

含锌平均矾矿中分离良好的 Kagome 层中的波动磁性

G. Simutis,^{1,2,3,*} L. Suárez-García,² H. Zeroual,¹ I. Villa,^{1,2} M. Georgopoulou,^{4,5} D. Boldrin,⁶ C. N. Wang,² C. Baines,² T. Shiroka,^{2,7} R. Khasanov,² H. Luetkens,² B. Fåk,⁸ Y. Sassa,^{3,9} M. Bartkowiak,² A. S. Wills,⁴ E. Kermarrec,¹ F. Bert,¹ and P. Mendels¹

¹Laboratoire de Physique des Solides, Paris-Saclay University and CNRS, France

²PSI Center for Neutron and Muon Sciences CNM, 5232 Villigen PSI, Switzerland

³Department of Physics, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, Sweden

⁴Department of Chemistry, University College London,
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom

⁵Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, CS 20156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁶School of Physics and Astronomy, University of Glasgow, Glasgow, G12 8QQ

⁷Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich, CH-8093 Zürich, Switzerland

⁸Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, CS 20156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

⁹Department of Applied Physics, KTH Royal Institute of Technology, SE-106 91, Stockholm, Sweden

(10Dated: 2025 年 5 月 1 日)

Kagome 格子装饰有 $S = 1/2$ 自旋是实现量子自旋液体讨论最多的方式之一。然而，该模型的所有先前材料实现都遭受额外的复杂性，范围从附加相互作用到杂质效应。最近，在 *averievite* $\text{Cu}_{5-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 的形式中识别出一种新的量子 kagome 系统，特征是在 kagome 层之间具有独特的双层间距。使用 μ 子自旋光谱学我们表明只有完全替代（即 $x = 2$ ）的层间铜离子才能导致量子无序基态。相比之下，母体化合物（ $x = 0$ ）表现出长程磁性顺序，在约 24 K 附近发生相变。在部分取代材料（ $x = 1$ ）上进行的实验表明，该转变通过一个中间无序、部分冻结的基态进行，且不受高达 23 千巴的压力影响。我们的研究提供了对六角晶层解耦磁性微观视图，并确立了 *averievite* 作为实验研究完全解耦六角晶层的新材料平台。

I. 介绍

量子自旋液体是人们最渴望找到的物质状态之一，在这种状态下，相互作用的磁矩不会形成长程有序，而是以高度纠缠的方式保持波动 [1–5]。几何挫败晶格提供了一种实现该状态的重要方式，其中六方晶格是最有前景的最近邻模型候选者 [6, 7]。

尽管普遍认为反铁磁 Kagome 晶格承载着量子自旋液体状态，但其性质和拓扑分类仍存在争议。其中一个引人入胜的方面是自旋液体相的稳定性。虽然预期它是一个非常脆弱的状态，但它仍然能够抵御一个小的反对称 Dzyaloshinskii – Moriya (DM) 相互作用 [8] 的添加，其临界值仍存在争议 [9]。另一个广泛讨论的问题是低能谱中是否存在（或不存在）激发间隙，理论工作提出了既有带隙 [10–12] 情景又无带隙 [7, 13, 14] 情景。最近的张量网络结果倾向于表明自旋子具有无带隙狄拉克样谱 [15]。鉴于理论挑战，实验输入对于进一步进展至关重要。

广泛的实验研究已在多个三角晶格候选材料上进行。最突出的是 *herbertsmithite* 和 *barlowite*，因为它们

最接近于简单近邻海森堡反铁磁模型在三角晶格上的情况 [16–19]。这些候选材料表现出没有长程有序，这是量子自旋液体的一个基本初始标准。然而，关于这种量子态的大部分信息都存在于其动力学性质中，这已被证明更加难以确定。从多种实验技术得出的一个新兴结论是：各种材料实现表现出纯三角晶格行为与相关缺陷响应的组合。广泛的核磁共振研究观察到不同的自旋-晶格弛豫率，这取决于所调查的位置，因此表明动态受到缺陷接近度的影响 [20, 21]。类似地，中子散射实验已经揭示，在低能域内动量依赖的动力学结构因子可以改变，如果缺陷贡献成为主导，则使得评估纯三角晶格行为变得更加复杂 [22–25]。

识别和分离缺陷贡献的问题尤为突出，因为在名义上层间铜离子被耗尽的化合物中，仅有一个非磁性层将两个二维 Kagome 平面分开 [16, 18]。显然，即使是极少量的层间杂质也会影响两个 Kagome 平面，可能以耦合的方式影响它们 [23]。因此，有必要研究具有不同排列和类型缺陷的 Kagome 材料，以阐明相关贡献并将其分开。

在本工作中，我们通过 μ 介子自旋旋转和弛豫 (μSR) 技术研究一种新的量子自旋液体候选材料，从而解决这个问题。最近，人们发现 *averievite* 是一种

* gediminas.simutis@psi.ch

由堪察加托尔巴奇克火山爆发产生的材料 [26], 可以容纳由两个蜂窝层分隔的卡格梅平面。该结构如图 1 所示, 与现有化合物相比, 其卡格梅层的分布明显不同。特别是, 这两个蜂窝层可以被修改并逐渐耗尽磁离子, 因为铜位点在用 Zn 取代 Cu 时会被优先取代 [27–29]。两相邻 Kagome 层之间的间距是 $\approx 8.4\text{\AA}$, 这显著大于例如 Herbertsmithite 中的层间距, 后者仅相隔 $\approx 5.1\text{\AA}$ 仅 [16]。此外, 该材料可以在实验室中合成到浓度为 $x = 1$, 并且对 $\text{Cu}_{5-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 的大量测量表明, 在锌取代 [27] 时磁有序转变被抑制。随后, Zn 的替代水平提高到了 $x = 2$ [30], 从而提供了在整个替代范围内系统研究 averievite 磁性, 直到完全解耦的 kagome 层的机会。

在我们的 μSR 实验中, 我们跟踪了在合成版的 $\text{Cu}_{5-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ [27, 30] 中用 Zn 替代 Cu 原子时 averievite 磁性的演变。这使我们能够扩展当前的研究, 并涵盖在层间三角形晶格中用 Zn^{2+} 完全替代 Cu^{2+} 的范围 ($x = 0, 1, 2$)。在相邻三角形晶格最佳解耦的情况下, 我们期望能够访问它们纯粹的二维物理性质。以下, 我们将不同锌含量的化合物分别称为 Zn0, Zn1 和 Zn2, 对应的 $x = 0$, 为 1 和 2。

我们确认了 Zn0 母体化合物中的长程有序, 并发现完全替代的 Zn2 系统具有动态波动的基态。部分替代的 Zn1 情况表现出长程有序的抑制, 如前所述 [27]。然而, 我们发现, 在这种替代水平下, 电子自旋达到一种复杂状态, 表现为无序和非均匀行为, 包括部分冻结。这种玻璃相最终转变为动态状态, 以快速磁波动为主导, 当所有 Cu 层间位点被 Zn 取代时 ($x = 2$)。

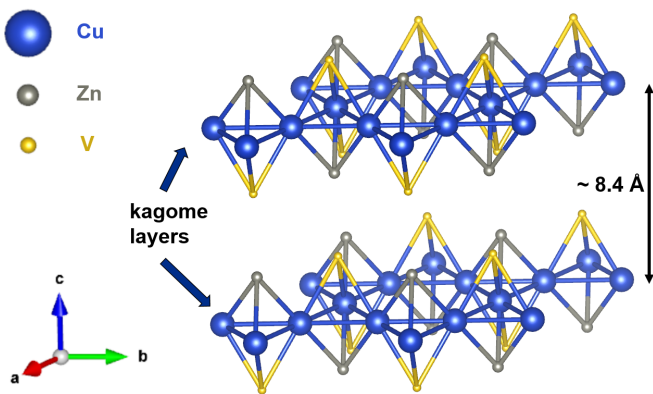


图 1. 埃弗里维特化合物的晶体结构, 当所有的层间铜原子被锌取代时。Kagome 平面由共角三角形的铜原子构成。两层之间嵌有锌和钒原子的蜂窝晶格。为了清晰起见, 省略了铯、氯和氧原子。

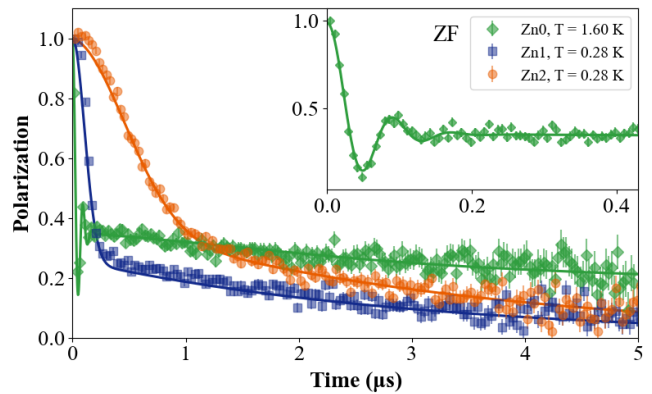


图 2. 缪子自旋极化作为时间的函数, 植入不同版本的 averievite 化合物。 $x = 0$ 化合物表现出清晰定义的缪子自旋极化的振荡, 表明存在长程有序。相比之下, 锌取代的版本没有振荡, 但响应依赖于取代水平。虽然 $x = 1$ 表现出快速去极化, 完全解耦的 $x = 2$ 化合物保持完全动态。

II. 实验

铜钒钒氧多晶样品 $\text{Cu}_{5-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 是通过固态反应从适量的 CsCl、ZnO、CuO 和 V_2O_5 粉末 [30] 合成的。缪子自旋弛豫 (μSR) 测量在瑞士维利根的保罗谢勒研究所使用连续缪子束进行。为了全面表征材料, 采用了 GPS [31]、Dolly 和 GPD [32] 光谱仪的组合。在 GPS 光谱仪上进行的实验通过氦气流低温恒温器冷却样品以达到低至 1.6 K 的温度。在 GPD 和 Dolly 光谱仪上的测量使用 ^3He Heliox Cryostat 达到了 0.27 K 的低温。对于高压实验, 采用了一个双壁低背景 CuBe/MP35 单元 [33] 并通过达芬油 7373 将压力传递到样品上。通过跟踪放置在压力容器中的钢小块的超导转变温度来确定压力。由于低温下压力室响应可能略微依赖于细胞, 因此在同一温度点进行了无压和加压下的测量。所有实验的数据分析使用程序 *musrfit* [34] 进行。

III. 结果

我们首先研究了系统在低温下的基态性质 (对于 Zn1 和 Zn2 化合物 $T = 0.27\text{ K}$, 而对于纯铜系统 $T = 1.6\text{ K}$), 随着组成的改变。 μSR 对小磁矩具有极好的灵敏度 (低至 $10^{-4}\mu_B$), 且缪子自旋在长程和短程有序以及动态波动的基态下的响应有本质的不同。静态、长程有序的磁性材料会在缪子植入点处产生局部磁场, 导致缪子自旋有一个明确定义的进动。这种情形在 $x = 0$ 系统中可以看到, 如图 2 所示。在固溶体的另一端, $x = 2$ 化合物的缪子响应既没有振荡, 也没有快速的缪子自旋去极化, 这表明该体系仍处于波动状态。中间取代

$x=1$ 表现出更为复杂的行为，没有进动信号，但在图 2 中观察到缪子自旋的快速去极化，这是静态和动态效应组合的结果。在接下来的段落中，我们将详细说明得出这些结论的分析。

A. 母化合物具有 $x = 0$

我们从讨论 averievite 的合成母体化合物的结果开始，其中三角和蜂窝层均被 Cu^{2+} 占据。早期的测量 [27, 30, 35] 报告了在 $T_N = 24 \text{ K}$ 处存在磁相变。在基底温度下， μ 子自旋不对称性表现出明确但受阻的振荡。我们发现时间函数的 μ 子不对称性最好通过一个贝塞尔函数 (1 中的第一项，乘以高斯弛豫，弛豫率 σ ，来自磁场分布) 和一个缓慢弛豫的部分之和来重现，这部分源自与初始 μ 子自旋极化平行的内部场贡献 (也称为 1/3- 尾巴，在随机取向多晶样品中预期的值)。添加第二个指数松弛项 λ_{tail} 表明，即使在有序相深处也存在一些持续的动力学现象，这通常可以在具有受挫基序的有序磁体中观察到 [36]。

在高温下，数据可以通过一个 Kubo-Toyabe 函数很好地再现，不对称的时间演化源于铜 $^{2+}$ 自旋电子，在快速波动极限条件下。为了评估 μ 子谱的温度依赖性并描述整个测量温度范围内的行为，我们在 1 的第二项中添加了一个高温响应，其中 f_F 代表磁有序分数，实际上不能用高温模型来描述。整个方程为：

$$P(t) = f_F \left[\left(\frac{2}{3} \right) J_0(t) e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} + \frac{1}{3} e^{-\lambda_{tail} t} \right] + (1 - f_F) P_{KT}(\Delta, t) e^{-\lambda_p t}. \quad (1)$$

方程 2 描述了零阶球贝塞尔函数 J_0 ，其中 B_{max} 对应于场分布的最大值。高温下的响应——Kubo Toyabe P_{KT} 由方程 3 给出。

$$J_0(t) = \frac{\sin(\gamma_\mu B_{max} t)}{\gamma_\mu B_{max} t}. \quad (2)$$

$$P_{KT}(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \gamma_\mu^2 \Delta_G^2 t^2) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta_G^2 t^2}{2}\right). \quad (3)$$

不同温度下的几个光谱如图 3 所示，以及相应的拟合结果。图 4(a) 显示了磁有序样品的分数，其起始点与之前报道的 24 K 转变温度一致。图 4(b) 显示了内部磁场随温度的变化情况，这是磁有序态的序参量。

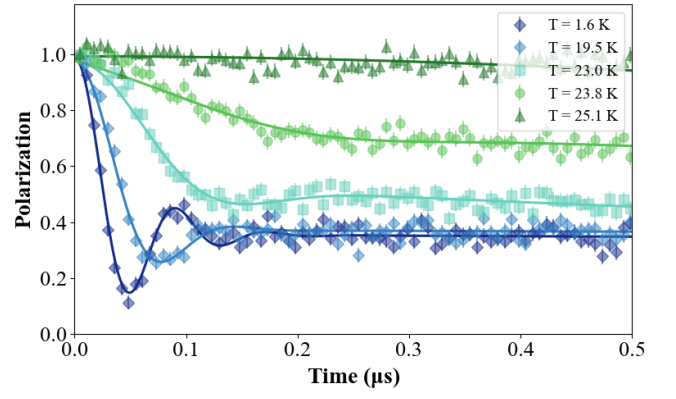


图 3. 缪子自旋极化率作为时间函数在几种温度下的父体化合物。实线是拟合到方程 (1)，其中高温下占主导的高斯 Kubo-Toyabe 函数在冷却时演变成振荡函数。

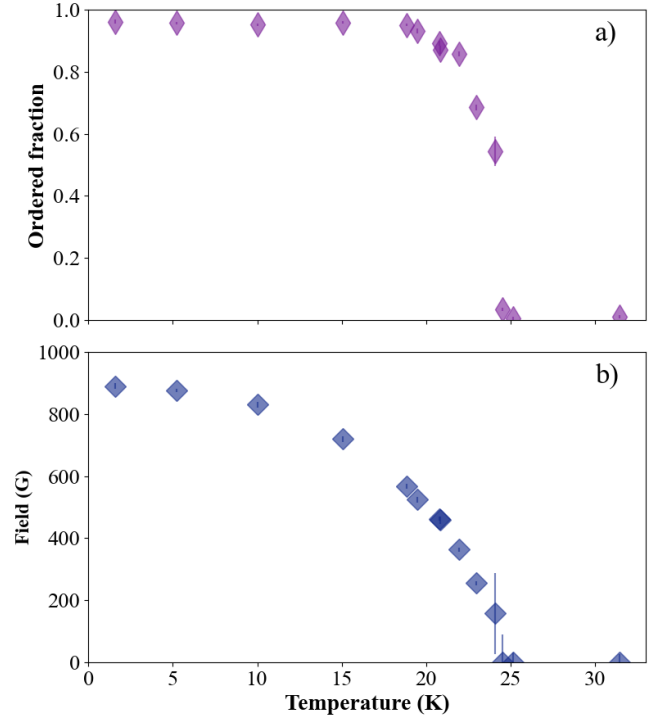


图 4. (a) 磁有序分数的温度依赖性，使用方程 (1) 获得。(b) 特征内部磁场 B_{max} 的温度依赖性，从拟合函数的振荡参数中获得，该拟合函数来自方程 (2)。

B. 朝向 $x = 2$ 化合物中 Kagome 层的解耦进展

当所有的 Cu^{2+} 离子被 Zn^{2+} 替换后， μSR 响应发生了剧烈变化。在最低测量温度 270 mK 以下没有观察到振荡，也无法观测到 1/3 尾部。选定温度下缪子衰减不对称性的时间演化显示在图 5 中。在高温时，观察到了缓慢的去极化现象，这与之之前一样，可以用库博-丰宅函数很好地再现。在低温时，去极化率增加，并且较为复杂的响应最好用两个函数之和来描述——一个较快的高斯弛豫，用于解释早期行为，以及一个较

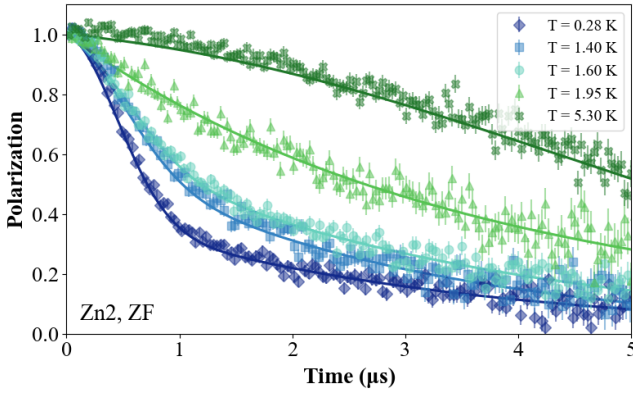


图 5. 缪子自旋极化作为时间函数在几种温度下的变化，对于完全解耦的化合物 $x = 2$ 。实线是拟合方程 (4) 的结果。

慢的尾部样弛豫。为了在整个温度范围内获得最佳拟合，使用了指数弛豫与快速高斯弛豫之和乘以库博-丰宅函数 P_{KT} 。

$$A(t) = A_0 P_{KT}(t) [f e^{(-\frac{1}{2}(\sigma t)^2)} + (1-f)e^{-\lambda t}], \quad (4)$$

与 KT 相关的静态核起源的弛豫可以在高温值处通过合理假设 $f = 0$ 和快速电子自旋动力学 ($\lambda = 0$) 固定下来。我们观察到高斯弛豫和指数弛豫在 2K 以下均增加，其中高斯函数主导低温响应，见图 6。类似地，在多个量子自旋液体候选材料中观察到了低温下的去极化率的相似增加 [17, 37–40]。

为了进一步调查缪子去极化的来源，我们进行了纵向场测量，结果如图 7 所示。如果基态是静态的，则高斯弛豫分量 $\approx 2 \mu s^{-1}$ 应对应于宽度为 $\Delta B = \sigma / \gamma_\mu \approx 24 \text{ G}$ 的内部场分布。那么，在 100 G 磁场中应观察到显著的解耦合，但实际情况并非如此。此外，即使在应用更大的纵向场后，指数弛豫仍然持续存在。所有这些结果都证实了弛豫的动力学起源，并指向低温下的持续自旋波动和弛豫平台。

C. 部分取代的化合物与 $x = 1$

当层间一半的 Cu^{2+} 离子被 Zn^{2+} 取代时， μSR 响应显示出与完全替代为 Zn2 的情况在定性上有一定的相似之处，在选定温度下 Muon 衰变不对称性的时间演化如图 8 所示。在高温下，观察到缓慢的高斯去极化现象，这可以通过 Kubo-Toyabe 函数很好地再现，源自核磁矩的影响。低温下的去极化速率增加，且复杂的响应再次最好通过两个函数之和来描述——一个快速的高斯弛豫解释了早期的行为，另一个慢速的尾部样弛豫。在最低测量温度 270 毫开尔文下未观察到振荡。

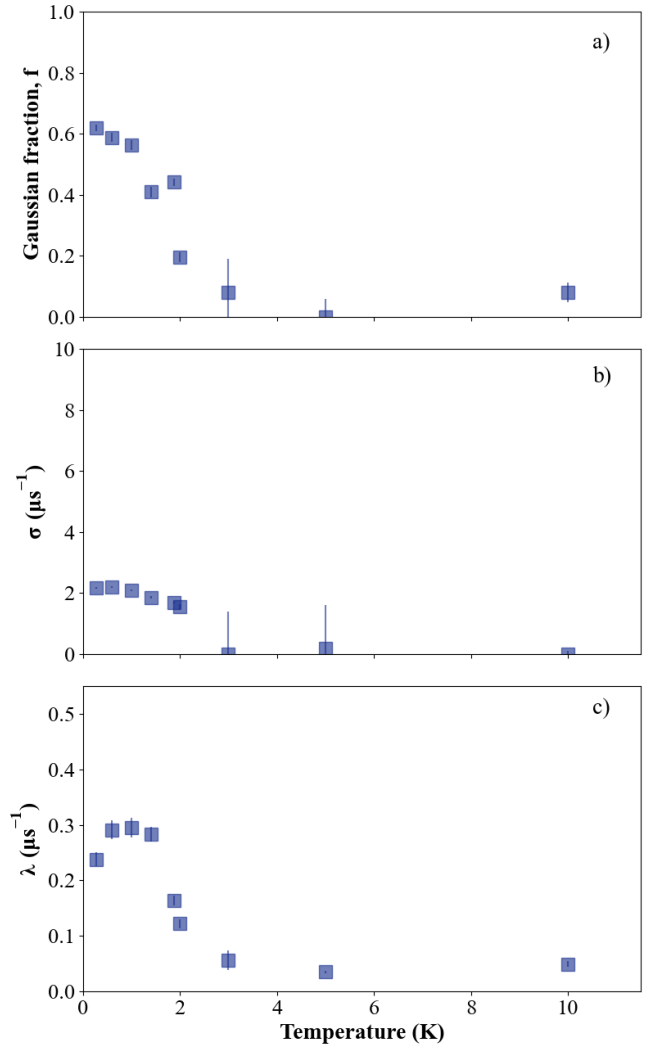


图 6. 从 Zn2 系统在不同温度下提取的参数，通过方程 (4) 获得。(a) 信号中表现出高斯去极化的分数随温度的变化。(b) 高斯去极化率随温度的变化，由方程 (4) 得出。(c) 来自磁性涨落的弛豫速率随温度的变化。

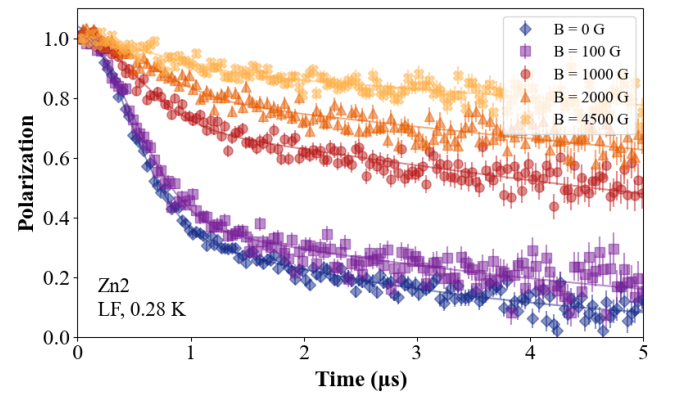


图 7. 缪子自旋极化率作为时间的函数，对于化合物 $x = 2$ 的几个纵向磁场而言。尽管在零场实验中观察到弛豫速率较慢，但仍需要相当大的磁场才能部分解耦它，这表明存在动态基态。

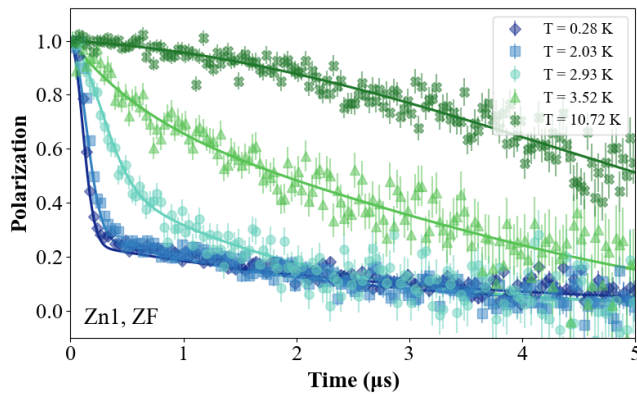


图 8. 缪子自旋极化作为时间函数对于几种温度下的部分取代化合物与 $x = 1$ 。在高温下，响应来自随机取向的核磁矩和低温下出现的电子弛豫，陡峭的部分来源于冻结自旋，如文中所述。实线是拟合到方程 (4) 的结果。

然而，高斯去极化率比完全取代的情况快四倍，这表明自旋冻结的可能性。为了理解这一低温相及其建立方式，我们再次研究其随温度变化的行为，如前所述，用方程 (4) 中的经验函数拟合，并将结果展示在图 9 中。一方面，我们观察到高斯去极化率的起始发生在更高的温度下，即 4K。另外，我们发现尾部的指数弛豫在大约相同温度时达到峰值，在低温下稳定在一个持续值 $\approx 0.3\mu s^{-1}$ 。这两种观测可能指向位于正电子位点处的大磁场分布，这可能是静态或动态性质的。

为了进一步了解这一复杂相态的性质，我们进行了纵向场测量，部分选中的场显示在图 10 中。测量结果显示，快速高斯去极化迅速被磁场抑制。然而，慢速指数去极化仍然持续存在。高斯弛豫率在零场时饱和至 $\approx 9\mu s^{-1}$ ，这对应于静态情况下的内部场分布宽度为 $\Delta B = \sigma/\gamma_\mu \approx 106$ G。纵向磁场的量级为 1000 G $\sim 10\Delta B$ 解耦了高斯去极化的大部分，然而解耦仍不完全，指向了一个具有强烈持续动态的准静态相。有趣的是，在基底温度下快速高斯组分 f 的比例接近 2/3，在静态图像中这表明整个样本经历了一种转变进入一个在 Muon 位置具有广泛磁场分布的冻结相。然而，不对称性与时间的关系图中没有出现凹陷，这清楚地证明了它并不对应于自旋玻璃冻结。同时，指数弛豫在最低温度下仍然有限，在静态情况下这相当于局部场为 3 G。由于即使是几 kG 的场也没有解耦这种弛豫，它起源于残留的缓慢动态波动电子自旋。

快速弛豫的一种解释可能是由于无序静态系统中的均匀无序，该系统包含一组高斯场分布。这种情况会导致高斯展宽的 GKT 函数，在去极化测量 [41, 42] 中没有出现凹陷。然而，我们发现纵向磁场中预期的动力学响应并不遵循附录 A 中预测的行为，这表明快

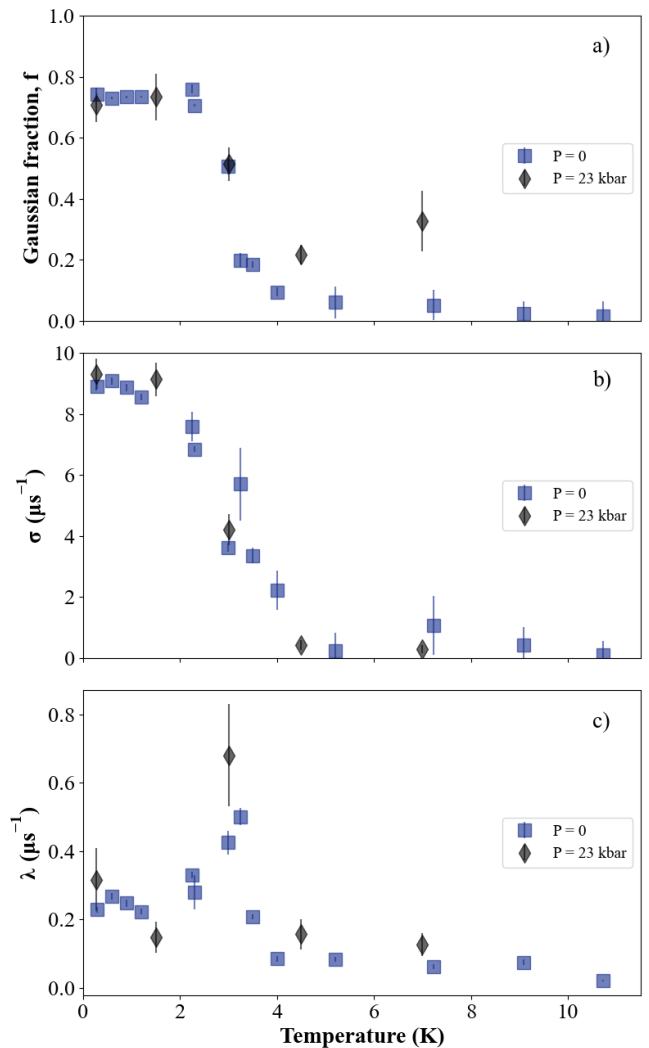


图 9. Zn1 系统在不同温度下提取的参数，在零压和加压条件下测量得到。这些值是通过拟合方程 (4) 获得的。(a) 信号中表现出高斯去极化的分数随温度的变化。(b) 高斯去极化率随温度的变化，这对应于从方程 (4) 获得的场分布宽度。(c) 来源于磁涨落的弛豫速率随温度的变化。

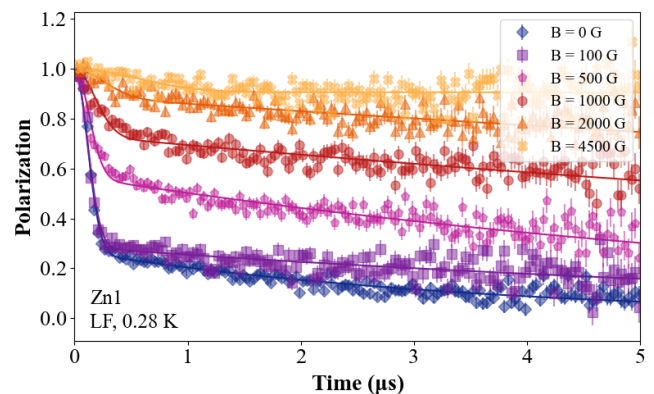


图 10. 缪子自旋极化作为时间的函数，对于部分取代化合物 $x = 1$ 中的几个纵向外加磁场。实线是拟合到方程 (4) 的结果。在施加适度磁场时，快速高斯弛豫被抑制，但慢速弛豫仍然存在。

速去极化的起源来自于一个更复杂的场景。

另一种解释高斯弛豫现象的场景，这种弛豫不受纵向场解耦的影响，已被提出，如果单态自旋对的动态状态与少量未配对的移动自旋 [43] 共存，则会出现这种情况。在这种情况下，例如最初在锯齿化合物 $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ 中观察到的现象，即使在测量到的最低温度下，自旋的动态涨落仍然持续存在，尽管表面上出现了自旋玻璃冻结。然而，在这种情况下，预期会出现一种完全去极化的单组分弛豫现象，使 μon 自旋 [43] 去极化。这与我们观察到的具有显著缓慢弛豫尾部的双时间尺度去极化行为形成对比，因此指向了一种不同的行为，这种行为可能源于部分冻结的不均匀磁性簇中的强持续自旋动力学。

此外，我们还研究了快速高斯弛豫的起源可能是由于接近量子相变的可能性。如此快的去极化率也可能表明系统处于长程磁有序附近。在这种情况下，一个小的外部压力可能会迫使系统有序并导致出现带有振荡的 μSR 谱线。几个受挫磁体即使在中等压力下也表现出缪子响应的强烈变化甚至在 [44–46]。然而，我们在 23 千巴下的测量显示了与非加压情况下相同的谱线，这表明缺乏磁有序可能是由于层间的解耦，剩余冻结自旋导致快速去极化，如讨论部分所述。此外，在加压样品中提取的缪子自旋去极化参数作为温度函数表现出相同温度依赖性，即使数据点较少，如图 9 所示。

IV 讨论

如何在不破坏时间反演对称性的情况下实现高度相关的集体自旋态的问题，对于理解量子自旋液体的形成及其在实际材料中的表现至关重要。在这里，我们研究了最近发现的一种 Kagome 材料——*averievite* 中磁性的逐步抑制。

在仅含铜的化合物 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 中，磁性离子的三维晶格导致了磁冻结状态。我们的测量证实了之前识别出的在 24 K [27] 处出现的磁有序起始点，并且观察到的缪子衰变不对称性的振荡表明该状态是长程有序的。这完全符合最近中子研究的结果，在该研究中，磁布拉格峰在低于有序化温度 [30] 的情况下被观测到。从自旋波色散的研究中提出了一种相互作用方案，其复杂性可以与母体化合物的低对称性相关联，就像量子自旋液体候选者的母体化合物 *clinoatacamite* 或 *barlowite* [47, 48] 那样。

已经发现，当锌逐渐取代中间层的铜时，结构具有更高的对称性，从而导致 $x = 1$ [27] 和 $x = 2$ [30] 情况

下相互作用呈现出完美的 kagome 几何形状。潜在地，母体化合物的这种较低对称性可能会在 $x = 1$ 情况下甚至导致持续存在的低对称性簇。此类聚集体反过来可能负责半取代化合物 $\text{Cu}_4\text{Zn}_1\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 中相对异常的去极化行为。确实，早期的 [27] 和随后的 [30] 对磁性性质的研究报告了 $x = 1$ 系统中的磁化率突变，并且中子观测未发现长程磁有序的痕迹。异常在大约相同的温度下被发现， ~ 3.5 K，在此温度下我们检测到磁场的分布范围较大且部分冻结。这很可能对应于短程关联自旋在受挫排列中冻结的情况，但温度远低于反铁磁 $x = 0$ 相，并且也远低于高度受挫反铁磁体预期的磁相互作用能量尺度（受挫比率为 $T_g/J \sim 1/30$ ）。这一观察结果，结合持久的动力学存在，表明了一个与平均场自旋玻璃非常不同的图景。

我们的高压测量也强烈限制了系统接近有序边缘的可能性。平均而言，半数的层间位点被磁性铜填充导致这样的无序状态，这与 *herbertsmithite* 非常相似，在那里当 Zn 取代 50-60% 的层间铜时，从反铁磁相到量子自旋液体的转变发生 [17]。同样，Zn-*barlowite* 也被发现在中间替代水平上表现出冻结自旋行为 [18, 19, 49]。

最后，在 $\text{Cu}_3\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_{10}(\text{CsCl})$ 化合物中，我们观察到与先前在标志性赫伯特史密斯石和锌巴罗维特化合物中的研究一致的无冻结现象，并且有清晰的 μ 子信号。类似于后者，磁化率中的居里尾可能仍表明存在一些位于层间位置的 Cu，这些铜作为目前尚不理解的缺陷存在于三角格子物理中，并可能影响自旋液体状态 [20, 21] 的性质，可能是残留 μ 子自旋弛豫现象 [37] 的起源。这样的化合物系列是否可以通过改变层间组成来更好地调节和/或理解这些缺陷并揭示相应的物理机制仍是一个开放性问题，并为未来的研究提供了一条途径。

结合上述观察，*averievite* 化合物族中的磁性情况如下：在原始的全铜占据化合物中，建立了长程磁有序，伴有微小持续的磁矩波动。当 Zn1 化合物中的层间铜部分被替代时，会建立一个复杂的相态，可能由一组部分冻结的不均匀磁团簇组成，并具有强烈的持续自旋动力学。最后，在 Zn2 化合物中进行完全双层替代后，那些原本冻结的自旋开始波动，表明了一个非平凡的量子状态，与自旋液体相一致。

考察不同的铁矿石化合物家族，获得一个具有严格相等的最近邻相互作用、无各向异性和不存在无序的理想系统可能是无法实现的目标。同时，在不同家族中存在不同类型杂质或缺陷是非常重要的，这有助于将内在的铁矿石物理现象与潜在仍有趣的边缘效应

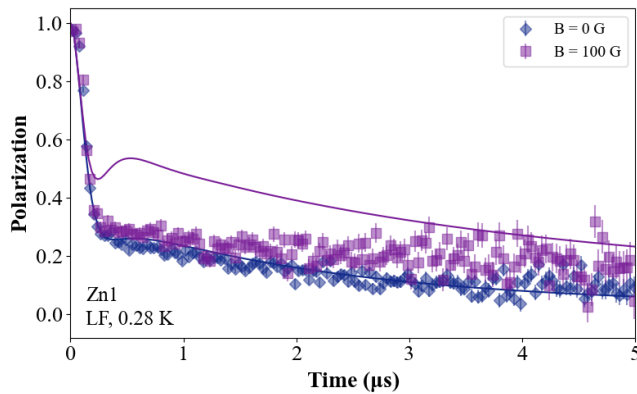


图 11. 缪子自旋极化作为时间的函数，在零场和施加纵向磁场为 100 高斯的情况下的部分替代化合物，其中 $x=1$ 。实线是基于高斯展宽的 GKT 极化函数的预期结果。

区分开来。在这方面，由于铁矿石层之间有两个间隔层，averievite 材料家族提供了新的视角。

总结来说，我们进行了首次对具有两层间距的量子客形格化合物中磁性的微观研究。我们发现，随着锌的替代，基态逐渐发展成一种高度关联的量子顺磁

体，所有自旋都在缓慢波动。对该系统的未来理论和实验研究将具有启发性，特别是确定偏离理想海森堡模型在基态选择中的作用。

ACKNOWLEDGMENTS

该项目得到了国家研究署 (ANR-18-CE30-0022) 项目 LINK 的支持，瑞士国家科学基金会流动性资助 P2EZP2-178604，PALM LabEx 资助 ANR-10-LABX-0039-PALM 和欧盟地平线 2020 研究与创新计划的玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里资助协议 No 884104 (PSI-FELLOW-III-3i) 的支持。

附录 A: 附录 A

这里展示了 Zn1 系统中预期的纵向场行为，如果弛豫由动态高斯展宽 GKT 函数描述。如图 11 所示，观察到的缪子自旋去极化不能用这个模型来解释，在中间取代水平下冻结自旋的基态需要更复杂的解释。

-
- [1] P. W. Anderson, Resonating valence bonds: A new kind of insulator?, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
 - [2] P. W. Anderson, The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity, *Science* **235**, 1196 (1987).
 - [3] L. Balents, Spin liquids in frustrated magnets, *Nature* **464**, 199 (2010).
 - [4] L. Savary and L. Balents, Quantum spin liquids: A review, *Rep. Progr. Phys.* **80**, 016502 (2016).
 - [5] C. Broholm, R. J. Cava, S. A. Kivelson, D. G. Nocera, M. R. Norman, and T. Senthil, Quantum spin liquids, *Science* **367**, eaay0668 (2020).
 - [6] M. B. Hastings, Dirac structure, RVB, and Goldstone modes in the kagomé antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **63**, 014413 (2000).
 - [7] Y. Ran, M. Hermele, P. A. Lee, and X.-G. Wen, Projected-wave-function study of the spin-1/2 Heisenberg model on the kagomé lattice, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117205 (2007).
 - [8] O. Cépas, C. M. Fong, P. W. Leung, and C. Lhuillier, Quantum phase transition induced by dzyaloshinskii-moriya interactions in the kagome antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **78**, 140405 (2008).
 - [9] C.-Y. Lee, B. Normand, and Y.-J. Kao, Gapless spin liquid in the kagome Heisenberg antiferromagnet with Dzyaloshinskii-Moriya interactions, *Phys. Rev. B* **98**, 224414 (2018).
 - [10] H. C. Jiang, Z. Y. Weng, and D. N. Sheng, Density matrix renormalization group numerical study of the kagome antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117203 (2008).
 - [11] S. Yan, D. A. Huse, and S. R. White, Spin-liquid ground state of the $S = 1/2$ kagome Heisenberg antiferromagnet, *Science* **332**, 1173 (2011).
 - [12] S. Depenbrock, I. P. McCulloch, and U. Schollwöck, Nature of the spin-liquid ground state of the $S = 1/2$ Heisenberg model on the kagome lattice, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067201 (2012).
 - [13] Y. Iqbal, F. Becca, S. Sorella, and D. Poilblanc, Gapless spin-liquid phase in the kagome spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet, *Phys. Rev. B* **87**, 060405 (2013).
 - [14] Y. Iqbal, D. Poilblanc, and F. Becca, Spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg J_1 - J_2 antiferromagnet on the kagome lattice, *Phys. Rev. B* **91**, 020402 (2015).
 - [15] H. J. Liao, Z. Y. Xie, J. Chen, Z. Y. Liu, H. D. Xie, R. Z. Huang, B. Normand, and T. Xiang, Gapless spin-liquid ground state in the $S = 1/2$ kagome antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 137202 (2017).
 - [16] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, and D. G. Nocera, A structurally perfect $S = 1/2$ kagomé antiferromagnet, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13462 (2005).
 - [17] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, Quantum magnetism in the paratacamite family: Towards an ideal kagomé lattice, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077204 (2007).
 - [18] K. Tustain, B. Ward-O'Brien, F. Bert, T. Han, H. Luetkens, T. Lancaster, B. M. Huddart, P. J. Baker, and L. Clark, From magnetic order to quantum disorder in the Zn-barlowite se-

- ries of $S = 1/2$ kagomé antiferromagnets, [npj Quantum Mater.](#) **5**, 74 (2020).
- [19] R. W. Smaha, W. He, J. M. Jiang, J. Wen, Y.-F. Jiang, J. P. Sheckelton, C. J. Titus, S. G. Wang, Y.-S. Chen, S. J. Teat, A. A. Aczel, Y. Zhao, G. Xu, J. W. Lynn, H.-C. Jiang, and Y. S. Lee, Materializing rival ground states in the barlowite family of kagome magnets: Quantum spin liquid, spin ordered, and valence bond crystal states, [npj Quantum Mater.](#) **5**, 23 (2020).
- [20] P. Khuntia, M. Velazquez, Q. Barthélemy, F. Bert, E. Kermarrec, A. Legros, B. Bernu, L. Messio, A. Zorko, and P. Mendels, Gapless ground state in the archetypal quantum kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, [Nat. Phys.](#) **16**, 469 (2020).
- [21] J. Wang, W. Yuan, P. M. Singer, R. W. Smaha, W. He, J. Wen, Y. S. Lee, and T. Imai, Emergence of spin singlets with inhomogeneous gaps in the kagome lattice Heisenberg antiferromagnets Zn-barlowite and herbertsmithite , [Nat. Phys.](#) **17**, 1109 (2021).
- [22] T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet, [Nature](#) **492**, 406 (2012).
- [23] T.-H. Han, M. R. Norman, J.-J. Wen, J. A. Rodriguez-Rivera, J. S. Helton, C. Broholm, and Y. S. Lee, Correlated impurities and intrinsic spin-liquid physics in the kagome material herbertsmithite , [Phys. Rev. B](#) **94**, 060409 (2016).
- [24] M. Punk, D. Chowdhury, and S. Sachdev, Topological excitations and the dynamic structure factor of spin liquids on the kagome lattice, [Nat. Phys.](#) **10**, 289 (2014).
- [25] A. T. Breidenbach, A. C. Campello, J. Wen, H.-C. Jiang, D. M. Pajerowski, R. W. Smaha, and Y. S. Lee, [Identifying universal spin excitations in spin-1/2 kagome quantum spin liquid materials](#) (2025).
- [26] L. P. Vergasova, G. L. Starova, S. K. Filatov, and V. V. Anan'ev, Averievite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)\text{O}_2 \cdot n\text{MX}$ — A new mineral of volcanic exhalations, [Dokl. Earth Sci.](#) **359**, 804 (1998).
- [27] A. S. Botana, H. Zheng, S. H. Lapidus, J. F. Mitchell, and M. R. Norman, Averievite: A copper oxide kagome antiferromagnet, [Phys. Rev. B](#) **98**, 054421 (2018).
- [28] T. Biesner, S. Roh, A. Pustogow, H. Zheng, J. F. Mitchell, and M. Dressel, Magnetic terahertz resonances above the néel temperature in the frustrated kagome antiferromagnet averievite, [Phys. Rev. B](#) **105**, L060410 (2022).
- [29] C. Liu, C. Ma, T. Chang, X. Wang, C. Fan, L. Han, F. Li, S. Wang, Y.-S. Chen, and J. Zhang, Bulk crystal growth and single-crystal-to-single-crystal phase transitions in the averievite $\text{CsClCu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, [Crystal Growth & Design](#) **24**, 9701 (2024).
- [30] M. Georgopoulou, D. Boldrin, B. Fåk, P. Manuel, A. Gibbs, J. Ollivier, E. Suard, and A. S. Wills, [Magnetic ground states and excitations in Zn-doped averievite — A family of oxide-based \$S = 1/2\$ kagome antiferromagnets](#) (2023).
- [31] A. Amato, H. Luetkens, K. Sedlak, A. Stoykov, R. Scheuermann, M. Elender, A. Raselli, and D. Graf, The new versatile general purpose surface-muon instrument (GPS) based on silicon photomultipliers for μSR measurements on a continuous-wave beam, [Rev. Sci. Instr.](#) **88**, 093301 (2017).
- [32] R. Khasanov, Z. Guguchia, A. Maisuradze, D. Andreica, M. Elender, A. Raselli, Z. Shermadini, T. Goko, F. Knecht, E. Morenzoni, and A. Amato, High pressure research using muons at the Paul Scherrer Institute, [High Press. Res.](#) **36**, 140 (2016).
- [33] Z. Shermadini, R. Khasanov, M. Elender, G. Simutis, Z. Guguchia, K. V. Kamenev, and A. Amato, A low-background piston-cylinder-type hybrid high-pressure cell for muon-spin rotation/relaxation experiments, [High Press. Res.](#) **37**, 449 (2017).
- [34] A. Suter and B. Wojek, Musfit: A free platform-independent framework for μSR data analysis, [Phys. Procedia](#) **30**, 69 (2012).
- [35] S. Guchhait, D. V. Ambika, S. Mohanty, Y. Furukawa, and R. Nath, Magnetic properties of the frustrated spin- $\frac{1}{2}$ capped-kagome antiferromagnet $(\text{CsBr})\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, [Phys. Rev. B](#) **110**, 174447 (2024).
- [36] K. Somesh, Y. Furukawa, G. Simutis, F. Bert, M. Prinz-Zwick, N. Büttgen, A. Zorko, A. A. Tsirlin, P. Mendels, and R. Nath, Universal fluctuating regime in triangular chromate antiferromagnets, [Phys. Rev. B](#) **104**, 104422 (2021).
- [37] E. Kermarrec, P. Mendels, F. Bert, R. H. Colman, A. S. Wills, P. Strobel, P. Bonville, A. Hillier, and A. Amato, Spin-liquid ground state in the frustrated kagome antiferromagnet $\text{MgCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, [Phys. Rev. B](#) **84**, 100401 (2011).
- [38] L. Clark, J. C. Orain, F. Bert, M. A. De Vries, F. H. Aidoudi, R. E. Morris, P. Lightfoot, J. S. Lord, M. T. F. Telling, P. Bonville, J. P. Attfield, P. Mendels, and A. Harrison, Gapless spin liquid ground state in the $S = 1/2$ vanadium oxyfluoride kagome antiferromagnet $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$, [Phys. Rev. Lett.](#) **110**, 207208 (2013).
- [39] Y. Li, D. Adroja, P. K. Biswas, P. J. Baker, Q. Zhang, J. Liu, A. A. Tsirlin, P. Gegenwart, and Q. Zhang, Muon spin relaxation evidence for the $U(1)$ quantum spin-liquid ground state in the triangular antiferromagnet YbMgGaO_4 , [Phys. Rev. Lett.](#) **117**, 097201 (2016).
- [40] M. Majumder, G. Simutis, I. E. Collings, J.-C. Orain, T. Dey, Y. Li, P. Gegenwart, and A. A. Tsirlin, Persistent spin dynamics in the pressurized spin-liquid candidate YbMgGaO_4 , [Phys. Rev. Res.](#) **2**, 023191 (2020).
- [41] D. R. Noakes and G. M. Kalvius, Anomalous zero-field muon spin relaxation in highly disordered magnets, [Phys. Rev. B](#) **56**, 2352 (1997).
- [42] Y. Alexanian, R. Kumar, H. Zeroual, B. Bernu, L. Mangin-Thro, J. R. Stewart, J. M. Wilkinson, S. Bhattacharya, P. L. Paulose, F. Bert, P. Mendels, B. Fåk, and E. Kermarrec, Three-dimensional spin liquid state in the frustrated $S = 1/2$ Heisenberg garnet $\text{NaCa}_2\text{Cu}_2(\text{VO}_4)_3$ (2025).

- [43] Y. J. Uemura, A. Keren, K. Kojima, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. Ajiro, T. Asano, Y. Kuriyama, M. Mekata, H. Kikuchi, and K. Kakurai, Spin fluctuations in frustrated kagomé lattice system $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ studied by muon spin relaxation, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3306 (1994).
- [44] E. Kermarrec, J. Gaudet, K. Fritsch, R. Khasanov, Z. Guguchia, C. Ritter, K. A. Ross, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin, Ground state selection under pressure in the quantum pyrochlore magnet $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, *Nature Communications* **8**, 14810 (2017).
- [45] M. Majumder, R. S. Manna, G. Simutis, J. C. Orain, T. Dey, F. Freund, A. Jesche, R. Khasanov, P. K. Biswas, E. Bykova, N. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Yadav, L. Hozoi, S. Nishimoto, A. A. Tsirlin, and P. Gegenwart, Breakdown of magnetic order in the pressurized kitaev iridate $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 237202 (2018).
- [46] D. Chatterjee, P. Doleal, F. Abbruciati, T. Biesner, K. M. Zoch, R. Khasanov, S. S. Islam, G. Kaur, S. Roh, F. Capitani, G. Garbarino, C. Krellner, P. Mendels, E. Kermarrec, M. Dressel, B. Wehinger, A. Pustogow, F. Bert, and P. Puphal, Spin liquid state in $\gamma\text{-kapellasite}$, $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{19}\text{Cl}_8$ by external pressure controlled frustration (2025), [arXiv:2502.09733](https://arxiv.org/abs/2502.09733).
- [47] M. R. Norman, Colloquium: Herbertsmithite and the search for the quantum spin liquid, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 041002 (2016).
- [48] T.-H. Han, J. Singleton, and J. A. Schlueter, Barlowite: A spin-1/2 antiferromagnet with a geometrically perfect kagome motif, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227203 (2014).
- [49] W. Yuan, J. Wang, P. M. Singer, R. W. Smaha, J. Wen, Y. S. Lee, and T. Imai, Emergence of the spin polarized domains in the kagome lattice Heisenberg antiferromagnet Zn-barlowite $(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{Cu}_3(\text{OD})_6\text{FBr}$, *npj Quantum Mater.* **7**, 120 (2022).