

# Магнетизм полианионных соединений переходных металлов

(Обзор)

И.Л. Данилович<sup>1</sup>, О.С. Волкова<sup>1,2</sup>, А.Н. Васильев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, г. Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, 620002, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва, 101000, Россия  
E-mail: anvas2000@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

Магнитные свойства полианионных соединений 3d-переходных металлов заметно отличаются от таковых в моноанионных соединениях. Простейшими из них могут считаться объекты, в структуре которых присутствуют катионы только одного металла в ряду Ti–Cu и несколько различных анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $(OH)^-$ ,  $O^{2-}$ ). Орбитали металла по-разному перекрываются с орбиталями галогена, гидроксильных групп и кислорода, чем обусловлен большой разброс и конкуренция различных обменных взаимодействий в полианионных соединениях. В то же время в таких соединениях отсутствует обмен с участием других катионов, в частности непереходных металлов. Физика полианионных магнетиков изучена слабо, поскольку такие объекты, как правило, химически активны и требуют особых мер при проведении физических измерений.

Магнітні властивості поліаніонних сполук 3d-перехідних металів помітно відрізняються від таких в моноаніонних сполуках. Найпростішими з них можуть вважатися об'єкти, в структурі яких присутні катіони тільки одного металу в ряду Ti–Cu та кілька різних аніонів ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $(OH)^-$ ,  $O^{2-}$ ). Орбітальні металу по-різному перекриваються з орбіталями галогену, гідроксильних груп та кисню, чим обумовлений великий розкид і конкуренція різних обмінних взаємодій в поліаніонних сполуках. У той же час в таких сполуках відсутній обмін за участю інших катіонів, зокрема неперехідних металів. Фізика поліаніонних магнетиків вивчена слабо, оскільки такі об'єкти, як правило, хімічно активні й потребують особливих заходів при проведенні фізичних вимірювань.

PACS: 75.10.Kt Квантовые спиновые жидкости, фазы на валентных связях и аналогичные явления;  
75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия;  
75.40.Cx Статические свойства (параметр порядка, статическая восприимчивость, теплоемкость, критические экспоненты и т.д.).

Ключевые слова: полианионные соединения, переходные металлы, магнитные свойства.

## Содержание

Введение .....	666
1. Оксигалогениды переходных металлов .....	666
1.1. Спин-пайерлсовская нестабильность в $TiOX$ ( $X = Cl, Br$ ) .....	666
1.2. Магнитоструктурный переход в $VOCl$ .....	668
1.3. Магнитная фазовая диаграмма $CrOCl$ .....	669
1.4. Магнитоструктурный переход в $FeOCl$ .....	669
1.5. Антиферромагнетик со структурой пирохлора $Cu_2OCl_2$ .....	669
2. Гидроксигалогениды переходных металлов семейства $M(OH)X$ ( $X = F, Cl$ ) .....	670
2.1. Антиферромагнитное упорядочение в $Co(OH)F$ .....	670
2.2. Антиферромагнетик с невоспроизводимым беспорядком в структуре $Cu(OH)F$ .....	671

2.3. Решетка Шастри–Сазерленда в $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ .....	672
3. Гидроксигалогениды переходных металлов семейства $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).....	673
3.1. Последовательные антиферромагнитные переходы в $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) .....	673
3.2. Антиферромагнитный переход и спиновые флуктуации в деформированной решетке кагоме в $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .....	674
3.3. Состояние спинового стекла и дальний магнитный порядок в $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).....	675
3.4. Экзотическое основное состояние в $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .....	676
3.5. Спин-стеклоподобное состояние в клиноатакамите $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .....	677
3.6. Антиферромагнитные переходы в боталлаките и атакамите $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .....	678
4. Сложные гидроксигалогениды меди .....	679
4.1. Тримеризованное основное состояние в $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ .....	679
4.2. Скошенное антиферромагнитное состояние в $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ .....	680
Заключение .....	681
Литература.....	681

### Введение

В настоящей статье дан обзор результатов исследования магнитных свойств простейших полианионных соединений 3d-переходных металлов. Полианионные соединения легких переходных металлов представлены в основном оксигалогенидами  $\text{MOX}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Промежуточные переходные металлы 3d-ряда входят в состав гидроксигалогенидов  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Для тяжелых переходных металлов существуют также гидроксигалогениды состава  $\text{M}(\text{OH})\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ). Группа медных полианионных соединений наиболее обширна и включает в дополнение к уже упомянутым системам  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ ,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ .

### 1. Оксигалогениды переходных металлов

#### 1.1. Спин-пайерловская нестабильность в $\text{TiOX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Оксигалогениды титана состоят из бислоев, показанных на рис. 1. Здесь катионы титана  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ,  $S = 1/2$ ) находятся в окружении четырех атомов кислорода и

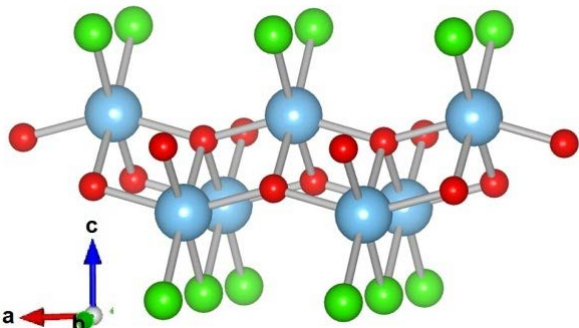


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Фрагмент кристаллической структуры  $\text{TiOCl}$ . Катионы титана показаны сферами наибольшего размера и соединены с лигандными анионами хлора (сферы среднего размера) и кислорода (маленькие сферы).

двух атомов галогена. Искаженные октаэдры  $\text{TiO}_4\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), соединенные между собой по кислородным ребрам, формируют двумерные слои в кристаллографической плоскости  $ab$ .

Как показано на рис. 2, исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости, коэффициента теплового расширения и теплоемкости монокристаллов  $\text{TiOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) выявили наличие двух фазовых переходов при 67 и 91 К в  $\text{TiOCl}$  и при 28 и 48 К в  $\text{TiOBr}$  [1]. Причем низкотемпературный переход при  $T_{\text{Cl}}$  обладает признаками фазового перехода первого рода, а именно сопровождается острым пиком и сту-

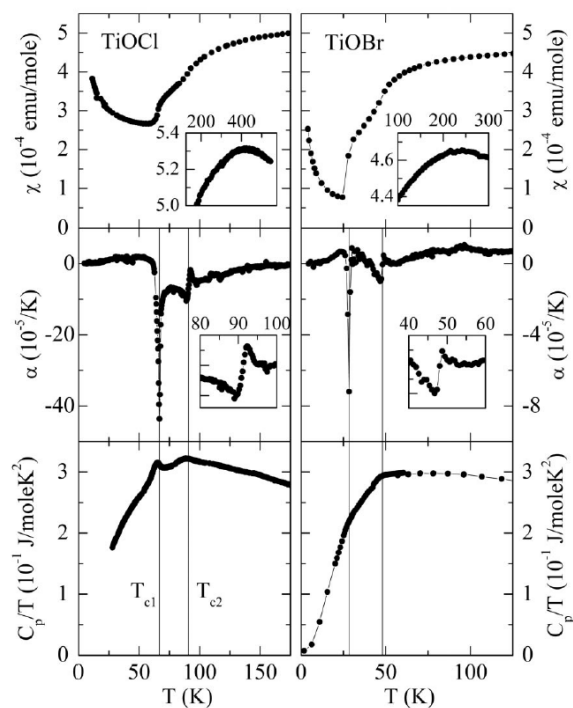


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$ , коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и теплоемкости  $C_p$  для  $\text{TiOCl}$  (слева) и  $\text{TiOBr}$  (справа) [1].

пенькой на зависимостях  $\alpha(T)$ , тогда как высокотемпературный переход при  $T_{C2}$  близок к фазовому переходу второго рода. При высоких температурах на зависимостях  $\chi(T)$  присутствуют широкие максимумы при 400 К в  $\text{TiOCl}$  и 240 К в  $\text{TiOBr}$ , свидетельствующие о низкоразмерных корреляциях [2,3]. Обработка экспериментальных данных в модели однородной антиферромагнитной цепочки Боннера–Фишера, где температура максимума  $T_{\text{max}}$  и интеграл обменного взаимодействия  $J$  связаны как  $T_{\text{max}}/J = 0,64$  [4], позволила определить интеграл обменного магнитного взаимодействия  $J$  равным 660 К в  $\text{TiOCl}$  и 375 К в  $\text{TiOBr}$ .

Для объяснения поведения  $\text{TiOCl}$  первоначально был предложен сценарий спин-пайерлсовского перехода, наблюдающегося в однородных антиферромагнитных цепочках и сопровождающегося разбиением однородной цепочки на димеры [2]. Первопринципные расчеты энергетического спектра показали, что в этой системе электрон может находиться на орбиталях группы  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Расчет в приближении LDA+ $U$  выявил присутствие в структуре линейных однородных цепочек, образованных при перекрытии  $d_{xy}$  орбиталей титана с орбиталями лигандов, как показано на рис. 3 [2].

Однако в эту модель не укладывались два фазовых перехода при  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$ , первый род фазового перехода при  $T_{C1}$ , наблюдения неэквивалентных позиций титана в ЯМР исследованиях при низких температурах [5] и появление несоизмеримых структурных сателлитов между  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  [6].

Исследование инфракрасных спектров на пропускание [1] выявило, что в этих соединениях магнитоактивной является  $d_{y^2-z^2}$  орбиталь. Была обнаружена фонная мода при 21,8 мэВ в  $\text{TiOBr}$  и 22,3 мэВ в  $\text{TiOCl}$ , отвечающая смещениям ионов титана вдоль оси  $a$ , как показано на рис. 4. Эта мода заметно подавлялась в интервале  $T_{C1}-T_{C2}$ , что связывалось с неэквивалентностью соседних ионов титана.

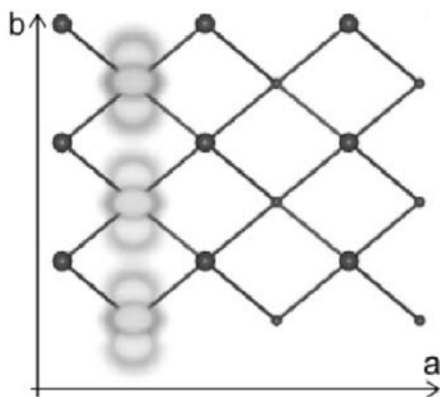


Рис. 3. Устройство двумерного бислоя титана. Сферами большего и меньшего размера показаны атомы титана, расположенные сверху и внизу бислоя. Орбитали  $d_{xy}$  формируют однородные цепочки вдоль оси  $b$  [2].

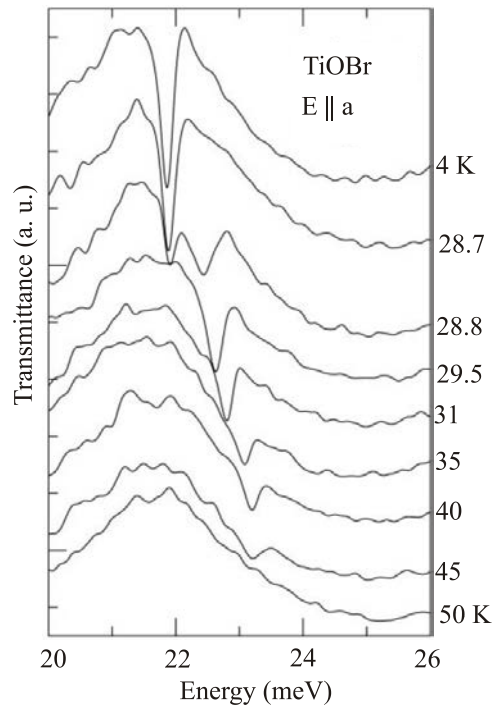


Рис. 4. Оптические спектры на пропускание в инфракрасной области для монокристаллов  $\text{TiOBr}$  для  $\mathbf{E} \parallel a$  [1].

Для бислоев титана были предложены два варианта разбиения на димеры, как показано на рис. 5. Эти случаи отличаются синфазным (а) и противофазным (б) разбиением соседних цепочек в слое. В случае синфазного разбиения в структуре присутствуют две неэквивалентные позиции титана, тогда как в другом случае позиция только одна, как показано пунктирным квадратом на рис. 5(б). Предполагается, что в интервале от  $T_{C1}$  до  $T_{C2}$  оксигалогениды  $\text{TiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) содержат обе эти фазы, а ниже  $T_{C1}$  остается только одна фаза.

Тем самым полный набор данных различных методов указал на неприменимость канонической спин-пайерлсовской модели для объяснения свойств оксигалогенидов титана  $\text{TiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). В этих соединениях фактически реализовался двумерный случай этой модели, т.е. промежуточная фаза в интервале  $T_{C1}-T_{C2}$  возникает за счет фрустрированного взаимодействия между цепочками [1].

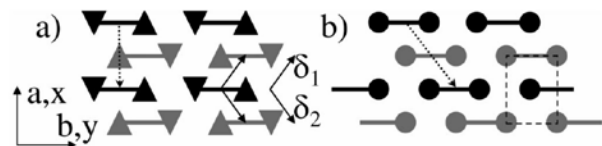


Рис. 5. Модели спиновых димеров титана в бислоевой структуре  $\text{TiOX}$ . Черным и серым цветами обозначены атомы одного из слоев в бислое. Расположение димеров в соседних цепочках в слое в фазе (а) и противофазе (б), как показано пунктирными стрелками [1].

### 1.2. Магнитоструктурный переход в VOCl

Оксихлорид ванадия изоструктурен оксихлориду титана. При комнатной температуре он обладает орторомбической структурой  $Pm\bar{m}n$  с одной кристаллографической позицией ванадия. Однако катионы  $V^{3+}$  имеют два электрона на  $d$ -оболочке, что привносит в эту систему аспекты двумерного магнетизма.

Так, температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла VOCl, показанные на рис. 6, демонстрируют широкий максимум при  $T = 150$  К, излом при  $T_N = 80,5$  К и падение практически до нуля для продольной компоненты  $\chi_{||}$ , а также почти постоянные значения для поперечных компонент  $\chi_{\perp}$  при  $T < T_N$ . Широкий корреляционный максимум указывает на низкоразмерные антиферромагнитные корреляции в системе. Обработка зависимости  $\chi(T)$  в модели двумерного гейзенберговского антиферромагнетика, показанная на рис. 6 сплошной линией, позволяет оценить величину интеграла антиферромагнитного обменного взаимодействия как  $J = 34,5$  К [7].

Интерпретация спектров дифракции нейтронов в этом соединении была затруднена в первых работах [7,8], поскольку главный обнаруженный магнитный пик описывался волновым вектором  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Он задавал простую антиферромагнитную решетку или последовательность «+» и «-» с проекциями моментов вдоль трех кристаллографических направлений, что противоречило данным магнитной характеристики [8].

Комбинация данных экспериментов по нейтронной дифракции и синхротронному излучению [9] позволила выявить наличие в VOCl структурного перехода в моноклинную  $P2/n$  фазу при  $T_N$ . На рис. 7 приведена температурная эволюция структурных пиков (212) и (121).

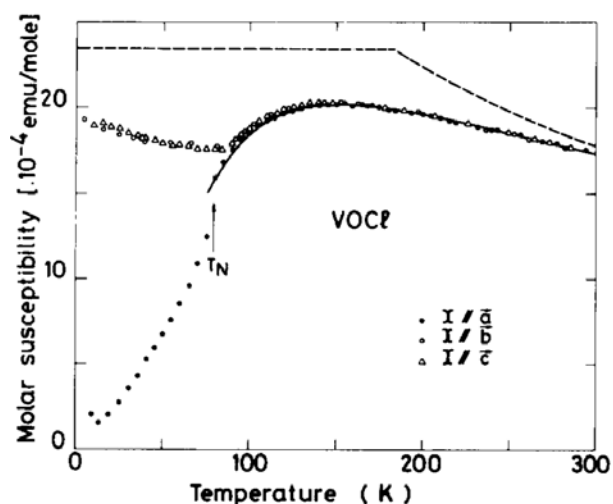


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла VOCl. Сплошной линией показана обработка в модели двумерной гейзенберговской системы, пунктир — зависимость  $\chi(T)$  с тем же обменом в модели среднего поля [7].

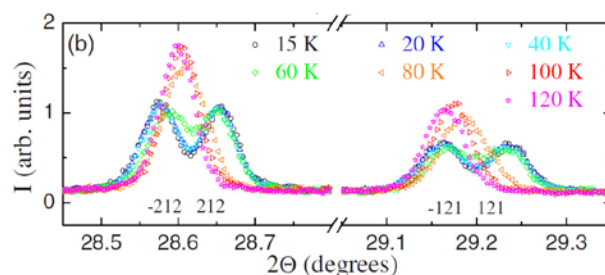


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость пиков (212) и (121) рентгеновских дифрактограмм, полученных из экспериментов по синхротронному излучению в VOCl [9].

Детальное исследование параметров структуры показало, что атомы ванадия приближаются к кислородным лигандам и удаляются от лигандов хлора. Ванадиевый бислой становится более плоским, так что появляются короткие и длинные связи между атомами ванадия из соседних слоев. На рис. 8 приведена магнитная структура, определенная в VOCl при низких температурах из спектров нейтронной дифракции.

В данном случае атомы ванадия из одного слоя соединены обменными взаимодействиями  $J_a$  и  $J_b$ , тогда как между слоями — диагональными обменов  $J^>$  и  $J^<$ .

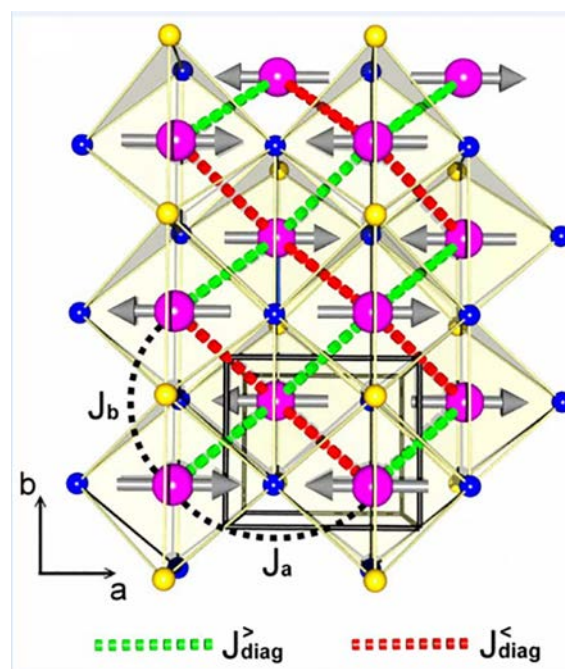


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Магнитная структура VOCl. Сферами желтого цвета обозначены атомы хлора, синими — атомы кислорода, фиолетовыми — атомы ванадия. Черными линиями показана элементарная ячейка. Направления магнитных моментов обозначены стрелками. Черными пунктирными линиями показаны антиферромагнитные обмены V–O–V. Зеленой и красной пунктирными линиями показаны антиферромагнитный и ферромагнитный магнитные обмены с прямым перекрытием ванадиевых орбиталей [9].

Обмены в одном слое возможны по пути V–O–V вдоль осей  $a$  и  $b$ . Углы связей здесь меньше  $180^\circ$  и заметно больше  $90^\circ$ , что определяет антиферромагнитный знак обменного взаимодействия. При высоких температурах расстояния между атомами в соседних слоях равны, причем наиболее вероятным механизмом обменных магнитных взаимодействий является прямое перекрытие ванадиевых орбиталей. Это диагональное взаимодействие сильно фрустрировано обемами  $J_a$  и  $J_b$ . Тем самым, при  $T_N = 80,5$  К система демонстрирует небольшое моноклинное искажение, которое приводит к появлению длинных и коротких диагональных связей, обозначенных разными цветами на рис. 8, что приводит к снятию фрустрации диагональных обменов и стабилизации антиферромагнитной структуры вдоль оси  $a$ . Величина магнитного момента в упорядоченной фазе сильно редуцирована по сравнению с теоретическим значением и составляет  $1,3 \mu_B$  [9].

### 1.3. Магнитная фазовая диаграмма CrOCl

Оксихлорид хрома CrOCl изоструктурен описанным ранее оксигалогенидам. Это соединение содержит бислои магнитоактивных центров хрома  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ , что предполагает наполовину заполненные орбитали  $d_{y^2-z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Термодинамические свойства, включая температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и теплоемкости  $C_p(T)$ , указывают на наличие двух фазовых переходов, температуры которых зависят от внешнего магнитного поля, как показано на рис. 9, что указывает на их магнитную природу. В нулевом поле формирование магнитоупорядоченного состояния в CrOCl происходит в два этапа: при  $T = 27,2$  и  $13,5$  К. Причем магнитные моменты располагаются перпендикулярно магнитоактивным слоям. В системе присутствуют ферромагнитные обменные взаимодействия при высоких температурах, обеспечивающие положительную температуру Вейсса [10,11].

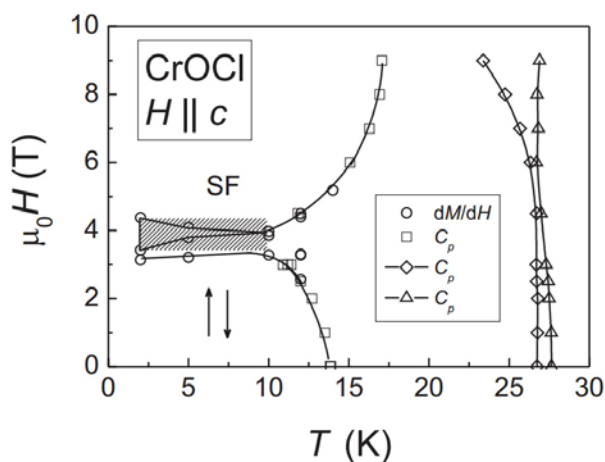


Рис. 9. Магнитная фазовая диаграмма CrOCl, построенная по данным термодинамических исследований [11].

Исследование структурных параметров с помощью синхротронного излучения выявило структурные искажения в системе при  $T = 13,5$  К, которые связывались с удвоением периода решетки вдоль оси  $b$  [11].

### 1.4. Магнитоструктурный переход в FeOCl

Оксихлорид железа является последним представителем в ряду оксигалогенидов переходных металлов. Он изоструктурен другим соединениям MOX и содержит бислои атомов железа  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ . Данные магнитных исследований выявили низкоразмерное поведение, проявляющееся в виде широкого максимума на зависимости  $\chi(T)$  при  $350$  К [12]. Это соединение испытывает переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние при  $T_N = 81$  К, который совмещен со структурными искажениями, как и в остальных представителях класса оксигалогенидов переходных металлов. Как следует из измерений эффекта Мессбауэра, магнитная структура в FeOCl неколлинеарна [13].

### 1.5. Антиферромагнетик со структурой пирохлора $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$

Минерал меланоталлит  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  кристаллизуется в структуру типа пирохлора с параметрами элементарной ячейки  $a = 9,542 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,712 \text{ \AA}$  и  $c = 7,396 \text{ \AA}$ . Ионы меди расположены в плакетках  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , соединенных по ребру и образующих цепочки (рис. 10). Внутри цепочки угол Cu–O–Cu равен  $102,9^\circ$ , угол Cu–Cl–Cu равен  $83,5^\circ$ , чему отвечают обмены  $J_{\text{intra}}^{(1)}$  и  $J_{\text{intra}}^{(2)}$  соответственно. Эти цепочки пересекаются между собой, углы Cu–O–Cu в межцепочечных суперобменах  $J_{\text{inter}}^{(1)}$  и  $J_{\text{inter}}^{(2)}$  равны  $103,8^\circ$  и  $122,6^\circ$  соответственно [14].

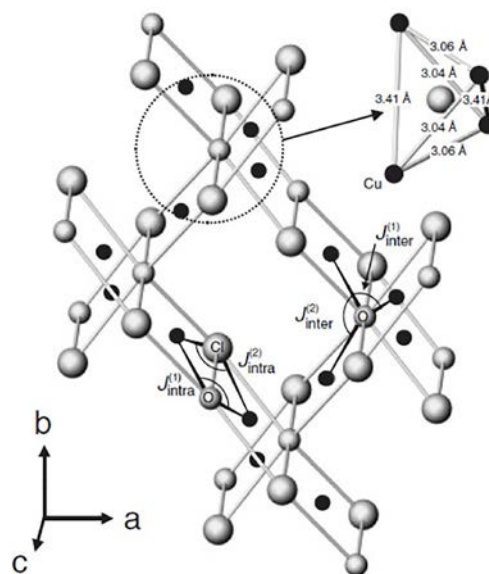


Рис. 10. Кристаллическая решетка  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [14].

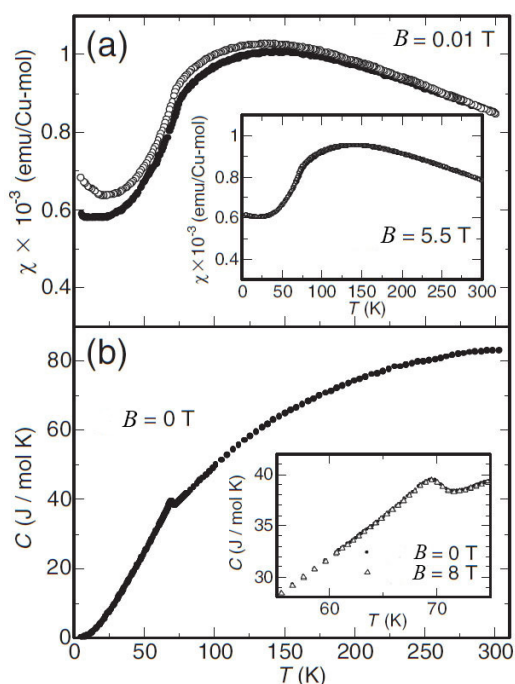


Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и теплоемкости (б) в  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [14]. На вставках к этим рисункам приведены результаты измерений в сильных магнитных полях.

На рис. 11 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости [14]. При 140 К на графиках магнитной восприимчивости виден широкий максимум, указывающий на низкораз-

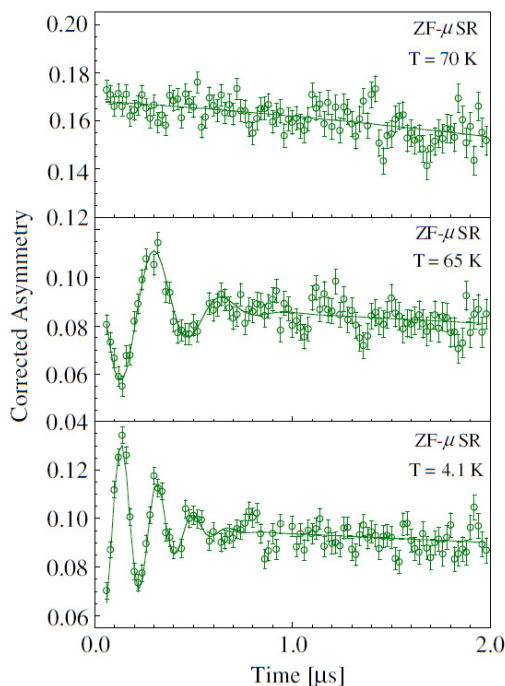


Рис. 12. Спектры мюонной спектроскопии в отсутствие внешнего магнитного поля в  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  [15].

мерные мотивы магнитной подсистемы. Высокотемпературные измерения наилучшим образом аппроксимируются моделью взаимодействующих гейзенберговских цепочек с отношением обменов  $J_{\text{inter}}/J_{\text{intra}} = 0,96$ . При 70 К наблюдается резкое падение магнитной восприимчивости, на температурной зависимости теплоемкости при той же температуре видна аномалия, что указывает на антиферромагнитный переход.

Спектры мюонной спектроскопии в нулевом магнитном поле при температурах 4–270 К представлены на рис. 12 [15]. Ниже 65 К четко наблюдались осцилляции, связанные с прецессией спина мюона во внутреннем магнитном поле, что указывает на установление дальнего магнитного порядка. Температура Нееля равна 70 К, что совпадает с данными термодинамических измерений.

## 2. Гидроксигалогениды переходных металлов семейства $\text{M}(\text{OH})\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ )

### 2.1. Антиферромагнитное упорядочение в $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$

Гидроксифторид кобальта  $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$  характеризуется пространственной группой  $Pnma$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 10,2753(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,11813(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,68437(14) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Октаэдры  $\text{Co}(\text{O},\text{F})_6$  соединены между собой по ребру, формируя двойные цепочки вдоль оси  $b$ . Цепочки имеют общие вершины, как показано на рис. 13 [16], между собой цепочки связаны водородными связями  $\text{O}-\text{H}-\text{F}$ . Данные рентгеновской дифракции указывают на отклонения от стехиометрии, что выражается в химической формуле  $\text{Co}(\text{OH})_{0,86(3)}\text{F}_{1,14(3)}$ .

Графики зависимостей магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне 2–300 К в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) и в отсутствие магнитного поля (ZFC) показаны на рис. 14 [16]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при температуре выше 150 К подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса  $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ , аппроксимация дает значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = 5,39 \mu_B$ , температуры Вейсса  $\Theta = -61,4 \text{ K}$ . Отрицательное значение температуры Вейсса  $\Theta$  указы-

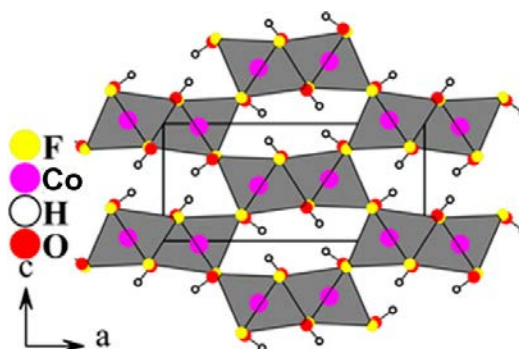


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура  $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$  в полиэдрическом представлении [16].

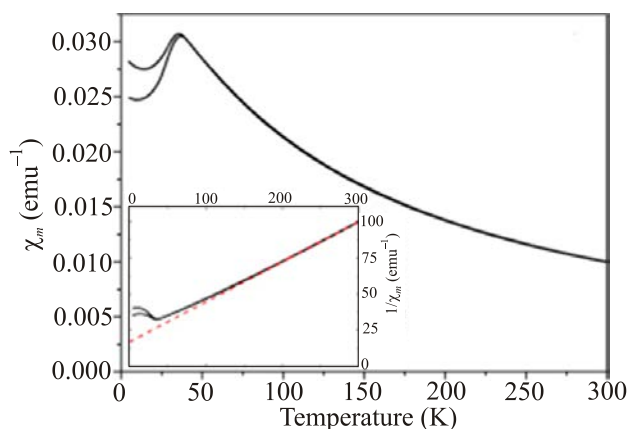


Рис. 14. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Co(OH)F}$ , измеренные в FC (верхняя кривая) и ZFC (нижняя кривая). На вставке представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости [16].

вает на преобладающую роль антиферромагнитного взаимодействия в магнитной подсистеме  $\text{Co(OH)F}$ . При  $T = 40$  К наблюдается излом, являющийся признаком антиферромагнитного перехода.

Магнитная структура низкотемпературной фазы была исследована с помощью рассеяния нейтронов на кристаллах  $\text{Co(OH)F}$  при 3 К. В структуре возникает антиферромагнитное расположение цепочек типа рутила, внутри цепочек моменты упорядочены антиферромагнитно, магнитные моменты направлены вдоль оси  $b$  [16].

## 2.2. Антиферромагнетик с невоспроизводимым беспорядком в структуре $\text{Cu(OH)F}$

В  $\text{Cu(OH)F}$  ионы двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  координированы по октаэдру, искаженному вследствие эффекта Яна–Теллера. В вершинах октаэдра расположены ионы фтора  $\text{F}^{1-}$  и ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ , принадлежащего гидроксильным группам  $(\text{OH})^{1-}$ . Кристаллическая структура  $\text{Cu(OH)F}$  может быть представлена в виде слабо связанных между собой слоев полиэдров  $\text{Cu(OH)}_3\text{F}_3$ . В пределах слоя ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связаны между собой обменным взаимодействием по связям  $\text{Cu-O-Cu}$  и  $\text{Cu-F-Cu}$ , как показано на рис. 15 [17].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  для различных образцов  $\text{Cu(OH)F}$ , измеренные в поле  $B = 0,1$  Тл в интервале температур 2–300 К, показаны на рис. 16 [17]. При высоких температурах зависимости  $\chi(T)$  подчиняются закону Кюри–Вейсса. Из обработки зависимости  $\chi(T)$  в интервале температур  $T = 200$ –300 К следует, что константа Кюри  $C = 0,44$  эме/(моль·К), температура Вейсса  $\Theta = 15$  К. Полученная экспериментально константа Кюри  $C$  определяет эффективный магнитный момент  $\text{Cu(OH)F}$  как  $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_B$ , что может быть сопоставлено со значением эффективного магнитного момента свободного иона меди  $\mu_{\text{Cu}} = 1,73 \mu_B$ . Положительное значение тем-

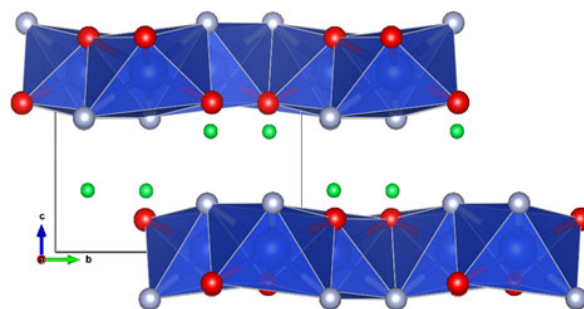


Рис. 15. (Онлайн в цвете) Структура  $\text{Cu(OH)F}$  в полиэдрическом представлении в плоскости  $bc$ , зеленым цветом показаны ионы водорода [17].

пературы Вейсса  $\Theta$  указывает на преобладающую роль ферромагнитного взаимодействия в магнитной подсистеме  $\text{Cu(OH)F}$ . При понижении температуры вклад антиферромагнитных обменных взаимодействий быстро увеличивается, что показано на вставке к рис. 16. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости различных образцов  $\chi(T)$  наблюдается максимум при  $T_N = 9,5$ –12,5 К, который говорит о формировании статического магнитного порядка. Разброс значений температуры Нееля связан с невоспроизводимым беспорядком в структуре  $\text{Cu(OH)F}$ .

При  $T < T_N$  на графиках полевых зависимостей намагниченности  $\text{Cu(OH)F}$ , показанных на рис. 17, видны аномалии, характерные для спин-флоп переходов в поликристаллических образцах. Измерения намагниченности в импульсных полях до 30 Тл дают максимальное значение момента  $M_{30 \text{ Тл}} = 0,86 \mu_B/\text{форм.ед.}$  при 2,4 К, насыщения не происходит (теоретическое значение магнитного момента насыщения  $M^{\text{theor}} = ngS\mu_B/\text{форм.ед.} = 1,09 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ). Поле спин-флопа при 2 К составляет примерно  $B_{sf} \sim 3,5$  Тл, заметного спин-флип перехода не обнаружено, что показано на вставке к рис. 17.

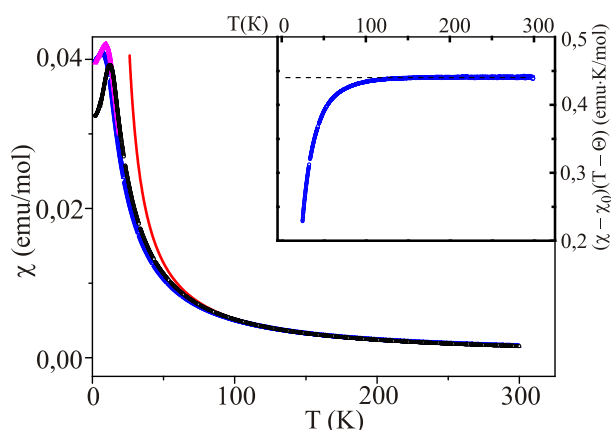


Рис. 16. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости различных образцов  $\text{Cu(OH)F}$  в поле  $B = 0,1$  Тл. Красной линией показана аппроксимация законом Кюри–Вейсса. На вставке: зависимость константы Кюри  $C$  от температуры, пунктиром показана  $C = 0,44$  эме/(моль·К) [17].

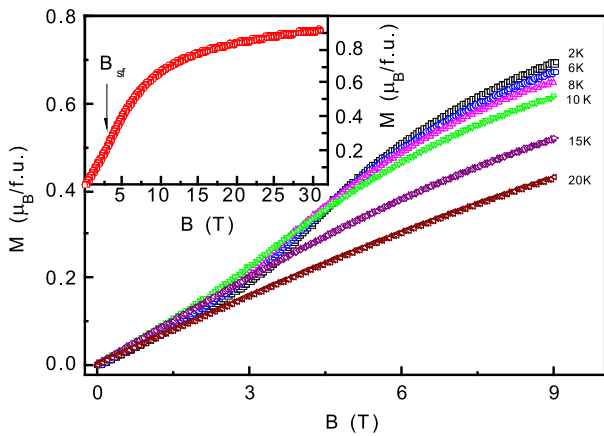


Рис. 17. (Онлайн в цвете) Полевые зависимости намагниченности Cu(OH)F при температурах  $T = 2\text{--}20$  К. На вставке: намагниченность в импульсном магнитном поле при  $T = 2,4$  К [17].

Температурные зависимости теплоемкости Cu(OH)F в различных магнитных полях показаны на рис. 18. На зависимости  $C_p(T)$  при  $B = 0$  Тл виден широкий максимум, который смещается в область более низких температур с увеличением магнитного поля, что согласуется с предположением о подавлении антиферромагнитного порядка во внешнем магнитном поле. Широкая аномалия на температурной зависимости теплоемкости и невозпроизводимость низкотемпературных особенностей магнитной восприимчивости позволяют предположить наличие некоторого магнитного беспорядка в основном состоянии.

Данные мюонной спектроскопии (рис. 19) свидетельствуют о наличии лишь ближнего магнитного порядка в основном состоянии, при этом критическая температура сопоставима с определенной в измерениях восприимчивости и теплоемкости. Кривые ас- и dc-восприимчивости в FC- и ZFC-режимах нетипичны для систем типа «спиновое стекло», поэтому магнитный беспорядок можно

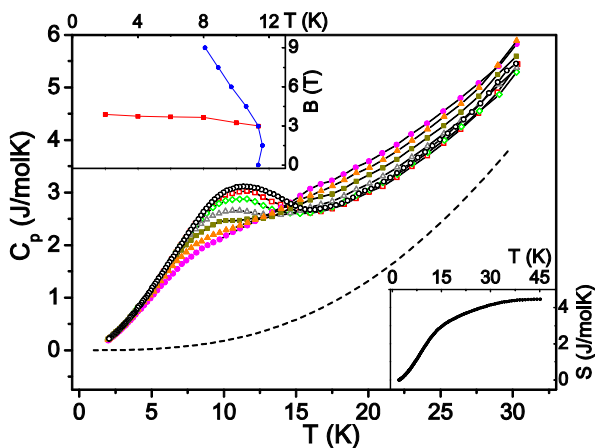


Рис. 18. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплоемкости Cu(OH)F в магнитных полях  $B = 0\text{--}9$  Тл. На вставке справа снизу: зависимость магнитной энтропии  $S$  от температуры. На вставке слева вверху: магнитная фазовая диаграмма [17].

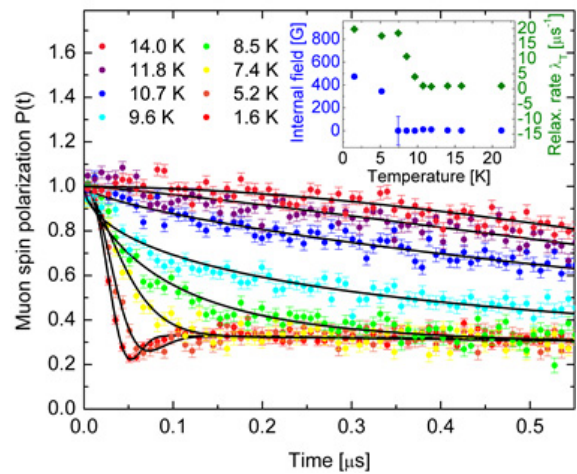


Рис. 19. (Онлайн в цвете) Временные зависимости поляризации мюонов в Cu(OH)F при различных температурах, линиями выделены аппроксимирующие кривые. На вставке: зависимость скорости релаксации и величины внутренних магнитных полей от температуры [17].

связать с взаимными перестановками анионов  $(\text{OH})^-$  и  $\text{F}^-$ , так как эти перестановки изменяют величины обменных взаимодействий [17].

### 2.3. Решетка Шастри–Сазерленда в Cu(OH)Cl

Хорошо изученным полианионным соединением является минерал беллоит, имеющий химическую формулу Cu(OH)Cl. Он имеет моноклинную элементарную ячейку, принадлежащую пространственной группе  $P2_1/c$ , с параметрами  $a = 6,2953 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,6943 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,5580 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118,38^\circ$  [18]. Ионы меди находятся в квадратном окружении, формируя плакетки CuO<sub>3</sub>Cl. Слоистая структура этого соединения ярко выражена, внутри слоя соединенные по ребру квадраты CuO<sub>3</sub>Cl образуют димеры, как показано на рис. 20(a). Димеры соединены между собой через углы квадратов, причем обмены между разными димерами формально могут быть различными. В двумерном магнитном слое реализуется модель обменных магнитных взаимодействий типа Шастри–Сазерленда, как показано на рис. 20(b). Соседние слои связаны между собой водородными

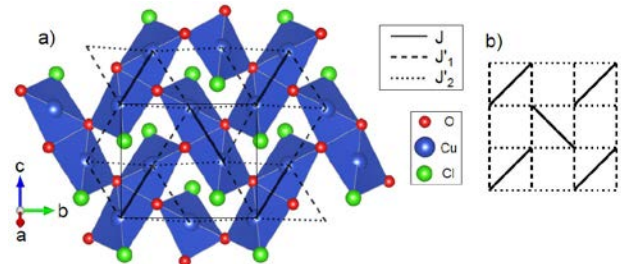


Рис. 20. (Онлайн в цвете) Структура Cu(OH)Cl: (a) схема слоя; (b) решетка Шастри–Сазерленда.  $J$  — обмен внутри димера  $J_1$ ,  $J_2$  — междимерные взаимодействия [19].



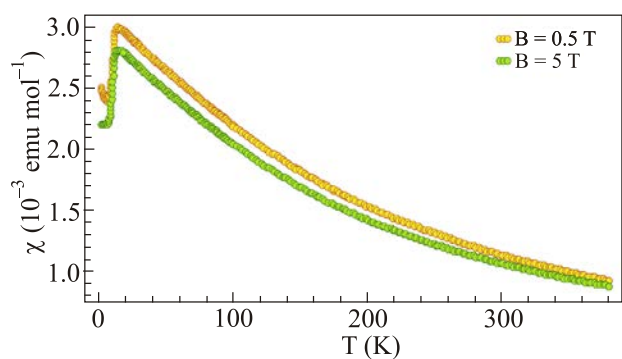


Рис. 21. (Онлайн в цвете) Магнитная восприимчивость  $\text{Cu(OH)Cl}$  в широком интервале температур в различных магнитных полях [19].

связями между  $\text{OH}^-$ -группой одного слоя и ионом  $\text{Cl}^-$  другого слоя. Таким образом, основное спиновое состояние зависит не только от  $J/J'$ , но и от величины обмена  $J_{\text{int}}$  между слоями [19].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости в различных магнитных полях представлены на рис. 21. При низких температурах наблюдается некоторое расхождение экспериментальных данных, что указывает на наличие небольшого количества примеси, в связи с этим более надежными являются измерения в большем магнитном поле. Аппроксимация высокотемпературной части кривой законом Кюри–Вейсса дает значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = 1,79 \mu_B$  и температуры Вейсса  $\Theta = -80 \text{ K}$ . Антиферромагнитные обмены доминируют при высоких температурах. При  $T_N = 11 \text{ K}$  наблюдается резкий спад магнитной восприимчивости, что указывает на формирование фазы Нееля в решетке Шастри–Сазерленда [19].

Теплоемкость  $\text{Cu(OH)Cl}$  демонстрирует острый пик при  $11 \text{ K}$ , что подтверждает формирование дальнего магнитного порядка в  $T_N$ . Первопринципные вычисления дают наилучшее согласие с экспериментальными данными при следующих значениях обменных интегралов:  $J = 80 \text{ K}$ ,  $J' = 60 \text{ K}$ ,  $J_{\text{int}} = 30 \text{ K}$ , что дает  $J/J' = 0,75$ . Для решетки Шастри–Сазерленда критическое значение  $J/J' = 0,765$ , выше этого значения основным состоянием является неелевская фаза, ниже, вплоть до  $0,675$ , — магнитные тетрамеры. В  $\text{Cu(OH)Cl}$  обмен между слоями приводит к антиферромагнитному упорядочению в решетке Шастри–Сазерленда [19].

### 3. Гидроксигалогениды переходных металлов семейства $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

#### 3.1. Последовательные антиферромагнитные переходы в $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Сложный гидроксид марганца  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , который встречается в природе в виде минерала кем-

пита, и гидроксид марганца  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  кристаллизуются в пространственной группе ромбической сингонии  $Pnma$ . Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  координированы по искаженному октаэдру, апикальные ионы галогена удалены от иона марганца. С магнитной точки зрения слои кагоме чередуются со слоями на треугольной решетке, в слоях кагоме ионы марганца связаны через ионы галогена, как показано на рис. 22 [20].

На рис. 23 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной восприимчивости  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  в поле  $B = 0,1 \text{ Tл}$ . При высоких температурах выполняется закон Кюри–Вейсса, температура Вейсса  $\Theta = -58 \text{ K}$ , что свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменов в парамагнитной области. Эффективный магнитный момент равен  $5,42 \mu_B$ , что немного меньше величины для свободного иона марганца [20]. Измерения в режимах FC и ZFC указывают на спин-стекольное поведение системы ниже  $2,7 \text{ K}$ . На вставке к рис. 23 представлена температурная зависимость  $d(\chi T)/dT$  в  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , где видны две аномалии при температурах  $T_{N1} = 3,3 \text{ K}$  и  $T_{N2} = 2,7 \text{ K}$ .

На температурных зависимостях теплоемкости, измеренных в магнитном поле  $B = 5 \text{ Tл}$  и без магнитного поля, как показано на рис. 24, также наблюдаются две особенности при  $3,4$  и  $2,7 \text{ K}$ . Эти особенности сдвигаются вниз по температуре в магнитном поле, что указывает на антиферромагнитный характер фазовых переходов. Спин-стекольное поведение основного антиферромагнитного состояния наблюдается и в клиноатакамите  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [27].

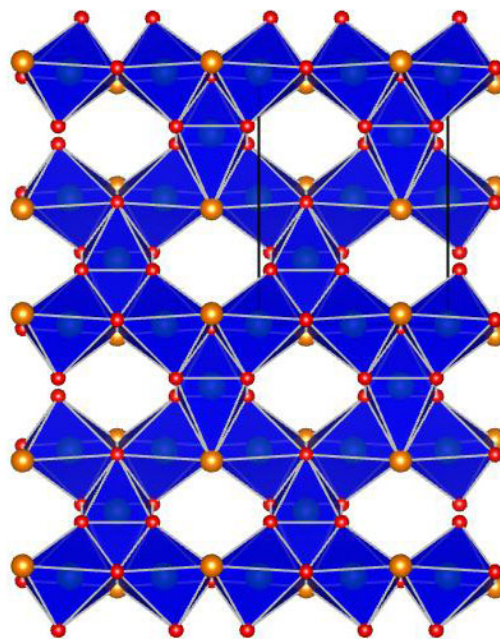


Рис. 22. (Онлайн в цвете) Полиэдрическое представление кристаллической структуры  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в  $bc$ -плоскости.

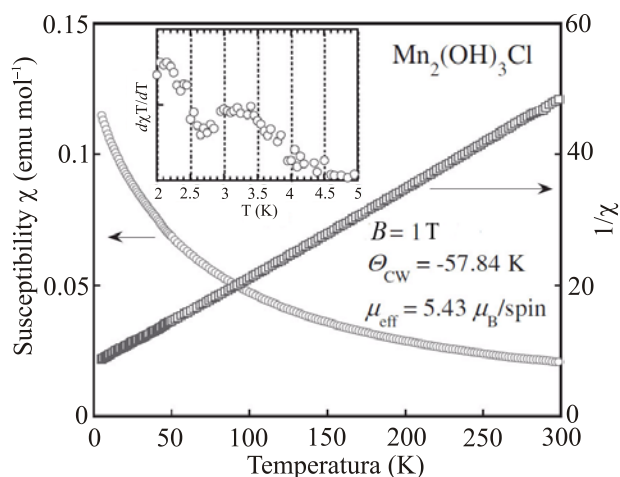


Рис. 23. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . На вставке: температурная зависимость производной  $d(\chi T)/dT$  при низких температурах [20].

Магнитная восприимчивость  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  была измерена в магнитном поле 0,1 Тл в режимах FC и ZFC в диапазоне температур 2–300 К [20]. Ее график представлен на рис. 25. Из обработки значений магнитной восприимчивости при высоких температурах по закону Кюри–Вейсса вытекает значение температуры Вейсса  $\Theta \approx -53$  К. При  $T = 40$  К наблюдается излом, связанный с наличием в образце небольшой доли примесной фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , эта фаза ферромагнитна ниже 42 К [21]. При низких температурах, как и в  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , наблюдаются два последовательных антиферромагнитных перехода при температурах 2,4 и 3,3 К. Температура Вейсса намного больше температуры перехода, что говорит о сильной фрустрированности магнитной подсистемы. В отличие от  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , в основном

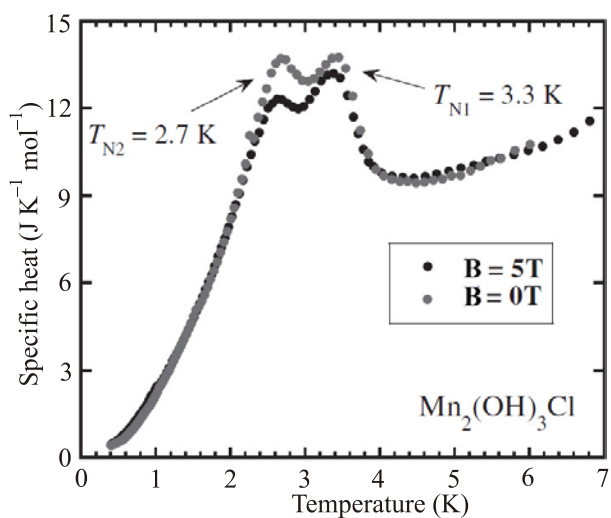


Рис. 24. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  в магнитном поле  $B = 5$  Тл и в отсутствие магнитного поля [20].

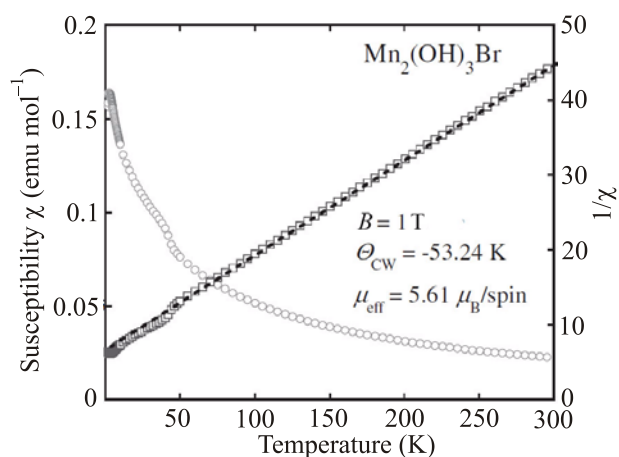


Рис. 25. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Пунктиром показана аппроксимация обратной магнитной восприимчивости законом Кюри–Вейсса [20].

состоянии  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  не наблюдается признаков спин-стеклового состояния [20].

### 3.2. Антиферромагнитный переход и спиновые флуктуации в деформированной решетке кагоме в $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Гидроксихлорид железа  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  обладает тремя полиморфными модификациями: гексагональной  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , ромбоэдрической  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  и орторомбической  $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (изоструктурной минералу хиббингиту). Магнитные свойства подробно изучены только для  $\beta$ -фазы, которая имеет искаженную решетку пирохлора, составленную из катионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ). Как показано на рис. 26, эта решетка содержит две позиции атомов железа  $\text{Fe}_K$  и  $\text{Fe}_T$ . В этой структуре чередуются слои с треугольной решеткой и решеткой кагоме [22].

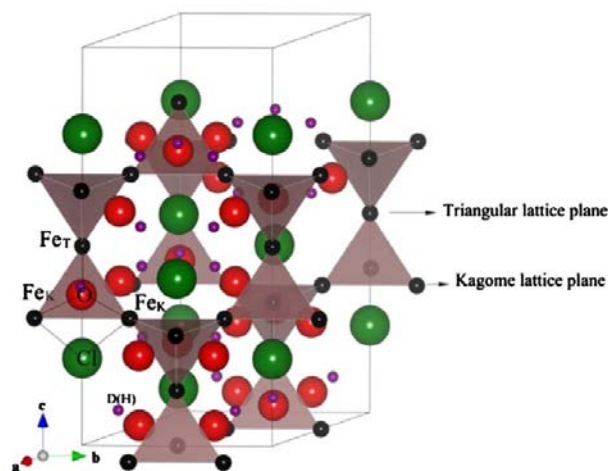


Рис. 26. (Онлайн в цвете) Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Представлены чередующиеся треугольные и кагоме слои атомов железа [22].

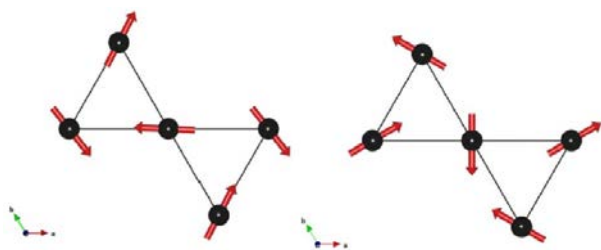


Рис. 27. (Онлайн в цвете) Варианты магнитных структур в слоях кагоме [22].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости обнаруживают аномалии при  $T_N = 9$  К, отвечающие формированию антиферромагнитного состояния. Все термодинамические свойства косвенно указывают на присутствие больших антиферромагнитных обменов в системе, которые сильно фрустрированы. Так, температура Вейсса составляет  $\Theta = -64$  К, а параметр фрустрации  $\Theta/T_N \approx 7$ ; приложение внешнего магнитного поля 5 Тл практически не смещает положение максимума аномалии теплоемкости [22].

Исследования методом нейтронной дифракции позволили предложить модель магнитного состояния  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  при  $T < T_N$ . Авторы работы [22] предполагают, что магнитные моменты атомов железа в треугольной решетке остаются разупорядоченными, тогда как в кагоме слоях наблюдается упорядочение 70% от полного момента со структурой, показанной на рис. 27. Объяснение больших флуктуаций в треугольной решетке связывается с меньшей величиной обменных магнитных взаимодействий, обусловленных металл-кислородными путями обмена. Так, в кагоме слое расстояние между атомами железа  $\text{Fe}_K$  составляет 2,123 Å, угол связи  $\text{Fe}_K\text{--O--Fe}_K$  107,7°, тогда как в треугольной решетке расстояние  $\text{Fe}_T\text{--Fe}_T$  составляет 2,135 Å и угол связи  $\text{Fe}_T\text{--O--Fe}_T$  96,17°. Помимо этого, в кагоме решетке в качестве лигандов присутствуют атомы хлора, которые могут усиливать сверхобменные взаимодействия. Примечательно, что в спектрах рассеяния мюонов при  $T < T_N$  не наблюдались осцилляции, характерные для трехмерно-упорядоченных сред [22].

### 3.3. Состояние спинового стекла и дальний магнитный порядок в $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$ (X = Cl, Br)

Структура гидроксихлорида кобальта  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  близка к структуре минерала атакамита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Соединение имеет гексагональную элементарную ячейку, принадлежащую к пространственной группе  $R\bar{3}m$  с параметрами  $a = 6,84195(9)$  Å,  $c = 14,5042(1)$  Å. Ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$  расположены в тетраэдрах  $\text{CoO}_3\text{Cl}$  и образуют плоскости кагоме, чередующиеся со слоями с треугольным расположением ионов, аналогично показанному на рис. 26 [23].

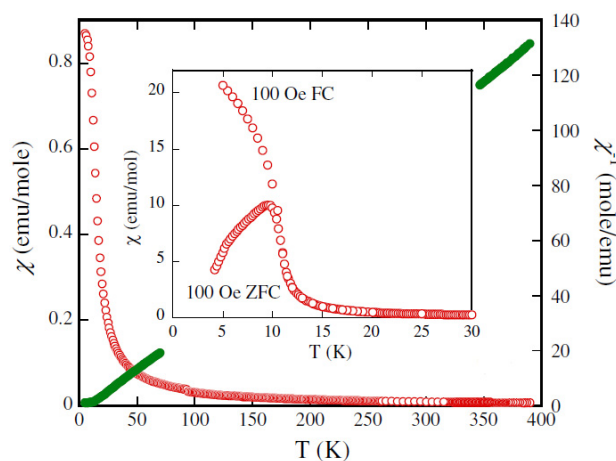


Рис. 28. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . На вставке — спин-стеклоное поведение при низких температурах [23].

Магнитная восприимчивость была измерена в режимах FC и ZFC в магнитном поле 0,1 Тл в диапазоне температур 2–300 К (см. рис. 28 [23]). Из обработки значений магнитной восприимчивости при высоких температурах по закону Кюри–Вейсса была получена температура Вейсса  $\Theta = -7,8$  К. Эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = 4,8 \mu_B$ , что согласуется со значением спина  $S = 3/2$  для иона кобальта  $\text{Co}^{2+}$ . Ниже 10 К наблюдается расхождение между зависимостями, измеренными в поле и без поля, что указывает на спин-стеклоное поведение системы при низких температурах.

На рис. 29 представлены температурные зависимости теплоемкости, измеренные при  $B = 0$  и 1 Тл [23]. В отсутствие магнитного поля при  $T_c = 10,5$  К наблюдается аномалия, отвечающая магнитному переходу. Магнитная энтропия, выделяющаяся ниже  $T_c$ , равна  $0,9R\ln 2$  на магнитный момент. То есть остаточная энтропия составляет  $0,1R\ln 2$ , что согласуется с предположением о частичном магнитном порядке.

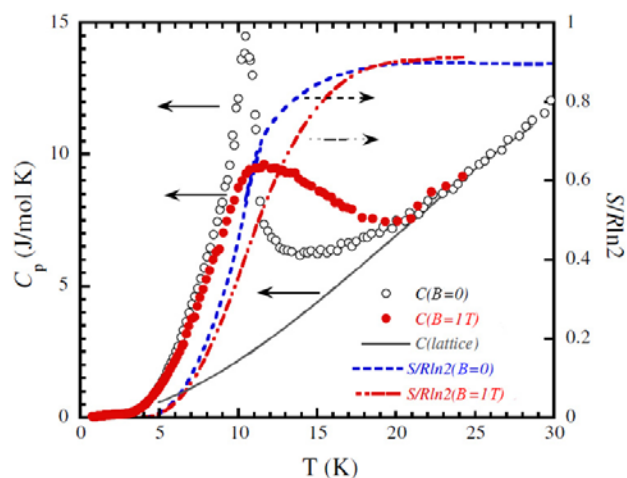


Рис. 29. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , измеренные при  $B = 0$  и 1 Тл [23].

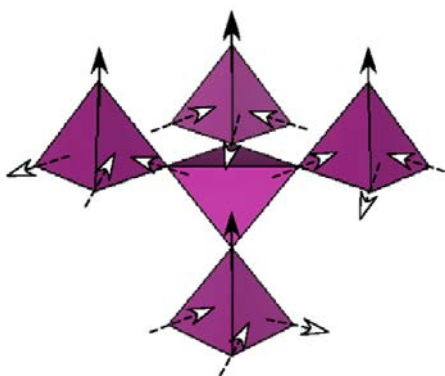


Рис. 30. (Онлайн в цвете) Модель квантового основного состояния  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [23].

Мюонная спектроскопия образца позволила построить модель квантового основного состояния  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , как показано на рис. 30, аналогичного индуцированному полем состоянию в пирохлоридах редкоземельных металлов. Магнитные моменты упорядочены ферромагнитно в плоскости с треугольным расположением и разупорядочены в «кагоме» плоскости — реализуется состояние спинового льда «кагоме» [23].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости гидроксидбромида меди  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ , структурного аналога  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , представлены на рис. 31. Температура Вейсса равна  $-3,8$  К, ее величина приблизительно равна температуре антиферромагнитного перехода  $T_N = 5$  К, что говорит об установлении в системе дальнего антиферромагнитного порядка [20].

### 3.4. Экзотическое основное состояние в $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Особый интерес представляют полианионные соединения на базе ионов с четным числом  $d$ -электронов, примером такого вещества является гидроксидхлорид никеля  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Это соединение имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами  $a = 6,1661$  Å,

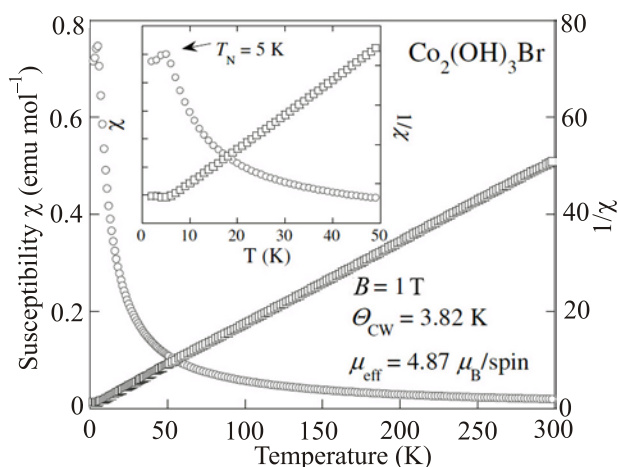


Рис. 31. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  [20].

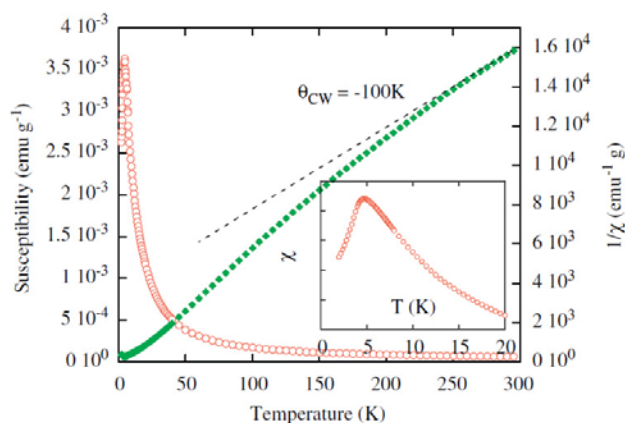


Рис. 32. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [24].

$b = 6,7087$  Å,  $c = 9,0528$  Å, аналогичную структуре минерала атакамита [23]. На рис. 32 приведены температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости, при  $T_N = 4$  К наблюдается острый пик, указывающий на антиферромагнитный переход. Отношение температуры Кюри к температуре Нееля  $\theta/T_N \approx 25$  говорит о сильной фрустрации магнитной подсистемы. Температурные зависимости теплоемкости подтверждают данные магнитных измерений [24].

Нейтронная дифрактограмма  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , полученная при комнатной температуре и  $T = 1,4$  К (см. рис. 33), демонстрирует возникновение антиферромагнитного дальнего порядка при низких температурах. Магнитные рефлексы, заметные при 1,4 К, можно индексировать  $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{2}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  и  $(\frac{5}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  [24].

Данные спектроскопии мюонов в нулевом магнитном поле, как показано на рис. 34, свидетельствуют о наличии динамических магнитных полей в образце. На

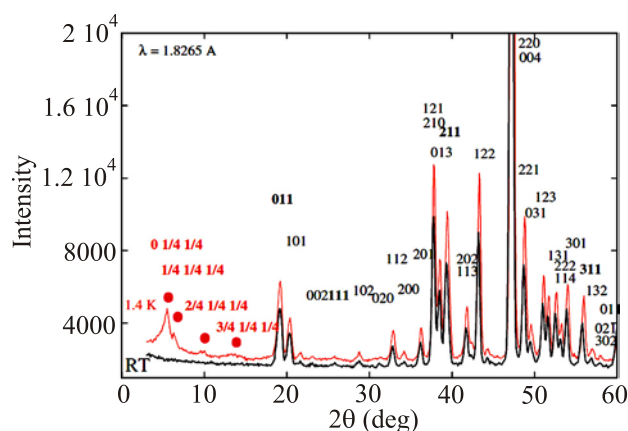


Рис. 33. (Онлайн в цвете) Дифрактограммы рассеяния нейтронов в  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  при  $T = 300$  К (нижняя кривая) и  $T = 1,4$  К (верхняя кривая) [24].

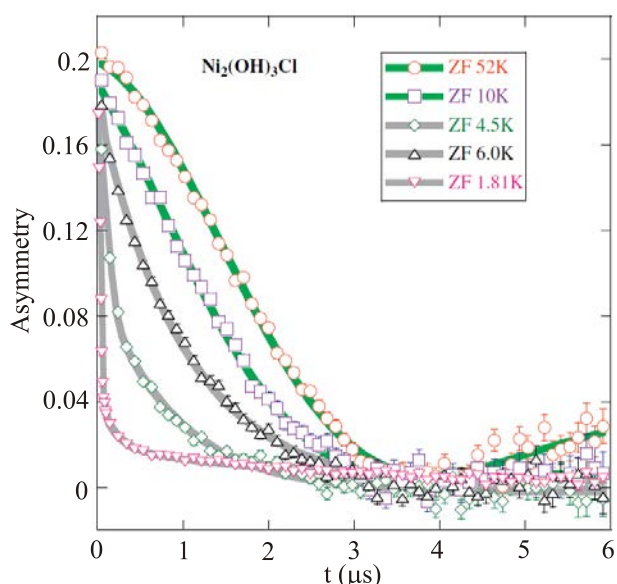


Рис. 34. (Онлайн в цвете) Спектры мюонного рассеяния в  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [24].

представленных графиках не наблюдаются ни выход параметра асимметрии к значению  $1/3$  при больших временах наблюдения, ни осцилляции при малых временах, характерные для систем с установившимся распределением локальных полей. Аппроксимация кривых функцией Кубо–Тоябе (1) дает значение  $\sigma = 0,448$ , что близко к обратному времени релаксации в медных аналогах. Такое экзотическое основное состояние в  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  может быть описано моделью [25], предложенной для фрустрированных тетрагональных решеток. В этой модели для среднего квадрата амплитуды Фурье спина возникает дальний соизмеримый порядок с периодом 4, среднее самого спина практически обращается в нуль. Такой тип упорядочения можно

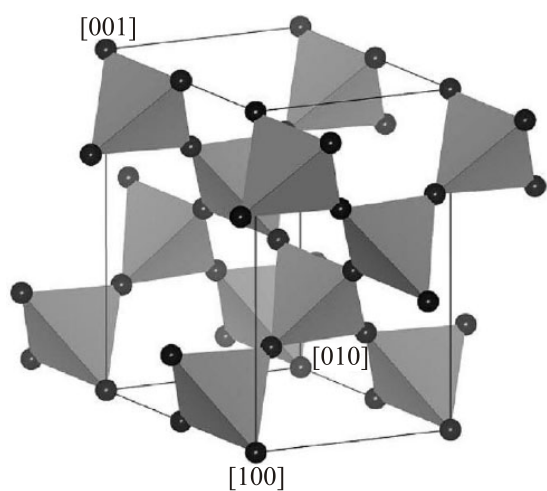


Рис. 35. Расположение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре клиноатакамита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [27].

увидеть в виде брэгговских пиков на дифракционной картине, но нельзя обнаружить с помощью нейтронной или мюонной спектроскопии [24].

### 3.5. Спин-стекольное состояние в клиноатакамите $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

Полианионный минерал  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  существует в трех полиморфных модификациях: атакамит, боталлакит и клиноатакамит (см. рис. 35). Клиноатакамит имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами  $a = 6,157 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,814 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,104 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,65^\circ$ ,  $Z = 4$  [26]. Трехмерная сеть связанных по углу тетраэдров  $\text{Cu}^{2+}$  аналогична структуре пирохлора [27].

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне 2–300 К в поле 1 Тл показана на рис. 36. На графике виден излом вблизи  $T = 18 \text{ K}$ , изображенная на том же графике температурная зависимость  $d(\chi T)/dT$  указывает на установление дальнего магнитного порядка при этой температуре. Предварительные данные экспериментов по рассеянию мюонов также указывают на то, что при этой температуре возникает антиферромагнитное упорядочение [27]. Из высокотемпературных данных определена температура Вейсса  $\Theta = -190 \text{ K}$ . Большая величина соотношения между температурой Вейсса и температурой Нееля говорит о сильной фрустрации антиферромагнитных обменов.

На рис. 37 изображены температурные зависимости намагниченности, измеренные в разных полях в режимах FC и ZFC. Расхождение между зависимостями, измеренными в магнитном поле и в отсутствие поля, ниже температуры магнитного упорядочения свидетельствует о спин-стекольном поведении системы [27].

На температурных зависимостях теплоемкости, представленных на рис. 38, видна аномалия вблизи 18 К, совпадающая по температуре с  $T_N$  из данных по магнитной восприимчивости. Также наблюдается острый пик вблизи 6 К, причем аномалия имеет магнитную (спин-стекольную) природу. Энтропия, выделявшаяся

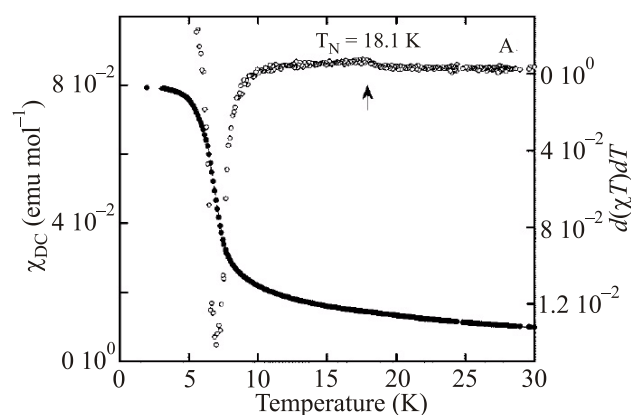


Рис. 36. Температурные зависимости магнитной восприимчивости клиноатакамита и производной  $d(\chi T)/dT$  [27].

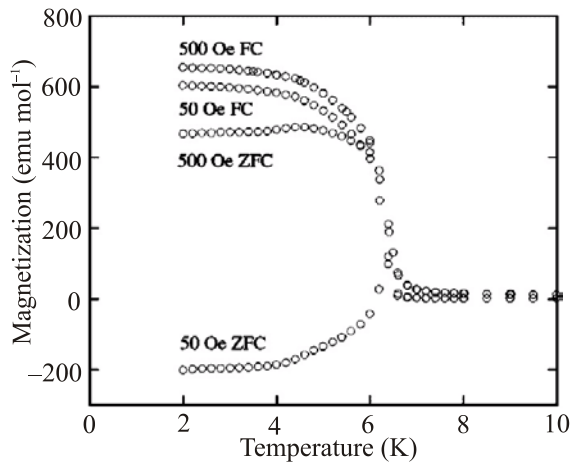


Рис. 37. Температурные зависимости намагниченности клиноатакамита в режимах FC и ZFC [27].

при магнитных переходах, составляет  $0,31R\ln 2$ , тогда как энтропия основного состояния равна  $0,69R\ln 2$ , что заметно больше  $0,29R\ln 2$  для спиновых стекол и  $0,33R\ln 2$  для дипольных спиновых стекол, что допускает возможность описать основное состояние клиноатакамита как новый тип геометрически фрустрированного антиферромагнетика [27].

### 3.6. Антиферромагнитные переходы в боталлаките и атакамите $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

Боталлакит и атакамит — полиморфные модификации  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Боталлакит имеет моноклинную элементарную ячейку, принадлежащую пространственной группе  $P2_1/m$ , с параметрами  $a = 5,7165 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,1182 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6283 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,1161^\circ$ . В боталлаките атомы меди координированы по октаэдру, ярко выражена слоистая структура, слои образованы пересечением лент вдоль направления  $a$  и лестниц вдоль направления  $c$ , как показано на рис. 39 [28]. Атакамит имеет орторомбиче-

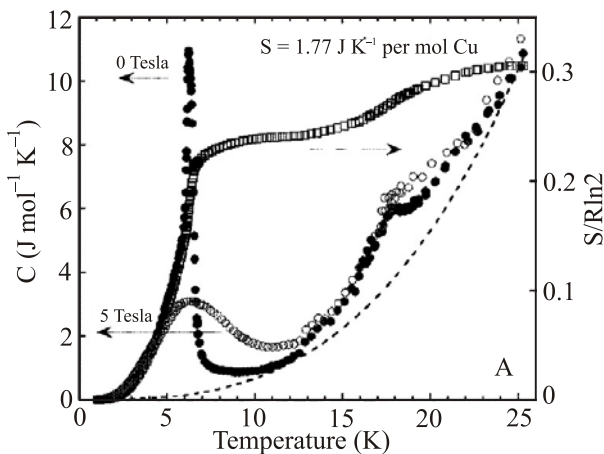


Рис. 38. Температурные зависимости теплоемкости клиноатакамита в различных магнитных полях и нормированная на  $R\ln 2$  [27]. Пунктиром показан фоновый вклад в теплоемкость.

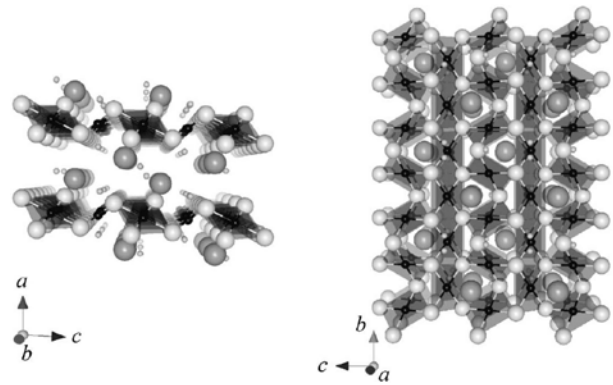


Рис. 39. Кристаллическая структура боталлакита в различных проекциях [30].

скую элементарную ячейку, принадлежащую пространственной группе  $Pnma$ , с параметрами  $a = 6,0279 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,8638 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,1156 \text{ \AA}$ . Слои октаэдров  $\text{CuCl}_2\text{O}_4$  связаны между собой октаэдрами  $\text{CuClO}_5$  через ребра, как показано на рис. 40. Углы  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  лежат в диапазоне  $97-124^\circ$ , для боталлакита диапазон углов заметно уже:  $101-108^\circ$  [29].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов боталлакита и атакамита приведены на рис. 41. Восприимчивость боталлакита при высоких температурах подчиняется закону Кюри–Вейсса, параметры  $C = 0,76 \text{ эмб}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ ,  $\Theta = 0,41 \text{ К}$ . При  $T = 7,2 \text{ К}$  на графике виден острый максимум, что говорит об антиферромагнитном переходе при этой температуре. Восприимчивость атакамита при высоких температурах не подчиняется закону Кюри–Вейсса, при низких температурах наблюдается острый максимум при  $T = 9 \text{ К}$  [30].

Для установления квантового основного состояния минералов был использован метод мюонной спектроскопии. На рис. 42 показана эволюция параметра асимметрии мюонного спина  $a(t)$  в нулевом поле для различных температур,  $a(t) = [F(t) - B(t)]/[F(t) + B(t)]$ , где  $F(t)$  и  $B(t)$  — число позитронов, зарегистрированных на разных счетчиках. В парамагнитной фазе кривые деполаризации хорошо описываются функцией

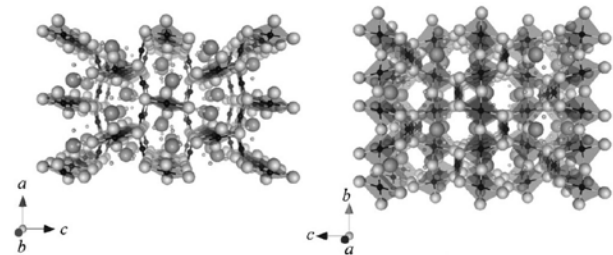


Рис. 40. Кристаллическая структура атакамита в различных проекциях [30].

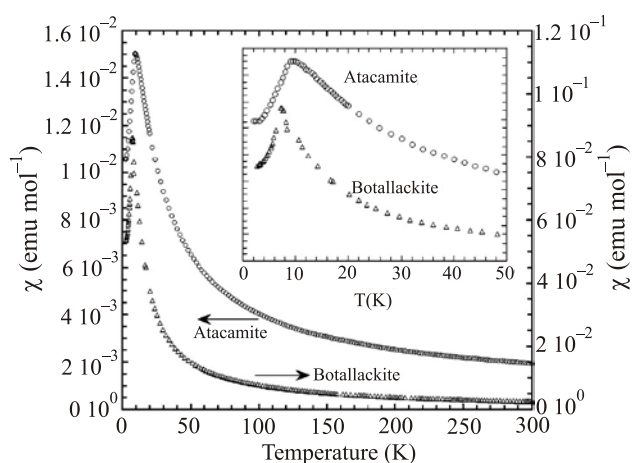


Рис. 41. Температурные зависимости магнитной восприимчивости атакамита и боталлакита [30].

Кубо–Тоябе, соответствующей деполяризации во внутренних полях с гауссовым распределением:

$$a(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \sigma^2 t^2) \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\sigma^2 t^2\right)\right], \quad (1)$$

где  $\sigma$  — обратное время релаксации. Для соединений типа  $\text{Cu}_2\text{X}(\text{OH})_3$  характерно  $\sigma = 0,43 \text{ мкс}^{-1}$ , в данном эксперименте для обоих минералов  $\sigma = 0,44 \text{ мкс}^{-1}$ . Магнитные переходы при 9 К для атакамита и в интервале 7–7,5 К для боталлакита хорошо заметны. Дальний магнитный порядок в боталлаките подтвержден спектрами вращения спина мюона, представленными на рис. 42. В спектрах вращения спина мюона в атакамите (см. рис. 43) заметных осцилляций нет, кривые хорошо аппроксимируются функцией:

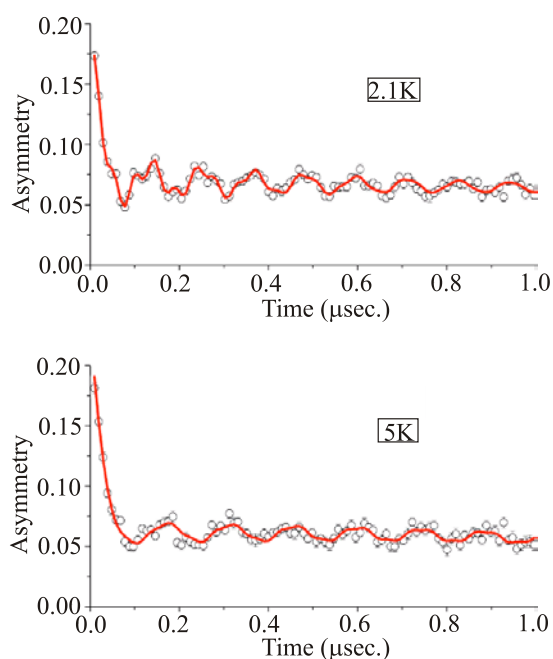


Рис. 42. Спектры вращения спина мюона в боталлаките при разных температурах [30].

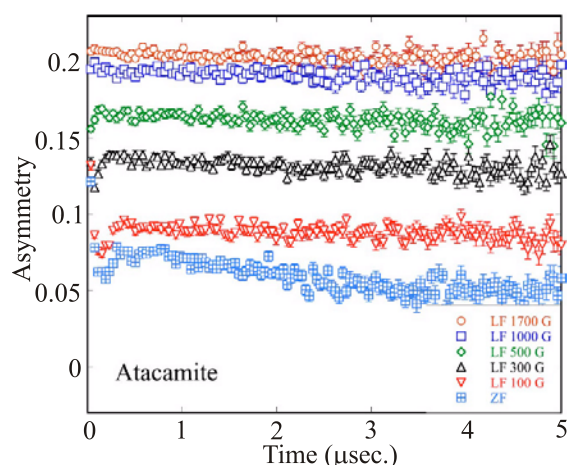


Рис. 43. (Онлайн в цвете) Спектры вращения спина мюона в атакамите в различных магнитных полях [30].

$$a(t) = a_1 \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \lambda t) \exp(-\lambda t) \right] + a_2 \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \sigma^2 t^2) \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\sigma^2 t^2\right)\right] \right], \quad (2)$$

где первое слагаемое соответствует деполяризации во внутренних полях с лоренцевым распределением. Такая зависимость  $a(t)$  соответствует неупорядоченному основному состоянию [30].

#### 4. Сложные гидроксигалогениды меди

##### 4.1. Тримеризованное основное состояние в $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$

В структуре  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  имеют место две кристаллографические позиции меди, ионы Cu1 находятся в планарном окружении из ионов фтора и кислорода. Связанные по ребру квадраты  $\text{Cu}_1\text{O}_2\text{F}_2$  образуют димеры, направленные вдоль оси  $c$ , оба угла  $\text{Cu1-O-Cu1}$  равны  $98,35^\circ$ , димеры связаны между собой через плакетки  $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{F}_2$ , образуя сложную трехмерную структуру, как показано на рис. 44.

В широком интервале температур магнитная восприимчивость  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса  $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ , в котором учтен вклад слагаемого  $\chi_0$ , не зависящего от температуры. Из обработки зависимости  $\chi(T)$  в интервале температур 250–400 К следует, что  $\chi_0 = 0$ , константа Кюри  $C = 1,76 \text{ эме}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  и температура Вейсса  $\Theta = -70 \text{ К}$ . Найденная экспериментально константа Кюри  $C$  определяет эффективный магнитный момент  $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$  как  $\mu_{\text{eff}} = 2,17 \mu_B$ , что позволяет оценить величину  $g$ -фактора  $g \sim 2,28$ . Отрицательное значение температуры Вейсса  $\Theta$  указывает на преобладающую роль антиферромагнитного взаимодействия в магнитной подсистеме  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ . При низких температурах наблюдается резкий рост магнитной восприимчивости,

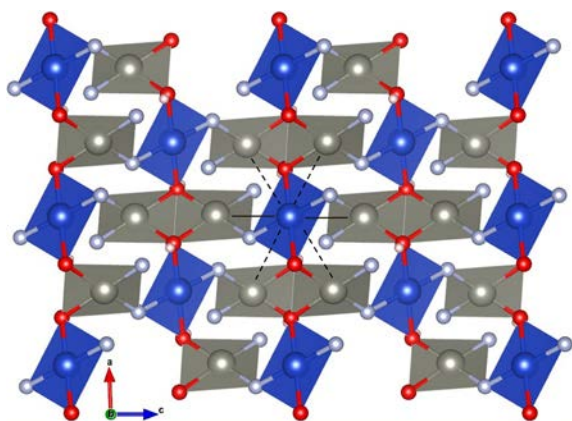


Рис. 44. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  в полиэдрическом представлении [31], полученная с использованием программы VESTA [32]. Пунктиром показан основной путь обменного взаимодействия.

что может быть связано с формированием дальнего ферромагнитного порядка, как показано на рис. 45. Это подтверждается также полевыми зависимостями намагниченности  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ , представленными на вставке к рис. 45. Величина спонтанной намагниченности при  $T = 2$  К не превышает  $0,25 \mu_B$ , что позволяет исключить сценарий коллинеарного ферромагнетизма в этом соединении.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости на переменном токе демонстрирует острый пик при 12,5 К, при этой же температуре наблюдается аномалия на температурной зависимости теплоемкости  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ . Совокупность этих данных указывает на формирование дальнего ферромагнитного порядка при  $T_c = 12,5$  К.

В структуре  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  присутствуют тримеры из соединенных по углу плакеток  $\text{CuO}_2\text{F}_2$ . Основные пути

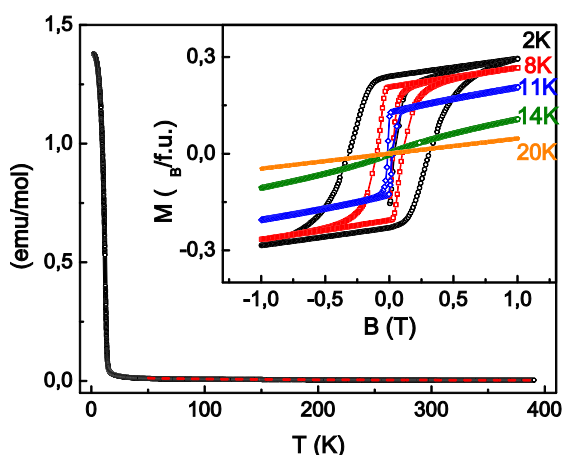


Рис. 45. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ , измеренная в поле  $B = 0,1$  Тл. Пунктиром показана аппроксимация законом Кюри–Вейсса. На вставке — полевые зависимости намагниченности при разных температурах.

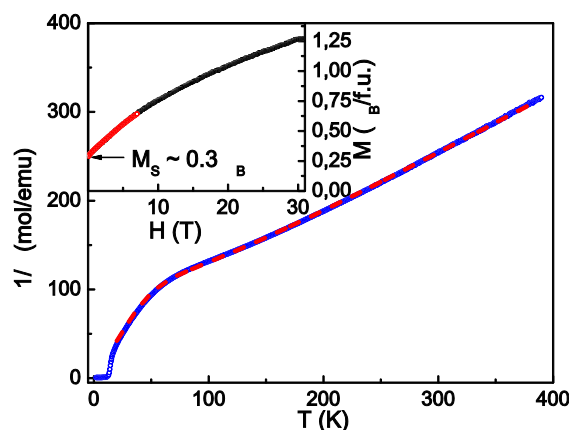


Рис. 46. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  в поле  $B = 0,1$  Тл. Пунктиром показан расчет для тримеризованного соединения с величиной параметра основного антиферромагнитного взаимодействия  $J = 142$  К. На вставке приведена полевая зависимость намагниченности при  $T = 2$  К.

обменного взаимодействия в этих тримерах показаны пунктиром на рис. 44. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости тримеризованного соединения приведена на рис. 46. Наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными данными достигается при величине обменного взаимодействия в пределах тримера  $J = 142$  К. На вставке к этому рисунку представлена полевая зависимость намагниченности  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$  при  $T = 2$  К. Измерения до  $B = 7$  Тл проводились с использованием СКВИД-магнитометра, до  $B = 30$  Тл — в импульсных магнитных полях.

#### 4.2. Скошенное антиферромагнитное состояние в $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$

Барловит, минерал с химической формулой  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ , имеет гексагональную элементарную ячейку с пространственной симметрией  $P6_3/mmc$ . В структуре имеются две неэквивалентные позиции меди  $\text{Cu}^{2+}$ , ионы  $\text{Cu}1$  находятся в квадратном окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ , квадраты  $\text{Cu}1\text{O}_4$  образуют слои в плоскости  $bc$ , формируя решетку кагоме из ионов меди. Позиция  $\text{Cu}2$ , заполненная на  $1/3$ , расположена между этими слоями, расстояния  $\text{Cu}1\text{—Cu}2$  равны  $2,7632$  и  $3,1885 \text{ \AA}$  [33].

График зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для кристалла барловита в параллельном оси  $c$  магнитном поле  $B = 0,1$  Тл в диапазоне  $2\text{—}300$  К показан на рис. 47 [33]. Восприимчивость при высоких температурах описывается законом Кюри–Вейсса с температурой Вейсса  $\Theta = 155$  К для диапазона  $200\text{—}300$  К и  $\Theta = 22$  К для диапазона  $50\text{—}100$  К, что объясняется существованием двух главных магнитных обменов разных знаков. На вставке к рис. 47 показаны температурные зависимости эффективного магнитного момента при  $\mathbf{B} \perp c$  и  $\mathbf{B} // c$ . При  $300$  К эффективный маг-



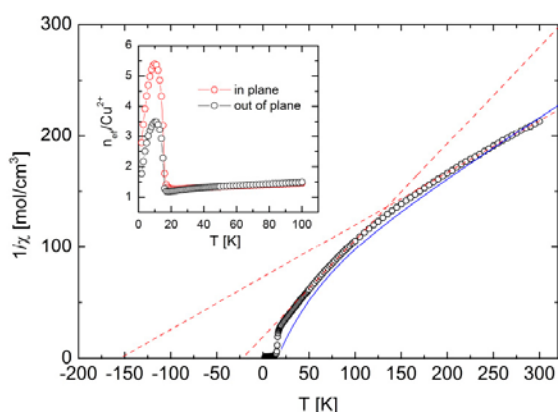


Рис. 47. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ . Пунктирные линии — аппроксимации законом Кюри–Вейсса в разных температурных интервалах. На вставке показаны температурные зависимости эффективного магнитного момента [33].

нитный момент равен  $\mu_{\text{eff}} = 1,69 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ , с понижением температуры он уменьшается до  $\mu_{\text{eff}} = 1,2 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$  при 20 К. Такое большое значение эффективного магнитного момента в системе с доминирующим антиферромагнитным взаимодействием возможно лишь при наличии слабого ферромагнитного обмена, это подтверждается существованием петли гистерезиса при 2 К. При  $T = 15$  К значение  $\mu_{\text{eff}}$  проходит через острый максимум, что свидетельствует о возникновении дальнего антиферромагнитного порядка. Остаточная намагниченность  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$  равна  $0,3 \mu_B/\text{форм.ед.}$  [33].

Для магнитной структуры барловита были проведены теоретические расчеты основных путей суперобмена, как показано на рис. 48. Обмен внутри слоя антиферромагнитный,  $J_3 = 177$  К, обмены между ионами в слое и между слоями ферромагнитные:  $J_1 = -205$  К,  $J_2 = -32$  К. Эти данные находятся в хорошем согласии с данными термодинамических измерений, что подтверждает квантовое основное состояние барловита как скошенного антиферромагнетика с углом наклона  $4,5^\circ$  [33].

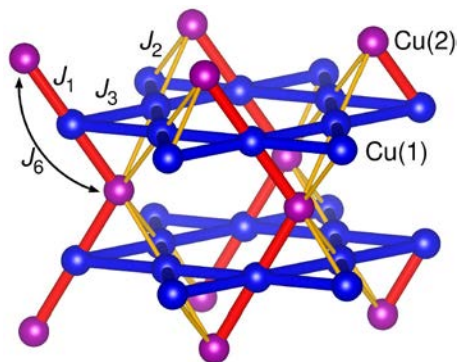


Рис. 48. (Онлайн в цвете) Расположение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ . Указаны также основные пути обменного взаимодействия [33].

## Заключение

В заключение отметим, что в классе полианионных соединений переходных металлов присутствуют системы, где один или два лиганда-галогена сочетаются с атомом кислорода или гидроксильной группой в анионной подсистеме. В этом семействе отсутствуют одномерные магнетики, как правило, отдельные атомы или магнитные кластеры связаны в двумерные плоскости или трехмерный каркас химическими или магнитными связями. В оксигалогенидах присутствует сильная магнитоупругая связь, которая проявляется в магнитоструктурных переходах, затрагивающих подсистему катионов. Для снятия магнитной фрустрации в МОХ системах оказывается проще сместить атом металла, чем лигандные атомы, которые оказываются тяжелее привычных атомов кислорода. Гидроксигалогениды отличаются обилием полиморфных модификаций, как, например, в семействе  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ , или стекольными фазами в семействе  $\text{M}(\text{OH})\text{F}$ , где наблюдается случайное взаимное замещение гидроксидных и фторидных лигандов.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006, а также поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований в рамках проекта 16-02-00021.

1. R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M.W. Haverkort, T. Lorenz, G.S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer, M. and Grüninger, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097203 (2005).
2. A. Seidel, C.A. Marianetti, F.C. Chou, G. Ceder, and P.A. Lee, *Phys. Rev. B* **67**, 020405 (2003).
3. A. Klümper, *Eur. Phys. J. B* **5**, 3677 (1988).
4. J.C. Bonner and M.E. Fisher, *Phys. Rev. B* **135**, A640 (1964).
5. T. Imai and F.C. Chou, *cond-mat/0301425*.
6. S. van Smaalen, L. Palatinus, and A. Schnöbler, *Phys. Rev. B* **72**, 020105 (2005).
7. A. Wiedenmann, J. Rossat-Mignod, K.P. Venien, and P. Palvadeau, *J. Magn. Magn. Mater.* **45**, 275 (1984).
8. A. Wiedenmannft, J.P. Venien, P. Palvadeau, and J. Rossat-Mignodt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 5339 (1983).
9. A.C. Komarek, T. Taetz, M.T. Fernandes-Diaz, D.M. Trots, A. Möller, and M. Braden, *Phys. Rev. B* **79**, 104425 (2009).
10. A.N. Christensen, T. Johansson, and S. Quezel, *Acta Chem. Scandinavica* **28**, 1171 (1975).
11. J. Angelkort, A. Wölfel, A. Schönleber, S. van Smaalen, and R.K. Kremer, *Phys. Rev. B* **80**, 144416 (2009).
12. J. Zhang, A. Wölfel, L. Li, S. van Smaalen, H.L. Williamson, and R.K. Kremer, *Phys. Rev. B* **80**, 144416 (2009).
13. R.W. Grant, *J. Appl. Phys.* **42**, 1619 (1971).
14. H. Okabe, K. Suzuki, K. Kawashima, T. Muranaka, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 123705 (2006).
15. K. Kawashima, H. Okabe, K. Suzuki, S. Kuroiwa, J. Akimitsu, K.H. Sato, and R. Kadono, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145275 (2007).

16. H. Ben Yahia, M. Shikano, M. Tabuchi, H. Kobayashi, M. Avdeev, T. Tan, and C.D. Ling, *Inorg. Chem.* **53**, 365 (2013).
17. I. Danilovich, A. Merkulova, A. Polovkova, E. Zvereva, Y. Ovchenkov, I. Morozov, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Balz, H. Luetkens, O. Volkova, A. Shakin, and A. Vasiliev, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 024709 (2016).
18. Y. Cudennec, A. Riou, Y. Gérault, and A. Lecerf, *J. Solid State Chem.* **151**, 308 (2000).
19. T. Pungas, *Master's Thesis*, Tartu (2014).
20. M. Hagihala, X.G. Zheng, T. Toriyi, and T. Kawae, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145281 (2007).
21. B. Chardon and F. Vigneron, *J. Magn. Magn. Mater* **58**, 128 (1986).
22. M. Fujihala, M. Hagihala, X.G. Zheng, and T. Kawae, *Phys. Rev. B* **82**, 024425 (2010).
23. X.G. Zheng, T. Kawae, H. Yamada, K. Nishiyama, and C.N. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247204 (2006).
24. X.G. Zheng, M. Hagihala, K. Nishiyama, and T. Kawae, *Phys. B: Condens. Matter* **404**, 677 (2009).
25. D. Tsuneishi, M. Ioki, and H. Kawamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145273 (2007).
26. J.D. Grice, J.T. Szymanski, and J.L. Jambor, *The Canadian Mineralogist* **34**, 61 (1996).
27. X.G. Zheng, T. Kawae, Y. Kashitani, C.S. Li, N. Tateiwa, K. Takeda, H. Yamada, C.N. Hu, and Y. Ren, *Phys. Rev. B* **71**, 052409 (2005).
28. J.B. Parise and B.G. Hyde, *Acta Cryst. C* **42**, 1277 (1986).
29. F.C. Hawthorne, *Mineralogical Magazine* **49**, 87 (1985).
30. X.G. Zheng, T. Mori, K. Nishiyama, W. Higemoto, H. Yamada, K. Nishikubo, and C.N. Xu, *Phys. Rev. B* **71**, 174404 (2005).
31. G. Giester and E. Libowitzky, *Z. Krist.* **218**, 351 (2003).
32. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
33. H.O. Jeschke, F. Salvat-Pujol, E. Gati, N.H. Hoang, B. Wolf, M. Lang, J.A. Schlueter, and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **92**, 094417 (2015).

## Magnetism of polyanionic compounds of transition metals (Review Article)

I.L. Danilovich, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev

The magnetic properties of the polyanionic compounds of 3d transition metals noticeably differ from those in monoanionic compounds. The simplest of them can be considered objects in the structure of which there are cations of only one metal in the Ti–Cu series and several different anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $(OH)^-$ ,  $O^{2-}$ ). The metal orbitals overlap differently with the orbitals of halogen, hydroxyl groups and oxygen, which causes a wide spread and competition of various exchange interactions in polyanionic compounds. At the same time, in such compounds there is no exchange via other cations, in particular, nontransition metals. The physics of polyanionic magnetism has been poorly studied, since such objects are usually chemically active and require particular care when performing physical measurements.

PACS: 75.10.Kt Quantum spin liquids, valence bond phases and related phenomena;  
75.30.Et Exchange and superexchange interactions;  
75.40.Cx Static properties (order parameter, static susceptibility, heat capacities, critical exponents, etc.).

Keywords: polyanionic compounds, transition metals, magnetic properties.