

СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛА НАБОКОИТА С КВАДРАТНЫМИ РЕШЕТКАМИ КАГОМЭ ИОНОВ Cu^{2+} , ПРОЯВЛЯЮЩИМИ СВОЙСТВА СПИНОВОЙ ЖИДКОСТИ

Муртазов А.Ф.¹, Маркина М.М.^{1,2}, Лысенко К.А.¹, Долгих В.А.¹, Бердонос П.С.^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, murtazoevalisher@gmail.com

²МИСИС, Москва, Россия

Минерал *набокоит* $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ впервые обнаружен на Центральном фумарольном поле южного крыла Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного извержения вулкана Толбачик, Камчатка [Попов и др., 1987; Pertlik et al., 1988]. Структура данного минерала представляет собой тетрагональную ячейку с пространственной группой $P4/ncc$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 9.833 \text{ \AA}$ и $c = 20.591 \text{ \AA}$. В структуре *набокоита* имеются 3 кристаллографически независимых иона меди (II), по одной позиции у теллура(IV) и калия, а у серы(VI) имеются две позиции, где атом Cu1 располагается в октаэдрическом окружении из пяти анионов O^{2-} и одного Cl^- : $\text{Cu1O}_5\text{Cl}$. Cu3 также расположен в октаэдрическом окружении, но уже образованном шестью анионами кислорода Cu3O_6 , тогда как Cu2 окружен 4 анионами O^- и одним Cl^- , соответственно, находясь в основании пирамиды $\text{Cu2O}_4\text{Cl}$. В свою очередь, атом теллура находится на вершине правильной тетрагональной пирамиды Te1O_4 , а ионы серы S1 и S2 в типичном тетраэдрическом окружении SO_4 . Калий же располагается в сильно искаженной гексагональной антипризме K1O_{12} . В структуре *набокоита* полиэдры $\text{Cu1O}_5\text{Cl}$ и Cu3O_6 через общие вершины и грани формируют зигзагообразный слой параллельно плоскости ab . Этот слой «богатый» медью слой декорирован тетраэдрами SO_4 и пирамидами TeO_4 . Калий, как и полиэдры $\text{Cu2O}_4\text{Cl}$ находится в межслоевом пространстве.

Подрешетка из ионов Cu1 и Cu3 в структуре *набокоита*, представляет собой так называемую квадратную решетку кагомэ (КРК). Она представляет высокий интерес, так как магнитный момент на Cu^{2+} в такой решетке с высокой вероятностью окажется во фрустрированном состоянии. В таком случае фрустрация препятствует формированию дальнего магнитного упорядочения и формированию спиновой жидкости. Однако ион меди Cu2 находится вне КРК и расположен между ними, что может обеспечить формирование дальнего магнитного упорядочения. В связи с этим в настоящей работе нами проведен систематический анализ структу-

ры и магнитных свойств полученных соединений $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Поликристаллические образцы $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), были получены методом твердофазного спекания, в вакуумированных запаянных ампулах при температуре $T = 500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве исходных веществ брали CuO , хлориды и бромиды щелочных металлов, TeO_2 , CuSO_4 , все реагенты брались в стехиометрическом соотношении. Для получения монокристаллов $\text{CsCu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ использовался метод химического газового транспорта. Исходные вещества брали аналогично тем, что использовалось при синтезе поликристаллов, за исключением транспортного агента, добавленного нами в виде SOCl_2 . Температура «холодной» зоны печи составляла $500 \text{ }^\circ\text{C}$, а «горячей» $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Все полученные соединения изоструктурны минералу *набокоиту*, с ожидаемыми изменениями параметров элементарной ячейки. Значительное увеличение параметра c при замене K на более крупные Rb , Cs и уменьшение при замене на Na закономерно и связано с размером катиона A^+ и позицией щелочного металла в структуре, за счет чего слои КРК отдаляются друг от друга.

Исследование магнитных свойств соединения $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) демонстрирует низкотемпературный пик в теплоемкости, предсказанный для КРК, не восприимчивый по отношению к магнитному полю до 9 Тл. Предположительно, эти пики относятся к синглет-синглетным переходам. В $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ низкотемпературная аномалия больше похожа на плечо и может подавляться магнитным полем. Это может быть связано с синглетно-триплетными возбуждениями. Кроме того, $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ испытывают переход в магнитоупорядоченное состояние, вызванный дополнительными ионами Cu2 . В соединениях рубидия и цезия при температурах выше 2 К признаков дальнего порядка обнаружено не было. Однако нельзя исключать, что упорядочение будет иметь место при более низких температурах. Таким образом, мы предполагаем, что дальний антиферромагнитный порядок касается только подсистемы

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, полученные при уточнении структур методом Ритвельда для $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$

Параметр	Na	K	Rb	Cs
Излучение трубки	Cu K α			
Длина волны (Å)	1.54187			
Пространственная группа	P4/ncc			
Z	4			
a (Å)	9.75912(8)	9.79668(7)	9.82430(5)	9.84805(10)
c (Å)	20.1837(2)	20.5185(2)	20.75881(15)	21.1652(3)
V (Å ³)	1922.30(3)	1969.26(3)	2003.58(2)	2052.69(3)
ρ_{calc} (g/cm ³)	4.0605	4.018	4.103	4.1582
2 θ (°)	5.000–89.997			
Количество точек	7008			
ПО	Jana2006			
Количество параметров	59	58	63	58
R-фактор (%)	$R_p = 2.48$ $R_{wp} = 3.36$ $R_{exp} = 1.81$	$R_p = 3.09$ $R_{wp} = 4.05$ $R_{exp} = 2.65$	$R_p = 2.24$ $R_{wp} = 2.96$ $R_{exp} = 1.67$	$R_p = 2.36$ $R_{wp} = 3.10$ $R_{exp} = 1.74$
Goodness of Fit	1.86	1.53	1.77	1.78

ионов Cu²⁺, тогда как ионы Cu¹⁺ и Cu³⁺ поддерживают состояние спиновой жидкости. Синтез семейства набокитоподобных соединений с систематически изменяющимися параметрами открывает перспективу проверки многочисленных модельных концепций, предложенных для этого класса низкоразмерных магнетиков.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00205.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С. и др. Набокит $Cu_7TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ и атласовит $Cu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ – новые минералы вулканических эффузивов // Зап. ВМО. 1987. Т. 116. № 3. С. 358–366.
2. Pertlik F., Zemann J. The crystal structure of nabokite, $Cu_7TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$: The first example of a Te(IV)O₄ pyramid with exactly tetragonal symmetry // Mineralogy and Petrology. 1988. V. 38. P. 291–298.