

# 羟氧双钙钛矿 CuSn(OH)<sub>6</sub> 中由关联质子无序诱导的自旋液体拟态现象

Anton A. Kulbakov,<sup>1</sup> Ellen Häußler,<sup>2</sup> Kaushick K. Parui,<sup>1</sup> Nikolai S. Pavlovskii,<sup>1</sup>  
 Aswathi Mannathanath Chakkingal,<sup>1</sup> Sergey A. Granovsky,<sup>1</sup> Sebastian Gaß,<sup>3</sup> Laura Teresa Corredor  
 Bohórquez,<sup>3,\*</sup> Anja U. B. Wolter,<sup>3,4</sup> Sergei A. Zvyagin,<sup>5</sup> Yurii V. Skourski,<sup>5</sup> Vladimir Yu. Pomjakushin,<sup>6</sup>  
 Inés Puente-Orench,<sup>7,8</sup> Darren C. Peets,<sup>1</sup> Thomas Doert,<sup>2,†</sup> and Dmytro S. Inosov<sup>1,4,‡</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany*

<sup>2</sup>*Fakultät für Chemie und Lebensmittelchemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany*

<sup>3</sup>*Institute for Solid State Research, Leibniz IFW Dresden, 01069 Dresden, Germany*

<sup>4</sup>*Würzburg-Dresden Cluster of Excellence on Complexity and Topology in Quantum Matter-ct.qmat, TU Dresden, 01062 Dresden, Germany*

<sup>5</sup>*Dresden High Magnetic Field Laboratory (HLD-EMFL), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), 01328 Dresden, Germany*

<sup>6</sup>*Laboratory for Neutron Scattering and Imaging (LNS), Center for Neutron and Muon Sciences (CNM), PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland*

<sup>7</sup>*Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain*

<sup>8</sup>*Institut Laue-Langevin, 71 Avenue des Martyrs, CS 20156, CEDEX 9, 38042 Grenoble, France*

面心立方晶格由共边四面体组成，使其成为强挫败磁性的主要候选宿主，但迄今为止研究的面心挫败材料相对较少。在氢氧化物双钙钛矿 CuSn(OH)<sub>6</sub> 中，Cu<sup>2+</sup> 量子自旋的磁性挫败部分通过强烈的 Jahn-Teller 畸变得到缓解。然而，该系统在降至 45 毫开尔文时仍未显示出长程磁序的迹象，反而表现出比热和磁化率中的广泛热力学异常，表明存在短程动态自旋关联——这是量子自旋液体的典型行为。我们提出这种不寻常的自旋液体状态的稳健性是量子波动  $S = \frac{1}{2}$ 、高度扭曲面心 Cu<sup>2+</sup> 子晶格上残留的挫败以及相关质子无序综合作用的结果。类似于 YbMgGaO<sub>4</sub> 和 herbertsmithite 中由紊乱引起的自旋液体模拟，质子无序通过引入随机性到磁交换相互作用网络中破坏了长程磁序。然而，与难以控制的磁性子晶格上的淬火替代紊乱不同，在原则上可以通过压力驱动的质子有序化转变调节质子无序。这为调整磁系统中的紊乱程度以更好地理解其对磁基态的影响提供了前景。

## I. 介绍

量子自旋液体 (QSL)，由安德森于 1973 年提出 [1]，是一种奇异的磁性物质状态，表现出类似液态的行为，具有强烈的量子涨落，并且即使在绝对零度温度下也避免长程磁有序 [2–4]。QSLs 不仅基本有趣，而且是量子计算的一种有前景的平台，已经进行了大量的理论和实验工作来分类不同类型的 QSL 并找到它们的实际材料实现 [5–13]。尽管自旋之间存在强相互作用，但避免长程有序通常是通过挫败效应实现的，在这种情况下，交换相互作用彼此竞争，阻止系统轻易选择一个唯一的基态。大多数自旋液体都非常脆弱，因为它们的稳定性被限制在参数空间的一个很小区域内。在最著名的候选自旋液体系统中，微小的晶格畸变或其他偏离理想化的自旋模型通常会在足够低的温度下稳定自旋有序 [14–16]。

自旋液体态的识别具有挑战性，因为缺乏明显的序参量。磁有序性的缺失可以归因于多种因素，包括淬灭的取代无序或位置混合。这些现象在热力学测量中显示出与自旋液体相似的特征。这种行为形式中，由淬灭原子无序诱导出类似 QSL 的状态被称为“自旋液体拟态”，以此将其与真正的自旋液体基态区分开来，后者即使在一个理想化的、完美空间周期性系统中也能持续存在 [17]。矿物赫伯特史密斯石 ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> [18–31] 和三角格子化合物 YbMgGaO<sub>4</sub> [17, 32, 33] 中存在这种行为的显著例子。

水羟基钙钛矿与相关的质子无序 [34–37] 在这方面显示出前景，因为它们的氢位点遵循类似于已知的水冰和自旋冰中的冰规则，并且预计这种相关质子无序可以通过静水压力 [38] 调节通过一系列质子有序相

---

\* Current affiliation: Fakultät für Physik, Technische Universität Dortmund, 44227 Dortmund, Germany

† Corresponding author: thomas.doert@tu-dresden.de

‡ Corresponding author: dmytro.inosov@tu-dresden.de

变来调整，类似于传统水冰中已知的情况 [39–41]。在这篇论文中，我们专注于  $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ ，一种结晶在正交晶系  $Pnnn$  空间群 [38] 中的羟基双钙钛矿。合成氘代 mushistonite 的晶体结构，我们之前通过中子和 X 射线衍射相结合的方法精修过 [38]，在图 1 中展示。它由交替排列的  $[\text{Cu}^{2+}(\text{OD})_6]$  和  $[\text{Sn}^{4+}(\text{OD})_6]$  八面体组成，Cu 环境存在显著的 Jahn-Teller 畸变。在这项工作中，我们研究了 mushistonite 在低温下的磁性质，作为首个因质子无序而表现出自旋液体模拟特性的材料实例。我们通过比热、磁化率和粉末中子衍射测量来研究其磁行为，并发现它可能是唯一适合连续调节自旋液体模拟特性的材料。

## II. 实验细节

### A. 样品制备

在室温下，通过  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$  的水溶液共沉淀合成了  $\text{CuSn}(\text{OH})_6$  的纯相粉末样品。等摩尔量的起始材料在溶解于浓度为  $0.16 \text{ mol/L}$  的水之前被一起研磨。经过六天的剧烈搅拌后，沉淀物被过滤，用乙醇洗涤，并在真空干燥室中干燥。氘化版本，

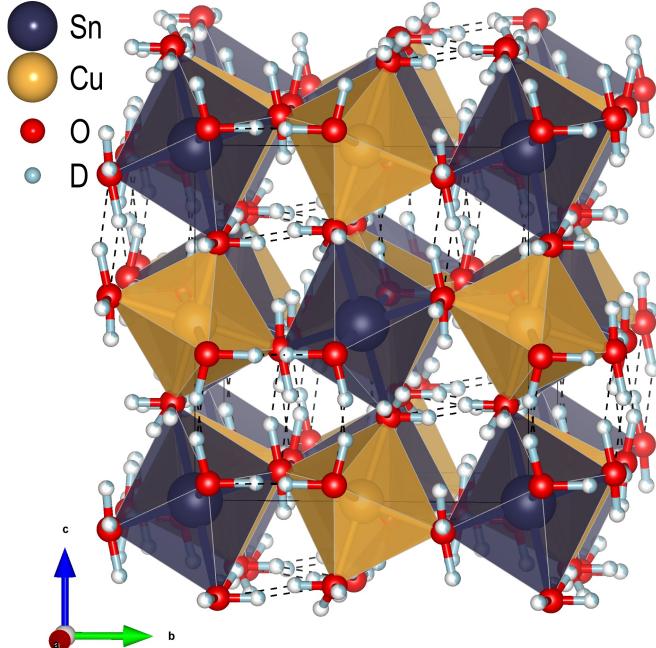


图 1.  $\text{CuSn}(\text{OD})_6$  在 6K 时的晶体结构，氘的位置部分被占据。可视化是在维斯塔 [42] 中完成的。

$\text{CuSn}(\text{OD})_6$ ，通过相同的程序从  $\text{D}_2\text{O}$  溶液合成。所得的淡蓝色粉末含有交织在一起的小于  $1\mu\text{m}$  的立方晶粒。

### B. 比热和磁化率

通过弛豫时间法在薄冷压压片  $\text{CuSn}(\text{OH})_6$  上进行了低温比热测量，使用了 Quantum Design 物理性质测量系统 (PPMS)，采用了标准的  $^4\text{He}$  比热盘和一个在  $^3\text{He}$  冰箱中的相应盘。样品通过 Apiezon N 油脂安装到测量平台上；从样品支架和油脂中减去贡献值。每个温度点收集了多个数据并进行了平均处理。磁化率测量至 2K 是使用 Cryogenic Ltd. 的无液氦测量系统 (CFMS) 通过振动样品磁强计 (VSM) 进行，分别在零场冷却升温和磁场冷却条件下操作。四个象限  $M-H$  环路被测至  $\pm 14\text{T}$ ，在几个温度点进行了测量。样品装入凝胶胶囊中，再插入塑料吸管内。额外的磁化测量在配备了  $i$  氦  $^3$  冷却器插件的 Quantum Design 磁性质测量系统 (MPMS-XL) 中进行，温度低至 0.45 K。

高达 35 特斯拉的高磁场磁化测量在德国德累斯顿 Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) 的 Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) 进行，使用了上升时间为 7 毫秒、总脉冲持续时间为 25 毫秒的脉冲磁体。磁化率是通过积分包围样品 [43] 的补偿线圈系统中感应出的电压获得的。

### C. 中子粉衍射

中子粉末衍射 (NPD) 测量在瑞士比林根的 PSI SINQ 上的 [44] 高分辨率粉末衍射仪上对  $\text{CuSn}(\text{OD})_6$  进行了测试，使用了波长为  $2.450\text{\AA}$  的中子。计数时间分别在 1.6 K 和 6 K 时约为每小时 26 小时。另外，在法国格勒诺布尔的 Laue-Langevin 研究所 (ILL) 上的 [45]D1B 衍射仪上使用了稀释制冷机，用波长为  $2.526\text{\AA}$  的中子进行了额外的 NPD 测量。计数时间在 0.05 K 时约为 8 小时，在 10 K 时约为 2 小时。通过从热解石墨上得到的 (002) 反射选择了波长。

## III. 结果与讨论

$\text{CuSn}(\text{OH})_6$  的比热容  $c_p$  如图 2(a) 所示。根据其颜色，假设该材料是电绝缘体，因此这可以被描述为

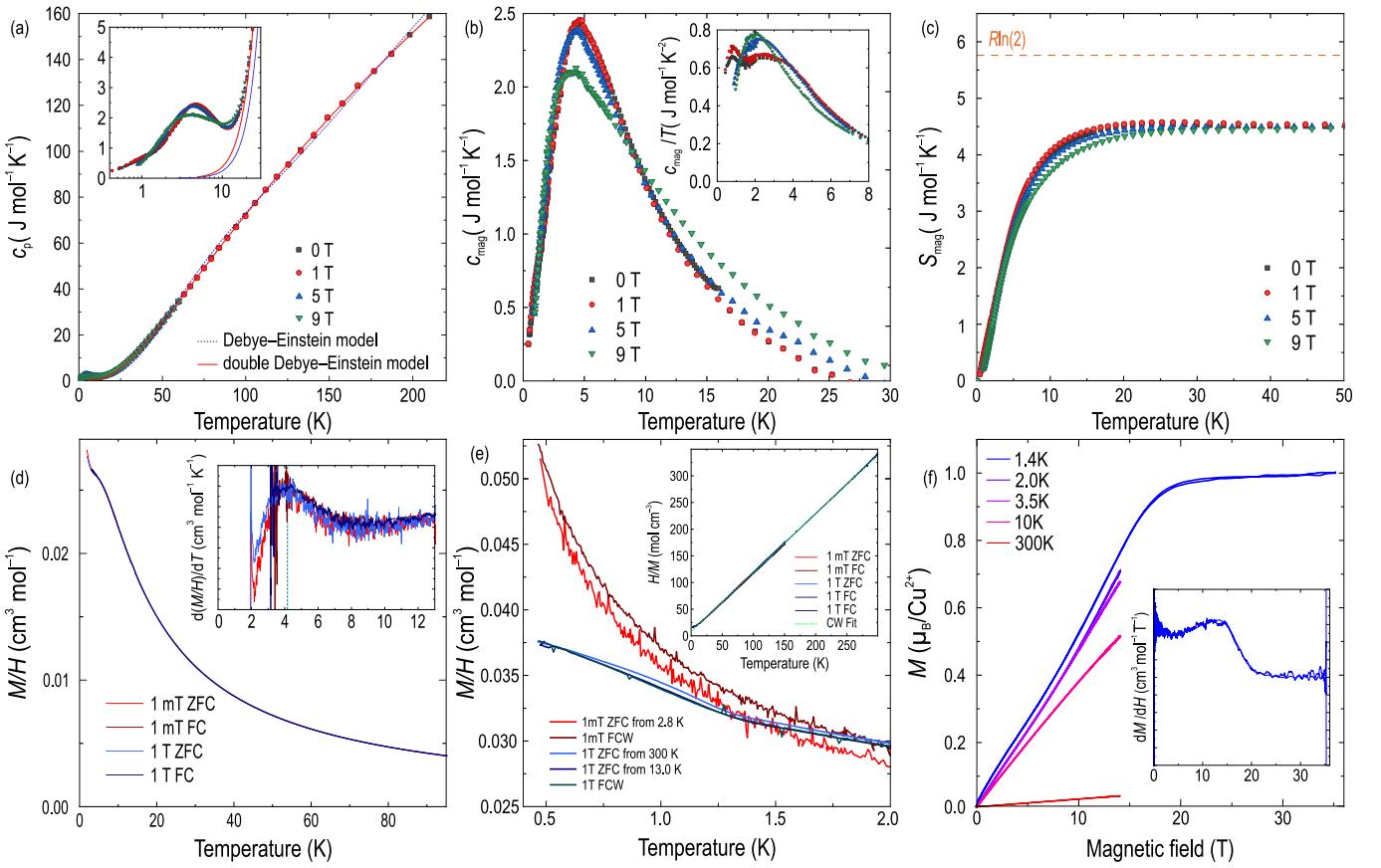


图 2. (a) 不同磁场下的比热。插图：低温区域。蓝色虚线和红线分别拟合单个和双德拜-爱因斯坦模型。(b) 不同磁场下磁贡献的比热。插图： $c_{\text{mag}}/T$ 。(c) 磁熵与预期  $R \ln 2$  相比。(d) 磁化率。插图：磁化率的一阶导数。(e) 使用<sup>3</sup>氦制冷装置测量的低温磁化率。插图：逆磁化率。(f) 几个温度下的磁场依赖磁化强度。插图：在 1.4 K 时磁化强度的一阶导数。

$c_p(T) = c_{\text{lattice}} + c_{\text{mag}}$ 。晶格贡献通常使用德拜模型、爱因斯坦模型或两者的组合来建模。然而，在这种情况下，使用了一个包含两个德拜项和两个爱因斯坦项的现象学函数：

$$c_{\text{lattice}} = m_1 c_{\text{D1}} + (1 - m_1) c_{\text{E1}} + m_2 c_{\text{D2}} + (1 - m_2) c_{\text{E2}}. \quad (1)$$

德拜比热容项的贡献是

$$c_{\text{D}}(T) = 9Nk_{\text{B}} \left( \frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

其中  $N$  是固体中参与的原子数， $k_{\text{B}}$  是玻尔兹曼常数，而  $\theta_{\text{D}}$  是对应于样品中声子振动的德拜温度。在恒定体积下爱因斯坦比热容项的贡献是

$$c_{\text{E}}(T) = 3Nk_{\text{B}} \left( \frac{\theta_{\text{E}}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{\text{E}}/T}}{(e^{\theta_{\text{E}}/T} - 1)^2} \quad (3)$$

其中  $\theta_{\text{E}}$  是与光学声子对应的爱因斯坦温度。

图 2(a) 显示了在 20–210 K 温度范围内使用单个和双德拜-爱因斯坦模型的拟合结果，即分别有两个和四个贡献项。双德拜-爱因斯坦模型与实验数据吻合得显著更好。

双德拜-爱因斯坦模型拟合在整个温度范围内从比热数据中减去，以获得磁性对比热  $c_{\text{mag}}$  的贡献，如图 2(b) 所示。在 4.1 K 处出现的宽磁峰表明存在短程关联。低温行为既不遵循幂律依赖关系如  $c_{\text{mag}} \sim T^\alpha$  中的  $\alpha = 1$  或 2，这是无能隙量子自旋液体的特征，也不符合指数形式的  $c_{\text{mag}} \sim \exp(-\Delta/T)$ ，这是有能隙量子自旋液体的特征。该峰也不能描述为肖特基异常。当施加磁场时，这一特性变宽并移向较低温度。图 2(b) 的插图中  $c_{\text{mag}}/T$  的曲线显示在约 0.8 K 处有一个额外的磁场敏感异常，这个异常在  $c_{\text{mag}}$  中几乎不可见。这个峰值中的熵极小。如下所示，这一相变似乎不与长程有序相关。

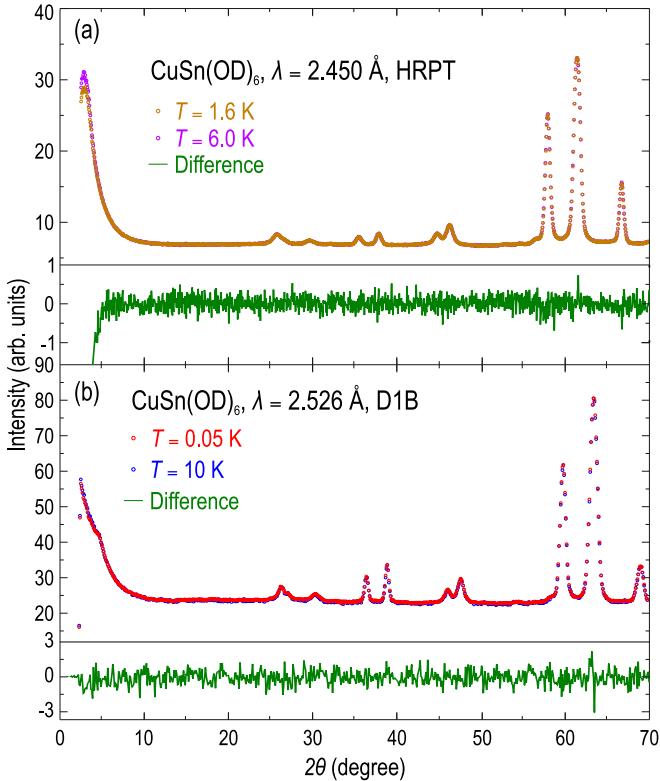


图 3. 中子粉末衍射数据来自 (a) HRPT 在 1.6 和 6.0K 时, 以及 (b) D1B 在 0.05 和 10K 时的数据及其差异, 作为散射角  $2\theta$  的函数。

磁熵  $S_{\text{mag}}$  通过积分  $c_{\text{mag}}/T$  得到, 如图 2(c) 所示。一个点在  $(0,0)$  被添加到所有  $c_{\text{mag}}/T$  曲线以进行对  $T = 0$  的近似外推; 这个外推区域占  $\sim 0.13 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。磁熵在大约 30K 时饱和, 远高于预期的挫败自旋系统中的比热异常, 但它只趋近于  $R \ln(2)$  的 85%。这表明并非所有自旋自由度都在低温下可用。这可能意味着在一个低于我们的最低温度 0.45 K 的磁相变, 一个模型减法问题, 或者量子纠缠抑制了经典的热激发。

如图 2(d) 所示, 磁化率数据也显示出一个宽泛的异常, 在一阶导数中表现为在 4.1 K 处达到最大值的一个宽带峰值。在低磁场下, 没有观察到进一步显著特征直到 0.45 K, 如图 2(e) 所示。我们的磁化率数据在 1 T 时出现了一个微妙的交叉现象, 在大约 1.3 K 处有一个轻微的折点。然而, 由于这些变化的幅度很小, 确定这一特性的性质具有挑战性。图 2(e) 显示了磁场冷却和零场冷却的磁化率数据, 并未发现显著差异, 表明没有自旋玻璃行为或任何自旋冻结现象。居里-外斯温度是通过拟合  $\chi^{-1}$  获得的, 如图 2(e) 插图所示。估

计的居里温度  $\Theta_{\text{CW}} = -7.1(3)\text{K}$ , 表明反铁磁相互作用占主导地位, 而顺磁矩是  $1.817(5)\mu_{\text{B}}$ , 略高于预期值  $S = \frac{1}{2}$ 。在远低于居里-外斯温度几个数量级的温度下, 明显缺乏长程磁序暗示了强烈的挫败。

图 2(f) 展示了几个温度下的磁场依赖磁化率, 最高达到 1.4 K 时的 35 T。在大约 18 T 的地方达到了一个明显的饱和点, 接近于每 Cu 原子  $1\mu_{\text{B}}$ 。18-T 能量标度超过了居里-外斯温度近两倍, 表明存在复杂的受挫网络, 其中包括显著的铁磁和反铁磁相互作用, 这些相互作用共同降低了居里-外斯温度。

为了检查在 0.8 和 4.1 K 潜在转变处是否存在磁序的迹象, 我们在 D1B (ILL) 进行了 0.05 和 10 K 的 NPD 测量, 并在 PSI 的 HRPT 上进行了 1.6 和 6.0 K 的测量 (参见图 3)。我们已经在其他地方详细报告了晶体结构 [38]。即使到了 50 mK, 也没有看到与磁长程—或短程—有序相关的特征, 并且在任何角度都没有观察到背景的显著变化。这与姊妹化合物  $\text{MnSn}(\text{OD})_6$  形成鲜明对比, 在后者中, 在低温下观测到了宽泛的磁峰, 这些峰值与传播向量  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  和/或  $(00.6250)$  相关, 但相关长度只有几个单位晶胞 [46]。我们注意到, 氢位点上的序出现会被预期在中子衍射图样上留下强烈的迹象, 因此也可以排除这一点。

将所有数据综合起来, 我们没有看到在低至 50 毫开尔文时存在任何短程磁序的证据, 尽管其居里-维斯温度为 7.1 开尔文, 且明显的相互作用能标为 18 特斯拉。中子测量的温度与相互作用能标之间近 2.5 个数量级的差异表明  $\text{CuSn}(\text{OD})_6$  中的磁性非常强地受到挫败。然而, 磁序的抑制也可能源于量子涨落。锰化合物具有类似的但对称性更高的晶体结构, 并且有类似质子无序的情况, 但是它的磁矩是经典的  $S = \frac{5}{2}$  自旋, 预计不会经历显著的量子涨落。在铜类似物中较低的对称性通常被认为部分缓解了挫败感, 使得长程有序更加稳定, 因此缺乏有序提示量子涨落在  $\text{CuSn}(\text{OD})_6$  中扮演关键角色。

既然已经确定  $\text{CuSn}(\text{OD})_6$  在 50 毫开尔文以下不会有有序化, 那么问题就变成了它会怎样做。一种可能性是它是一种量子自旋液体。我们看到有证据表明量子涨落可能在该材料中扮演着重要角色, 这支持了这种情景的可能性。然而, 铜的配位球体强烈的 Jahn-Teller 畸变导致了一个对称性很低且具有大量非等效相互作用的晶体结构, 这些都破坏了量子自旋液体 (QSL) 基

态所需的简并性。可以想象，尽管极其不可能，这些相互作用碰巧调谐到一个量子自旋液体的小区域。然而，在氢位点上的关联无序为交换带来了另一种随机涨落。我们认为这使得量子自旋液体变得极不可能。相反，我们提出 CuSn(OH)<sub>6</sub> 展现了类似自旋液体的行为。

锌铜交叉替代在 herbertsmithite[18–22] 中导致了类似的物理现象。尽管存在强烈的反铁磁相互作用 [23–26]，但在降至 50 毫开尔文时仍未观察到长程磁序；然而，自旋液体基态的性质仍然存在争议，中子和核磁共振数据提供了矛盾的证据。一些研究表明基态是带隙的 [22, 27, 28]，而另一些则建议是非带隙的 [24, 29, 30]。类似地，三角晶格 YbMgGaO<sub>4</sub> 在  $j = \frac{1}{2}$  [32] 下到 50 毫开尔文时没有磁有序，μSR 测量表明持续的自旋动力学与 U(1) 类型量子自旋液体状态相容，并且非弹性中子散射进一步揭示了在 60 毫开尔文 [33] 时存在无能隙连续的磁激发。然而，镁<sup>2+</sup> 和镓<sup>3+</sup>之间的随机位点混合导致了周围镓<sup>3+</sup> 离子的局部无序晶体环境，从而产生了空间变化的交换相互作用 [17]。这种结构上的随机性模拟了 YbMgGaO<sub>4</sub> 中的自旋液体行为。

在 Herbertsmithite 和 YbMgGaO<sub>4</sub> 中，自旋液体模拟现象源于难以控制的淬火替代无序。然而，在 CuSn(OH)<sub>6</sub> 中，这种无序源自填充钙钛矿 A 位点的氢原子之间的冰规则物理现象。在水冰中，这可以通过压力进行调节，从而导致一个丰富的相图，并且我们之前的中子衍射压力研究表明，CuSn(OH)<sub>6</sub> 中的氢位点可能在大约 20 GPa [38] 的压力下合并。这是一个实验可访问的压力。应该有可能在进行各种测量的同时连续调节相关氢无序状态的存在，用磁有序或量子自旋液体取代我们观察到的类似自旋液体的基态。

在排除磁有序作为解释的情况下，基态可能是一种自旋液体仿体，比热容在 4.1 K 处的峰可能表明了无能隙自旋液体仿体行为，而在 ~0.8 K 处的低温异常则可能指示了自旋间隙的出现。这将暗示温度依赖的磁交换相互作用可以修改激发谱，从而导致从无能隙到可能是有能隙的自旋液体仿体的过渡。

#### IV. 结论

CuSn(OH)<sub>6</sub> 在低至 50 毫开尔文时没有磁性有序化，且我们未发现其在至少 0.45 K 以下存在自旋冻结

的证据。尽管存在显著的反铁磁交换相互作用，量子涨落、挫折和氢原子无序阻止了长程磁有序或任何其他静态自旋排列的形成。鉴于强烈的氢原子无序性，我们提议 CuSn(OH)<sub>6</sub> 是一个罕见的自旋液体模拟实例，在这种情况下由质子亚晶格中的可调结构无序驱动。然而，与其他此类系统相比的独特差异在于，CuSn(OH)<sub>6</sub> 中的这种无序可以被调节。通过外部压力 [38] 控制氢原子无序的能力使得 CuSn(OH)<sub>6</sub>（以及可能其他一些羟基钙钛矿）成为探究量子磁性和结构无序之间相互作用及作为无序强度函数探索自旋液体模拟的特别有前景的平台。

#### 数据可用性

样本和数据可在合理请求下从 D. C. Peets 或 D. S. Inosov 处获得；支撑本工作的数据可从参考资料 47 and 48 中获得。

#### ACKNOWLEDGMENTS

我们衷心感谢 L. Zviagina 在脉冲磁场磁化实验中的帮助。该项目由德国研究基金会 (DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft) 通过以下途径资助：个人资助 IN 209/12-1, DO 590/11-1 (项目编号 536621965)，和 PE 3318/2-1 (项目编号 452541981)；通过合作研究中心 SFB 1143 的 B01, B03, C01 和 C03 项目 (项目编号 247310070)；以及维尔茨堡-德累斯顿量子材料的复杂性和拓扑学卓越集群—ct. 矩阵 (EXC 2147, 项目编号 390858490)。作者感谢法国格勒诺布尔劳厄-朗之万研究所的支持，以及位于 HZDR 的高磁场实验室 (HLD)，欧洲强磁场实验室 (EMFL) 的成员。本工作部分基于在瑞士保罗谢勒研究所维利根的瑞士散裂中子源 SINQ 进行的实验。

- 
- [1] P Anderson, Resonating valence bonds: A new kind of insulator?, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [2] L. Savary and L. Balents, Quantum spin liquids: a review, *Rep. Prog. Phys.* **80**, 016502 (2016).
- [3] L. Balents, Spin liquids in frustrated magnets, *Nat.* **464**, 199 (2010).
- [4] A. P. Ramirez and S. V. Syzranov, Short-range order and hidden energy scale in geometrically frustrated magnets, *Mater. Adv.* **6**, 1213 (2025).
- [5] J.-W. Mei, J.-Y. Chen, H. He, and X.-G. Wen, Gapped spin liquid with  $\mathbb{Z}_2$  topological order for the kagome Heisenberg model, *Phys. Rev. B* **95**, 235107 (2017).
- [6] S. Lu and Y.-M. Lu, Detecting symmetry fractionalization in gapped quantum spin liquids by magnetic impurities, *Phys. Rev. B* **110**, L100401 (2024).
- [7] B. Miksch, A. Pustogow, M. J. Rahim, A. A. Bardin, K. Kanoda, J. A. Schlueter, R. Hübner, M. Scheffler, and M. Dressel, Gapped magnetic ground state in quantum spin liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, *Sci.* **372**, 276 (2021).
- [8] Z. Feng, Z. Li, X. Meng, W. Yi, Y. Wei, J. Zhang, Y.-C. Wang, W. Jiang, Z. Liu, S. Li, F. Liu, J. Luo, S. Li, G.-q. Zheng, Z. Y. Meng, J.-W. Mei, and Y. Shi, Gapped spin-1/2 spinon excitations in a new kagome quantum spin liquid compound Cu<sub>3</sub>Zn(OH)<sub>6</sub>FBr, *Chin. Phys. Lett.* **34**, 077502 (2017).
- [9] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, Gapless spin liquid of an organic triangular compound evidenced by thermodynamic measurements, *Nat. Commun.* **2**, 275 (2011).
- [10] J. Liu, L. Yuan, X. Li, B. Li, K. Zhao, H. Liao, and Y. Li, Gapless spin liquid behavior in a kagome Heisenberg antiferromagnet with randomly distributed hexagons of alternate bonds, *Phys. Rev. B* **105**, 024418 (2022).
- [11] M. Fujihala, K. Morita, R. Mole, S. Mitsuda, T. Tohyama, S.-I. Yano, D. Yu, S. Sota, T. Kuwai, A. Koda, H. Okabe, H. Lee, S. Itoh, T. Hawai, T. Masuda, H. Sagayama, A. Matsuo, K. Kindo, S. Ohira-Kawamura, and K. Nakajima, Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet, *Nat. Commun.* **11**, 3429 (2020).
- [12] M. Barkeshli, H. Yao, and S. A. Kivelson, Gapless spin liquids: Stability and possible experimental relevance, *Phys. Rev. B* **87**, 140402 (2013).
- [13] W.-Y. Liu, J. Hasik, S.-S. Gong, D. Poilblanc, W.-Q. Chen, and Z.-C. Gu, Emergence of gapless quantum spin liquid from deconfined quantum critical point, *Phys. Rev. X* **12**, 031039 (2022).
- [14] A. A. Kulbakov, S. M. Avdoshenko, I. Puente-Orench, M. Deeb, M. Doerr, P. Schlender, T. Doert, and D. S. Inosov, Stripe- $yz$  magnetic order in the triangular-lattice antiferromagnet KCeS<sub>2</sub>, *J. Condens. Matter Phys.* **33**, 425802 (2021).
- [15] S. M. Avdoshenko, A. A. Kulbakov, E. Häußler, P. Schlender, T. Doert, J. Ollivier, and D. S. Inosov, Spin-wave dynamics in the KCeS<sub>2</sub> delafossite: A theoretical description of powder inelastic neutron-scattering data, *Phys. Rev. B* **106**, 214431 (2022).
- [16] T. Xie, A. A. Eberharter, J. Xing, S. Nishimoto, M. Brando, P. Khanenko, J. Sichelschmidt, A. A. Turrini, D. G. Mazzone, P. G. Naumov, L. D. Sanjeewa, N. Harrison, A. S. Sefat, B. Normand, A. M. Läuchli, A. Podlesnyak, and S. E. Nikitin, Complete field-induced spectral response of the spin-1/2 triangular-lattice antiferromagnet CsYbSe<sub>2</sub>, *npj Quantum Mater.* **8**, 48 (2023).
- [17] Z. Zhu, P. A. Maksimov, S. R. White, and A. L. Chernyshev, Disorder-induced mimicry of a spin liquid in YbMgGaO<sub>4</sub>, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 157201 (2017).
- [18] D. E. Freedman, T. H. Han, A. Prodi, P. Müller, Q.-Z. Huang, Y.-S. Chen, S. M. Webb, Y. S. Lee, T. M. McQueen, and D. G. Nocera, Site specific x-ray anomalous dispersion of the geometrically frustrated kagomé magnet, herbertsmithite, ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16185 (2010).
- [19] A. Zorko, M. Herak, M. Gomilšek, J. van Tol, M. Velázquez, P. Khuntia, F. Bert, and P. Mendels, Symmetry reduction in the quantum kagome antiferromagnet herbertsmithite, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 017202 (2017).
- [20] R. W. Smaha, I. Boukahil, C. J. Titus, J. M. Jiang, J. P. Scheckleton, W. He, J. Wen, J. Vinson, S. G. Wang, Y.-S. Chen, S. J. Teat, T. P. Devereaux, C. Das Pemmaraju, and Y. S. Lee, Site-specific structure at multiple length scales in kagome quantum spin liquid candidates, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 124406 (2020).
- [21] Y. Y. Huang, Y. Xu, L. Wang, C. C. Zhao, C. P. Tu, J. M. Ni, L. S. Wang, B. L. Pan, Y. Fu, Z. Hao, C. Liu, J.-W. Mei, and S. Y. Li, Heat transport in herbertsmithite: Can a quantum spin liquid survive disorder?, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 267202 (2021).
- [22] T. Imai, M. Fu, T. H. Han, and Y. S. Lee, Local spin susceptibility of the  $s = \frac{1}{2}$  kagome lattice in ZnCu<sub>3</sub>(OD)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* **84**, 020411 (2011).
- [23] 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).

- [24] J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, Spin dynamics of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204 (2007).
- [25] G. Misguich and P. Sindzingre, Magnetic susceptibility and specific heat of the spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg model on the kagome lattice and experimental data on  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , *Eur. Phys. J. B* **59**, 305 (2007).
- [26] R. Chitra and M. J. Rozenberg, Impurity effects in the quantum kagome system  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , *Phys. Rev. B* **77**, 052407 (2008).
- [27] M. Fu, T. Imai, T.-H. Han, and Y. S. Lee, Evidence for a gapped spin-liquid ground state in a kagome Heisenberg antiferromagnet, *Science* **350**, 655 (2015).
- [28] 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).
- [29] P. Khuntia, M. Velazquez, Q. Barthélémy, 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).
- [30] M. A. de Vries, K. V. Kamenev, W. A. Kockelmann, J. Sanchez-Benitez, and A. Harrison, Magnetic ground state of an experimental  $s = 1/2$  kagome antiferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 157205 (2008).
- [31] M. R. Norman, *Colloquium*: Herbertsmithite and the search for the quantum spin liquid, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 041002 (2016).
- [32] 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  $\text{YbMgGaO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **117**, 097201 (2016).
- [33] Y. Li,  $\text{YbMgGaO}_4$ : A triangular-lattice quantum spin liquid candidate, *Adv. Quantum Technol.* **2**, 1900089 (2019).
- [34] M. D. Welch and J. Najorka, Hydroxyperovskites: An overlooked class of potential functional materials, *Crystals* **15**, 251 (2025).
- [35] B. Lafuente, H. Yang, and R. T. Downs, Crystal structure of tetrwickmanite,  $\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$ , *Acta Crystallogr. E* **71**, 234 (2015).
- [36] A. R. Kampf, J. Désor, M. D. Welch, C. Ma, and G. Möhn, Zincostottite,  $\text{ZnGe}(\text{OH})_6$ , the zinc analogue of stottite from Tsumeb, Namibia, *Mineral. Mag.* **88**, 1 (2024).
- [37] L. C. Basciano, R. C. Peterson, P. L. Roeder, and I. Swainson, Description of schoenfliesite,  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ , and roxbyite,  $\text{Cu}_{1.72}\text{S}$ , from a 1375 BC shipwreck, Rietveld neutron-diffraction refinement of synthetic schoenfliesite, wickmanite,  $\text{MnSn}(\text{OH})_6$ , and burtite,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , *Canad. Mineral.* **36**, 1203 (1998).
- [38] A. A. Kulbakov, E. Häußler, K. K. Parui, A. Mannathanath Chakkingal, N. S. Pavlovskii, V. Y. Pomjakushin, L. Cañadillas Delgado, T. Hansen, D. C. Peets, T. Doert, and D. S. Inosov, Correlated proton disorder in the crystal structure of the double hydroxide perovskite  $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ , *Phys. Rev. Mater.* **9**, 033603 (2025).
- [39] J. D. Bernal and R. H. Fowler, A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [40] L. Pauling, The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- [41] G. Malenkov, Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 283101 (2009).
- [42] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [43] Y. Skourski, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, A. V. Andreev, and J. Wosnitza, High-field magnetization of  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ , *Phys. Rev. B* **83**, 214420 (2011).
- [44] P. Fischer, G. Frey, M. Koch, M. Könnecke, V. Pomjakushin, J. Schefer, R. Thut, N. Schlumpf, R. Bürgi, U. Greuter, S. Bondt, and E. Berruyer, High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ, *Physica B Condens. Matter* **276–278**, 146 (2000).
- [45] I. Puente Orench, J. F. Clergeau, S. Martínez, M. Olmos, O. Fabero, and J. Campo, The new powder diffractometer D1B of the Institut Laue Langevin, *J. Phys.: Conf. Ser.* **549**, 012003 (2014).
- [46] K. K. Parui, A. A. Kulbakov, E. Häußler, N. S. Pavlovskii, A. Mannathanath Chakkingal, M. Avdeev, R. Gumeniuk, S. Granovsky, A. Mistonov, S. A. Zvyagin, T. Doert, D. S. Inosov, and D. C. Peets, Disordered ground state in the 3D face-centred frustrated spin- $\frac{5}{2}$  system  $\text{MnSn}(\text{OH})_6$  (2025), arXiv:2502.12433 [cond-mat.str-el].
- [47] A. A. Kulbakov, E. Häußler, A. Mannathanath Chakkingal, N. S. Pavlovskii, K. K. Parui, S. A. Granovsky, S. Gaß, L. T. Corredor Bohórquez, A. U. B. Wolter, S. A. Zvyagin, Y. V. Skourski, V. Y. Pomjakushin, I. Puente-Orench, D. C. Peets, T. Doert, and D. S. Inosov, Data underpinning: Spin liquid mimicry

- in the hydroxide double perovskite CuSn(OD)<sub>6</sub> induced by correlated proton disorder (2025), OPARA repository, Technische Universität Dresden, doi:[10.25532/OPARA-790](https://doi.org/10.25532/OPARA-790).
- [48] D. C. Peets, D. Inosov, A. Kulbakov, K. Parui, I. Puente Orench, and H. Yoshida, Magnetic structure of kagome Inkapellasite, InCu<sub>3</sub>(OD)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, Institut Laue-Langevin (ILL), doi:[10.5291/ILL-DATA.5-31-2952](https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.5-31-2952).