K., Eisaki H., Motoyama N., Uchida S., Shapiro S. M., Shirane G. Magnetic excitations from the singlet ground state in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional system $\text{Sr}_{14-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ // Phys. Rev. B-1996.-Vol.54.-P.12199-12206.
124. Matsuda M., Katsumata K. Observation of a dimerized state in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ // Phys. Rev. B-1996.-Vol.53.-P.12201-12205.
125. Cox D.E., Iglesias T., Hirota K., Shirane G., Matsuda M., Motoyama N., Eisaki H., Uchida S. Low-temperature charge ordering in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ // Phys. Rev. B-1998.-Vol.57.-P.10750-10754.
126. Eccleston R.S., Uehara M., Akimitsu J., Eisaki H., Motoyama N., Uchida S. Spin Dynamics of the Spin-Ladder Dimer-Chain Material $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ // Phys. Rev. Lett.-1998.-Vol.81.-P.1702-1705.
127. Mermin N.D., Wagner H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models // Phys. Rev. Lett.-1966.-Vol.17.-P.1133-1136.
128. Sachdev S. The quantum phases of matter / ArXiv-2012-№1203.4565v4-1-35.
129. Yafet Y., Kittel C., Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites // Phys. Rev.-1952.-Vol.87.-P.290-294.
130. Kawamura H., Miyashita S. Phase Transition of the Heisenberg Antiferromagnet on the Triangular Lattice in a Magnetic Field // J. Phys. Soc. Jpn-1985.-Vol.54.-P.4530-4538.

131. 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.
132. Seabra L., Momoi T., Sindzingre P., Shennon N. Phase diagram of the classical Heisenberg antiferromagnet on a triangular lattice in an applied magnetic field // Phys. Rev. B-2011.-Vol.84.-P.214418-1-14.
133. Farnell D.J.J., Zinke R., Schulenburg J., Richter J. High-order coupled cluster method study of frustrated and unfrustrated quantum magnets in external magnetic fields // J. Phys.: Condens. Matter-2009.-Vol.21.-P.406002-1-12.
134. Melchy P.E., Zhitomirsky M. E. Interplay of anisotropy and frustration: Triple transitions in a triangular-lattice antiferromagnet // Phys. Rev. B-2009.-Vol.80.-P.064411-1-7.
135. Shirata Y., Tanaka H., Matsuo A., Kindo K. Experimental realization of a spin – $\frac{1}{2}$ triangular lattice Heisenberg antiferromagnet // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol.108.-P.057205-1-5.
136. Susuki T., Kurita N., Tanaka T., Nojiri H., Matsuo A., Kindo K., Tanaka H. Magnetization process and collective excitations in the $S=1/2$ triangular lattice Heisenberg antiferromagnet $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ // Phys. Rev. Lett.-2013.-Vol.110.-P.267201-1-5.
137. Doi Y., Hinatsu Y., Ohoyama K. Structural and magnetic properties of pseudo-two-dimensional triangular antiferromagnets $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($M=\text{Mn, Co, and Ni}$) // J. Phys. Condens. Matter-2004.-Vol.16.-P.8923-8935.
138. Wannier G.H., Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net // Phys. Rev.-1950.-Vol.79.-P.357-364.
139. Anderson P.W. Resonating valence bonds a new kind of insulator? // Mat. Res. Bull.-1973.-Vol.8.-P.153-160.
140. Mekata M. Antiferro-Ferrimagnetic Transition in Triangular Ising Lattice // J. Phys. Soc. Jpn-1977.-Vol.42.-P.76-82.
141. Yan S., Huse D.A., White S.R. Spin-Liquid Ground State of the $S = \frac{1}{2}$ Kagome Heisenberg Antiferromagnet // Science-2011.-Vol.332.-P.1173-1176.

142. Sindzingre P., Misguich G., Lhuillier C., Bernu B., Pierre L., Waldtmann Ch., Everts H.-U. Magnetothermodynamics of the Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet // *Phys. Rev. Lett.*-2000.-Vol.84.-P.2953-2956.
143. Shores M.P., Nytko E.A., Bartlett B.M., Nocera D.G. A Structurally Perfect $S = 1/2$ Kagome Antiferromagnet // *J. Am. Chem. Soc.*-2005.-Vol.127.-P.13462-13463.
144. Imai T., Nytko E.A., Bartlett B.M., Shores M.P., Nocera D.G. ^{63}Cu , ^{35}Cl , and ^1H NMR in the $S = 1/2$ Kagome Lattice $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ // *Phys. Rev. Lett.*-2008.-Vol.100.-P.077203-1-4.
145. Helton J.S., Matan K., Shores M.P., Nytko E.A., Bartlett B.M., Yoshida Y., Takano Y., Suslov A., Qiu Y., Chung J.-H., Nocera D.G., Lee Y.S. Spin Dynamics of the Spin-1=2 Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ // *Phys. Rev. Lett.*-2007.-Vol.98.-P.107204-1-4.
146. Shastry B.S., Sutherland B., Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet // *Physica B*-1981.-Vol.108.-P.1069-1070.
147. Smith R.W., Keszler D.A. Synthesis, structure, and properties of the orthoborate $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ // *J. Solid State Chem.*-1991.-Vol.93.-P.430-435.
148. Kageyama H., Yoshimura K., Stern R., Mushnikov N.V., Onizuka K., Kato M., Kosuge K., Slichter C.P., Goto T., Ueda Y. Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ // *Phys. Rev. Lett.*-1999.-Vol.82.-P.3168-3171.
149. Miyahara S. Ueda K. Exact Dimer Ground State of the Two Dimensional Heisenberg Spin System $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ // *Phys. Rev. Lett.*-1999.-Vol.82.-P.3701-3704.
150. Chen S., Han B. The extended spin ladder and net models: exact dimer ground state and quantum phase transition // *Eur. Phys. J. B*-2003.-Vol.31.-P.63-67.
151. Miyahara S., Ueda K. Theory of the orthogonal dimer Heisenberg spin model for $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ // *J. Phys. Condens. Matter*-2003.-Vol.15.-P.R327-R366.
152. Kageyama H., Ueda Y., Narumi Y., Kindo K., Kosaka M. Uwatoko Y. Crossbreeding between Experiment and Theory on Orthogonal Dimer Spin System // *Prog. Theor. Phys. Suppl.*-2002.-Vol.145.-P.17-22.

153. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // J. Appl. Crystallogr.-2008.-Vol.41.-P.653-658.
154. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures // Imperial College Press, 2003.-339P.
155. Карлин Р. Магнетохимия // Москва, "Мир", 1989.-399С.
156. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic corrections and Pascal's constant // J. Chem. Education-2008.-Vol.85.-P.532-536.
157. Van Vleck J.H. Quantum mechanics the key to understanding magnetism // Rev. Modern Phys.-1978.-Vol.50-P.181-189.
158. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus // Z. Phys.-1925.-Vol.31.-P.253-258.
159. Chesnut D.B. Instability of a Linear Spin Array: Application to Würster's Blue Perchlorate // J. Chem. Phys.-1966.-Vol.45.-P.4677-4681.
160. Brandão P., Paz F.A., Rocha J. A novel microporous copper silicate: $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun.-2005.-P.171-173.
161. Geertsma W., Khomskii D. Influence of side groups on 90° superexchange: A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules // Phys. Rev. B-1996.-Vol.54.-P.3011-3014.
162. Oshikawa M., Yamanaka M., Affleck I. Magnetization Plateaus in Spin Chains: "Haldane Gap" for Half-Integer Spins // Phys. Rev. Lett.-1997.-Vol.78.-P.1984-1987.
163. Kikuchi H., Fujii Y., Chiba M., Mitsudo S., Idehara T., Tonegawa T., Okamoto K., Sakai T., Kuwai T., Ohta H. Experimental Observation of the $1/3$ Magnetization Plateau in the Diamond-Chain Compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ // Phys. Rev. Lett.-2005.-Vol.94.-P.227201-1-4.
164. Belik A.A., Matsuo A., Azuma M., Kindo K., Takano M. Long-range magnetic ordering of $S=1/2$ linear trimers in $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , and Pb) // J. Solid State Chem.-2005.-Vol.178.-P.709-714.

165. Ishii M., Tanaka H., Horri M., Uekusa H., Ohashi Y., Tatani K., Narumi Y., Kindo K. Gapped Ground State in the Spin-12 Trimer Chain System $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ // J. Phys. Soc. Jpn-2000.-Vol.69.-P.340-343.
166. Lu H. T., Su Y. H., Sun L. Q., Chang J., Liu C. S., Luo H. G., Xiang T. Thermodynamic properties of tetrameric bond-alternating spin chains // Phys. Rev. B-2005.-Vol.71.-P.144426-1-7.
167. Hu H., Cheng C., Xu Z., Luo H.-G., Chen S. Topological nature of magnetization plateaus in periodically modulated quantum spin chains // arXiv:cond-mat.-2013.-№1310.4551v1-1-5.
168. Jia H.-P., Li W., Ju Z.-F., Zhang J. $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{btec})_2(\text{bpp})]_n$: a three-dimensional homometallic molecular metamagnet built from the mixed hydroxide/carboxylate-bridged ferrimagnetic-like chains // Dalton Transactions-2007.-P.3699-3704.
169. Moreira dos Santos A., Brandao P., Fitch A., Reis M.S., Amaral V.S., Rocha J. Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$: An inorganic ferrimagnetic chain // J. Solid State Chem.-2007.-Vol.180.-P.16-21.
170. Reis M.S., Moreira dos Santos A., Amaral V.S., P. Brandao, Rocha J. Homometallic ferrimagnetism in the zig-zag chain compound $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ // Phys. Rev. B-2006.-Vol.73.-P.214415-1-6.
171. Reis M.S., Moreira dos Santos A., Amaral V.S., A.M. Souza, P. Brandao, Rocha J., Tristan N., Klingeler R., Büchner B., Volkova O., Vasiliev A.N. Specific heat of clustered low dimensional magnetic systems // J. Phys.: Condens. Matter-2007.-Vol.19.-P.446203-1-9.
172. Shvanskaya L., Yakubovich O., Ivanova A., Golovanov A., Volkova O., Zvereva E., Vasiliev A. Copper rubidium diphosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Synthesis, crystal structure, magnetic and resonant properties // New J. Chem.-2013.-Vol.37.-P.2743-2750.
173. Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Isobe M., Ueda Y., Yoshii S., Nojiri H., Mazurenko V., Valentyuk M., Anisimov V., Solovyev I., Klingeler R., Büchner B.

- Barium vanadium silicate: a t_{2g} counterpart of the Hahn purple compound // Phys. Rev. B-2013.-Vol.87.-P.134412-1-8.
174. Fu H.H., Yao K.L., Liu Z.L. Specific heat study on a spin-one-half frustrated diamond chain // Physics Letters A-2006.-Vol.358.-P.443-447.
 175. Svistov L. E., Smirnov A. I., Prozorova L. A., Petrenko O. A., Shapiro A. Ya., Dem'yanets L. N. On the possible coexistence of spiral and collinear structures in antiferromagnetic $KFe(MoO_4)_2$ // JETP Lett.-2004.-Vol.80.-P.204-207.
 176. Dagotto E., Rice T.M. Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials // Science-1996.-Vol.271.-P.618-623.
 177. Notbohm S., Ribeiro P., Lake B., Tennant D.A., Schmidt K.P., Uhrig G.S., Hess C., Klingeler R., Behr G., Büchner B., Reehuis M., Bewley R.I., Frost C.D., Manuel P., Eccleston R.S. One- and Two-Triplon Spectra of a Cuprate Ladder // Phys. Rev. Lett.-2007.-Vol.98.-P.027403-1-4.
 178. Volkova O., Morozov I., Shutov V., Lapsheva E., Sindzingre P., Cepas O., Yehia M., Kataev V., Klingeler R., Büchner B., Vasiliev A. Realization of the Nersesyan-Tsvelik model in $(NO)[Cu(NO_3)_3]$ // Phys. Rev. B-2010.-Vol.82.-P.054413-1-6.
 179. Nojiri H., Kageyama H., Onizuka K., Ueda Y., Motokawa M. Nojiri Direct Observation of the Multiple Spin Gap Excitations in Two-Dimensional Dimer System $SrCu_2(BO_3)_2$ // J. Phys. Soc. Jpn-1999.-Vol.68.-P.2906-2909.
 180. Liu G., Greedan G.E. Crystal Structure and Magnetic Properties of $BaVSi_2O_7$ // J. Solid State Chem.-1994.-Vol.108.-P.267-274.
 181. Andersen O. K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. B-1975-Vol.12.-P.3060-3083.
 182. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory // Phys. Rev. Lett.-1984.-Vol.53.-P.2571-2574.
 183. Berger L., Friedberg S.A., Schriempf J.T. Magnetic Susceptibility of $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ at Low Temperature // Phys. Rev.-1967.-Vol.132.-P.1057-1061.
 184. Myers B.E., Berger L., Friedberg S.A. Low-Temperature Magnetization of $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ // J. Appl. Phys.-1969.-Vol.40.-P.1149-1151.

185. Amaya K., Tokunaga Y., Yamada R., Ajiro Y., Haseda T. Paramagnetic relaxation and adiabatic cooling in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Lett. A-1969.-Vol.28.-P.732-733.
186. Tachiki M., Yamada T. Spin Ordering in a Spin-Pair System // J. Phys. Soc. Jpn-1970.-Vol.28.-P.1413-1425.
187. Friedberg S.A., Raquet C.A. Heat Capacity of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at Low Temperatures // J. Appl. Phys.-1968.-Vol.39.-P.1132-1134.
188. Van Tol M.W., Diederix K.M., Poulis N.J. Specific heat and NMR of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at the high-field phase transition // Physica B-1973.-Vol.64.-P.363-386.
189. Diederix K.M., Groen J.P., Henkens L.S.J.M., Klaassen T.O., Poulis N.J. An experimental study on the magnetic properties of the singlet ground-state system in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: II. The long-range ordered state // Physica B-1978.-Vol.94.-P.9-26.
190. Van Tol M.W., Henkens L.S.J.M., Poulis N.J. High-Field Magnetic Phase Transition in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. Lett.-1971.-Vol.27.-P.739-741.
191. Diederix K.M., Groen J.P., Klaassen T.O., Poulis N.J. Spin dynamics of the $S=1/2$ alternating linear heisenberg antiferromagnet $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // Physica B-1979.-Vol.96.-P.41-53.
192. Troyanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Yu.M. Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and b-Modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem.-1995.-Vol.621.-P.1261-1565.
193. Yehia M., Vavilova E., Kataev V., Klingeler R., Volkova O., Lapsheva E., Shutov V., Savelieva O., Vasiliev A.N., Buechner B. High field ESR study of the new low dimensional $S = 1/2$ system: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // J. Low Temp. Phys.-2010.-Vol.159.-P.96-100.
194. Benner H., Boucher J.P. Magnetic properties of Layered Transition Metal Compounds // ed. By L.J. De Jongh, Kluwer Academic, Dordrecht-1990.-425P.
195. Anderson P.W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity // Science-1987.-Vol.235.-P.1196-1198.

196. Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Physik-1986.-Vol.64.-P.189-193.
197. Tsirlin A. A., Rosner H. xtension of the spin-12 frustrated square lattice model: The case of layered vanadium phosphates // Phys. Rev. B-2009.-Vol.79.-P.214417-1-13.
198. Nersesyan A. A., Tsvelik A. M. Spinons in more than one dimension: Resonance valence bond state stabilized by frustration // Phys. Rev. B-2003.-Vol.67.-P.024422-1-19.
199. Sindzingre P. Spin-1/2 frustrated antiferromagnet on a spatially anisotropic square lattice: Contribution of exact diagonalizations // Phys. Rev. B-2004.-Vol.69.-P.094418-1-14.
200. Starykh O. A., Balents L. Dimerized Phase and Transitions in a Spatially Anisotropic Square Lattice Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett.-2004.-Vol.93.-P.127202-1-4.
201. Moukouri S., Alvarez J.V. Disordered and Ordered States in a Frustrated Anisotropic Heisenberg Hamiltonian // arXiv:cond-mat -2013.-№0403372v1-1-4.
202. Hung H.-H., Gong C.-D., Chen Y.-C., Yang M.-F. Hung Search for quantum dimer phases and transitions in a frustrated spin ladder // Phys. Rev. B-2006.-Vol.73.-P.224433-1-4.
203. Schulz H. J. Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains // Phys. Rev. Lett.-1996.-Vol.77.-P.2790-2793.
204. Знаменков К.О., Морозов И.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов меди (II) $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ // ЖХХ-2004. -Т.49.-С.213-220.
205. Pilbrow J. R. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance // Clarendon Press, Oxford-1990.-738P.
206. Abragam A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions // Oxford University Press, London-1970.-911P.
207. Yamada I., Fujii H., Hidaka M Experimental evidence of the Dzyaloshinsky-Moriya antisymmetric exchange interaction in the one-dimensional Heisenberg

- antiferromagnet KCuF_3 : EPR measurements // J. Phys. Condens. Matter-1989.-Vol.1.-P.3397-3408.
208. Eremin M. V., Zakharov D. V., Krug von Nidda H.-A., Eremina R. M., Shuvaev A., Pimenov A., Ghigna P., Deisenhofer J., Loidl A. Deisenhofer Dynamical Dzyaloshinsky-Moriya Interaction in KCuF_3 // Phys. Rev. Lett.-2008.-Vol.101.-P.147601-1-4.
209. Yamada I., Nishi M., Akimitsu J. Electron paramagnetic resonance governed by the Dzyaloshinsky - Moriya antisymmetric exchange interaction in CuGeO_3 // J. Phys. Condens. Matter-1996.-Vol.8.-P.2625-2640.
210. Lohmann M., Krug von Nidda H.-A., Eremin M. V., Loidl A., Obermeier G., Horn S. Charge Order in NaV_2O_5 Studied by EPR // Phys. Rev. Lett.-2000.-Vol.85.-P.1742-1745.
211. Buzdin A.I., Bulaevskii L.N. Spin-Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals // Sov. Phys. Usp.-1980.-Vol.131.-P.495-510.
212. Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Yu. G., Wulferding, D., Morozov, I. V., Volkova O. S., Vasiliev A. Dynamical lattice instability versus spin liquid state in a frustrated spin chain system // Phys. Rev. B-2012.-Vol.85.-P.214403-1-6.
213. Wulferding D., Lemmens P., Sheib P., Roder J., Mendels P., Chu S., Han T., Le Y.S. Interplay of thermal and quantum spin fluctuations in the kagome lattice compound herbertsmithite // Phys. Rev.B-2010.-Vol.82.-P.144412-1-6.
214. Balz C., Lake B., Leutkens H., Baines C., Volkova O., Morozov I., Deeva E., Vasiliev A. A frustrated quantum spin chain as a realization of the Confederate Flag model // Phys. Rev. Lett.-2014.-submitted.
215. Kubo R. A stochastic theory of spin relaxation // Hyperfine Interactions-1981.-Vol.8.-P.731-738.
216. Lake B., Tennant D.A., Frost C.D., Nagler S. E. Quantum criticality and universal scaling of a quantum antiferromagnet // Nature Materials-2005.-Vol.4.-P.329-334.
217. Cloizeaux J., Pearson J.J. Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain // Phys. Rev.-1962.-Vol.128.-P.2131-2135.

218. Renard J.P., Verdaguer M., Regnault L.P., Erkelens W.A.C., Rossat – Mignod J., Stirling W. G. Presumption for a Quantum Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional $S = 1$ Heisenberg Antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ // Eur. Phys. Lett.-1987.-Vol.3.-P.945-951.
219. Gadet V., Verdaguer M., Briois V., Gleizes A., Structural and magnetic properties of $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$: A Haldane-gap system // Phys. Rev. B-1991.-Vol.44.-P.705-712.
220. Takeuchi T., Hori H., Date M., Yosida T., Katsumata K., Renard J.P., Gadet V., Verdaguer M. High field magnetization of Haldane materials TMNIN and NINAZ // J. Magn. Magn. Mater-1992.-Vol.104-107.-P.813-814.
221. Morra R.M., Buyers W.J.L., Armstrong R.L., Hirakawa K. Spin dynamics and the Haldane gap in the spin-1 quasi-one-dimensional antiferromagnet CsNiCl_3 // Phys. Rev. B-1988.-Vol.38.-P.543-545.
222. Chepurko G.G., Kazei Z.A., Kudrjavitsev D.A., Levitin R.Z., Mill B.V., Popova M.N., Snegirev V.V. Magnetic and spectral studies of $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$ and other rare earth nickelates // Phys Lett. A-1991.-Vol.157.-P.81-84.
223. Narumi Y., Sato R., Kindo K., Hagiwara M. Magnetic property of an $S = 1$ antiferromagnetic dimer compound // J. Magn. Magn. Mater-1985.-Vol.177.-181-P.685-686.
224. Mennerich C., Klauss H.-H., Broekelmann M., Litterst F. J, Golze C., Klingeler R., Kataev V., Büchner B., Grossjohann S.-N., Brenig W., Goiran M., Rakoto H., Broto J.-M., Kataeva O., Price D. J. Antiferromagnetic dimers of $\text{Ni}(\text{II})$ in the $S=1$ spin-ladder $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ // Phys. Rev. B-2006.-Vol.73.-P.174415-1-8.
225. Allen D., Senechal D. Spin-1 ladder: A bosonization study // Phys. Rev B-2000.-Vol.61.-P.12134-12142.
226. Cheong S.-W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nature Materials-2007-Vol.6-P.13-20.
227. Yamaguchi Y., Sakamoto N. Exchange Interactions and Magnetic Susceptibilities of Ni^{2+} in KMgF_3 and K_2MgF_4 // J. Phys. Soc. Jpn-1969.-Vol.27.-P.1444-1450.

228. Coad S., Lussierz J.-G., McMorowz D. F., McK. Pauly D. Neutron scattering and susceptibility measurements on single crystals of $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni,Zn})_x\text{GeO}_3$ // J. Phys.: Condens. Matter-1996.-Vol.8.-P.6251-6266.
229. Kotov V.N., Zhitomirsky M.E., Elhajal M., Mila F. Weak antiferromagnetism and dimer order in quantum systems of coupled tetrahedra // Phys. Rev. B-2004.-Vol.70.-P.214401-1-5.
230. Waltdmann C., Everts H.-U., Bernu B., Lhuiller C., Sindzingre P., Lecheminant P., Pierre L. First excitations of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice // Eur. Phys. J. B-1998.-Vol.2.-P.501-507.
231. 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 // J. Phys. Soc. Jpn-2009.-Vol.78.-P.033701-1-4.
232. Hida K. Ground State and Elementary Excitations of the $S=1$ Kagomé Heisenberg Antiferromagnet // J. Phys. Soc. Jpn-2000.-Vol.69.-P.4003-4007.
233. Wada N., Kobayashi T., Yano H., Okuno T., Yamaguchi A., Awaga K. Observation of Spin-Gap State in Two-Dimensional Spin-1 Kagomé Antiferromagnet $m\text{-MPYNN}\cdot\text{BF}_4$ // J. Phys. Soc. Jpn-1997.-Vol.66.-P.961-964.
234. Pollman F., Fulde P., Shtengel K. Kinetic Ferromagnetism on a Kagome Lattice // Phys. Rev. Lett.-2008.-Vol.100.-P.136404-1-4.
235. Tomita Y. Monte Carlo Study of Two-Dimensional Heisenberg Dipolar Lattices // J. Phys. Soc. Jpn-2009.-Vol.78.-P.114004-1-9.
236. Damle K., Senthil T. Spin Nematics and Magnetization Plateau Transition in Anisotropic Kagome Magnets // Phys. Rev. Lett.-2006.-Vol.97.-P.067202-1-4.
237. Tanaka S., Miyashita S. Slow Relaxation of Spin Structure in Exotic Ferromagnetic Phase of Ising-like Heisenberg Kagomé Antiferromagnets // J. Phys. Soc. Jpn-2007.-Vol.76.-P.103001-1-4.
238. Zibaseresht R., Hartshorn R.M. Hexaaquacopper(II) dinitrate: absence of Jahn-Teller distortion // Acta Cryst. E-2006.-Vol.62.-P.i19-i22.
239. Volkova O.S., Morozov I.V., Lapsheva E.N., Shutov V.V., Vasiliev A.N., Klingeler R., Büchner B. Long range magnetic order in copper nitrate monohydrate // JETP Lett.-2009.-Vol.89.-P.88-91.

240. Berger L., Friedberg S.A. Low-Temperature Magnetic Susceptibilities of the Hydrated Nickel Nitrates // *Phys. Rev.*-1964.-Vol.136.-P.A158-A165.
241. Addison C.C., Gatehouse B.M. The infrared spectra of anhydrous transition-metal nitrates // *J. Chem. Soc.*-1960.-P.613-616.
242. Garner C.D., Hawksworth R.W., Hillier I.H., MacDowell A.A., Guest M.F. Electronic structure of the transition-metal nitrates titanium tetranitrate, vanadyl trinitrate, cobalt trinitrate, and copper dinitrate. Studied by low-energy photoelectron spectroscopy and ab initio molecular orbital and scattered wave-X.alpha. calculations // *J. Am. Chem. Soc.*1980.-Vol.102.-P.4325-4333.
243. Giester G., Lengauer C.L., Wildner M., Zemmann J. Investigation of anhydrous metal(II) nitrates. I. Syntheses and crystal structures of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, with a stereochemical discussion // *Z. Kristallogr.*2008.-Vol.223.-P.408-417.
244. Tikhomirov G.A., Znamenkov K.O., Kemnitzand E., Troyanov S.I. Anhydrous Nitrates and Nitrosonium Nitratometallates of Manganese and Cobalt, $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$, and $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$: Synthesis and Crystal Structure // *Z. Anorg. Allg Chem.*-2002.-Vol.628.-P.269-273.
245. Haverkort M.W. Spin and orbital degrees of freedom in transition metal oxides and oxide thin films studied by soft x-ray absorption spectroscopy // Ph.D. thesis- Koeln University, 2005.-224P.
246. Preda I., Abbate M., Gutierrez A., Palacin S., Vollmer A., Soriano L. Study of the growth of NiO on highly oriented pyrolytic graphite by X-ray absorption spectroscopy // *Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena*-2007.-Vol.156-158.-P.111-114.
247. Kang J.-S., Lee H.J., Kim D.H., Kolesnik S., Dabrowski B., Świerczek K., Lee J., Kim B., Min B.I. Valence and spin states, and the metal-insulator transition in ferromagnetic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnNiO}_6$ ($x=0,0.2$) // *Phys. Rev. B*-2009.-Vol.80.-P.045115-1-5.
248. Tanaka A., Jo T. Resonant 3d, 3p and 3s Photoemission in Transition Metal Oxides Predicted at 2p Threshold // *J. Phys. Soc. Jpn.*-1994.-Vol.63.-P.2788-2807.

249. Haverkort M.W., Csiszar S.I., Hu Z., Altieri S., Tanaka A., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Hibma T., Tjeng L.H. Magnetic versus crystal-field linear dichroism in NiO thin films // *Phys. Rev. B*-2004.-Vol.69.-P.020408.
250. Wray L.A., Yang W., Eisaki H., Hussain Z., Chuang Y.D. Multiplet resonance lifetimes in resonant inelastic x-ray scattering involving shallow core levels // *Phys. Rev. B*-2012.-Vol.86.-P.195130-1-6.
251. Mi W., Yang H., Cheng Y., Bai H. Ferromagnetic half-metallic characteristic in bulk Ni_{0.5}M_{0.5}O (M=Cu, Zn and Cd): A GGA+U study // *Sol. St. Comm.*-2012.-Vol.152.-P.1108-1111.
252. Konyshcheva E., Suard E., Irvine J.T.S. Effect of Oxygen Non Stoichiometry and Oxidation State of Transition Elements on High-Temperature Phase Transition in A-Site Deficient La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} Perovskite // *Chem. Mater.*-2009.-Vol.21.-P.5307-5318.
253. Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // *J. Magn. Magn. Mater.*-1987.-Vol.67.-P.65-74.
254. Mazurenko V.V., Anisimov V.I. Weak ferromagnetism in antiferromagnets: α -Fe₂O₃ and La₂CuO₄ // *Phys. Rev. B*-2005.-Vol.71.-P.184434-1-8.
255. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner // *Phys. Rev. B*-1991.-Vol.44.-P.943-954.
256. Solovyev I.V. Combining DFT and many-body methods to understand correlated materials // *J. Phys.: Condens.Matter*-2008.-Vol.20.-P.293201-1-33.
257. Hutchings M.T., Samuelsen E.J. Measurement of Spin-Wave Dispersion in NiO by Inelastic Neutron Scattering and Its Relation to Magnetic Properties // *Phys. Rev. B*-1972.-Vol.6.-P.3447-3461.
258. Oguchi T., Terakura K., Williams A.R. Band theory of the magnetic interaction in MnO, MnS, and NiO // *Phys. Rev. B*-1983.-Vol.28.-P.6443-6452.
259. Weil M., Lengauer C., Fuglein E., Baran E.J. The Reversible $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition of Cu₂As₂O₇ // *Cryst. Growth and Design*-2004.-Vol.4.-P.1229-1235.

260. Buckley A.M., Bramwell S., Day P. Structural properties of transition metal pyroarsenates $M_2As_2O_7$ ($M = Co, Mn, Ni$) // J. Sol. State Chem.-1990.-Vol.86.-P.1-15.
261. Buckley A.M., Bramwell S.T., Day P., Visser D. The Magnetic Properties and Structures of the Transition Metal Pyroarsenates $M_2As_2O_7$ ($M = Ni, Co, Mn$) // J. Sol. State Chem.-1995.-Vol.115.-P.229-235.
262. Arango Y. C., Vavilova E., Abdel-Hafiez M., Janson O., Tsirlin A. A., Rosner H., Drechsler S.-L., Weil M., Nénert G., Klingeler R., Volkova O., Vasiliev A., Kataev V., Büchner B., Magnetic properties of the low-dimensional spin-1/2 magnet - $Cu_2As_2O_7$ // Phys. Rev. B-2011.-Vol.84.-P.134430-1-9.
263. Koepernik K., Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme // Phys. Rev. B-1999.-Vol.59.-P.1743-1757.
264. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B-1992.-Vol.45.-P.13244-13249.
265. Nord A., Eriksson T. Cation distribution studies of some ternary orthophosphates having the farringtonite structure // Am. Mineral.-1985.-Vol.70.-P.624-629.
266. Kostiner E., Rea J.R. Crystal structure of ferrous phosphate, $Fe_3(PO_4)_2$ // Inorg. Chem.-1974.-Vol.13.-P.2876-2880.
267. Moore P.B. Sarcopside: Its atomic arrangement // Am. Mineral.-1972.-Vol.57.-P.24-35.
268. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V. A novel modification of manganese orthophosphate $Mn_3(PO_4)_2$ // Solid State Sciences-2005.-Vol.7.-P.950-956.
269. Warner J.K., Cheetham A.K., Nord A.G., von Dreele R.B., Yethira M. Magnetic structure of iron(II) phosphate, sarcopside, $Fe_3(PO_4)_2$ // J. Mater. Chem.-1992.-Vol.2.-P.191-196.
270. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Wanklyn B.M. Antiferromagnetism in cobalt orthophosphate // J. Phys. C: Solid State Phys.-1988.-Vol.21.-P.2005-2013.

271. Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Rojo J.M., Bazah B., Arriortua M.I., Rojo T. Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ // J. Solid State Chem.-2005.-Vol.178.-P.2626-2634.
272. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Effenberger H. The antiferromagnetic structure of triclinic copper(II) phosphate // J. Phys.: Condens. Matter-1990.-Vol.2.-P.1609-1617.
273. Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Larranaga A., Rodriguez-Fernandez J., Arriortua M.I., Rojo T. Magnetic susceptibility, specific heat and magnetic structure of $\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_2$ // J. Solid State Chem.-2006.-Vol.179.-P.3052-3058.
274. Belik A.A., Huang Q., Takayama-Muromachi E., Lynn J.W. Neutron powder diffraction study of the magnetic and crystal structures of $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ // J. Solid State Chem.-2008.-Vol.181.-P.2292-2297.
275. Glaum R., Schmidt A. Contributions on thermal behaviour and crystal chemistry of anhydrous phosphates. XIX. Tri-chromium(II)-bis-phosphate $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($=\text{Cr}_6(\text{PO}_4)_4$) – A transition metal(II)-orthophosphate with new structure type // Z. anorg. allg. Chem.-1997.-Vol.623.-P.1672-1678.
276. Glaum R., Hammer E., Hermes W., Pöttgen R. Synthese und Charakterisierung von β -Chrom(II)-orthophosphat // Z. anorg. allg. Chem.-2011.-Vol.637.-P.1052-1061.
277. Miyano K.E., Woicik J.C., Sujatha Devi P., Gafney H.D. Cr K edge x-ray absorption study of Cr dopants in Mg_2SiO_4 and Ca_2GeO_4 // Appl. Phys. Lett.-1997.-Vol.71.-P.1168-1170.
278. Tsai Y.-C., Wang P.-Y., Chen S.-A., Chen J.-M. Inverted-Sandwich Dichromium(I) Complexes Supported by Two β -Diketiminates: A Multielectron Reductant and Syntheses of Chromium Dioxo and Imido // J. Am. Chem. Soc.-2007.-Vol.129.-P.8066-8067.

279. Telser J., Pardi L.A., Krzystek J., Brunel L.-C. EPR Spectra from “EPR-Silent” Species: High-Field EPR Spectroscopy of Aqueous Chromium(II) // *Inorg. Chem.*-1998.-Vol.37.-P.5769-5775.
280. Saes M., Raju N.P., Greedan J.E. Structure and Magnetism in CrTa_2O_6 : A Trirutile Oxide Based on Cr^{2+} // *J. Solid State Chem.*-1998.-Vol.140.-P.7-13.
281. Guillen-Viallet V., Marucco J.F., Ghysel M. Synthesis, characterization, electrical and magnetic properties of CrTa_2O_6 and CrNb_2O_6 // *J. Alloys and Compounds*-2001.-Vol.317-318.-P.127-131.
282. Palatinus L., Dusek M., Glaum R., El Bali B. The incommensurately and commensurately modulated crystal structures of chromium(II) diphosphate // *Acta Crystallogr. B*-2006.-Vol.62.-P.556-566.
283. Maaß K., Glaum R. Strontium chromium(II) diphosphate, SrCrP_2O_7 // *Acta Crystallogr. C*-2000.-Vol.56.-P.404-406.
284. Miletich R., Allan D. R., Angel R. J. The synthetic Cr^{2+} silicates $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{SrCrSi}_4\text{O}_{10}$: The missing links in the gillespite-type $\text{ABSi}_4\text{O}_{10}$ series // *Amer. Miner.*-1997.-Vol.82.-P.697-707.
285. Shirakawa N., Ishikawa M. Anomalous Diamagnetism of a Perovskite LaVO_3 // *Jpn. J. Appl. Phys.*-1991.-Vol.30.-P.L755-L756.
286. Mahajan A.V., Johnston D.C., Torgesen D.R., Borsa F. Magnetic properties of LaVO_3 // *Phys. Rev. B*-1992.-Vol.46.-P.10966-10972.
287. Culvahouse J.W. Anhydrous iron sulfate: An example of weak ferrimagnetism // *J. Magn. Magn. Mater.*-1980.-Vol.21.-P.133-136.
288. Néel L. Propriétés magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnétisme // *Ann. Phys.*-1948.-Vol.3.-P.137-198.
289. Kageyama H., Khomskii D.I., Levitin R.Z., Vasil’ev A.N. Weak ferrimagnetism, compensation point, and magnetization reversal in $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Rev. B*-2003.-Vol.67.-P.224422-1-7.
290. Miletich R., Novak M., Seifert F., Angel R. J., Brandstätter G. High-pressure crystal chemistry of chromous orthosilicate, Cr_2SiO_4 . A single-crystal X-ray

- diffraction and electronic absorption spectroscopy study // *Phys. Chem. Minerals*-1999.-Vol.26.-P.446-459.
291. Dussarrat C., Mather G. C., Caignert V., Domenges B., Fletcher J.G., West A.R. Synthesis and crystal structures of $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ polymorphs // *J. Solid State Chem.*-2002.-Vol.166.-P.311-319.
 292. Goodenough J.B. *Magnetism and Chemical bond* / New York: R.E. Krieger publishing company-1976.- 393P.
 293. Schmitt M., Malek J., Drechsler S.-L., Rosner H. Electronic structure and magnetic properties of $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$: a spin-1/2 Heisenberg system close to a quantum critical point // *Phys. Rev. B*-2009.-Vol.80.-P.205111-1-9.
 294. Klingeler R., Büchner B., Cheong S.-W., Hücker M. Weak ferromagnetic spin and charge stripe order in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ // *Phys. Rev. B*-2005.-Vol.72.-P.104424-1-9.
 295. Vavilova E., Moskvina A.S., Arango Y.C., Sotnikov A., Drechsler S.-L., Klingeler R., Volkova O., Vasiliev A., Kataev V., Büchner B. Quantum electric dipole glass and frustrated magnetism near a critical point in $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ // *Eur. Phys. Lett.*-2009.-Vol.88.-P.27001-1-6.
 296. Loidl A. *Oriental Glasses* // *Annu. Rev. Phys. Chem.*-1980.-Vol.40.-P.29-60.
 297. Moskvina A., Vavilova E., Drechsler S.-L., Kataev V., Büchner B. ^7Li NMR study of the ordering phenomena in the intrinsic two-component magnetoelectric material $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ // *Phys. Rev. B*-2013.-Vol.87.-P.154405-1-5.
 298. Tarui Y., Kobayashi Y., Sato M. On the Magnetic Structure of Quasi One Dimensional Spin 1/2 System of $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ // *J. Phys. Soc. Jpn*-2008.-Vol.77.-P.043703-1-4.
 299. Sheets W.C., Mugnier E., Barnabe A., Marks T.J., Poeppelmeier K.R. Hydrothermal Synthesis of Delafossite-Type Oxides // *Chem. Mater.*-2006.-Vol.18.-P.7-20.
 300. Moessner R., Ramirez A. Geometrical frustration // *Physics Today*-2006.-Vol.59.-P.24-29.

301. Ye F., Fernandez-Baca J.A., Fishman R.S., Ren Y., Kang H.J., Oiu Y., Kimura T. Magnetic Interactions in the Geometrically Frustrated Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 // *Phys. Rev. Lett.*-2007.-Vol.99.-P.157201-1-4.
302. Mitamura H., Mitsuda S., Kanetsuki S., Katori H.A., Sakakibara T., Kindo K. Dielectric Polarization Measurements on the Antiferromagnetic Triangular Lattice System CuFeO_2 in Pulsed High Magnetic Fields // *J. Phys. Soc. Jpn.*-2007.-Vol.76.-P.094709-1-5.
303. Terada N., Mitsuda S., Fujii T., Petitgrand D. Inelastic neutron scattering study of frustrated Heisenberg triangular magnet CuFeO_2 // *J. Phys.: Condens. Matter*-2007.-Vol.19.-P.145241-1-5.
304. Kadowaki H., Takei H., Motoya K. Double-Q 120 degrees structure in the Heisenberg antiferromagnet on rhombohedrally stacked triangular lattice LiCrO_2 // *J. Phys.: Condens. Matter*-1995.-Vol.7.-P.6869-6884.
305. Kadowaki H., Kikuchi H., Ajiro Y. Neutron powder diffraction study of the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet CuCrO_2 // *J. Phys.: Condens. Matter*-1990.-Vol.2.-P.4485-4493.
306. Mekata M., Yaguchi N., Takagi T., Sugino T., Mitsuda S., Yoshizawa H., Hosoi N., Shinjo T. Successive Magnetic Ordering in CuFeO_2 –A New Type of Partially Disordered Phase in a Triangular Lattice Antiferromagnet– // *J. Phys. Soc. Jpn.*-1993.-Vol.62.-P.4474-4487.
307. Takagi T., Mekata M. New Partially Disordered Phases with Commensurate Spin Density Wave in Frustrated Triangular Lattice // *J. Phys. Soc. Jpn.*-1995.-Vol.64.-P.4609-4627.
308. Takeda K., Miyake K., Hitaka M., Kawae T., Yaguchi N., Mekata M. Thermal Analysis of Freedom of Spin in Partially Disordered State of the Antiferromagnetic Triangular Lattice in CuFeO_2 // *J. Phys. Soc. Jpn.*-1994.-Vol.63.-P.2017-2020.
309. Ajiro Y., Asano T., Takagi T., Mekata M., Aruga Katori H., Goto T. High-field magnetization process in the triangular lattice antiferromagnet CuFeO_2 up to 100 T // *Physica B*-1994.-Vol.201.-P.71-74.

310. Shannon R.D., Prewitt C.T., Rogers D.B. Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide // *Inorg. Chem.*-1971.-Vol.10.-P.719-723.
311. Okamoto S., Okamoto I., Ito T. The crystal structure of a new hexagonal phase of AgFeO_2 // *Acta Cryst. B*-1972.-Vol.28.-P.1774-1777.
312. Rogers D.B., Shannon R.D., Prewitt C.T., Gillson J.L. Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure // *Inorg. Chem.*-1971.-Vol.10.-P.723-727.
313. Seshadri R., Felser C., Thieme K., Tremel W. Metal–Metal Bonding and Metallic Behavior in Some ABO_2 Delafossites // *Chem Mater.*-1998.-Vol.10.-P.2189-2196.
314. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond $\text{T-X} (\rightarrow \text{Fe})$ (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // *J. Phys. Chem. Solids*-1985.-Vol.46.-P.763-789.
315. Terada N., Khalyavin D.D., Manuel P., Tsujimoto Y., Knight K., Radaelli P.G., Suzuki H.S., Kitazawa H. Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite AgFeO_2 // *Phys. Rev. Lett.*-2012.-Vol.109.-P.097203-1-5.
316. Petrenko O.A., Lees M.R., Balakrishnan G., de Brion S., Chouteau G. Revised magnetic properties of CuFeO_2 —a case of mistaken identity // *J. Phys.: Condens. Matter*-2005.-Vol.17.-P.2741-2747.
317. Whangbo M.-H., Dai D., Lee K.-S., Kremer R.K. On the Conflicting Pictures of Magnetism for the Frustrated Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 // *Chem. Mater.*-2006.-Vol.18.-P.1268-1274.
318. Aleandri L.E., Von Schnering H.G. $\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{InO}_3)_4$: A novel quarternary perovskite derivative // *Journal of the Less Common Metals*-1989.-Vol.156.-P.181-191.
319. Евдокимов А.А., Скордина О.А., Смирнов С.А., Фомичев В.В. Получение и свойства тройных оксидов в системе $\text{BaO} - \text{InO}_{1.5} - \text{CuO}$ // *Журнал неорганической химии*-1991.-Т.36.-С.819-822.

320. Харланов А.Л., Хасанова Н.Р., Паромова М.В., Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Новые перовскитоподобные оксиды меди // Журнал неорганической химии-1990.-Т.35.-С.3067-3071.
321. Gregory D.H., Mawdsley Ph.R., Barker S.J., Daniell W., Weston D.P. Synthesis, stoichiometry and structure of the quaternary scandium cuprate $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ and of 334-phase solid solution members $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_{4-x}\text{In}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 4$) // J. Mat. Chem.-2001.-Vol.11.-P.806-814.
322. Poole C. P. Electron spin resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques / - New York: Dover, Mineola, 1996.- 769P.
323. Lorenz W.E.A., Kuzian R.O., Drechsler S.-L., Stein W.-D., Wizen N., Behr G., Málek J., Nitzsche U., Rosner H., Hiess A., Schmidt W., Klingeler R., Loewenhaupt M., Büchner B. Highly dispersive spin excitations in the chain cuprate Li_2CuO_2 // Europhys. Lett.-2009.-Vol.88.-P.37002-1-6.
324. Chen S., Buettner H. Exact ground state of the generalized three-dimensional Shastry-Sutherland model // Eur. Phys. J. B-2002.-Vol.29.-P.15-18.
325. Zheng W., Oitmaa J., Harner C.J. Phase diagram of the Shastry-Sutherland antiferromagnet // Phys. Rev. B-2001.-Vol.65.-P.014408-1-12.
326. Carpentier D., Balents L. Field theory for generalized Shastry-Sutherland models // Phys. Rev. B-2001.-Vol.65.-P.024427-1-17.
327. Koteswararao B., Mahajan A.V., Bert F., Mendels P., Chakraborty J., Singh V., Dasgupta I., Rayaprol S., Siruguri V., Hoser A., Kaushik S.D. Magnetic behavior of $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ // J. Phys.: Condens. Matter-2012.-Vol.24.-P.236001-1-13.
328. Gippius A. A., Gervits N.E., Tkachev A.V., Maslova I.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Buttgen N., Kraetschmer W., Moskvina A. S., Low-spin $S=1/2$ ground state of the Cu trimers in the paper-chain compound $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B-2012.-Vol.86.-P.155114-1-12.
329. Dutton S. E., Kumar M., Soos Z. G., Broholm C. L., Cava R. J. Dominant ferromagnetism in the spin-1/2 half-twist ladder 334 compounds, $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ // J. Phys.: Condens. Matter-2012.-Vol.24.-P.166001-1-8.

В заключение выражаю благодарность:

П. Брандао, Х. Роха, И.В. Морозову, Ж. Демазо, А. Баранову, М. Вайлю, Р. Глауму, А. Хаммер, М. Исобе, Ю. Уэда за приготовление ряда исследованных образцов;

И.А. Преснякову, А.В. Соболеву, А. дос Сантосу, В. Амаралу, Р. Клингилеру, Б. Бюхнеру, А.А. Гиппиусу, Е. Вавиловой, В.Е. Катаеву, Н.А. Тристан, М. Стоуну, А.А. Желудеву, М. Ехиа, М. Абдель Хафизу, Ю. Аранго, М. Мило, Ж.-М. Брото, Ю. Крупской, А.Ю.Б. Вольтер, Т. Лиу, Ж.-Ю. Лину, В. Гнездилову, П. Лемменсу, Е. Зверевой за обсуждение различных аспектов экспериментальных работ;

А.С. Москвину, В.В. Мазуренко, С.-Л. Дрекслеру, И. Рихтеру, Х. Роснеру, О. Сепе, Ф. Сандзану, А.А. Цирлину, О. Янсону, И. Соловьеву, В. Анисимову за обсуждение теоретических аспектов работы.

А.Н. Васильеву за научные консультации и многочисленные полезные обсуждения и всему коллективу кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за создание творческой атмосферы.