

ОБЗОР ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Квантовые основные состояния нитратов меди

О. С. Волкова^{1,2,a}, А. Н. Васильев^{1,2,b}, В. В. Ховайло^{3,4}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости.*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, физико-технологический институт, кафедра теоретической физики и прикладной математики.*

Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».*

Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4.

⁴ *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49.*

E-mail: ^a volkova@lt.phys.msu.ru, ^b vasil@lt.phys.msu.ru

Статья поступила 31.05.2014, подписана в печать 29.07.2014.

Ключ к пониманию фундаментальных свойств материи лежит в исследованиях материи при низких температурах. В условиях, когда тепловые колебания не скрывают тонкие взаимодействия, открывается поле квантовых кооперативных явлений, не имеющих аналогов в классической физике. Именно эти явления — сверхпроводимость, низкоразмерный экзотический магнетизм, волны спиновой и зарядовой плотности, бозе-эйнштейновская конденсация — наиболее актуальны в физике конденсированного состояния. Изучение квантовых основных состояний материи проводится на примере нитратов переходных металлов, в которых магнитоактивные ионы формируют каркасы пониженной размерности: димеры, цепочки, спиновые лестницы, двумерные плоскости.

Ключевые слова: низкоразмерный магнетизм, нитраты переходных металлов.

УДК: 537.6, 53.043, 538.94. PACS: 75.10.Jm, 75.10.Pq, 75.30.Et.

Введение

Работы по изучению физических свойств новых магнитных материалов направлены на изучение 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–Энглеера–Браута). В пределах заявленной проблемы рассматриваются и такие «частные» вопросы, как нахождение общности между квантовыми кооперативными явлениями в конденсированных средах. 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. Большие усилия прилагаются для установления 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 анти-

подами, — 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 «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 описаны базовые характеристики новых низкоразмерных магнетиков — нитратов меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

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 выдающуюся роль в становлении области низкоразмерного магнетизма. В этом соединении, как и в других солях меди, ионы Cu^{2+} имеют спин $S = 1/2$, для которого проведено наибольшее количество теоретических исследований и наиболее ярко выражены квантовые эффекты. Важным для количе-

ственного описания этого соединения явилось то обстоятельство, что малость магнитокристаллической анизотропии меди существенно упростила сопоставление теории с экспериментом. В результате именно на примере $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ было достигнуто хорошее соответствие между экспериментальными данными [1–3] и теоретическими представлениями [4, 5] и выработаны основные концепции поведения магнитных систем пониженной размерности [6].

В тригидрате нитрата меди находящиеся в квадратном окружении ионы Cu^{2+} образуют альтернированные изолированные ($S = 1/2$) цепочки, основным состоянием которых является спиновый синглет. Экспериментально формирование синглетного основного состояния в термодинамических свойствах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ проявляется в характерных немонотонных температурных зависимостях намагниченности M [1] и теплоемкости C [7] 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 [8, 9]. В области пересечения основного ($S = 0$) и возбужденного триплетного состояния ($S = 1$) в первом критическом поле H_{C1} происходит упорядочение перпендикулярной магнитному полю спиновой компоненты намагниченности. В интервале магнитных полей $H_{C1} - H_{C2}$ реализуется скошенное антиферромагнитное состояние, а при H_{C2} система претерпевает спин — флип-переход [10, 11]. Формирование дальнего магнитного порядка при разрушении синглетного основного состояния внешним магнитным полем интерпретируется в настоящее время как бозе-эйнштейновская конденсация магнонов [12, 13].

Наряду с устойчивой фазой тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ существует составленное из тех же компонентов крайне неустойчивое на воздухе соединение — моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]. До последнего времени информация о его физических свойствах практически отсутствовала.

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, $\beta = 100.41(1)^\circ$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. В этой структуре атомы меди (II) координированы четырьмя атомами кислорода на расстояниях от 1.928 до 1.986 Å, пятый апикальный кислород находится на расстоянии 2.332 Å. В структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квадратные фрагменты CuO_4 связаны между собой NO_3 -группами, образуя однородные, с магнитной точки зрения, зигзагообразные цепочки $S = 1/2$, которые связываются в слои через длинные связи $\text{Cu}-\text{O}$. Вдоль оси a магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 1, а. 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 рис. 1, б. Устройство собственно димера на ионах Cu^{2+} показано на рис. 1, в. 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

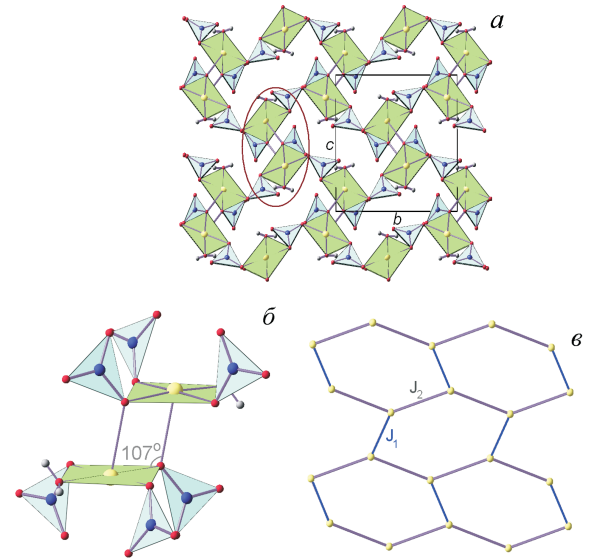


Рис. 1. а — Структура магнитоактивного слоя $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в полиэдрическом представлении. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны водородными связями. Овалом выделен магнитный димер, а проекция элементарной ячейки на плоскость bc показана сплошной линией. Атомы меди обозначены светлыми сферами и находятся в квадратном кислородном окружении, атомы азота в треугольном кислородном окружении обозначены большими темными сферами. б — Структура магнитного димера в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. в — Топология магнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc . Параметр J_1 отвечает обменному взаимодействию в димере, параметр J_2 — междимерному взаимодействию

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 голубых пластинчатых кристаллов моногидрата нитрата меди. 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 Тл, направленном либо в плоскости bc , либо вдоль оси a . При измерениях в плоскости bc магнитная восприимчивость χ_{bc} моногидрата нитрата меди в широком интервале температур, как показано на рис. 2, описывается суммой независимого от температуры слагаемого $\chi_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-3} \text{ моль}^{-1}$ и гиперболического слагаемого $\chi_{CW} = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / k_B (T - \Theta)$ с положительной температурой Вейса $\Theta = 6$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 1.97 \mu_B$. При низких

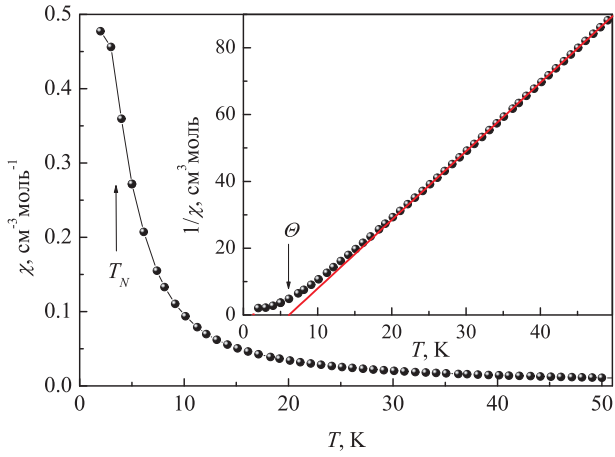


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в поле 1 Тл. На вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости этого же образца

температурах зависимость $\chi(T)$ заметно отклоняется от закона Кюри–Вейса в сторону меньших значений, что указывает на «включение» антиферромагнитных взаимодействий.

Магнитное поле напряженностью 1 Тл, как будет показано ниже, 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 рис. 2, не наблюдается характерного для антиферромагнетиков пика восприимчивости при температуре Нееля. Для выявления собственного поведения моногидрата нитрата меди были проведены представленные на рис. 3 измерения его 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 на этих зависимостях при температуре $T^* = 2.6$ К. Эта аномалия практически полностью подавляется слабым магнитным полем $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Тл. На вставке к рис. 3 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_a(T)$,

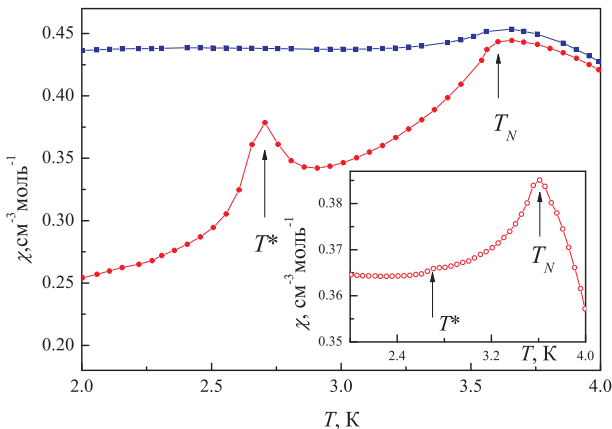


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в полях 0.01 Тл (красные), и 0.1 Тл (квадраты) при низких температурах. На вставке дана температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль оси a в поле 0.01 Тл (полые кружки)

при T^* также наблюдается 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 B вдоль оси a и в плоскости bc приведены на рис. 4. Эти зависимости выходят на разные уровни насыщения при несколько различающихся значениях внешнего магнитного поля. На вставке показаны начальные участки зависимостей $M_a(H)$ и $M_{bc}(H)$, измеренных при $T = 1.8$ К. Видно, что зависимость $M_a(H)$ практически линейна, тогда как зависимость $M_{bc}(H)$ демонстрирует в слабых полях сублинейное поведение.

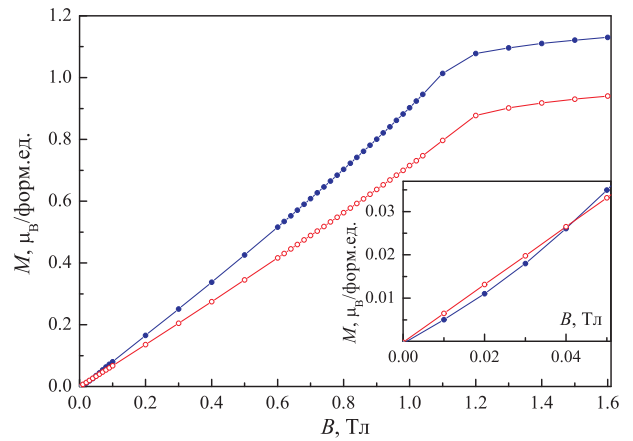


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости BC (синие кружки) и вдоль оси a (полые кружки) при $T = 1.8$ К. На вставке — начальные участки этих зависимостей

Особенности магнитного отклика моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на внешнее магнитное поле наиболее ярко проявляются на представленных на рис. 5 полевых зависимостях производной намагниченности dM/dH при низких температурах. На зависимостях dM_{bc}/dH от H видны аномалии как в слабых

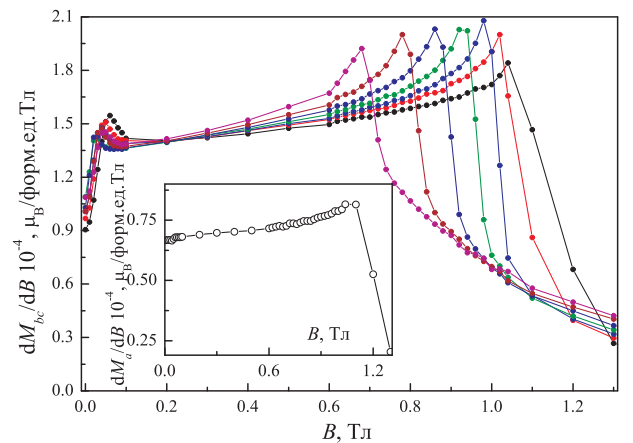


Рис. 5. Производные полевых зависимостей намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc при вариации температуры от 1.8 до 3.2 К. На вставке показана производная полевой зависимости намагниченности, измеренная вдоль оси a

магнитных полях $H_{C1} \sim 0.05$ Т, так и в сильных магнитных полях $H_{C2} \sim 1$ Т. В то же время на зависимости dM_a/dH от H , показанной на вставке к рис. 5, аномалия в слабых полях практически не видна, а аномалия в сильных полях выражена столь же 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 PPMS Quantum Design. В этом случае образцы находились на воздухе в течение около одной минуты, что приводило к их частичному превращению в устойчивый тригидрат нитрата меди. Полная гидратация описанных образцов происходила в течение примерно десяти минут, что наблюдалось путем мониторинга их массы.

Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представленная на рис. 6, демонстрирует λ -типа аномалию при $T_N \sim 3.6$ К, а также избыточный вклад в теплоемкость типа аномалии Шоттки при низких температурах. При измерениях на разных образцах вклады в теплоемкость от этих двух аномалий менялись относительно друг друга, так что при уменьшении величины λ -пика увеличивалась амплитуда аномалии Шоттки. При низких температурах теплоемкость C исследованного образца может быть представлена суммой двух слагаемых $C_1 = k_1 T^3$ и $C_2 = k_2 (\Delta/T)^2 \exp(-\Delta/T)$. 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. 6. Измеренная в работе [7] теплоемкость примесной фазы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, нормированная на ее предполагаемое содержание в исследованном образце, также показана на рис. 6. Обработка экспериментальных данных, полученных в работе [7], 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.

Вся совокупность представленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что удаление $1.5\text{H}_2\text{O}$ из тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ приводит к формированию крайне неустойчивого к поглощению воды соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с принципиально отличными от устойчивого соединения магнитными свойствами. В тригидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ три 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–Вейса дает положительную температуру Вейса, 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 $T_N = 3.6$ К в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как следует из измерений теплоемкости (см. рис. 6) и намагниченности (см. рис. 3), устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. При измерениях в магнитном поле, направленном вдоль оси a , магнитная восприимчивость слабо изменяется с температурой. В то же время при измерениях в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc , магнитная восприимчивость сильно падает 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 $T_{SR} = 2.7$ К 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_{SR} 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-фlop 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 основа-

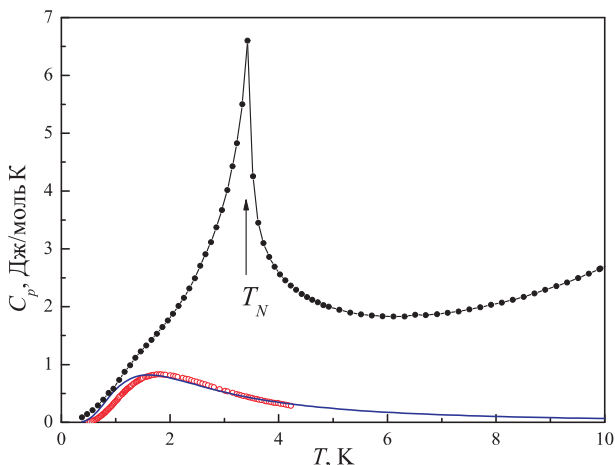


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (черные кружки). Сплошной кривой показан вклад аномалии типа Шоттки в теплоемкость исследованного образца. Для сравнения приведена нормированная теплоемкость тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (полые кружки)

нии измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности M_{bc} , представлена на рис. 7.

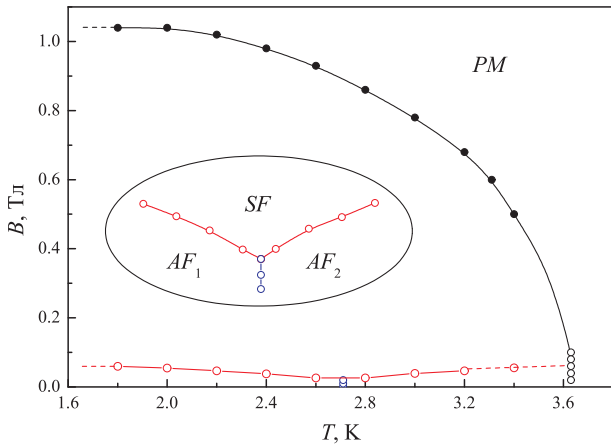


Рис. 7. Магнитная фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле в плоскости bc . Точки на графике, обозначенные незакрашенными кружками, получены из измерений кривых намагничивания при фиксированной температуре; точки, обозначенные закрашенными кружками, получены из измерений температурных зависимостей намагниченности в фиксированном магнитном поле. Области существования парамагнитной, антиферромагнитных и спин-флоп-фазы обозначены PM , AF_1 , AF_2 , SF

При отсутствии 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 связан спонтанному изменению направления вектора намагниченности в магнитоактивном слое.

2. Модель «флаг конфедерата» и основное состояние в $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Концепция резонирующих валентных связей [15] является исключительно важной в физике конденсированного состояния вещества не только для фрустрированного магнетизма, но также в контексте высокотемпературной сверхпроводимости соединений меди [16]. Интересной моделью в этом плане является фрустрированная $S = 1/2$ квадратная решетка. В зависимости от отношения между обменом J_1 с ближайшим соседом и обменом J_2 со следующим за ближайшим соседом эта модель имеет антиферромагнитное основное состояние при слабой фрустрации и страйп или коллинеарное антиферромагнитное состояние при сильной фрустрации. Имеется узкая область между двумя фазами 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 кристалл на валентных связях. Поиск экспериментальной

реализации таких моделей интенсивно продолжается среди оксидов меди и ванадия [17]. Альтернатива предлагаемым $J_1 - J_2$ моделям недавно была предложена Нерсесяном и Цвеликом (и названа моделью «флаг конфедерата») [18]. Она отличается от модели $J_1 - J_2$ пространственной анизотропией обмена с ближайшими соседями $J - J'$ вдоль горизонтального и вертикального направлений и также наличием фрустрирующего обмена J_2 вдоль диагоналей, как показано на рис. 8, а. Модель особенно интересна для отношения $J'/J_2 = 2$, где основное состояние является резонирующей валентной связью в анизотропном пределе, $J \gg J' = 2J_2$ [18]. Этот результат представляется альтернативой основного состояния типа кристалла на валентных связях [19–22]. В любом случае отношение $J'/J_2 = 2$ ведет к исчезновению эффективного встроенного поля и делает теорию среднего поля взаимодействующих цепочек неприменимой [23]. Хотя, по-видимому, это условие требует некоторой подстройки взаимодействий, мы покажем, что оно практически точно реализовалось в купрате нитрозония $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

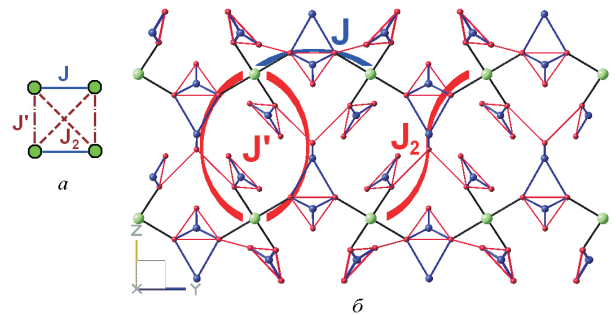


Рис. 8. а — Схематичное представление анизотропной модели «флаг конфедерата». б — Схематичное представление кристаллической структуры $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. $J' = 2J_2$. Большими сферами показаны катионы Cu^{2+} . Гантелями показаны группы NO^+ . Анионы NO_3^- показаны наклоненными плоскими треугольниками

Монокристаллы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ были получены посредством метода кристаллизации из азотнокислых растворов над осушителем [24]. Однофазная природа полученных образцов была подтверждена идентичностью экспериментальных дифрактограмм и теоретических, рассчитанных из рентгеновских данных для монокристаллического образца. Монокристаллы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ размером $(3-6) \times (1.5-2.5) \times (0.5-1)$ мм в форме продолговатых пластин нестабильны на воздухе и могли быть безопасно исследованы только в запаянных стеклянных ампулах.

Кристаллическая структура $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ представлена слабо связанными слоями, структура которых показана на рис. 8, б. 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 в два раза больше, чем обменное взаимодействие вдоль диагонали; J_2 : имеется два сим-

метричных суперобменных пути, дающих вклад в J' , в то время как только один путь (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 Cu-O 2.539 Å. Путь одиночного обменного взаимодействия Cu-O через NO_3 группы составляет 1.985 Å. Слабость межплоскостной связи следует из магнитной неактивности d_{22} -орбитали, ориентированной вдоль оси a . Тем самым топология магнитной подсистемы является реализацией модели «флаг конфедерата» $J \gg J' = 2J_2$ (ср. рис. 8, а).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, измеренная в магнитном поле 0.1 Тл, ориентированном в плоскости bc , показана на рис. 9. При понижении температуры магнитная восприимчивость сначала увеличивается, проходит через широкий максимум и затем снова увеличивается, демонстрируя кюри-вейсовское 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 Тл. На вставке к рис. 9 показана полевая зависимость намагниченности, измеренная при 2 К. Зависимость M от H суперлинейна и могла бы быть представлена суммой линейного вклада предположительно от матрицы $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ и нелинейного вклада. Обработка кюри-вейсовского вклада функцией $\chi = \chi_0 + C/T$, где температурно-независимый вклад $\chi_0 = 2.71 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3} \text{ моль}^{-1}$, константа Кюри $C = 0.008 \text{ К}/(\text{см}^3 \text{ моль})$ определяет содержание примесных центров $C = ng^2S(S+1)N_A/3k_B$ как $n = 0.02$ (для g -фактора $g = 2.06$, по данным ЭПР). Тогда как обработка кривой намагничивания, а именно полученное значение момента насыщения $M_s = 0.007 \mu_B/\text{форм. ед.}$, позволяет определить содержание примесных центров из уравнения $M_s = ngS\mu_B$

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^- , в то время как имеется высокое оптическое качество кристаллов. Тем самым сложно объяснить рост температурной зависимости магнитной восприимчивости наличием невзаимодействующих парамагнитных центров. Возможно, система $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ находится вблизи некоторого магнитного упорядочения. Тогда разностную кривую, полученную вычитанием линейного хода из общей намагниченности, можно отнести за счет поведения ферромагнитно скоррелированных магнитных моментов и обработать модифицированной функцией Бриллюэна $M(B) = M_s \text{th}(NM_s B/k_B N_A T)$, где N — число ферромагнитно скоррелированных спинов [25]. Из проведенной обработки, показанной сплошной линией на рис. 9, число скоррелированных спинов составляет порядка 100, и момент насыщения $0.015 \mu_B/\text{форм. ед.}$

Для того чтобы изучить спиновую восприимчивость матрицы, были выполнены измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллических образцов для двух ориентаций внешнего магнитного поля: ориентации в плоскости, параллельной плакеткам CuO_4 , и ориентации перпендикулярной плакеткам CuO_4 , \parallel и \perp соответственно. Для обоих направлений ЭПР спектры содержали одну линию с формой близкой к лоренцевской. Аппроксимация экспериментального сигнала линией Лоренца позволяет точно определить интенсивность сигнала ЭПР I_{ESR} , как показано на рис. 10, ширину линии от пика до пика ΔH_{pp} и резонансное поле H_{res} . Тензор g -фактора, рассчитанный из резонансного поля как $g = h\nu/\mu_B H_{\text{res}}$, дает величины $g_{\parallel} = 2.06$ и $g_{\perp} = 2.36$. Здесь h — постоянная Планка, μ_B — магнетон Бора. Величины полученного g -фактора типичны для иона Cu^{2+} в планарной квадратной координации лигандов [26]. Нужно отметить, что H_{res}

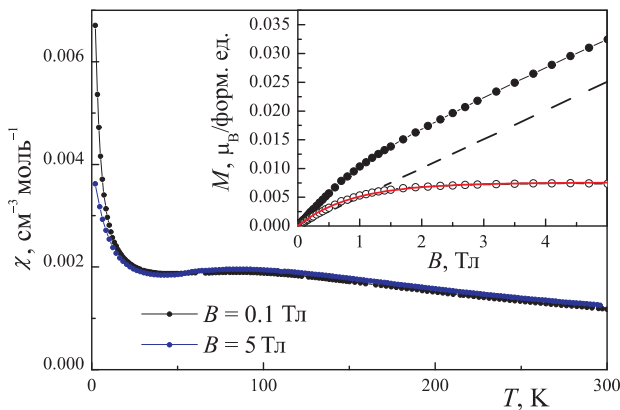


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, измеренные в разных магнитных полях. На вставке представлена полевая зависимость намагниченности — закрасненные точки, линейный ход, показанный штриховой линией, и сублинейный ход, полученный вычитанием из общей намагниченности линейного хода. Аппроксимация сплошной линией выполнена с помощью модифицированной функции Бриллюэна

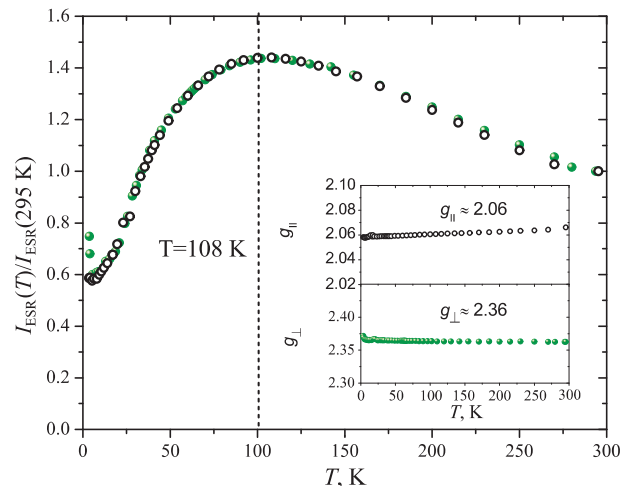


Рис. 10. Температурные зависимости интенсивности ЭПР спектров I_{ESR} , нормированные при комнатной температуре на магнитное поле, приложенное параллельно и перпендикулярно плоскости CuO_4 -плакеток. На вставке: температурные зависимости продольной g_{\parallel} и поперечной g_{\perp} компонент g -фактора [28]

и соответственно g -факторы практически не зависят от температуры (вставка к рис. 10), тем самым нет никаких указаний для развития внутренних локальных полей из-за конкуренции с квазистатическим ближним или дальним порядком во всем изучаемом температурном интервале. Это подкрепляет гипотезу низкоразмерности 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 [27]. Этот анализ позволяет выделить вклад от 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 рис. 10 для \parallel и \perp ориентаций магнитных полей. Для обоих направлений полей эти кривые близки и, если сравнивать со статическими магнитными измерениями, как изображено на рис. 11, показывают даже более ярко выраженное низкоразмерное поведение. На рис. 11 сплошная линия была получена суммированием приведенной магнитной восприимчивости, полученной из данных ЭПР, и кюри-вейсовской зависимости, связанной с примесями. Можно видеть, что она достаточно хорошо описывает экспериментальные точки. Однако при самых низких температурах есть некоторые расхождения.

Для получения информации об обменных магнитных взаимодействиях магнитная восприимчивость спинов χ_{spin} была вычислена диагонализацией в модели Нерсесяна–Цвелика при вариации $\alpha = J'/J$. Для этого использовались кластеры до 24 спинов с различными геометриями, а именно квадрат 4×4 , лестница 8×2 и полоска 6×4 с периодическими граничными условиями. Из-за влияния эффектов размерности решение для магнитной восприимчивости (сплошные и пунктирные линии на правой панели рис. 12) является

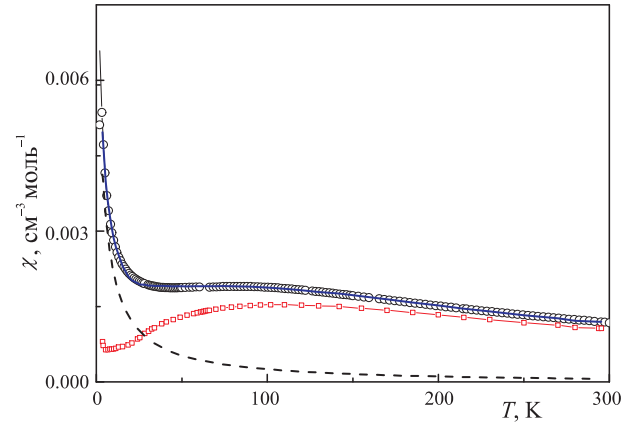


Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в поле 0.1 Тл (кружки), нормализованной магнитной восприимчивости из данных ЭПР для $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ (квадраты). Штриховой линией обозначен кюри-вейсовский примесный вклад

точным только для температур $T > 2T_{\text{max}}$, где T_{max} обозначает температуру максимума магнитной восприимчивости. Тем самым довольно сложным оказывается описание низкотемпературной части магнитной восприимчивости. Произведение $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}}$ меньше подвержено влиянию эффектов размерности и более полезно в свете того, что известно значение для этой величины для полностью изолированных цепочек ($\alpha = 0$) $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}} = 0.0941N_A g^2 \mu_B^2 / k_B$ [28]. Когда $\alpha \neq 0$, то произведение является функцией α , как показано на левой панели рис. 12. 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 заметить, что результат для $\alpha = 0$ ближе всего к кластеру 8×2 , который близок по

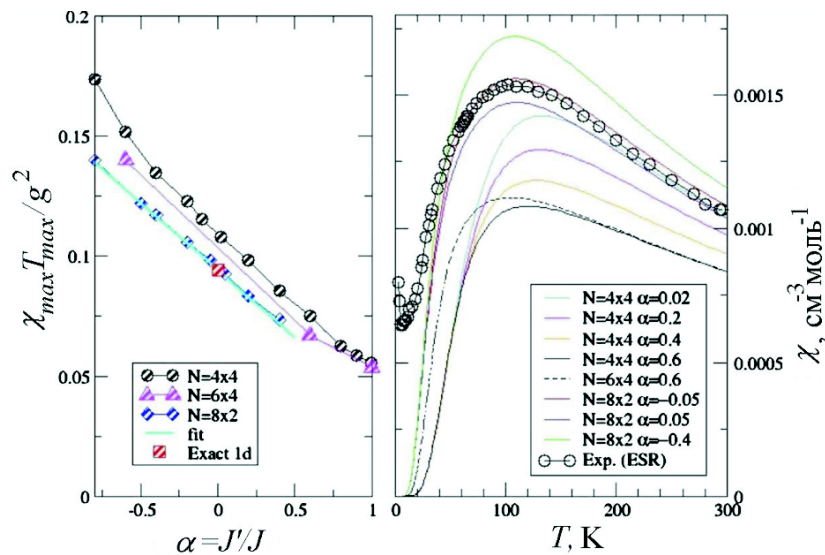


Рис. 12. На правой панели приведены теоретические расчеты температурных зависимостей магнитной восприимчивости, полученные методом диагонализации ($\alpha = J'/J$ характеризует межцепочечное взаимодействие). N характеризует размер кластера, для которого был выполнен расчет (4×4 , 8×2 , 6×4). На левой панели приведена зависимость $\chi_{\text{max}}T_{\text{max}}/(N_A g^2 \mu_B^2 / k_B)$ от параметра α . Результат для полностью разделенных цепочек ($\alpha = 0$) показан квадратами [28]

форме к цепочке. Комбинируя эти результаты, получим $\chi_{\max} T_{\max} / (N_A g^2 \mu_B^2 / k_B) = 0.0941 - 0.06\alpha$. Используя экспериментально определенное методом ЭПР значение g -фактора $g^2 = 4.68$, получим $\chi_{\max} T_{\max} = 0.165 - 0.105\alpha$ K/(см³ моль). Используя экспериментальное значение $\chi_{\max} T_{\max} = 0.163 \pm 0.007$ K/(см³ моль), 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 дает значение $J = 170$ K [29].

В работе [30] система (NO)[Cu(NO₃)₃] исследовалась с помощью рамановской спектроскопии. Как показано на рис. 13, левая панель, рамановские спектры, снятые при 295 и 10 K, содержат пики в нескольких интервалах частот. Пики в интервале (70–200 см⁻¹) отвечают внешним колебаниям (поступательным и вращательным модам) группы CuO₆ и внутренним колебаниям группы CuO₆ (200–600 см⁻¹), нитратной

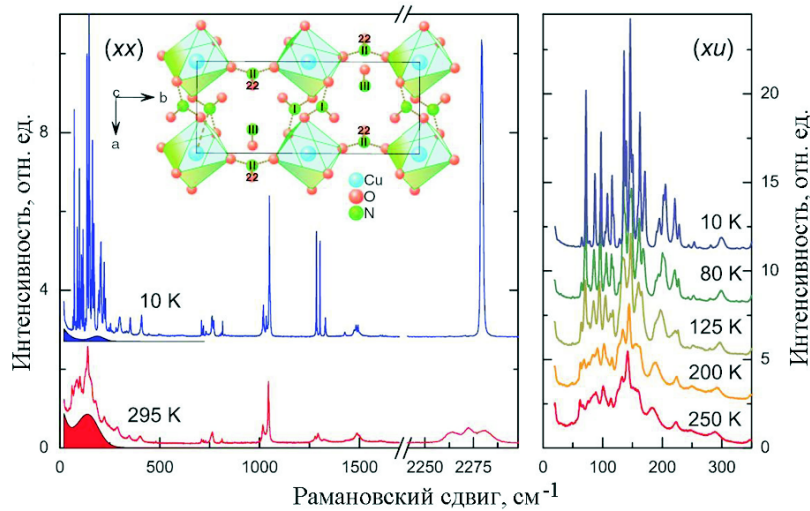


Рис. 13. Рамановские спектры (NO)Cu(NO₃)₃, полученные с (xx)-поляризацией при 10 и 295 K. Заштрихованная область отражает температурную эволюцию спектра непрерывного рассеяния. Кристаллическая структура плоскости *ab* (NO)Cu(NO₃)₃ показана на вставке (левая панель). Рамановские спектры в области маленьких частот с (xu)-поляризацией при разных *T* (правая панель) [31]

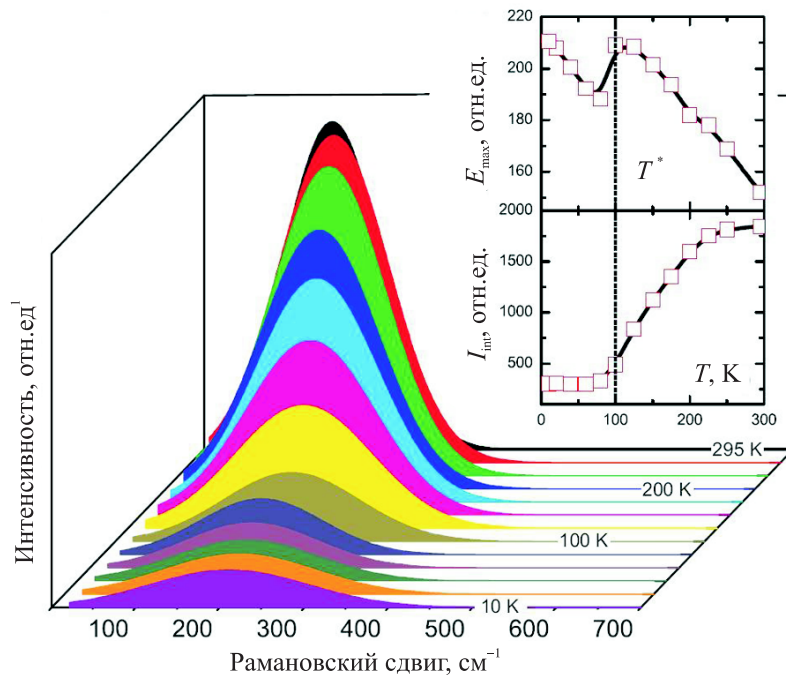


Рис. 14. Магнитное рамановское рассеяние с конечной энергией максимума E_{\max} , определенной из обработки данных после извлечения всех фоновых вкладов. Спектры были сняты при фиксированных температурах в интервале 10–295 K. На вставке представлены температурные зависимости энергии максимума и интегрированной интенсивности [31]

группы NO_3^- ($700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и группы нитрозония NO^+ ($\sim 2280\text{ см}^{-1}$). Обработка спектров лоренцевыми функциями позволяет выделить 41 фоновую моду в рассматриваемом интервале частот. Нужно заметить, что фоновые моды присутствуют в спектре начиная с 70 см^{-1} , что отвечает 100 К , или энергетике обменных магнитных взаимодействий в цепочке. Есть заметная температурная зависимость фононов и непрерывного спектра рассеяния.

На правой панели рис. 13 представлены спектры в области низких частот. Видно, что с температурой довольно сильно изменяются частота, интенсивность и полуширина линий. Так, для внешних и внутренних колебаний группы CuO_6 было обнаружено появление новых мод и отклонение от ангармонического приближения ниже 100 К . 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 рис. 13 закрашенной областью и отдельно на рис. 14. Этот магнитный континуум демонстрирует максимум при энергии $E_{\text{max}} \sim 200\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этого континуума резко падает с понижением температуры, как показано на вставке к рис. 14. Однако магнитный континуум перекрывается со многими острыми фоновыми линиями. Тем самым трудно установить: уменьшилась ли его интенсивность до нуля при конечной температуре. Энергия максимума имеет некоторую сдвигу приблизительно на 10% ниже 100 К , как показано на вставке к рис. 14.

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 $J = 150\text{ К}$. Это хорошо согласуется с данными, полученными из температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Сильное уменьшение интенсивности рассеяния для однородных цепочек $S = 1/2$ ниже 100 К не предполагается. Напротив, спиновое рассеяние должно слабо зависеть от температуры, как наблюдалось ранее в низкоразмерной решетке кагоме [31]. Влияние температуры могло бы быть связано с подавлением свободных спинов из-за открытия спиновой щели, как наблюдалось ранее в CuGeO_3 [32].

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 от T^2 , показанная на рис. 15, обнаруживает большой линейный терм γT , наложенный на кубический терм βT^3 . Хотя решеточный вклад вероятнее всего может быть приписан к фононам, спиновые возбуждения в пределах цепочки могут быть ответственны за первый вклад. Причем при самых низких температурах теплоемкость увеличивается при понижении температуры, будучи незначительно подавленной внешним магнитным полем.

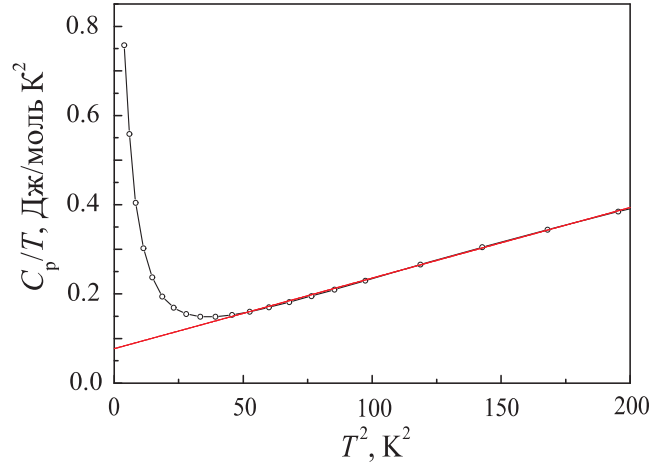


Рис. 15. Температурная зависимость приведенной теплоемкости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$

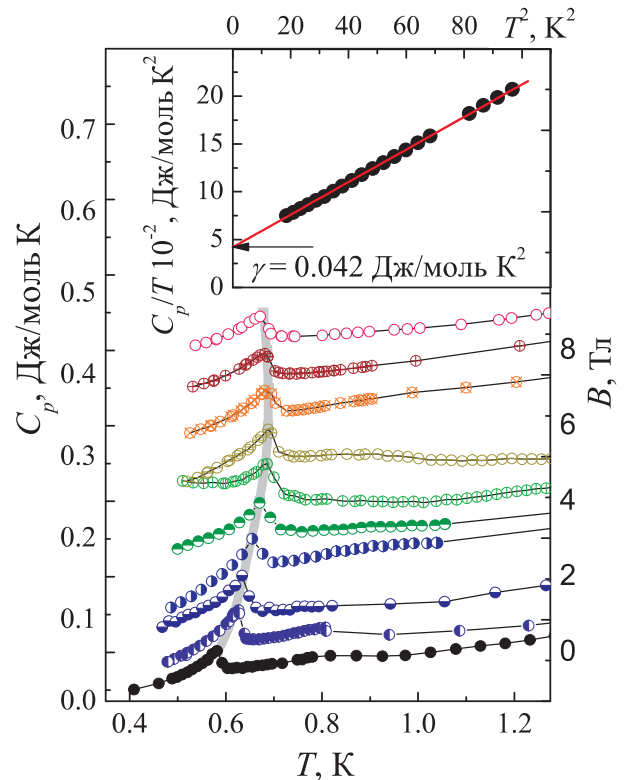


Рис. 16. Температурные зависимости теплоемкости $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, измеренные в разных магнитных полях. Для ясности зависимости, полученные в разных полях $\Delta B = 1\text{ Тл}$, сдвинуты друг относительно друга. Сплошной линией показана граница существования магнитоупорядоченной фазы. На вставке представлена зависимость $C/T - T^2$ при $T > T_N$ для $B = 0\text{ Тл}$

В измерениях температурных зависимостей теплоемкости вплоть до низких температур $\sim 0.3\text{ К}$, представленных на рис. 16, было установлено наличие фазового перехода в системе $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, который представлен λ — аномалией при $T_N = 0.58 \pm 0.01\text{ К}$. При приложении внешнего магнитного поля аномальный максимум смещается, что указывает на магнитную природу перехода. Причем в полях до 6–7 Тл температура аномалии увеличивается вплоть до 0.69 К и затем уменьшается 0.68 К в поле 9 Тл . Похоже,

что потребуются очень сильные магнитные поля для полного подавления магнитного порядка в системе. При отсутствии фононного вклада в прозрачном изоляторе $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ всю теплоемкость при $T < T_N$ можно приписать магнетонам. Тем самым интегрирование зависимости $C/T(T)$ позволяет определить магнитный вклад в энтропию как $S_{\text{magn}} = \int_0^{T_N} \frac{C}{T} dT = 1.96 \cdot 10^{-2}$ Дж/(моль·К), что составляет от теоретического значения $S_{\text{magn}} = nR \ln(2S + 1) = 5.76$ Дж/(моль·К²) величину порядка $0.003R \ln(2S + 1)$ и указывает на низкоразмерность системы, в которой выделение магнитной энтропии произошло в температурной области широкого максимума на зависимости $\chi(T)$.

Как показано на вставке рис. 16, при $T > T_N$ зависимость C/T от T^2 линейна, что позволяет определить коэффициент γ при линейном вкладе в теплоемкость, который принадлежит одномерным антиферромагнитным магнетонам как $\gamma = 0.042$ Дж/(моль·К). Полученное значение γ позволяет определить интеграл антиферромагнитного обменного взаимодействия в цепочке J , $\gamma = 2k_B^2/(3J)$. Полученное значение составляет 132 К, которое также достаточно хорошо согласуется со значением определенным из температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Трудно оценить природу основного состояния $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с точки зрения настоящих термодинамических данных в этой системе. Нерсесян и Цвеллик аргументировали, что для малого межцепочечного взаимодействия основное состояние остается неупорядоченным и реализуется хиральный π -поток спиновой жидкости при нулевой температуре [18], который фактически не противоречит настоящим результатам. Таким образом, основное состояние $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ является антиферромагнитно упорядоченным. Возможно, основное состояние модели «флаг конфедерата» реализуется в данной системе, однако оказывается нестабильным к дополнительным взаимодействиям, таким, как нефрустрированные внутрислоистые возбуждения или взаимодействия Дзялошинского–Мория, которые приводят к трехмерному дальнему магнитному порядку при более низких температурах.

Заклучение

В заключение подчеркнем, что нитраты переходных металлов как отдельный класс слабоизученных материалов представляют собой замечательный полигон для проверки многих базовых положений физики низкоразмерного магнетизма. Это связано с тем, что в этом семействе соединений реализуется множество ранее не исследованных магнитных топологий, которые допускают существование (и даже сосуществование) ближнего и дальнего магнитного порядка при низких температурах.

Авторы выражают благодарность М. Абдель-Хафизу за участие в проведении физических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по программе повышения конкуренто-

способности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг.

Список литературы

1. Berger L., Friedberg S.A., Schriempf J.T. // Phys. Rev. 1967. **132**. P. 1057.
2. Myers B.E., Berger L., Friedberg S.A. // J. Appl. Phys. 1969. **40**. P. 1149.
3. Amaya K., Tokunaga Y., Yamada R. et al. // Phys. Lett. A. 1969. **28**. P. 732.
4. Tachiki M., Yamada T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. **28**. P. 1413.
5. Bonner J.C., Friedberg S.A., Kobayashi H. et al. // Phys. Rev. B. 1983. **27**. P. 248.
6. Carlin R.L. // Magnetochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
7. Friedberg S.A., Raquet C.A. // J. Appl. Phys. 1968. **39**. P. 1132.
8. van Tol M.W., Diederix K.M., Poulis N.J. // Physica. 1973. **64**. P. 363.
9. Diederix K.M., Groen J.P., Henkens L.S.J.M. et al. // Physica. B. 1978. **94**. P. 9.
10. van Tol M.W., Henkens L.S.J.M., Poulis N.J. // Phys. Rev. Lett. 1971. **27**. P. 739.
11. Diederix K.M., Groen J.P., Klaassen T.O., Poulis N.J. // Physica. B. 1979. **96**. P. 41.
12. Matsubara T., Matsuda H. // Prog. Theor. Phys. 1956. **16**. P. 569.
13. Sachdev S. // Science 2000. **288**. P. 475.
14. Troyanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Yu.M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. **621**. P. 1261.
15. Anderson P.W. // Science. 1987. **235**. P. 1196.
16. Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Physik 1986. **64**. P. 189.
17. Tsirlin A.A., Rosner H. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 214417.
18. Nersesyan A.A., Tselik A.M. // Phys. Rev. B 2003. **67**. P. 024422.
19. Sindzingre P. // Phys. Rev. B. 2004. **69**. P. 094418.
20. Starykh O.A., Balents L. // Phys. Rev. Lett. 2004. **93**. P. 127202.
21. Moukouri S., Alvarez J.V. // cond-mat: 0403372.
22. Hung H.-H., Gong C.-D., Chen Y.-C., Yang M.-F. // Phys. Rev. B. 2006. **73**. P. 224433.
23. Schulz H.J. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 2790.
24. Znamenkov K.O., Morozov I.V., Troyanov S.I. // Rus. J. Inorg. Chem. 2004. **49**. P. 172.
25. Klingeler R., Büchner B., Cheong S.-W., Hücker M. // Phys. Rev. B. 2005. **72**. P. 104424.
26. Pilbrow J.R. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance. Oxford: Clarendon Press, 1990.
27. Abragam A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. L.: Oxford University Press, 1970.
28. Volkova O., Morozov I., Shutov V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. **82**. P. 054413.
29. Bonner J.C., Fisher M.E. // Phys. Rev. A. 1964. **135**. P. 650.
30. Johnston D.C., Kremer R.K., Troyer M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. **61**. P. 9558.
31. Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Yu.G. et al. // Phys. Rev. B 2012. **85**. P. 214403.
32. Wulferding D., Lemmens P., Sheib P. et al. // Phys. Rev. B. 2010. **82**. P. 144412.
33. Gros C., Lemmens P., Vojta M. et al. // Phys. Rev. B. 2003. **67**. P. 174405.

Quantum ground states of copper nitrates**O. S. Volkova**^{1,2,a}, **A. N. Vasiliev**^{1,2,b}, **V. V. Khovailo**^{3,4}¹ *Department of Low-Temperature Physics and Superconductivity, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*² *Department of Theoretical Physics and Applied Mathematics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg 620002, Russia.*³ *National University of Science Technology «MISiS», Moscow 119049, Russia.*⁴ *Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg 197101, Russia.**E-mail: ^a volkova@lt.phys.msu.ru, ^b vasil@lt.phys.msu.ru.*

Low-temperature study of matter provides a key to understanding its fundamental properties. Under conditions where thermal fluctuations do not mask fine interactions, quantum cooperative phenomena that have no analogy in classical physics come into play. Among them are superconductivity, low-temperature exotic magnetism, spin and charge density waves, and Bose–Einstein condensation, which are the most important issues for modern condensed-matter physics. Study of the quantum ground states is illustrated by the example of transition metal nitrates in which magnetically active ions form lower-dimensionality frameworks, including dimers, chains, spin ladders, and 2D planes.

Keywords: low-dimensional magnetism, transition metal nitrates.

PACS: 75.10.Jm, 75.10.Pq, 75.30.Et.

Received 31 May 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2014).

Сведения об авторах

1. Волкова Ольга Сергеевна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-48-11, e-mail: volkova@lt.phys.msu.ru.
2. Васильев Александр Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-38-25, e-mail: vasil@lt.phys.msu.ru.
3. Ховайло Владимир Васильевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 638-46-20, e-mail: khovailov@mail.ru.