

05,11

## Формирование в системе $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганитов фазы бесщелевой $Z_2$ -спиновой жидкости в нулевом магнитном поле: топологические фазовые переходы в состояния с низкой и высокой плотностью 2D-вихревых пар, индуцированных магнитным полем

© Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: afbuhanko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2016 г.

В окончательной редакции 24 марта 2017 г.)

Исследована эволюция основного состояния ансамбля спинов марганца в системе  $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  при изовалентном замещении редкоземельных ионов самария с большим радиусом на ионы гадолиния со значительно меньшим радиусом. При анализе результатов измерения температурных зависимостей  $ac$  магнитной восприимчивости и полевых зависимостей  $dc$  намагниченности использовалась модель Гейзенберга–Китаева, описывающая переход от упорядоченного состояния спинов с классическим изотропным АФМ-обменом к фрустрированному состоянию спинов с квантовым сильно анизотропным ФМ-обменом. Установлен непрерывный переход от 3D-ферромагнитного состояния спинов марганца в исходном образце с  $y = 0$  к зигзагообразному АФМ-упорядочения спинов  $CE$ -типа в  $ab$  плоскостях для  $y = 0.5$ , сосуществующего в образцах с  $y = 0.5, 0.6$  и  $0.7$  при температурах ниже  $T_N \cong 48.5\text{ K}$  с неупорядоченной фазой типа квантовой фазы Гриффитса. При дальнейшем росте концентрации гадолиния происходит плавление зигзагообразной АФМ-структуры  $CE$ -типа, что приводит к появлению в  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в области температур близкой к абсолютному нулю необычной фазы с характерными признаками бесщелевой  $Z_2$ -квантовой спиновой жидкости в нулевом внешнем магнитном поле. Скачкообразные изменения изотерм намагничивания, измеренных при  $4.2\text{ K}$  в интервале полей  $\pm 75\text{ kOe}$ , объяснены квантовыми фазовыми переходами  $Z_2$ -спиновой жидкости в фазу с топологическим порядком в слабых магнитных полях и поляризованную фазу в сильных полях. Существенная разница критических полей и величины скачков намагниченности в изотермах свидетельствует о существовании гистерезисных явлений в процессах намагничивания-размагничивания квантовой спиновой жидкости, вызванных различием процессов локализации-делокализации 2D-вихревых пар, индуцированных магнитным полем в квантовой спиновой жидкости с беспорядком.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45226.251

### 1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание теоретиков и экспериментаторов привлекают магнитные свойства трех необычных коллективных состояний — бесщелевая спиновая жидкость, щелевая спиновая жидкость и топологически упорядоченные фазы. Предполагается, что материалы с таким основным магнитным состоянием могут быть использованы при создании квантового компьютера, основанного на динамике магнитных моментов, индуцированных внешним магнитным полем. Квантовые спиновые жидкости обычно существуют в фрустрированных магнетиках, в которых топология решетки и конкурирующие взаимодействия между спинами приводят к сильно вырожденному основному состоянию ансамбля спинов [1]. Квантовые спиновые жидкости (КСЖ) являются основными состояниями фрустрированных квантовых магнетиков, в которых локальные моменты сильно коррелированы, но все еще флуктуируют вплоть до нуля температур. Сильные квантовые флуктуации коррелированных спинов вблизи абсолютного

нуля температур препятствуют их „замораживанию“ в магнитную структуру и обычные классические фазовые переходы в КСЖ становятся невозможными. В работе Китаева [2] впервые была построена количественная модель так называемой  $Z_2$ -квантовой спиновой жидкости (спиновая жидкость с локальным  $Z_2$ -магнитным потоком в элементарной ячейке) для спинов  $S = 1/2$ , расположенных в узлах квазидвумерной гексагональной решетки. Китаевский гамильтониан КСЖ описывает как щелевую, так и бесщелевую  $Z_2$ -спиновую жидкости, которым соответствуют дробные возбуждения анионов

$$H_k = - \sum_{\langle jk \rangle} J_{\alpha_{jk}} \sigma_j^{\alpha_{jk}} \sigma_k^{\alpha_{jk}},$$

где  $J_{\alpha_{jk}}$  — параметры анизотропного обмена между компонентами спинов в ближайшем окружении  $j$ - и  $k$ -узлов кристаллической решетки,  $\sigma_j^{\alpha_{jk}}$  — матрицы Паули для спинов на  $j$ -узлах, переменные  $\alpha_{jk} = x, y$  или  $z$  соответствуют трем различным ориентациям связей между  $j$ - и  $k$ -узлами в гексагональной кристаллической решетке. Согласно предложенной Китаевым модели, существует

сильный анизотропный ( $NN$ ) обмен между спинами в ближайшем окружении узлов в простой изинговской форме, но в связи с тем, что различные связи используют различные компоненты спинов, основное магнитное состояние системы становится сильно фрустрированным. В этом случае основное магнитное состояние неупорядочено по спину и поддерживает существование квантовых магнитных возбуждений в виде квазидвумерных вихрей. Однако возникающие при этом спин-спиновые корреляции являются короткодействующими и ограничиваются образованием  $NN$ -пар [3,4].

В работе [5] в рамках модели Гейзенберга–Китаева (ГК) был исследован расширенный ГК спин-гамильтониан, описывающий взаимодействие между магнитными моментами ионов  $\text{Ir}^{4+}$  с сильным спин-орбитальным взаимодействием в семействе слоистых окислов иридия  $(\text{Li,Na})\text{IrO}_3$ , который имеет свойства характерные как для классической гейзенберговской модели (изотропный обмен), так и квантовой китаевской модели (сильно анизотропный обмен). Авторы [5] предположили, что основное магнитное состояние окислов  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  можно описать линейной комбинацией гамильтонианов АФМ-гейзенберговской модели ( $H_H$ ) и китаевской модели ( $H_K$ ):  $H = (1 - \alpha)H_H - 2\alpha H_K$ , где  $\alpha$  — параметр связи, определяющий относительную величину гейзенберговского и китаевского взаимодействий. При  $\alpha = 0$  реализуется гейзенберговская модель, которая описывает антиферромагнитное (АФМ-) неелеевское упорядочение спинов с изотропным гейзенберговским обменом. С ростом  $\alpha$  неелеевское состояние становится неустойчивым к образованию страйп-подобной фазы при  $\alpha \approx 0.4$ . Страйп-подобное АФМ-состояние, устойчивое при  $0.4 \leq \alpha \leq 0.8$ , можно рассматривать как упорядоченные цепочки спинов, связанных АФМ-взаимодействием. С ростом параметра связи  $\alpha$  АФМ-обмен между цепочками спинов может трансформироваться в ферромагнитный (ФМ). Для значений параметра  $0.8 \leq \alpha \leq 1$  в ансамбле спинов вблизи абсолютного нуля температур стабилизируется бесщелевая  $Z_2$ -спиновая жидкость. В работе [6] отмечается, что фрустрация относится к тем явлениям, которые возникают вследствие соревнования нескольких взаимодействий, которые не могут быть одновременно осуществлены. Это приводит к большому вырождению основного состояния и подавлению теплового упорядочения спинов сильными флуктуациями. В отличие от обычных спин-спиновых взаимодействий, взаимодействие между вырожденными состояниями сильно анизотропно. Это приводит в случае простой кубической решетки к геометрической фрустрации и необычной фазовой диаграмме [7,8]. В работе [9] была исследована природа квантового фазового перехода между бесщелевой  $Z_2$ -спиновой жидкостью и необычным упорядоченным состоянием спинов типа страйп-подобной фазы, вызванного уменьшением параметра  $\alpha$ , в рамках модели среднего поля с использованием гамильтониана Гейзенберга–Китаева. Согласно новой ГК-модели среднего поля, построенной

в терминах комплексных фермионных спинов, при уменьшении параметра связи  $\alpha$  от единицы до нуля осуществляется скачкообразный фазовый переход из состояния бесщелевой  $Z_2$ -спиновой жидкости ( $\alpha \approx 1$ ) в страйп-подобное АФМ-состояние вблизи критического значения  $\alpha = 0.76$ . Фазовый переход должен быть строго первого рода с резким скачком магнитного параметра порядка (намагниченности) значительно большим, чем предсказанный в работе [6]. При  $\alpha \geq 0.76$  магнитный порядок в системе спинов отсутствует, что согласно модели Китаева соответствует  $Z_2$ -спиновой жидкости. В этом состоянии существуют бесщелевые возбуждения фермионов и короткодействующие корреляции спинов. В то же время, для  $\alpha \leq 0.76$  в ансамбле спинов появляется дальний магнитный порядок. В этом режиме зонная структура магнитных возбуждений КСЖ (спинов) сильно изменяется — возникает щель в спектре спинов и вероятность прыжков носителей заряда между узлами кристаллической решетки обращается в нуль. При дальнейшем увеличении гейзенберговского взаимодействия, вызванного уменьшением  $\alpha$ , магнитный порядок в системе спинов растет и возникает щелевая  $U(1)$  спиновая жидкость с ФМ-порядком. Авторы назвали это необычное состояние щелевой КСЖ с ферромагнитным порядком ФМ-фазой, чтобы отличать его от основного состояния с классическим ФМ-порядком.

Исследование взаимосвязи между структурным беспорядком и различного рода взаимодействиями является одним из наиболее привлекающих внимание ученых направлением в физике твердого тела. Известно, что в квантовых магнетиках дефекты типа примесей, вакансий и другие нарушения упорядоченной структуры кристаллической решетки создают замороженный беспорядок, который может привести к возникновению новых интересных физических свойств [10–14]. Беспорядок проявляется в эксперименте в виде появления новых особенностей концентрационных, температурных и полевых зависимостей различных по своей природе физических свойств. Так, например, в регулярной 1D-цепочке спинов  $S = 1/2$  с АФМ-гейзенберговским взаимодействием магнитная восприимчивость остается конечной в области низких температур. В то же время, разрушение таких цепочек создает свободные концы цепочек [10], что приводит к появлению кюри-вклада в магнитную восприимчивость фрагментов 1D-цепочек с АФМ-гейзенберговским взаимодействием [11]. Согласно [12], беспорядок в величине обменного взаимодействия генерирует синглетную фазу с расходящейся вблизи абсолютного нуля температур магнитной восприимчивостью [13]. Изолированные вакансии в щелевом квантовом парамагнетике производят локальный магнитный момент и кюри-подобный отклик [14]. В работах [15,16] было установлено, что китаевская модель КСЖ сохраняет свои основные свойства при наличии замороженного беспорядка вызванного вакансиями и сильного зеемановского взаимодействия. Основным результатом этих ра-

бот является то, что вакансии закрепляет (пиннингует) вихревой магнитный поток и индуцирует при этом магнитный момент. Это может быть важным при создании квантового компьютера, основанного на динамике магнитных потоков, локализованных вокруг вакансий. Было также установлено, что щелевая и бесщелевая КСЖ по-разному реагируют на допирование немагнитными примесями. В щелевой фазе одиночная вакансия генерирует парамагнитный момент не зависящий от напряженности внешнего магнитного поля, величина которого не растет с ростом щели. Этот момент локализован на одном из узлов соседних с вакансией. В бесщелевой фазе взаимодействие с объемными возбуждениями приводит к появлению эффективного магнитного момента, локализованного на всех трех узлах окружающих вакансию. Величина момента сильно зависит от напряженности  $h$  внешнего магнитного поля вблизи значения  $h$ , равного нулю. Для одиночных вакансий было получено, что магнитная восприимчивость такого комплекса изменяется согласно соотношению  $\chi(h) \sim \ln(1/h)$  при  $h \rightarrow 0$ . Магнитные моменты одиночных вакансий при достаточно высокой их концентрации взаимодействуют между собой, причем в различных фазах по-разному. В случае бесщелевой КСЖ ожидается наиболее яркий результат такого взаимодействия магнитных моментов двух соседних вакансий в одной подрешетке. Согласно [15,16], для таких пар магнитных моментов ожидается скачкообразное изменение полевой зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(h) \sim (h/[\ln(1/h)]^{3/2})^{-1}$  вблизи нулевого поля. Величина и характер этого изменения сильно отличаются от аналогичных изменений, предсказанных для одиночных вакансий. Таким образом, в [15,16] было установлено несколько характерных признаков КСЖ с замороженным беспорядком. 1) В основном состоянии КСЖ с дефектами структуры типа вакансий отсутствуют квантовые флуктуации типа свободных магнитных потоков. Каждая вакансия закрепляет один спонтанно возникающий  $Z_2$ -поток. Внешнее магнитное поле поляризует этот поток. 2) Конечная магнитная восприимчивость „чистой“ китаевской системы заменяется на восприимчивость, которая свидетельствует о формировании локального магнитного момента вокруг вакансии. Величина этого момента непрерывно изменяется по мере роста постоянных связи в случае щелевой КСЖ. 3) Индуцированные вакансиями магнитные моменты взаимодействуют между собой в отличие от сверхкоротких спиновых корреляций, характерных для чистой системы. В случае бесщелевой КСЖ магнитный отклик двух соседних вакансий, расположенных в одной подрешетке, параметрически растет по сравнению с одиночной вакансией. Намагниченность пар индуцированных магнитных моментов скачком растет в нулевом поле с ростом напряженности внешнего магнитного поля.

В настоящей работе были исследованы магнитные фазовые превращения в системе  $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), вызванные изменениями состава образцов, температуры и напряженности внешнего магнитного

поля. Проведен анализ особенностей температурных зависимостей  $ac$  магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  образцов керамики  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ , измеренных на разных частотах в интервале температур 4.2–100 К, и сингулярностей серии изотерм  $dc$  намагниченности  $M(H)$ , полученных при 4.2 К в результате последовательных изменений напряженности внешнего магнитного поля в интервале  $\pm 70$  кОе. Анализ полученных в работе экспериментальных результатов основан на различных модификациях обобщенной теории Гейзенберга–Китаева формирования бесщелевой  $Z_2$ -спиновой жидкости в фрустрированных АФМ и результатов проведенных ранее экспериментальных исследований природы квантовых фазовых переходов в слоистых окислах иридия  $(Li, Na)_2IrO_3$  с геометрической фрустрацией основного АФМ-состояния.

## 2. Методика эксперимента

В данной работе образцы системы  $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  ( $y = 0; 0.5; 0.6; 0.7; 1$ ) были приготовлены в одинаковых условиях с целью избежать влияния побочных эффектов на результаты эксперимента. Образцы были синтезированы с использованием окислов самария, гадолиния, стронция и марганца высокой чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Смесь была растворена в разведенной (1 : 1) азотной кислоте. Полученный раствор был выпарен до полного удаления воды, что сопровождалось разрушением азотнокислых солей при 500–700°C. Полученный продукт растирался в порошок и затем отжигался при температуре 900–950°C с целью удаления остатков разложения азотнокислых солей. Выше описанный процесс приводит к однородному распределению составляющих элементов в образцах. Синтезированный порошок прессовали в брикеты диаметром 15 мм и отжигали при температурах 1000, 1100°C в течение 10 h и 1150°C в течение 24 h с промежуточным растиранием в порошок. С целью получить образцы керамики для измерений намагниченности, полученный порошок прессовали под давлением 10 kbar в таблетки диаметром 6 мм и толщиной 1.2 мм. Потом таблетки спекались на воздухе при 1150°C в течение 10 h с последующим снижением температуры со скоростью 70°C/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную по рентгеновским данным керамику. Для контроля гомогенности образцов, а также для установления особенностей в изменениях параметров решетки, вызванных изменениями стехиометрии образцов, использовался метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографические исследования проводили при 300 К на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении  $NiK_{\alpha 1+\alpha 2}$ . Симметрия и параметры кристаллической решетки определялись по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки перовскита. Исходный образец, соответствующий концентрации Gd  $y = 0$ , имел орторомбическую структуру

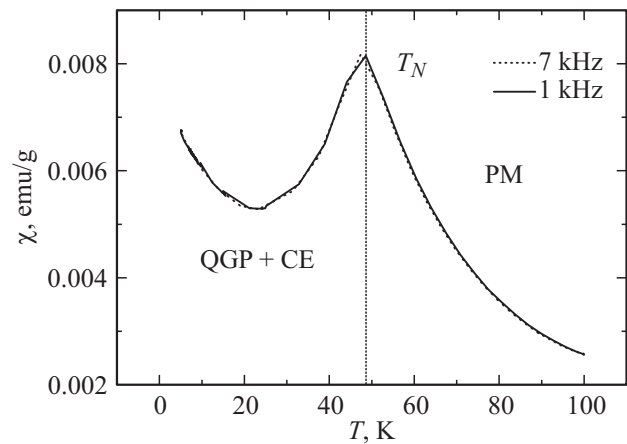
$Pbnt$  с близкими параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c/\sqrt{2} \approx 5.45 \text{ \AA}$ . С увеличением содержания примеси Gd до значения  $y = 1$  орторомбические искажения кристаллической решетки незначительно уменьшались о чем свидетельствует изменение участка дифрактограммы в интервале  $2\theta = 74.0-75.5^\circ$ , соответствующей триплету (400 + 040 + 224). Температурные зависимости  $ac$  магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  были измерены на частотах  $f = 1, 5, 7$  и  $10 \text{ kHz}$  в интервале температур  $4, 2-100 \text{ K}$  с помощью промышленной установки PPMS-10 в измерительном поле  $h \cong 17 \text{ Oe}$ . Полевые зависимости  $dc$  намагниченности  $M(H)$  измерялись в интервале температур  $4, 2-300 \text{ K}$  в  $dc$  магнитных полях напряженностью до  $75 \text{ kOe}$  с помощью вибрационного магнитометра VSM EGG, Princeton Applied Reserch при  $4.2 \text{ K}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

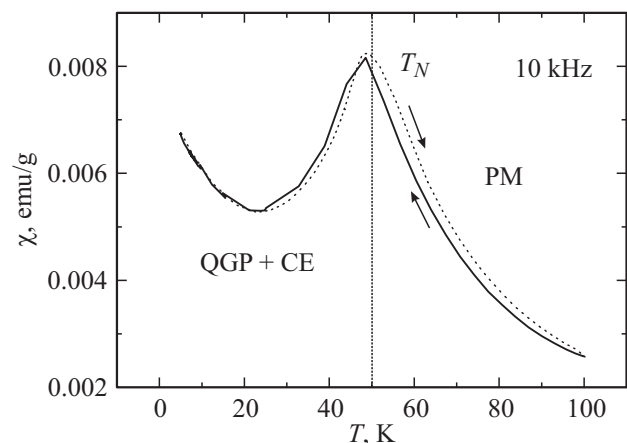
Известно, что для формирования спиновой жидкости необходимо наличие короткодействующего порядка, геометрической фрустрации, несовместимости взаимодействия между спинами и их структурой. Для спиновой жидкости характерно наличие фазового разделения, отсутствие (ослабление) намагниченности, наличие вырожденных конфигураций спинов и прыжков носителей заряда на пограничные геометрии. Принято считать, что для формирования этого необычного состояния спинов наиболее важны размерность системы и уровень допирования образцов. Если структура решетки и взаимодействие между спинами несовместимы (например, АФМ-суперобмен в сетке треугольников или тетраэдров), то происходит затруднение формирования АФМ-конфигурации спинов и рост их энтропии при низких температурах (геометрическая фрустрация). При этом короткодействующие корреляции спинов становятся основным состоянием системы при низких температурах вместо дальнего порядка. Размерность системы спинов очень важна, так как в низкоразмерных структурах существуют низкоэнергетические возбуждения, которые дестабилизируют дальний порядок. Низкая размерность сильно влияет на магнитные свойства и проводимость. В большей степени это относится к 1D-системам, в которых обменное взаимодействие осуществляется только между ближайшими или следующими за ними (вторыми) соседями. В настоящее время простейшими методами идентификации и экспериментального изучения необычных свойств спиновых жидкостей являются измерения вблизи абсолютного нуля температур температурных зависимостей  $ac$  магнитной восприимчивости в широком диапазоне частот, температурных зависимостей теплоемкости и полевых зависимостей  $dc$  намагниченности образцов в широком интервале значений измерительного поля. Хорошо известно, что вблизи абсолютного нуля температур магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  щелевой квантовой спиновой жидкости

имеет широкий максимум, соответствующий области температур, в которой усредненные постоянные связи между спинами и тепловые возбуждения имеют близкие значения и обращаются в нуль вблизи  $T = 0$ . В то же время, магнитная восприимчивость бесщелевой спиновой жидкости имеет характерную кюри-вейссовскую расходимость вблизи абсолютного нуля температур.

Исходный образец системы  $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  ( $y = 0$ ) испытывал с понижением температуры фазовый переход первого рода в ФМ-состояние с критической температурой  $T_c \cong 130 \text{ K}$ . Рост концентрации гадолиния до значения  $y = 0.5$  привел к разрушению коллинеарной ФМ-структуры спинов марганца. Как видно из рис. 1, для образцов керамики  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в нулевом внешнем магнитном поле наблюдается независимый от



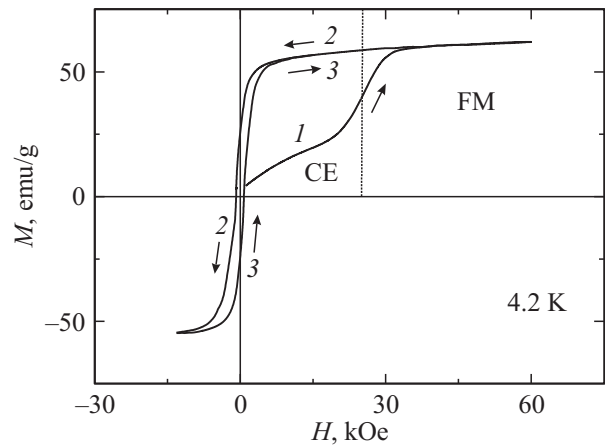
**Рис. 1.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  манганитов  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , полученные в переменном поле с напряженностью  $17 \text{ Oe}$  на частотах 1 и  $7 \text{ kHz}$ . QGP — квантовая фаза Гриффитса, CE — антиферромагнитная фаза CE-типа, PM — парамагнитная фаза.



**Рис. 2.** Температурный гистерезис зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  манганитов  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , полученных при охлаждении и нагреве образца в переменном поле с напряженностью  $17 \text{ Oe}$  на частоте  $10 \text{ kHz}$ . QGP — квантовая фаза Гриффитса, CE — антиферромагнитная фаза CE-типа, PM — парамагнитная фаза.

частоты измерения острый пик  $ac$  магнитной восприимчивости вблизи температуры  $T_N \cong 48.5$  К с небольшим температурным гистерезисом (рис. 2), характерный для фазового перехода из парамагнитного в АФМ-состояние спинов марганца  $CE$ -типа с дальнедействующим зарядовым упорядочением при температурах ниже критических температур  $T_{CO} = T_N$ . Из рис. 1, 2 видно, что при температурах ниже 20 К при дальнейшем понижении температуры до 4.2 К наблюдается кюриподобный рост  $ac$  магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Монотонный рост магнитной восприимчивости вблизи абсолютного нуля температур в  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  с понижением температуры указывает на отсутствие дальнедействующего ФМ-упорядочения магнитных моментов Sm или Mn. Суперпозиция двух различных по своей природе вкладов в магнитную восприимчивость свидетельствует о неоднородной (двухфазной) природе смешанного состояния в  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  керамике в нулевом внешнем магнитном поле с преимущественной стабилизацией АФМ-состояния  $CE$ -типа с зарядовым упорядочением при температурах ниже  $0 < T < T_N \cong 48.5$  К. Согласно рис. 1, 2,  $ac$  магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  растет с понижением температуры образца при  $T \leq 20$  К и расходится вблизи абсолютного нуля температур, что характерно для квантовых фазовых переходов в низкоразмерных гейзенберговских АФМ со структурным беспорядком [17–19]. В этой фазе низкотемпературная восприимчивость расходится алгебраически с неуниверсальным показателем степени. Такая сингулярность вблизи абсолютного нуля температур характерна для фазы с квантовым магнитным беспорядком, получившей название квантовой фазы Гриффитса. Магнитные свойства квантовой фазы Гриффитса определяются в основном квантовыми флуктуациями и являются в последнее время объектом интенсивного исследования. Таким образом, основным состоянием спинов марганца в  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  керамике является двухфазное состояние, в котором сосуществуют упорядоченное АФМ-состояние спинов марганца  $CE$ -типа с дальним магнитным порядком и неупорядоченная квантовая фаза Гриффитса, состоящая из ФМ-корреляций спинов марганца (кластеров). В эксперименте двухфазное состояние проявляется в виде пика магнитной восприимчивости вблизи  $T_N \cong 48.5$  К и ее расходимости вблизи абсолютного нуля температур, а также необычными полевыми зависимостями намагниченности. Подобное смешанное состояние было открыто недавно в  $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Ga_xO_3$  манганитах вблизи фазового перехода металл–диэлектрик [20, 21].

Увеличение внешнего статического магнитного поля при 4.2 К в керамике  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  привело к необратимому индуцированию ФМ-фазы, свойства которой не изменялись в течение длительного времени (рис. 3). Метамагнитный фазовый переход в упорядоченное ФМ-состояние осуществляется в необычно малом критическом поле  $H_c \cong 25$  кОе, которое остается постоянным с ростом температуры до 60 К. Об устой-



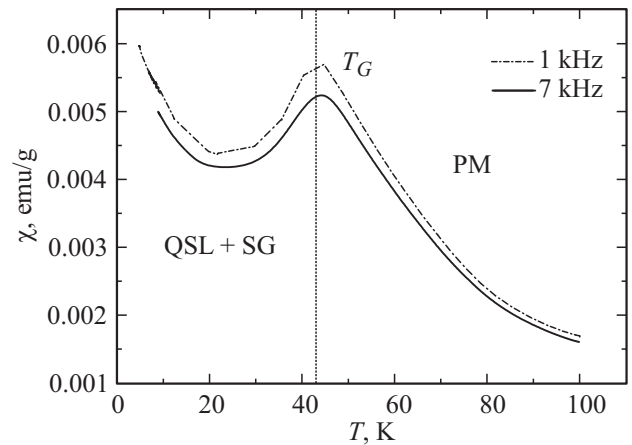
**Рис. 3.** Изотермы намагничивания  $M(H)$  образца керамики  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  при 4.2 К, полученные в результате многократного изменения статического магнитного поля в интервале полей  $\pm 60$  кОе. (1 — начальная кривая намагничивания образца, 2, 3 — кривые перемагничивания образца).

чивости индуцированной ФМ-фазы в области температур 4.2–60 К свидетельствует также температурная зависимость  $\chi(T)$   $ac$  магнитной восприимчивости. Характерными особенностями, полученных при 4.2 К полевыми зависимостями намагниченности индуцированной ФМ-фазы, является относительно большая ширина гистерезисной кривой  $M(H) \sim 4.4$  кОе, соответствующая полю коэрцитивности  $H_c \cong 2.2$  кОе, и сравнительно небольшая величина намагниченности насыщения в поле 10 кОе  $\sim 60$  emu/g, связанная со скошенным состоянием спинов марганца. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и изотермы намагничивания образцов указывают на двухфазную природу низкотемпературного состояния  $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  керамики, в котором в нулевом магнитном поле доминирует диэлектрическое АФМ-состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением. С целью проследить эволюцию основного магнитного состояния системы  $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  манганитов по мере замещения редкоземельных ионов в А-позиции ионами меньшего радиуса, были исследованы индуцированные полем метамагнитные фазовые переходы в образцах с  $y = 0.5, 0.6, 0.7$ . Было установлено, что с ростом  $y$  полевыми зависимостями намагниченности, полученные в статических полях при 4.2 К, соответствуют необратимому метамагнитному фазовому переходу первого рода с критическими полями  $H_c = 25$  кОе, 36 кОе и 45 кОе соответственно для  $y = 0.5, 0.6$  и  $0.7$ . Исходя из полученной линейной зависимости критического поля  $H_c$  от концентрации Gd, можно было ожидать, что необратимый метамагнитный фазовый переход в ФМ-состояние в образце с  $y = 1$  должен произойти в критическом поле  $H_c < 75$  кОе. Однако полевыми зависимостями  $dc$  намагниченности в керамике  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ , полученные при последовательных изменениях внешнего магнитного поля в интервале полей

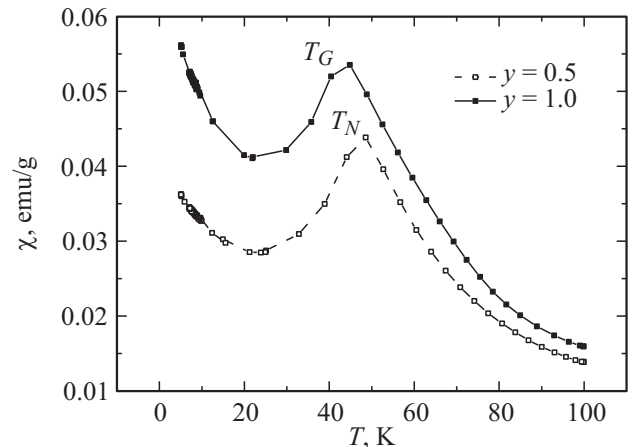


$\pm 75$  кОе при 4.2 К, не содержат признаков необратимого фазового перехода АФМ-фазы *СЕ*-типа в ферромагнитное состояние и кардинально отличаются по своим свойствам от изотерм полученных для образцов с  $y < 1$ . Предполагается, что в относительно узком интервале концентраций гадолиния  $0.7 < y < 1$  происходит плавление зигзагообразной АФМ-структуры *СЕ*-типа, что приводит к появлению в области абсолютного нуля температур неупорядоченной немагнитной фазы типа КСЖ. В этом случае, концентрация гадолиния  $y \approx 0.8-0.9$  играет роль квантовой критической точки на  $T-y$ -фазовой диаграмме системы  $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

Предположение о существовании в низкотемпературной фазе керамики  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , соответствующей концентрации примеси Gd  $y = 1$ , неоднородного неупорядоченного состояния спинов марганца в виде сосуществующих в нулевом  $dc$  магнитном поле двух неупорядоченных фаз ансамбля спинов марганца различной природы, подтверждается температурными зависимостями  $ac$  магнитной восприимчивости (рис. 4, 5). Как видно из рис. 4, температурная зависимость  $\chi(T)$  содержит зависящий от частоты измерения колоколообразный пик вблизи температуры  $T_G \cong 42$  К характерный для спин-стеклового состояния, совмещенный с кюри-вейссовским ходом магнитной восприимчивости вблизи температуры абсолютного нуля. Согласно рис. 5, при увеличении концентрации Gd от значений  $y = 0.5$  до 1 происходят существенные изменения температурных зависимостей  $ac$  магнитной восприимчивости двухфазного состояния вблизи абсолютного нуля температур: 1) смещение пика  $\chi(T)$  вблизи  $T_G$  в сторону более низких температур, 2) уменьшение относительного вклада спин-стеклового состояния в  $ac$  магнитную восприимчивость, 3) появление кюри-вейссовского расхождения магнитной восприимчивости вблизи абсолютного нуля температур, что является характерным признаком существования бесщелевой квантовой спиновой жидкости в фрустрированных гейзенберговских антиферромагнетиках с различной размерностью и структурой [22,23]. Можно предположить, что появление фазы КСЖ вызвано плавлением пространственно модулированной квазидвумерной АФМ-структуры *СЕ*-типа с ростом концентрации Gd. Плавление АФМ-структуры обусловлено сильными деформациями кристаллической решетки  $\text{GdFeO}_3$ -типа вследствие хорошо известного вращения  $\text{MnO}_6$  кислородных октаэдров с ростом концентрации редкоземельных ионов с малым радиусом в А-узлах. Доминирующим механизмом в этом комплексном процессе плавления *СЕ*-фазы с зарядовым/орбитальным упорядочением в базисных  $ab$ -плоскостях является разрушение зарядового упорядочения дырок локализованных в доменных стенках модулированной квазидвумерной АФМ-структуры. Результатом плавления низкотемпературной АФМ-фазы *СЕ*-типа является появление смешанного состояния двух неупорядоченных фаз с близкими энергиями: 1) фаза бесщелевой спиновой жидкости с флуктуирующими в пространстве и времени нано-



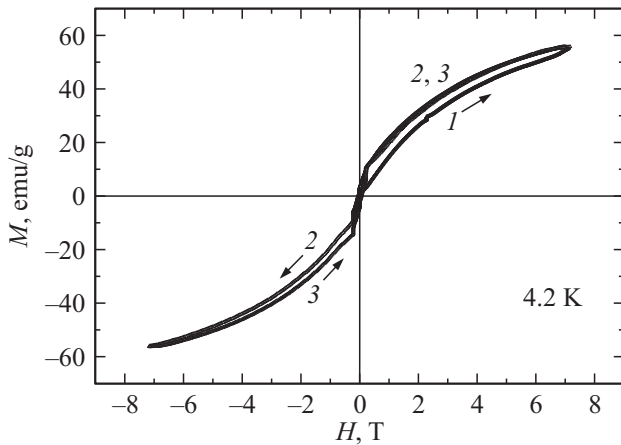
**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  манганитов  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , полученные в переменном поле с напряженностью 17 Ое на частотах 1 и 7 кГц. PM — парамагнитная фаза, SG — спиновое стекло, QSL — квантовая спиновая жидкость.



**Рис. 5.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  манганитов  $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.5$ ; 1), полученные в переменном поле с напряженностью 17 Ое на частоте 7 кГц.

масштабными корреляциями спинов марганца; 2) фаза спинового стекла с замороженным ближним порядком. Вырожденное по энергии новое магнитное двухфазное состояние обычно возникает вблизи мультикритических точек  $T-x$ -фазовых диаграмм в случае наличия нескольких конкурирующих взаимодействий между спинами, которые не могут определить путь их магнитного упорядочения. Такая ситуация характерна при особом геометрическом расположении спинов. Система спинов не может или вообще быть магнитно упорядоченной, или температура упорядочения оказывается значительно ниже температуры Кюри–Вейсса  $\theta_{CW}$ . Эти так называемые геометрически фрустрированные системы включают различные классы материалов [24–33].

Изотермы  $dc$  намагниченности  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  были измерены при температуре 4.2 К, при которой соглас-

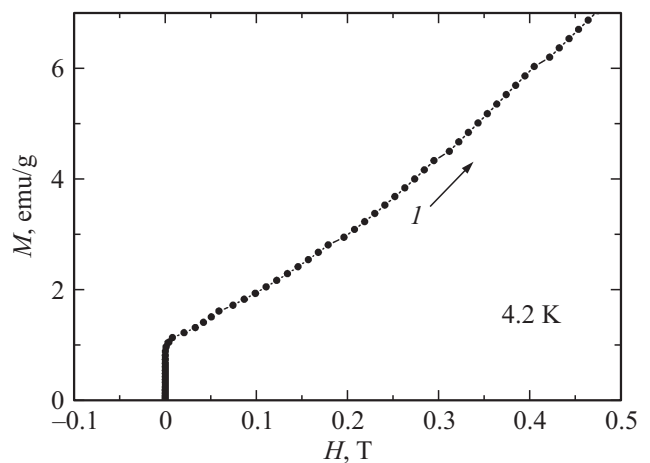


**Рис. 6.** Изотермы намагничивания  $M(H)$  образца керамики  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  при 4.2 К, измеренные при поэтапных изменениях статического магнитного поля в интервале  $\pm 75$  кОе. ( $I$  — начальная кривая намагничивания образца, 2, 3 — кривые перемагничивания образца).

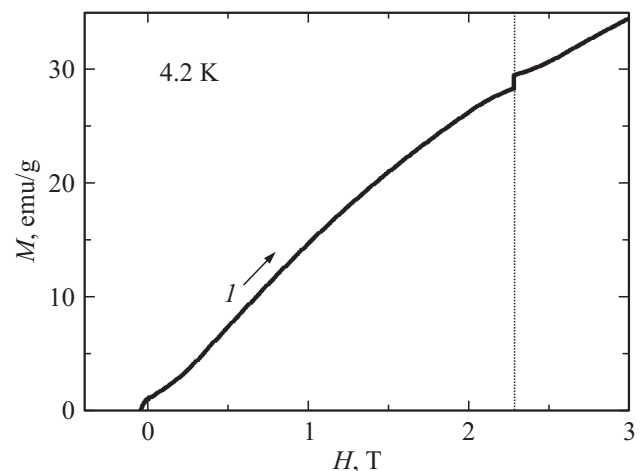
но данным измерений температурных зависимостей  $ac$  магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  можно было ожидать существование фазы бесщелевой спиновой жидкости в нулевом внешнем магнитном поле. Согласно изотермам намагниченности  $I, 2, 3$ , полученным при изменениях внешнего статического магнитного поля в интервале полей  $\pm 75$  кОе (рис. 6), в керамике  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ , вблизи абсолютного нуля температур реализуется вырожденное основное состояние спинов Mn, свойства которого зависят от предыстории измерения намагниченности. Как видно из рис. 6, в полевых зависимостях намагниченности отсутствуют признаки необратимого метамагнитного фазового перехода первого рода в ФМ-состояние, обнаруженного в предыдущих образцах с  $y = 0.5, 0.6, 0.7$ , что свидетельствует о резком изменении свойств основного состояния ансамбля спинов Mn вблизи критического значения  $y \approx 0.9$  при относительно небольшом росте концентрации гадолиния в образцах. Новой особенностью представленных на рис. 6 трех изотерм намагниченности  $M(H)$  образца с  $y = 1.0$ , измеренных при 4.2 К в интервале полей  $\pm 75$  кОе, является необычная нелинейная зависимость  $dc$  намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля, свойства которой сильно зависят от предистории измерений. Такая полевая зависимость нехарактерна для изотерм намагничивания обычных пара-, ферро- или антиферромагнетиков; она носит промежуточный характер, что может служить одним из важных признаков формирования  $Z_2$  КСЖ в  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  с исключительно ближним порядком спиновых корреляций ионов марганца  $NN$ -типа. Принято считать [2,6], что такой ближний порядок в  $Z_2$  КСЖ вызван сильным анизотропным ФМ-взаимодействием китайского типа, которое приводит к появлению связанных китайским обменом пар магнитных момен-

тов (спинов), устойчивых к воздействию внешнего магнитного поля.

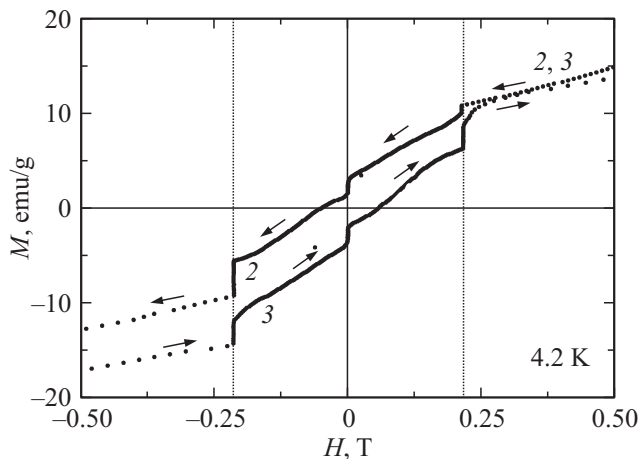
Более подробно новые особенности изотерм намагниченности  $I, 2$  и  $3$  представлены на рис. 7, 8 и 9. Убедительным свидетельством существования бесщелевой  $Z_2$  спиновой жидкости в керамике  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  при 4.2 К является найденная нами впервые четко выраженная характерная для КСЖ сингулярность полевой зависимости намагниченности  $M(H)$  вблизи нулевого магнитного поля (рис. 7), предсказанная ранее несколькими авторами в различных модификациях обобщенной модели Гейзенберга–Китаева. Согласно теоретическим работам [15,16], в бесщелевой  $Z_2$  КСЖ можно ожи-



**Рис. 7.** Пороговая сингулярность начальной изотермы намагничивания  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  вблизи  $H = 0$ , вызванная скачком намагниченности 2D вихревых пар, индуцированных в бесщелевой квантовой спиновой жидкости внешним магнитным полем при 4.2 К. ( $I$  — начальная кривая намагничивания образца).



**Рис. 8.** Пороговая сингулярность начальной изотермы намагничивания  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  вблизи критического значения внешнего магнитного поля  $H_{c1} \approx 23$  кОе, вызванная скачком намагниченности 2D вихревых пар при их конденсации. ( $I$  — начальная кривая намагничивания образца).



**Рис. 9.** Пороговые сингулярности изотерм намагничивания-размагничивания  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  вблизи нулевого магнитного поля и на границе, разделяющей фазу с топологическим порядком и поляризованную фазу. (2, 3 — кривые перемагничивания образца).

дать с ростом напряженности  $h$  внешнего магнитного поля появления индуцированных полей пар связанных взаимодействием локализованных магнитных моментов, которое сопровождается порообразным изменением полевой зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(h) \sim (h/[\ln(1/h)]^{3/2})^{-1}$  вблизи нулевого поля. В рамках обобщенной ГК-теории с учетом замороженного беспорядка, индуцированные очень слабым внешним магнитным полем в базисных  $ab$ -плоскостях локализованные магнитные моменты возникают вследствие поляризации пар квазидвумерных квантовых вихревых флуктуаций, захваченных дефектами кристаллической решетки. В нашем эксперименте появление индуцированных внешним полем пар магнитных моментов четко зарегистрировано скачком  $dc$  намагниченности вблизи нулевого магнитного поля (рис. 7). Из рис. 7 также видно, что с ростом поля в интервале магнитных полей  $0 \leq H \leq 2$  кОе на исходной изотерме 1 формируется характерная для КСЖ сингулярность в виде ступеньки намагниченности, которая накладывается на более быстрый рост намагниченности для  $H > 2$  кОе. Согласно [2,9,39], появление такой ступеньки намагниченности может быть вызвано скачкообразным переходом КСЖ в режим с ненулевым магнитным порядком типа фазы с топологическим порядком и сопровождается появлением щели в спектре вихревых магнитных возбуждений квантовой спиновой жидкости.

Дальнейший рост намагниченности привел к скачку  $dc$  намагниченности  $M(H)$  на исходной изотерме 1 вблизи критического значения  $H_{c1} \cong 23$  кОе (рис. 8). Можно предположить, что скачок намагниченности на исходной изотерме намагничивания  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  соответствует предсказанному в работе [34] переходу первого рода от фазы с топологическим порядком в поляризованную фазу. Дальнейший рост напряженности поля до 75 кОе

не сопровождался появлением новых особенностей на изотерме 1. В ходе процесса размагничивания образца  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , представленного на рис. 9 в виде изотермы 2 переход из поляризованной фазы в фазу с топологическим порядком происходит скачком при критическом значении  $H_{c2} \cong 2.5$  кОе и сопровождается резким падением намагниченности. Существенная разница критических полей и величины скачка свидетельствует о существовании гистерезисных явлений в процессах намагничивания-размагничивания квантовой спиновой жидкости, вызванных, по-видимому, различием механизмов локализации-делокализации индуцированных внешним магнитным полем вихревых магнитных возбуждений. Представленные на рис. 9 изотермы намагниченности 2 и 3 демонстрируют четко выраженные скачки полевых зависимостей  $M(H)$  вблизи нулевого магнитного поля и критических полей  $H_{c2} \pm \cong 2.3$  кОе нехарактерные для изотерм намагничивания обычных пара-, ферроили антиферромагнетиков. Скачки (разрывы) кривых  $M(H)$  сменяются линейным ростом намагниченности в виде плато, наклон которых к оси абсцисс резко уменьшается после скачка намагниченности. Это приводит к двухступенчатому росту намагниченности для обеих изотерм при увеличении напряженности внешнего магнитного поля  $H$  как при положительном, так и в отрицательном направлении изменения поля вблизи нулевого поля и критических полей  $H_{c2} \cong \pm 2.3$  кОе. Однако изотермы 2 и 3 расходятся в полях меньших чем  $H_{c2} \cong +2.3$  кОе, что свидетельствует об асимметрии процессов намагничивания-размагничивания КСЖ. Как видно из рис. 9, величина скачка  $M(H)$  и остаточной намагниченности образца, возникающей вблизи  $H = 0$  при изменении направления магнитного поля, различны для изотерм 2 и 3, что указывает на зависимость индуцированного внешним полем остаточного магнитного момента от предыстории намагничивания образца.

Для лучшего понимания природы обнаруженных нами аномалий трех изотерм намагниченности  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  измеренных при 4.2 К следует рассмотреть результаты теоретического исследования механизмов фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем в квантовой спиновой жидкости [2,34]. В рамках обобщенной ГК-теории было показано [2], что в китайском пределе при значении параметра связи  $\alpha = 1$  бесконечно слабое внешнее магнитное поле, приложенное вдоль  $[111]$  направления, может перевести бесщелевую спиновую жидкость в щелевую неабелиановскую фазу с топологическим порядком. Авторы [34] подтвердили существование индуцированного относительно слабым полем с  $\mathbf{H} \parallel [111]$  топологического упорядочения не только в китайском пределе, но и во всем интервале существования бесщелевой спиновой жидкости, используя ГК расширенный гамильтониан с дополнительным трехспиновым обменом  $k$ . Построенные для различных значений  $k$  полевые зависимости намагниченности  $M(h)$  в интервале слабых полей  $0 \leq h \leq 0.48$  имеют вид порогов, крутизна которых



и значения критических полей  $h_c$  фазового перехода в топологически упорядоченное магнитное состояние существенно зависят от величины  $k$  дополнительного обменного взаимодействия. Индуцированный полем переход между топологической и поляризованной фазами в китаевском пределе  $\alpha = 1$  происходит в критическом поле  $h_c \approx 0.07$  и сопровождается пороговым изменением намагниченности. Переход может иметь признаки непрерывного или слабого перехода первого рода. Чтобы разобраться в природе индуцированного полем фазового перехода топологически упорядоченного состояния в поляризованную фазу, авторы рассчитали зависимость количества индуцированных полем вихрей в основном магнитном состоянии от напряженности внешнего магнитного поля. Было получено, что в полях с напряженностей  $h < h_c$  вихри отсутствуют, что указывает на существование фазы с делокализованными вихрями. Наличие такого состояния предполагает существование энергетической щели в спектре вихревых возбуждений. В результате топологического фазового перехода вблизи  $h = h_c$  появляются вихри вследствие их конденсации. В нашей работе это проявилось в виде скачка  $M(H)$  вблизи  $H_{c1} \cong 23$  кОе (рис. 8). При дальнейшем росте напряженности внешнего магнитного поля количество вихрей в основном состоянии увеличивается. Таким образом, природу перехода из фазы с топологическим порядком в поляризованную фазу можно сформулировать в терминах подобного фазового перехода локализация—делокализация калибровочного поля в рамках абелиановской теории  $Z_2$  дискретной калибровки, согласно которой конденсация вихрей приводит к их локализации. Авторы предполагают существования двух видов индуцированных полем вихрей с различными критическими полями их конденсации. В рамках абелиановской теории  $Z_2$  калибровки, напряженность критического поля  $h_c$  конденсации вихрей равна щели в спектре одиночных вихрей. В неабелиановском калибровочном поле величина щели одиночного вихря значительно больше напряженности критического поля. Эта разница вызвана тем, что в пределе высокой плотности неабелиановских вихрей энергия кора индуцированного одиночного вихря значительно меньше энергии кора изолированных абелиановских вихрей с малой плотностью. В пределе высокой плотности индуцированных полем неабелиановских вихрей происходит сильный рост квантовых флуктуаций. Таким образом, обнаруженную нами существенную разницу в критических полях  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  индуцированных полем фазовых переходов и величине скачков намагниченности  $M(H)$  на рис. 7–9, по-видимому, можно объяснить в рамках теории фазового перехода локализации—делокализации индуцированных полем вихрей значительным отличием плотности квазидвумерных вихрей в  $ab$ -плоскостях  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  на трех последовательных этапах намагничивания образцов в пределах слабого и сильного внешнего магнитного поля.

Для полноты картины следует сравнить результаты исследования магнитных фазовых превращений инду-

цированных полем в  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  с результатами большого числа теоретических и экспериментальных исследований, проведенных ранее в слоистых окислах иридия  $Na_2IrO_3$  и  $Li_2IrO_3$ . Предполагалось, что необычная геометрия базисной гексагональной решетки слоистых окислов иридия  $A_2IrO_3$  ( $A = Li, Na$ ) усиливает значение релятивистской спин-орбитальной связи, так как спиновые и орбитальные компоненты волновой функции  $5d$ -электронов иридия становятся смешанными и это может привести к различным видам сильно анизотропных магнитных взаимодействий и соответственно формированию спиновой жидкости. Согласно теоретической работе [5], фазовые превращения в слоистых окислах иридия  $(Li, Na)_2IrO_3$  можно описать с помощью линейной комбинации гамильтонианов классической АФМ-модели Гейзенберга неелевского АФМ и модели Китаева  $Z_2$  квантовой спиновой жидкости. Авторы параметризовали обменные связи между ионами  $Ir^{4+}$  в виде  $J_1 = 2\alpha$  (китаевский обмен) и  $J_2 = 1 - \alpha$  (гейзенберговский обмен) и исследовали свойства ГК-модели в полном пространстве  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Предполагается, что относительная величина классического и квантового вкладов в основное состояние магнитных моментов ионов  $Ir^{4+}$  в  $IrO_6$  октаэдрах определяется в расширенном гамильтониане величиной параметра  $\alpha$ , который в свою очередь зависит от относительной величины прямого и прыжкового обменного взаимодействий. При  $\alpha = 0$  реализуется гейзенберговская модель, которая описывает АФМ-неелевское упорядочение спинов. С ростом  $\alpha$  неелевское состояние становится неустойчивым к образованию так называемой страйп-подобной фазы при  $\alpha \approx 0.4$ . Страйп-подобное состояние, устойчивое при  $0.4 \leq \alpha \leq 0.8$ , можно рассматривать как цепочки спинов, связанных АФМ-взаимодействием. С ростом  $\alpha$  АФМ-связь между цепочками спинов может трансформироваться в ФМ. Для значений параметра  $0.8 \leq \alpha \leq 1$  в ансамбле спинов вблизи абсолютного нуля температур стабилизируется бесщелевая  $Z_2$ -спиновая жидкость.

Согласно результатам исследования дифракции рентгеновских лучей [35], соединение  $Na_2IrO_3$  имеет моноклинную структуру кристаллической решетки  $C2/c$ -типа, в которой  $ab$ -слои  $NaIr_2O_6$  и  $Na$  попеременно чередуются вдоль  $c$ -оси. Внутри  $NaIr_2O_6$  слоев грани  $IrO_6$  кислородных октаэдров формируют двумерную решетку из правильных шестиугольников. Атомы  $Na$  занимают полости между  $IrO_6$  октаэдрами. Измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют о том, что атомы  $Ir$  несут эффективные магнитные моменты  $S_{eff} = 1/2$ , связанные между собой сильным АФМ-взаимодействием с большой отрицательной температурой Вейсса  $\theta = -116$  К. Магнитная восприимчивость слегка анизотропна с  $\chi_c > \chi_{ab}$  для всех температур измерения. Кривая  $\chi(T)$  отклоняется от кюри-вейссовского поведения при температурах ниже  $\sim 100$  К перед тем как сильно уменьшиться при температурах ниже 3D АФМ-упорядочения с критической температурой  $T_N = 15$  К. При понижении температуры до 1.8 К

восприимчивость насыщается при большой конечной величине. Это говорит о том, что магнитное упорядочение, скорее всего, неколлинеарно. Определить направление АФМ-упорядочения по данным измерений восприимчивости оказалось невозможным. Малая величина  $T_N = 15$  К сравнительно с температурой Вейсса  $\theta = -116$  К указывает на фрустрацию магнитных взаимодействий в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . Большая величина отношения  $\theta/T_N \approx 8$  (параметр фрустрации) свидетельствует о геометрической магнитной фрустрации и (или) низкоразмерности магнитных взаимодействий в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . Этот вывод хорошо согласуется с теоретической оценкой отношения обменного взаимодействия между ближайшими соседями ( $NN$ ) и вторыми соседями ( $NNN$ ) равного  $J_{NNN}/J_{NN} = 0.47$ , которое также указывает на наличие в этом соединении сильно фрустрированных магнитных взаимодействий. Изотермы намагниченности, измеренные в  $dc$  магнитных полях  $0 \leq H \leq 5$  Т в интервале температур 1.8–300 К, имели вид прямых линий исходящих из начала координат без каких-либо особенностей, наклон которых к оси абсцисс сильно растет с понижением температуры. По мнению авторов [35], основным магнитным состоянием окислов  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  следует считать низкоразмерное фрустрированное АФМ-состояние.

В работе [36] методом резонансного магнитного рассеяния рентгеновских лучей на длинных Ir–Ir связях исследовалось образование и свойства АФМ-структуры магнитных моментов Ir в окислах  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . Было установлено, что при температурах ниже 13.3 К в образцах возникает 3D-дальний АФМ-порядок с упорядоченным магнитным моментом направленным вдоль  $a$ -оси. Согласно проведенному в работе расчету энергий различных магнитных конфигураций в  $ab$ -плоскостях (ФМ-неелевской, страйп-подобной и зигзагообразной), ФМ и зигзагообразная конфигурация имеют почти равные низкие энергии, тогда как страйп-подобная и неелевская конфигурация имеют равные более высокие энергии. С учетом полученных в работе экспериментальных результатов, это делает более вероятным, по мнению авторов [36], считать зигзагообразную АФМ-структуру магнитных моментов Ir основным магнитным состоянием окислов  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . Авторы считают, что полученные в работе экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с предсказаниями модели [5]. Они утверждают, что магнитные свойства  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  нельзя описать простым гейзенберговским гамильтонианом. С другой стороны исследованное ими в работе основное магнитное состояние не является бесщелевой КСЖ, ожидаемой в пределе чистой китайской модели. Авторы предполагают существование в исследованных образцах достаточно сильных возмущений, препятствующих стабилизации в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  этого экзотического магнитного состояния. В работе [37] методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей была исследована магнитная и кристаллическая структура окислов  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ . Найдено, что ионы  $\text{Ir}^{4+}$  формируют зигзагообразные цепочки спинов в двумерной гексагональной сетке связей при

температурах ниже 18 К. Такая упорядоченная конфигурация спинов резко контрастирует с неелевским или страйп-подобным состоянием, предложенных ранее в качестве основных магнитных состояний  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  в рамках КГ-моделей. Тщательное исследование особенностей структуры позволило установить, что атомы Ir формируют почти идеальную двумерную гексагональную решетку, тогда как  $\text{IrO}_6$  октаэдры имеют тригональное искажение, которое оказалось очень важным при формировании основного магнитного состояния. Авторы [37] считают, что комбинация изотропного гейзенберговского и анизотропного китайского обмена при наличии сильной спин-решеточной связи обеспечивает возможность сосуществования в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  множества низкоэнергетических магнитных состояний. Геометрическая фрустрация, возникающая в образцах с гексагональной решеткой из-за большого диапазона путей магнитного обмена, и динамическая фрустрация, вызванная китайским обменом, приводят к тому, что основное магнитное состояние  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  оказывается очень чувствительным к малым возмущениям типа внешнего магнитного поля, вакансии и внутреннего искажения кристаллической решетки [38–41]. Предполагается, что формирование основного магнитного состояния в виде зигзагообразного АФМ-упорядочения магнитных моментов Ir можно объяснить в рамках ГК-модели только с учетом действующих гейзенберговских взаимодействий или тригональных искажений  $\text{IrO}_6$  октаэдров.

В работе [42] с помощью термодинамических измерений было установлено, что окислы иридия  $A_2\text{IrO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) являются магнитоупорядоченными мотовскими изоляторами с критическими температурами зигзагообразного упорядочения спинов  $T_N \approx 15$  К,  $\theta \approx -125$  К в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  и  $T_N \approx 15$  К,  $\theta \approx -33$  К в  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ . Показано, что эволюция критических температур в окислах иридия при замещении Na на Li можно объяснить в рамках модифицированной ГК-модели. Согласно проведенным расчетам, в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  реализуется четко выраженный режим зигзагообразного упорядочения магнитных моментов Ir, тогда как в  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  при температурах ниже 15 К возникает состояние, близкое к состоянию КСЖ. Используемый ранее спин-гамильтониан ГК-модели [5,6,9,39] описывает фазовые переходы от неелевского упорядочения спинов к так называемому страйп-подобному АФМ-порядку с последующим переходом в немагнитную фазу спиновой жидкости путем изменения соотношения вкладов  $\alpha$  гейзенберговского и китайского обменного взаимодействия. Обычная ГК-модель, построенная на основе учета магнитных взаимодействий только между ближайшими соседями, не позволяет объяснить полученные в [42] экспериментальные результаты. Однако ранее в [38] было установлено, что обменное взаимодействие с дальними соседями может стабилизировать упорядоченную зигзагообразную фазу. Проведенный авторами расчет в рамках расширенной ГК- $J_2, J_3$ -модели (где  $J_2, J_3$ -обмен между дальними соседями) позволил объяснить существование

зигзагообразной фазы в  $Na_2IrO_3$  и эволюцию основного магнитного состояния окислов  $A_2IrO_3$  при замене натрия на литий.

При обсуждении обнаруженных нами в окислах марганца  $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  фазовых переходов первого рода, индуцированных внешним магнитным полем, представляет интерес рассмотреть также магнитную  $h$ - $\alpha$  фазовую диаграмму окислов иридия  $Na_2IrO_3$ , построенную в [34] в рамках обычной ГК-модели при наличии возмущения в виде внешнего магнитного поля  $\mathbf{h}$  вдоль [111] направления кристаллической решетки. Расширенная модель Гейзенберга–Китаева в нулевом внешнем магнитном поле предполагает, что при наличии сильной спин-орбитальной связи  $\lambda \approx 500$  meV магнитные моменты Ir в узлах сотовидной решетки определяются линейной комбинацией изотропного и анизотропного обменного взаимодействий, от которых зависят спиновые и орбитальные компоненты эффективных магнитных моментов. Параметр связи  $\alpha$  определяет относительную величину гейзенберговского и китаевского вкладов в расширенный спин-гамильтониан. При  $\alpha = 0$  гамильтониан сокращается к обычной гейзенберговской модели, тогда как в противоположном пределе сильно анизотропного обмена ( $\alpha = 1$ ) система соответствует модели Китаева. Согласно модели Китаева, это состояние может перейти в топологическую фазу типа щелевой спиновой жидкости при наличии разрушающего его возмущения. Одним из таких возмущений является внешнее магнитное поле, перпендикулярное базисным  $ab$ -плоскостям и направленное вдоль [111] направления кристаллической решетки. Построенная в [34]  $h$ - $\alpha$  диаграмма содержит в интервале значений  $0 \leq \alpha \leq 0.8$  два скошенных АФМ-состояния, расположенных в относительно слабых полях и одну поляризованную фазу, возникающую в достаточно сильных магнитных полях. Межфазная граница двух АФМ-состояний расположена вблизи значения  $\alpha = 0.4$ . Было найдено, что рост напряженности магнитного поля  $h$  в неелевской и страйп-подобной АФМ-фазах приводит к скашиванию намагниченности в сторону [111] направления. При достаточно сильных полях обе скошенные АФМ-фазы разрушаются в результате непрерывного фазового перехода второго рода в поляризованную внешним магнитным полем фазу. С другой стороны, было установлено, что индуцированный полем переход между скошенными АФМ-состояниями вблизи  $\alpha = 0.4$  имеет скачкообразный характер фазового перехода первого рода при критическом значении поля  $h_c \approx 0.7$ . Авторы считают, что магнитное поле  $h_c \approx 0.7$  соответствует трикритической точке на магнитной  $h$ - $\alpha$ -фазовой диаграмме, в которой встречаются две скошенные АФМ-фазы и одна поляризованная фаза. Трикритическая точка соответствует разрушению симметрии двух АФМ-фаз с различными параметрами порядка, при котором открывается щель в спектре магнитных возбуждений. Было также найдено, что в присутствии магнитного поля  $h$  критические линии страйп-подобной и топологической фазы на  $h$ - $\alpha$ -фазовой диа-

грамме встречаются вблизи  $\alpha = 0.8$  только при  $h = 0$ . Даже в слабых магнитных полях фазовый переход между этими состояниями отсутствует.

Известно, что в недопированных окислах марганца  $RMnO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb$ ) с большим ионным радиусом реализуется орторомбическая структура кристаллической решетки типа перовскита. В то же время в манганитах с малым ионным радиусом  $R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  и  $Y$  наблюдается гексагональная структура решетки. В отличие от манганитов  $RMnO_3$  с решеткой типа перовскита (мультиферроики), гексагональные  $RMnO_3$  соединения переходят в ферроэлектрическое состояние с очень высокой температурой и имеют АФМ-переход с значительно более низкой температурой (ферроэлектромангнетики). В окислах марганца  $YMnO_3$  переход в антиферромагнитное состояние происходит при температурах ниже  $T_N = 70$  К, тогда как переход в ферроэлектрическое состояние осуществляется ниже  $T_{FE} \sim 900$  К [43]. Атомы Mn в  $YMnO_3$  формируют в  $ab$ -плоскостях квазидвумерную сетку магнитных связей, разделенную вдоль  $c$ -оси атомами иттрия. Антиферромагнитная связь между ближайшими соседями формирует двумерную треугольную сетку магнитных моментов ионов  $Mn^{3+}$ , что приводит к эффектам фрустрирования. Упорядочение спинов не происходит при понижении температуры вплоть до 70 К. Для  $YMnO_3$  были определены температура перехода в упорядоченное АФМ-состояние  $T_N = 70$  К и температура Кюри–Вейсса  $\theta_{CW} = -545$  К. Таким образом, параметр фрустрации АФМ-состояния  $\theta_{CW}/T_N \approx 7.8$  довольно высок. В работе [43] методом рассеивания нейтронов было найдено существование фазы спиновой жидкости в порошке  $YMnO_3$  при температурах выше критической температуры  $T_N = 70$  К, соответствующей появлению в образце четко выраженной волны спиновой плотности (ВСП). Предполагается, что спиновая жидкость в  $YMnO_3$  возникает вследствие существования геометрически фрустрированных магнитных моментов Mn. Причиной геометрически фрустрированного магнетизма является формирование спинами Mn двумерной сетки треугольников, связанных общими вершинами. Главным отличием  $YMnO_3$  от других геометрически фрустрированных 2D-гейзенберговских спиновых систем является очень малая анизотропия в плоскостях легкого намагничивания. Найдено, что выше  $T_N$  существует сильное диффузное рассеивание нейтронов, свидетельствующее о наличии короткодействующих динамических корреляций характерных для фазы спиновой жидкости. Было установлено, что при температурах выше  $T_N$  вклад спиновых корреляций между вторыми соседями в рассеивание нейтронов уменьшается с ростом температуры, но все еще сохраняется при 200 К. Предполагается, что корреляции существуют в ПМ-фазе и при более высоких температурах, что характерно для спиновой жидкости с большим значением параметра фрустрации  $\theta_{CW}/T_N$ . Диффузное рассеивание нейтронов на короткодействующих корреляциях наблюдалось также при температурах ниже  $T_N$ . Это говорит о том, что

упорядоченная АФМ-фаза при температурах ниже  $T_N$  сосуществует совместно с состоянием спиновой жидкости. Было также обнаружено существование псевдощели в спектре возбуждений АФМ-структуры. Следует отметить, что вопрос о сосуществовании квантовой спиновой жидкости и упорядоченной АФМ-фазы в системах с геометрической фрустрацией типа  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$  и т.д. был рассмотрен ранее в [44] с использованием модели Андерсона резонирующих валентных связей.

В допированных манганитах аналогичное состояние с геометрической фрустрацией обычно реализуется в образцах с почти половинным заполнением зоны проводимости. В области низких температур в этих образцах существует диэлектрическое состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением. Это состояние является устойчивым только в узком интервале концентраций электронов, удовлетворяющих условию соразмерности. Основным магнитным состоянием этих систем является антиферромагнитная  $SE$ -фаза, состоящая из ФМ-зигзагообразных цепочек, связанных антиферромагнитно. По мнению авторов [45], формирование этого состояния обусловлено конкуренцией между кинетической энергией электронов и энергией магнитного обмена. Беспорядок, вызванный орбитальными флуктуациями, может быть заморожен магнитными, решеточными и зарядовыми нестабильностями. Комбинированное действие этих трех нестабильностей приводит к эффективному 1D-диэлектрическому состоянию с зарядовым упорядочением и необычными магнитными свойствами. Это состояние является в действительности зарядово-упорядоченным благодаря хаббардовским корреляциям на узлах кристаллической решетки. В рамках модели двойного обмена электроны могут прыгать только между узлами с ФМ-ориентированными спинами, поэтому в  $SE$ -фазе возможны прыжки электронов только в пределах зигзагообразных цепочек, что приводит к квазиодномерным флуктуациям заряда в этой фазе. Элементарная ячейка зигзагообразной цепочки содержит атомы Mn с геометрией расположения типа фрустрированной треугольной решетки с одним усредненным электроном, прыгающим между двумя неэквивалентными позициями Mn с различной скоростью. При уменьшении концентрации свободных дырок система становится неустойчивой к разделению на диэлектрические и металлические фазы. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о существовании КСЖ в допированных манганитах.

#### 4. Заключение

Таким образом, в  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  при температурах ниже 42 К в нулевом магнитном поле реализуется квазидвумерное основное состояние спинов марганца, подобное хорошо известному в литературе неупорядоченному состоянию магнитных моментов типа бесщелевой  $Z_2$ -спиновой жидкости. Для этого состояния характерно существование в системе спинов короткодей-

ствующего ближнего порядка  $NN$ -типа. Это приводит к образованию в образце изолированных пар магнитных моментов (спинов), сильно связанных анизотропным ФМ-обменом китаевского типа. С ростом напряженности внешнего  $dc$  магнитного поля в  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  происходит скачкообразный переход квантовой спиновой жидкости вблизи поля  $H = 0$  в фазу с топологическим порядком ансамбля спинов марганца с относительно низкой плотностью 2D-вихрей в базисных  $ab$ -плоскостях. При дальнейшем росте напряженности магнитного поля обнаружен фазовый переход первого рода вблизи критического значения  $H_{c1} \cong 23$  кОе в поляризованную фазу с высокой плотностью 2D-вихрей. В изотермах намагниченности, измеренных в интервале полей  $\pm 75$  кОе при 4.2 К, обнаружен сильный гистерезис скачков намагниченности, вызванный особенностями процесса локализации—делокализации квазидвумерных вихрей, индуцированных в квантовой спиновой жидкости внешним магнитным полем при наличии структурного беспорядка, обеспечивающего конденсацию 2D-вихревых пар.

Авторы статьи благодарны С.В. Васильеву, С.Л. Сидорову, В.И. Каменеву и В.П. Дьяконову за оказанную помощь.

#### Список литературы

- [1] L. Balents. *Nature* **464**, 199 (2010).
- [2] A. Kitaev. *Ann. Phys.* **321**, 2 (2006).
- [3] G. Baskaran, S. Mandal, R. Shankar. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247201 (2007).
- [4] H.-D. Chen, Z. Nussinov. *J. Phys. A* **41**, 075001 (2008).
- [5] J. Chaloupka, G. Jackeli, G. Khaliullin. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027204 (2010).
- [6] J. Reuther, R. Thomale, S. Trebst. *Phys. Rev. B* **84**, 100406 (R) (2011).
- [7] D.I. Khomskii, M.V. Mostovoy. *J. Phys. A* **36**, 9197 (2003).
- [8] A. van Rynbach, S. Todo, S. Trebst. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 146402 (2010).
- [9] R. Schaffer, S. Bhattacharjee, Y.B. Kim. *Phys. Rev. B* **86**, 224417 (2012).
- [10] S. Eggert, I. Affleck. *Phys. Rev. B* **46**, 10866 (1992).
- [11] J. Sirker, N. Laflorencie, S. Fujimoto, S. Eggert, I. Affleck. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137205 (2007).
- [12] R.N. Bhatt, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 344 (1982).
- [13] D.S. Fisher. *Phys. Rev. B* **50**, 3799 (1994).
- [14] S. Sachdev, C. Buragohain, M. Vojta. *Science* **286**, 2479 (1999).
- [15] A.J. Willans, J.T. Chalker, R. Moessner. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 237203 (2010).
- [16] A.J. Willans, J.T. Chalker, R. Moessner. *Phys. Rev.* **84**, 115146 (2011).
- [17] T. Vojta, J. Schmalian. *Phys. Rev. B* **72**, 045438 (2005).
- [18] A.A. Zvyagin. *Phys. Rev. B* **72**, 064419 (2005).
- [19] A.W. Sandvik. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207201 (2006).
- [20] J.L. Alonso, L.A. Fernandez, F. Guinea, V. Laliena, V. Martin-Mayor. *Phys. Rev. B* **66**, 104430 (2002).

- [21] J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Ritter, J. Blasco, M.R. Ibarra, L. Morellon, J.I. Espeso, J.C. Gomez-Sal. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207205 (2005).
- [22] J.G. Cheng, G. Li, L. Balicas, J.S. Zhou, J.B. Goodenough, Cenke Xu, H.D. Zhou. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 197204 (2011).
- [23] Y. Li, H. Liao, Z. Zhang, S. Li, F. Jin, L. Ling, L. Zhang, Y. Zou, L. Pi, Z. Yang, J. Wang, Z. Wu, O. Zhang. *Sci. Rep.* **5**, 16419 (2015).
- [24] T. Kashima, M. Imada. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3052 (2001).
- [25] M. Morita, S. Watanabe, M. Imada. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2109 (2002).
- [26] M. Imada. *Phys. Rev. B* **72**, 075113 (2005).
- [27] J. Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).
- [28] J. Park, J.-G. Park, G.S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K.A. McEwen, T.G. Perring. *Phys. Rev. B* **68**, 104426 (2003).
- [29] K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, T. Sakai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034714 (2014).
- [30] L. Balents. *Nature* **464**, 199 (2010).
- [31] S.E. Dutton, M. Kumar, M. Mourigal, Z.G. Soos, J.-J. Wen, C.L. Broholm, N.H. Andersen, Q. Huang, M. Zbiri, R. Toft-Petersen, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187206 (2012).
- [32] F. Ye, J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **72**, 212404 (2005).
- [33] J.W. Lynn, D.N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **76**, 014437 (2007).
- [34] I. Felner, I.M. Bradaric. *Physica B* **311**, 195 (2002).
- [35] Y. Singh, P. Gegenwart. *Phys. Rev. B* **82**, 064412 (2010).
- [36] X. Liu, T. Berlijn, W.-G. Yin, W. Ku, A. Tswelik, Y.-J. Kim, H. Gretarsson, Y. Singh, P. Gegenwart, J.P. Hill. *Phys. Rev. B* **83**, 220403 (R) (2011).
- [37] F. Ye, S. Chi, H. Cao, B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandez-Baca, B. Custelcean, T.F. Qi, O.B. Korneta, G. Cao. *Phys. Rev. B* **85**, 180403 (R) (2012).
- [38] I. Kimchi, Y.Z. You. *Phys. Rev. B* **84**, 180407 (R) (2011).
- [39] H.C. Jiang, Z.C. Gu, X.L. Qi, S. Trebst. *Phys. Rev. B* **83**, 245104 (2011).
- [40] F. Trouselet, G. Khaliullin, P. Horsch. *Phys. Rev. B* **84**, 054409 (2011).
- [41] Y.Z. You, I. Kimchi, A. Vishwanath. e-print arXiv : 1109, 4155.
- [42] Y. Singh, S. Manni, J. Reuther, T. Berlijn, R. Thomale, W. Ku, S. Trebst, P. Gegenwart. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127203 (2012).
- [43] J. Park, J.-G. Park, G.S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K.A. McEwen, T.G. Perring. *Phys. Rev. B* **68**, 104426 (2003).
- [44] V.Yu. Irkhin, M.I. Katsnelson. *Phys. Lett. A* **150**, 47 (1990).
- [45] J. Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).