

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*На правах рукописи*

**Муртазоев Алишер Фахридинович**

**Смешанноанионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура и свойства**

1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научные руководители:** ***Бердонос Пётр Сергеевич***

*кандидат химических наук*

***Долгих Валерий Афанасьевич***

*доктор химических наук, профессор*

**Официальные**

***Ерёмин Николай Николаевич***

**оппоненты:**

*доктор химических наук, член-корреспондент РАН,*

*заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета, МГУ имени М.В. Ломоносова*

***Морозов Владимир Анатольевич***

*доктор химических наук, доцент,*

*ведущий научный сотрудник лаборатории технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета, МГУ имени М.В. Ломоносова*

***Абакумов Артём Михайлович***

*кандидат химических наук,*

*директор Центра Энергетических Технологий,*

*Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологии»*

Защита диссертации состоится 24 ноября 2023 г. в 15:00 часов в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ауд. 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8); alisher@inorg.chem.msu.ru (Муртазоев А.Ф., соискатель);

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/449241476/>

Автореферат разослан «20» октября 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Поиск новых соединений, будущих материалов с необычными функциональными свойствами проводится различными методами, одним из которых является структурный дизайн. Для его осуществления необходимо подобрать структурные блоки, способствующие возникновению в кристалле искомых свойств. Так, для получения фаз с анизотропными физическими свойствами, необходимо использование структурных блоков, благоприятствующих формированию неоднородности свойств кристалла вдоль различных направлений. Одним из малоизученных эффектов фундаментального материаловедения является взаимодействие спинов электронов во фрустрированных системах. Ответить на вопросы, поставленные такими сложными квантовыми эффектами, непросто, учитывая малое количество фаз, где наблюдаются подобные свойства. Структурный дизайн представляется достаточно удобным инструментом для прогнозирования фаз со фрустрированной магнитной подрешеткой при подборе подходящих структурных блоков. Одним из таких блоков является халькогенит анион, с использованием которого получено большое количество различных соединений, свойства которых связаны с фрагментированностью их структуры и её асимметричностью. Дополнительно усилить этот эффект возможно добавлением других структурных блоков, провоцирующих аналогичные структурные особенности - галогенид анионов, гидроксил аниона, халькогенатной и фосфатной группировок.

Комбинирование смешанноанионных халькогенитов с атомами переходных металлов предположительно приведет к образованию кристаллических структур с магнитной подрешеткой пониженной размерности, что, в свою очередь, может привести к спиновой фрустрации, формированию спиновых стекол или жидкостей. Однако реальных соединений в данных классах немного, и в этой связи возникает важная задача направленного поиска подобных фаз, установление взаимосвязи их состава, кристаллической структуры и физических свойств. Этим определяется актуальность заявленной темы исследования.

**Целью данной работы** является получение, диагностика малоизученных и новых смешанноанионных халькогенитов переходных металлов и установление взаимосвязи «состав – структура – свойство» в этом классе соединений.

Достижение указанной цели требовало решение следующих научных задач:

- Синтез  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  в монокристаллическом виде, пригодном для структурного исследования.
- Разработка методики синтеза  $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$  и определение магнитных свойств этого соединения.
- Синтез соединения  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$  для проведения исследования магнитных свойств.
- Синтез недостающих представителей семейства  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и определение физических свойств этих соединений.
- Поиск селенит-селенатного аналога соединения  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  и определение его физических свойств
- Разработка методики синтеза соединения состава  $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , поиск его структурных аналогов и диагностика магнитных свойств этих соединений.

### Научная новизна работы.

В настоящей работе нами удалось впервые получить 20 новых соединений  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{KZn}_y\text{Cu}_{7-y}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $y \leq 4$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ).

Определены кристаллические структуры  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и уточнена структура  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  с использованием монокристалльной и поликристаллической рентгеновской дифракции. Кристаллические структуры  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  представляют новые структурные типы.

На основании проведённых на синтезированных нами образцах измерений полевых зависимостей намагниченности и удельной теплоёмкости в широком диапазоне температур определены температуры фазовых переходов и предложены модели магнитного упорядочения для  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ ,  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ .

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных установлена взаимосвязь «химический состав - кристаллическая структура – свойство» для ряда соединений  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ ,

$\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ . Так пониженная размерность катионной подрешетки приводит к понижению магнитной размерности полученных фаз.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Данная диссертационная работа углубляет понимание химии смешанноанионных халькогенидов. Разработаны и усовершенствованы методики направленного синтеза смешанноанионных халькогенидов переходных металлов. Выявлены закономерности в строении и физических свойствах изучаемых объектов, которые в дальнейшем могут быть использованы для разработки новых функциональных материалов.

Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

*Работа выполнена при поддержке* грантов РФФИ 23-23-00205, РФФИ 20-03-00702 и мегагрант-проекта № 075-15-2021-604 “Функциональные квантовые материалы”.

***Положения, выносимые на защиту:***

1. Условия синтеза соединения  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$  и его магнитные свойства.
2. Кристаллические структуры и магнитные свойства соединений состава  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ .
3. Кристаллические структуры  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).

**Публикация и апробация работы.** По материалам диссертационной работы 15 публикаций, в том числе 6 научных статей в международных журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ, а 9 в виде тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты представлены на следующих конференциях:

- ✓ Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (онлайн, 2020, Красновидово 2021 и 2022 годы);
- ✓ Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020, 2021 и 2022 годы);
- ✓ Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 год);

- ✓ X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021 год);
- ✓ XIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург 2023 год).

**Личный вклад автора.** В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, полученные непосредственно автором или при его участии в период 2019-2023 гг. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работ по синтезу искомых соединений, обработке и интерпретации полученных результатов. Автор участвовал в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании публикаций для международных рецензируемых научных журналов.

Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: к.х.н. Верченко В.Ю. (съёмка поликристаллических образцов на порошковом дифрактометре для структурного анализа), к.х.н. Халанья Р.А. и Полевика А.О. (съёмка поликристаллических образцов на порошковом дифрактометре для рентгенофазового анализа), д.х.н. Лысенко К.А., к.х.н. Шестимеровой Т.А., к.х.н. Тафеенко В.А., к.х.н. Миронова А.В. (съёмка на рентгеновском дифрактометре и рентгеноструктурный анализ для монокристаллических образцов), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (проведение термогравиметрии и дифференциально сканирующей калориметрии), Маханёвой А.Ю. (растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ). Измерения и анализ магнитных свойств полученных соединений выполнены на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ сотрудниками д.ф.-м.н. Васильевым А.Н., д.ф.-м.н. Волковой О.С., к.ф.-м.н. Маркиной М.М., к.ф.-м.н. Козляковой Е.С., к.ф.-м.н. Васильчиковой Т.М., Моськиным А.В. Расчеты с применением теории функционала плотности выполнялись сотрудником факультета теоретической физики и прикладной математики Уральского федерального университета к.ф.-м.н. Пчёлкиной З.В и проф. Myung-Hwan Whangbo из North Carolina State University (Роли, Северная Каролина, США.).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 144 странице машинописного текста, содержит 79 рисунков и 17 таблиц. Список литературы включает 106 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе** (обзор литературы) описываются основные кристаллохимические особенности смешанноанионных халькогенидов переходных металлов и возможное влияние этих особенностей на физические свойства рассматриваемых фаз. Анализируются имеющиеся в литературе сведения о способах синтеза и магнитных свойствах соединений заданного класса. На основе представленной информации обосновывается выбор конкретных объектов исследования и основных направлений их диагностики.

Во **второй главе (экспериментальной части)** приведены перечень использованных в данной работе реактивов и научного оборудования, описание методик синтеза, применённых для получения прекурсоров и искомых соединений.

Синтез искомых соединений проводили, в зависимости от особенностей конкретного объекта, ампульным способом, методом газового химического транспорта или гидротермальным методом.

**Третья глава (результаты и обсуждения)** посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

### **$Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$**

В рамках данной работы была разработана методика направленного синтеза монокристаллов состава  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  методом газового химического транспорта из смеси  $PbO$ ,  $CuO$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$  и  $SeO_2$  в стехиометрическом соотношении. В реакционную смесь добавляли 10 мг  $Cs_2TeCl_6$ , при термическом разложении которого образуется  $TeCl_4$ , играющий роль транспортного агента. Смесь в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле длиной 18 см помещали в двухзонную печь со следующей программой нагрева: «холодная» зона до 500 °C за 4 часа, «горячая» зона до 550 °C за 16 часов. Температурный градиент 500/550 °C поддерживали в течение 3 недель. По окончании процесса в «холодной» зоне печи наблюдали образование монокристаллов зеленого цвета. Фазовый состав монокристаллов определяли методом РФА.

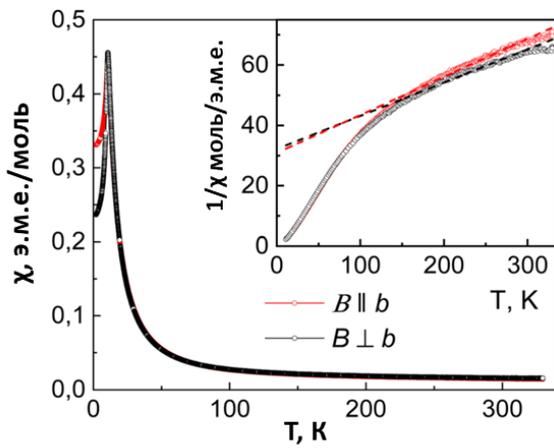


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  ориентированных монокристаллов  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  в FC. На вставке изображены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, штриховыми линиями показаны линейные аппроксимации.

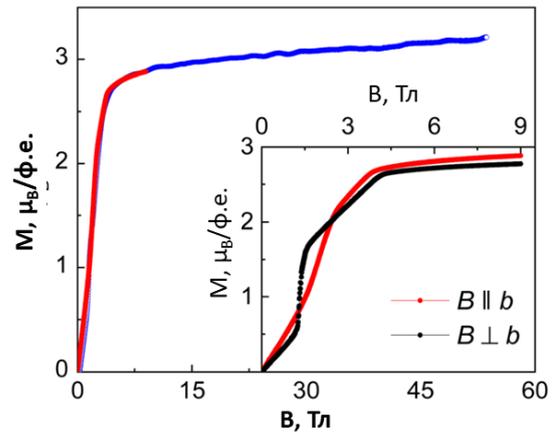


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности в  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  как в статическом поле до 9 Тл, при двух ориентациях магнитного поля относительно оси  $b$ .

Для  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  на полученных нами кристаллах впервые были измерены магнитные свойства. Установлено, что в области высоких температур 150-300 К в соединении присутствуют сильные антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия, вследствие чего параметры кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (рис. 1), вычисленные по закону Кюри–Вейса (параллельно оси  $b$   $C_{||} = 7,9$  эме·К/моль,  $\theta_{||} = -245$  К и перпендикулярно оси  $b$   $C_{\perp} = 9,1$  эме·К/моль и  $\theta_{\perp} = -292,5$  К), приводят к завышенным показателям эффективного магнитного момента.

В низкотемпературной области при  $T_N = 10,2$  К  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  претерпевает фазовый переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Полевая зависимость намагниченности при 2 К (рис. 2) показывает наличие спин-флоп и спин-флип переходов.

Измерения температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$ , подтверждают значение температуры Нееля наличием на графике острого пика при  $T_N = 10,2$  К, который подавляется внешним магнитным полем в 4 Тл.

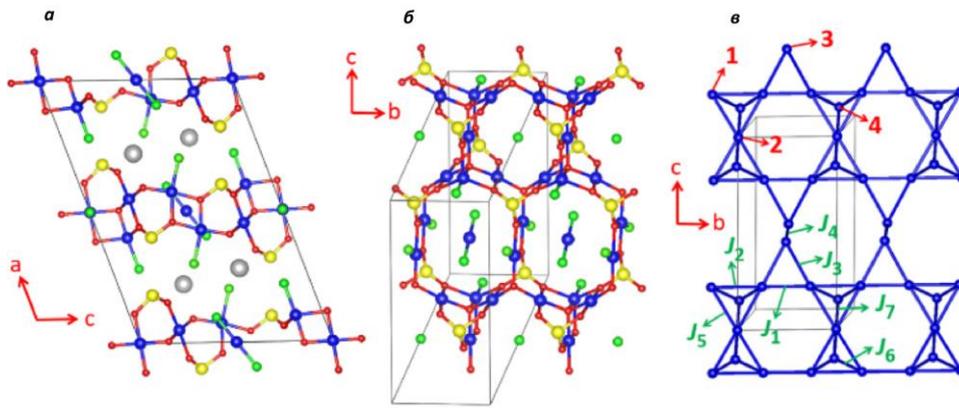


Рис.3. а) Кристаллическая структура  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  в направлении  $b$ . Цветными сферами обозначены следующие атомы: серые -  $Pb$ , фиолетовые -  $Cu$ , красные -  $O$ , зеленые -  $Cl$ , желтые -  $Se$ . б) Вид богатого медью слоя (изображения атомов  $Pb$  опущены). в) Расположение ионов  $Cu^{2+}$  в каждом слое. Красные метки 1–4 относятся к атомам  $Cu1 - Cu4$  соответственно. Обменные интегралы между  $Cu^{2+}$  изображены зелеными метками.

С помощью теории функционала плотности DFT + U исходя из структуры  $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$  (рис. 3), было рассчитано 7 обменных взаимодействий между ближайшими ионами  $Cu^{2+}$ , откуда выяснилось, что изначально предположенная в структуре двумерная магнитная подрешетка по типу сот разбивается на бесконечные лестницы. Это означает, что определяющую роль в формировании дальнего порядка играют гептамеры  $(Cu^{2+})_7$ , которые и составляют лестницы (рис. 4).

Гептамеры  $(Cu^{2+})_7$  в основном квантовом состоянии обладают спином  $3/2$ , но при этом каждый гептамер ориентирован АФМ относительно соседних (рис. 4). Возбуждение с наименьшей энергией достигается, когда суммарный спин всех гептамеров в цепочке сонаправлен. Наличием этого возбуждения объясняется возникновение плато намагниченности  $1/3$ , которое, таким образом, возникает из-за гептамеров  $(Cu^{2+})_7$ , состоящих из двух тетраэдров  $(Cu^{2+})_4$  с общими вершинами.

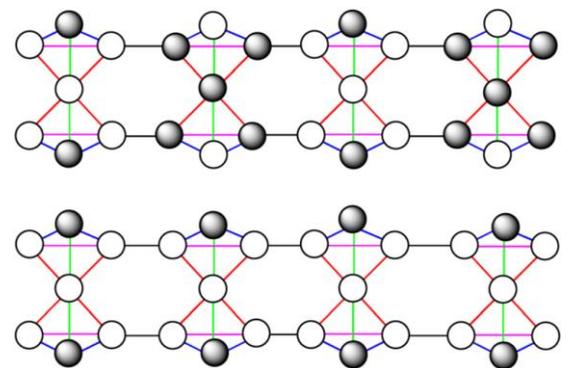


Рис. 4. Расположение моментов  $Cu^{2+}$  со спином вверх (светлые кружки) и вниз (темные кружки) в основном состоянии (верхняя панель) и на плато намагниченности (нижняя панель).

## $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$

Соединение  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  было синтезировано методом химического газового транспорта. Исходная шихта включала  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SeO}_2$  в стехиометрическом соотношении и  $\text{Cs}_2\text{TeCl}_6$  в количестве 10 мг. Смесь в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле помещали в двухзонную транспортную печь. «Горячую» зону нагревали до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  за 16 часов, «холодную» — до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  за 4 часа. Градиент температуры  $550/500\text{ }^\circ\text{C}$  сохраняли в течение 14 дней. В «холодной» зоне ампулы после охлаждения наблюдали образование монокристаллов зеленого цвета.

На синтезированных нами монокристаллах  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  была проведена рентгеновская съемка в интервале температур  $100 - 370\text{ K}$ , чтобы окончательно решить вопрос с выбором пространственной группы для этого соединения. Исследования показали, что различия между структурами в примитивной ячейке  $P2_1/n$  и в объемно-центрированной ячейке  $I2/m$  невелики и определяются смещениями положений некоторых атомов в установке  $P2_1/n$  вдоль оси  $b$  кристалла от положения на зеркальной плоскости симметрии  $m$  в установке  $I2/m$ . Наша работа показывает, что пространственная группа у структуры  $P2_1/n$ .

Ориентируясь на уточнённые структурные данные для данного соединения, рассчитали тонкую магнитную структуру. Исходя из нее, в структуре  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  наблюдали 10 обменных взаимодействий. На основании значений параметров обменного взаимодействия  $J_1 - J_{10}$  предлагается коллинеарная антиферромагнитная структура (рис. 5).

## $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$

При поиске структурного аналога минерала бёрнсита  $\text{KCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$  нами обнаружена новая фаза  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  в качестве примеси.

Направленно поликристаллические образцы  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  были синтезированы стандартным ампульным методом, используя в качестве исходных веществ  $\text{CdO}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$

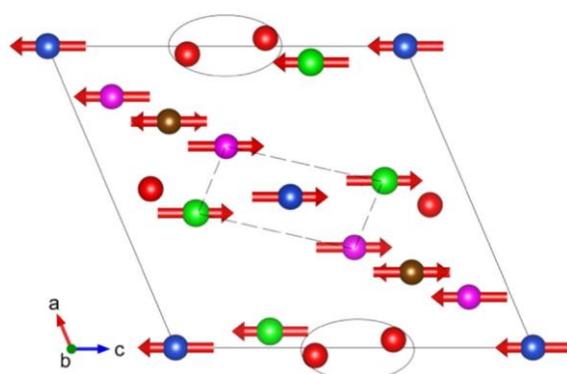


Рис. 5. Модель антиферромагнитной структуры  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ .

Ферромагнитный пентамер, состоящий из ионов  $\text{Cu}1$ ,  $2\text{Cu}2$  и  $2\text{Cu}5$ , отмечен штриховыми линиями. Двойными стрелками показаны цепочки ионов  $\text{Cu}3$ , идущие вдоль оси  $b$ . Сферы без стрелок — ионы  $\text{Cu}4$ . Овалами отмечены димеры  $\text{Cu}4 - \text{Cu}4$ .

и CuO в стехиометрическом соотношении. Отжиг проводили по следующей программе: первый этап – нагрев до 300°C со скоростью 25°C/ч и выдержка при этой температуре в течение 24 часов; второй этап - нагрев до 480-500°C со скоростью 83,3°C/ч и выдержка при этой температуре в течение 6 суток. В результате получили монофазный желто-зеленый порошок. Монокристаллы  $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$  синтезировали методом газового химического транспорта из шихты аналогичного состава с добавлением  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,1 ммоль). Транспортная реакция проходила в двухзонной печи с программой отжига: нагрев «холодной» зоны 400°C за 4 часа, нагрев «горячей» зоны 450°C за 16 часов с последующей выдержкой при данных условиях в течение 14 дней. После охлаждения до комнатной температуры в «холодной» зоне ампулы были обнаружены прозрачные желто-зеленые кристаллы.

Соединение  $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$  кристаллизуется в новом структурном типе, моноклинная сингония, пространственная группа  $I2/a$ .

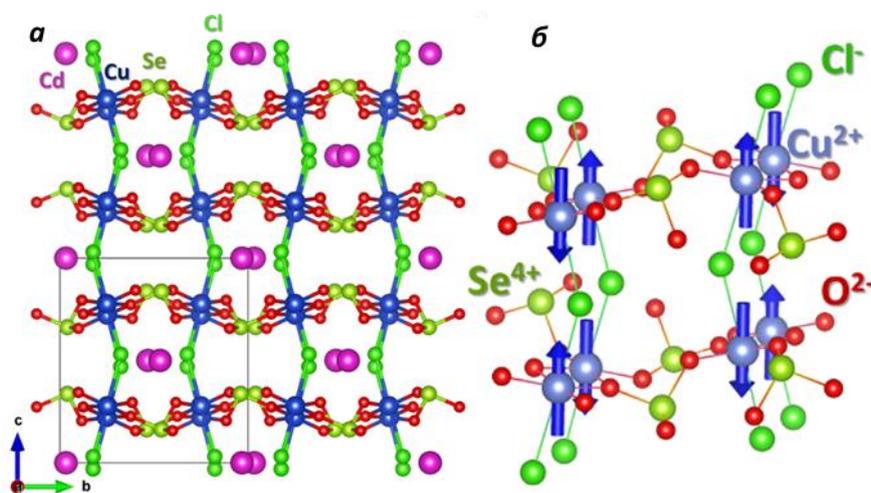


Рис. 6. а) Проекция кристаллической структуры  $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ . б) Основное спиновое состояние в  $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$

В его структуре октаэдры  $[CdO_2Cl_4]$  через общие ребра Cl – Cl образуют цепочки вдоль направления вектора  $a$  структуры (рис. 6а). Искривленные октаэдры  $[CuO_4Cl_2]$  образуют лестницы, идущие вдоль направления вектора  $c$  (рис. 6а). Цепочки полиэдров Cd и димерные цепочки полиэдров Cu проходят в перпендикулярных направлениях, образуя трехмерный каркас с полыми каналами, перпендикулярными плоскости  $bc$ . Атомы селена располагаются в этих каналах и сшивают полиэдры  $[CdO_2Cl_4]$  и  $[CuO_4Cl_2]$ , разделяя атомы O из разных цепей димера Cu – Cu. Таким образом, кристаллическую структуру хлорида  $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$  можно описать как трехмерный каркас с открытыми каналами.

С точки зрения магнитного поведения  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  представляет собой типичную систему с изолированными димерами из  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 6б). Эти антиферромагнитно связанные димеры не формируют дальний магнитный порядок в широком интервале температур.

### $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$

Впервые  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  был обнаружен при синтезе  $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Br}$  в качестве монокристаллической примеси на поверхности шихты в запаянной ампуле. Затем соединение  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  в однофазном поликристаллическом виде синтезировали стандартным ампульным методом при температуре отжига  $500^\circ\text{C}$ . Исходные вещества  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$ , и  $\text{CuO}$  в стехиометрическом соотношении.

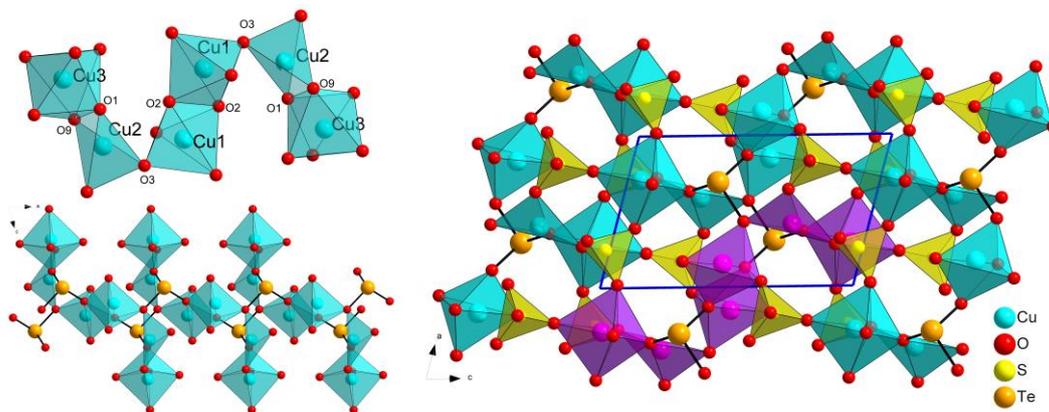


Рис. 7. Гексамер  $\text{Cu}_6\text{O}_{22}$  и цепочка из гексамеров, соединённых через группировки  $\text{TeO}_3$  (левый рисунок). Проекция структуры  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  на плоскости  $ac$ .

$\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  кристаллизуется в новом структурном типе в триклинной сингонии с пространственной группой  $P\bar{1}$ . В его структуре шесть полиэдров меди образуют зигзагообразный гексамер  $\text{Cu}_6\text{O}_{22}$  (рис. 7). Группа  $\text{TeO}_3$  расположена между димерами  $\text{Cu}_2\text{O}_4$ – $\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $\text{Cu}_1\text{O}_5$ – $\text{Cu}_1\text{O}_5$  и сшивает их двумя атомами  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$  из разных димеров, а также через  $\text{O}_3$  с другим гексамером. Таким образом, две вершины группы  $\text{TeO}_3$  принадлежат одному гексамеру, а оставшаяся одна — другому гексамеру  $\text{Cu}_6\text{O}_{22}$ , образуя бесконечную цепочку гексамеров вдоль оси  $a$  элементарной ячейки. Сульфатные тетраэдры  $\text{S}_1\text{O}_4$  и  $\text{S}_2\text{O}_4$  делят оставшиеся вершины гексомера так, чтобы сшить все цепочки в трехмерный каркас с полостями.

При высоких температурах кривую  $\chi(T)$  (рис. 8) для  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  нельзя трактовать по закону Кюри–Вейсса, так как на нее влияет магнитный отклик димеров  $\text{Cu}_1$  –  $\text{Cu}_1$ . Благодаря данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), удалось вычлест интенсивность отклика димеров  $\text{Cu}_1$  –  $\text{Cu}_1$  и получить линейный участок кривой  $\chi(T)$ , который возможно

интерпретировать законом Кюри – Вейса и получить следующие параметры  $\chi_0 = 3,5 \times 10^{-4}$  эме/моль, константа Кюри  $C = 0,96$  эме·К/моль и  $\theta = -33$  К. При понижении температуры зависимость  $\chi(T)$  проходит через острый пик при температуре Нееля  $T_N = 13$  К с последующим возрастанием  $\chi$ , которое можно отнести к примесному.

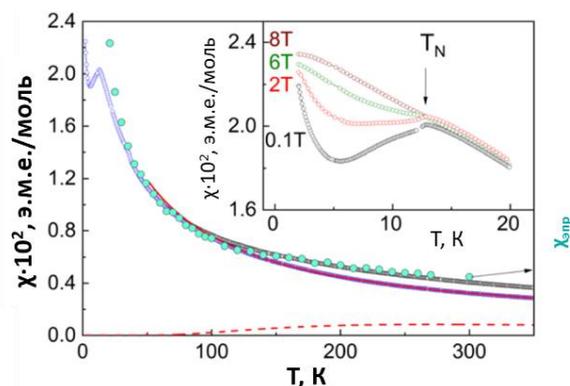
Параметры обменного взаимодействия, рассчитанные с помощью метода DFT+U, указывают на то, что димеры Cu1–Cu1 являются магнитомолчащими при низких температурах, и отклик магнитной подсистемы при низких температурах будет определяться слабо связанными димерами ионов Cu2 и Cu3.

**$\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln =Y, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb)**

В результате поиска новых соединений со структурным типом  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нами в условиях гидротермального синтеза был обнаружен ряд соединений общего состава  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln =Y, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb). В качестве исходных веществ использовали  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1 ммоль), 1М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (1 мл) и 2 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Синтез проводили в стальных автоклавах со вкладышами из ПТФЭ объемом 25 мл; степень заполнения  $\approx 20$  %.; температура 210 °С, время 2 суток.

По окончании процесса осадок в ПТФЭ вкладыше отфильтровывали и сушили на воздухе. Однофазность полученных образцов подтверждали РФА.

Новый ряд полученных нами фаз имеет общий для всего семейства мотив структуры, но при этом имеются особенности. Кристаллизуется  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln= Eu, Dy, Yb) в моноклинной сингонии в пространственной группе  $C2/c$ , что ранее наблюдали у  $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9).



*Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ , измеренная в режиме FC при  $\mu_0H = 0,1$  Тл. Закрашенные кружки — интенсивность, полученная из ЭПР. Тонкая пунктирная линия представляет отклик димерной подсистемы Cu1 – Cu1, оцененный в расчетах из первых принципов. Толстая сплошная линия является результатом вычитания отклика димера из общего магнитного отклика.*

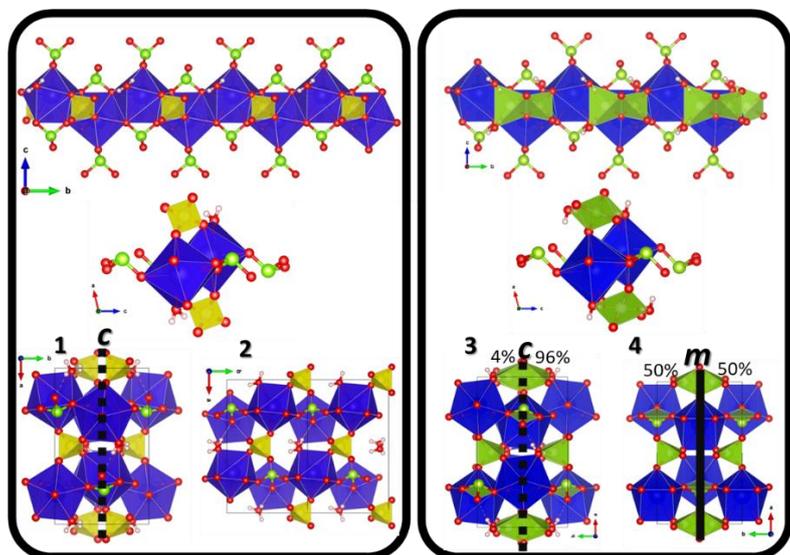


Рис. 9. Сравнение структур семейства

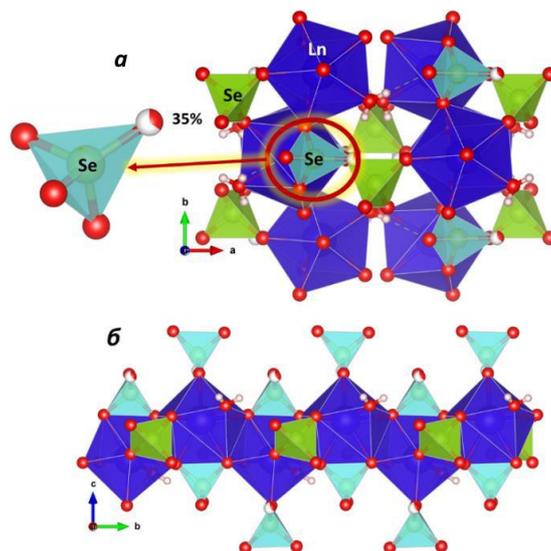
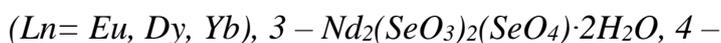


Рис. 10. а) Проекция элементарной

ячейки  $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_{1.3}(\text{SeO}_4)_{1.7}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на

плоскость  $ab$ . б) цепочка из  $\text{DyO}_8$ ,

окруженная селенитными и

селенатными группировками.

В структуре  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) формируется такая же зигзагообразная цепочка из  $\text{LnO}_8$  (рис. 10б), а укладка этих цепочек ничем не отличается от наблюдаемой в  $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Различие заключается в появлении ещё одного иона  $\text{O}^{2-}$ , который статистически заполняет позицию над селенитной группировкой, окисляя её до  $6+$ . Таким образом, мы имеем позицию  $\text{Se}1$ , заселённую на  $\approx 30\%$   $\text{Se}^{6+}$  и на  $\approx 70\%$   $\text{Se}^{4+}$ .

Такое отличие, вероятно, связано с подбором исходных веществ, использованных нами для ввода в реакцию атома халькогена. Например, для синтеза  $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Тогда как для синтеза  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) прибегали к более сложному пути - окислению  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSSe}$  в окислительной среде с  $\text{HNO}_3$ . Схожим образом  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$ ) синтезировали окислением  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  под воздействием нитратов. Так как в нашем случае вещества были получены восстановлением  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , вероятно, избыток  $\text{SeO}_4$  в растворе и привел к нашему результату.



Соединение  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  изоструктурно ранее известному сульфату  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ . Синтез проводили гидротермально в аппаратуре аналогичной только что описанной. Исходные вещества:  $\text{CoSeO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,325 г),  $\text{CoCO}_3\cdot m\text{Co}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,177 г),  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (0,1 г) и 6 мл дистиллированной воды. Температура  $160^\circ\text{C}$ , время 3 – 7 дней. При

охлаждении до комнатной температуры образовался мелкокристаллический осадок фиолетового цвета. Осадок отфильтровывали, промывали водой и спиртом, и сушили на воздухе.

Кристаллическая структура  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  очень похожа на структуру родственного сульфатного аналога  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ . Яркой отличительной чертой селената от сульфата является наличие разупорядочения  $\text{SeO}_4$  группировки (рис. 11). Кроме того, замена сульфат аниона на селенат приводит к закономерному увеличению расстояния между слоями богатыми ионами кобальта, имеющими топологию кагомэ: так, для сульфата это  $5,438(5) \text{ \AA}$ , а для полученного нами селената  $5,622(2) \text{ \AA}$ .

Если сравнить этот селенит селенат с другими ранее рассмотренными  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то легко заметить схожесть проблематики с разупорядочением селенитных и селенатных группировок. Такая особенность, вероятно, связана с большим количеством пустот и каналов, образующихся в структурах этих соединений, из-за чего позиция атома халькогена может расщепиться на несколько энергетически эквивалентных позиций. То же самое происходит и при частичном окислении селенитной группировки в  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  (рис. 12) показывают, что при повышенных температурах (от 200 до 300 К) кривые подчиняются закону Кюри–Вейса. Благодаря этому, удалось рассчитать  $\chi_0 = -7.5 \cdot 10^{-4}$  эме/моль,  $C = 8.8$  эме·К/моль и  $\theta = -79$  К. Эффективный момент  $\mu_{\text{эфф}}$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  составляет  $8.4 \mu\text{B}$ . С учетом этого рассчитан  $g$  – фактор, который равен  $g = 2.5$ . Такое значение типично для  $\text{Co}^{2+}$  со спином  $3/2$ . На основании аномалий, наблюдаемых в магнитной восприимчивости, а также измерений удельной теплоемкости при различных магнитных полях можно говорить о том,

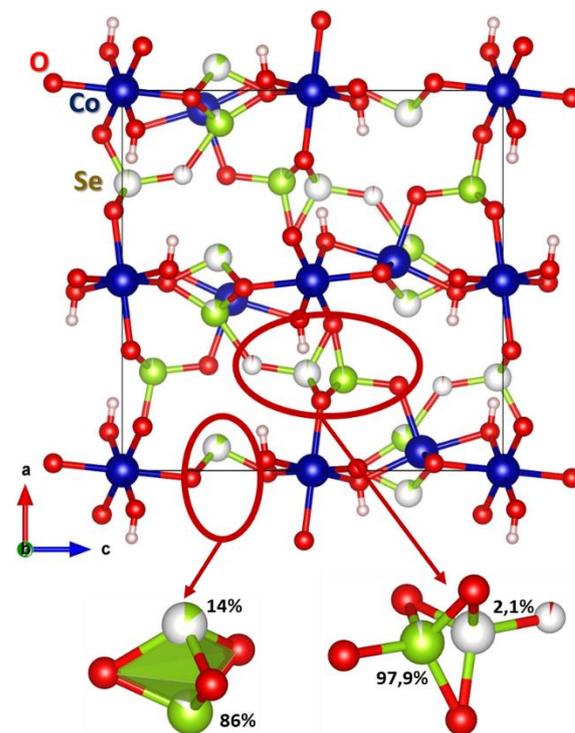


Рис. 11. Проекция структуры  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  в плоскости  $ab$  с указанием разупорядоченных группировок.

что  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  имеет три упорядоченные магнитные структуры, близкие по энергии.

Расчеты показывают, что в  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  присутствуют 9 значимых обменных взаимодействия. Из расчетов и анализа кривых, полученных ранее, предположено наличие в  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  четырех низкоэнергетических спиновых состояний.

Магнитные свойства  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  отличаются от свойств серосодержащего аналога  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ . Последний претерпевает только один температурно-индуцированный переход при  $T_N = 29$  К. Это различие может отражать тот факт, что слои в указанных соединениях по типу кагомэ связаны через разные халькогенатные группировки. Увеличение расстояния между слоями, как было показано, оказало значительное влияние на магнитную структуру и привело к образованию нескольких магнетупорядоченных состояний.

### Соединения структурного типа набоконита

В результате серии опытов в однофазном виде получили ряд соединений в структурном типе набоконита с общим составом  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  (где  $A = \text{Na} - \text{Cs}$ , а  $X = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ). Синтез проводили стандартным ампульным методом из смеси  $\text{AX}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{CuO}$  в стехиометрической смеси при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Были получены поликристаллические порошки зеленого цвета с вкраплениями мелких и тонких монокристаллов того же цвета. Монокристаллы  $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  синтезированы методом химического газового транспорта. Состав исходной шихты аналогичен вышеописанному с добавлением 4 капель  $\text{SOCl}_2$ . Ампулу предварительно охлаждали в жидком азоте, после чего вакуумировали, запаивали и помещали в двухзонную печь.

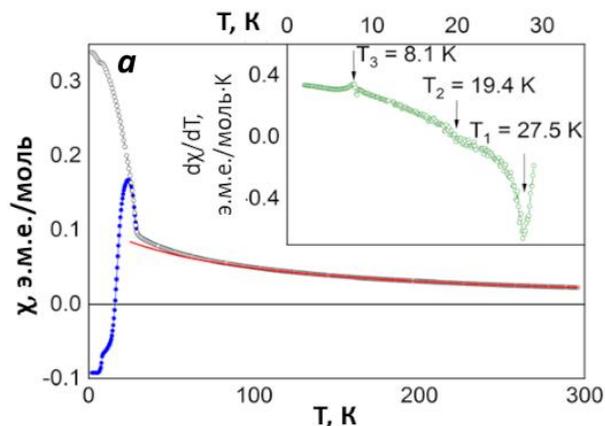


Рис. 12. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры для  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ , снятая в режимах FC (светлые кружки) и ZFC (темные кружки) при  $\mu_0H = 0,1$  Тл.

Применяли следующий температурный режим: «холодную» зону нагревали до 700°C в течение 4 ч, выдерживали при этой температуре 20 ч, затем охлаждали до 500°C в течение часа и поддерживали эту температуру в течение 10 дней. «Горячую» зону нагревали до 600 °С в течение 4 ч. и выдерживали при этой температуре в течение 11 дней. В результате в центральной части ампулы выросли пластинчатые зеленые монокристаллы CsCu<sub>7</sub>TeO<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Cl. Калийсодержащий аналог KZn<sub>y</sub>Cu<sub>7-y</sub>TeO<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Cl (y ≤ 4) синтезировали по аналогичной методике.

Zn вводили в виде ZnO и ZnSO<sub>4</sub> в стехиометрическом соотношении. В результате удалось получить светло зелёный порошок. Фазовый состав всех полученных соединений подтверждали методом РФА.

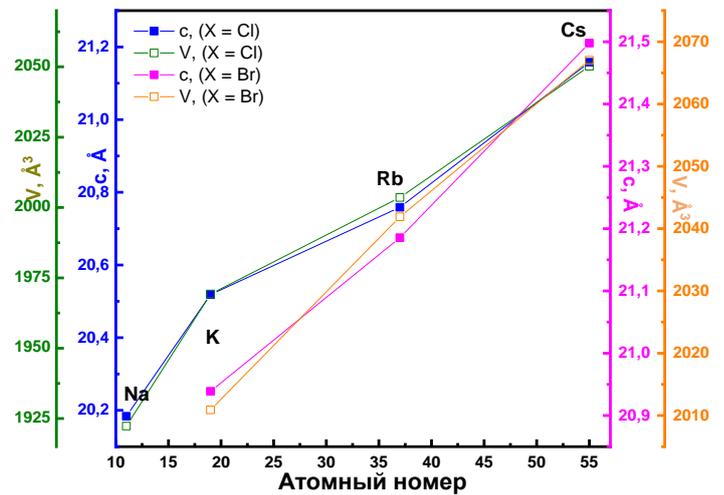


Рис. 13. Зависимости параметра  $c$  и объема ячейки  $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ;  $X = Cl$  и  $Br$ ) от атомного номера щелочных металлов.

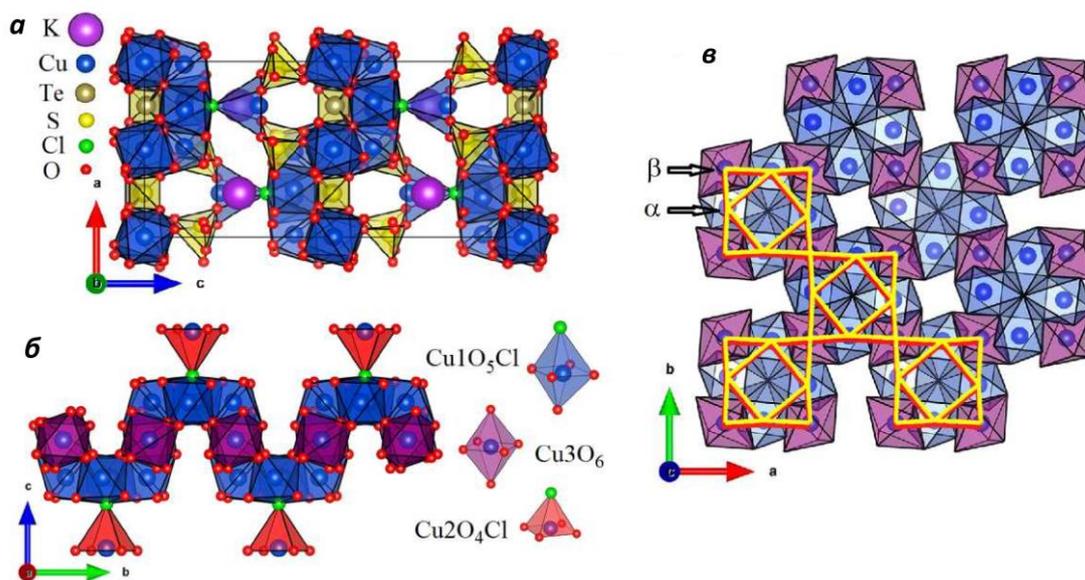


Рис. 14 а) Кристаллическая структура  $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$  в полиэдрическом представлении. б) Изогнутая КРК представлена октаэдрами  $Cu_1O_5Cl$  и  $Cu_3O_6$  с общими ребрами и вершинами. Пирамиды  $Cu_2O_4Cl$  декорируют КРК. в) Слой ионов  $Cu_1$  и  $Cu_3$ , представляющий собой КРК.

Все семь полученных соединений изоструктурны минералу набокоиту и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $P4/nsc$ . Параметры элементарной ячейки имеют тенденцию к увеличению в зависимости от вида щелочного металла или галогена, участвующего в составе соединения (рис. 13). Из рис. 13 видно, что параметры соединений K, Rb и Cs изменяются более линейно и образуют так называемую калиевую группу, тогда как соединение Na показывает меньшие значения ячейки и объема.

В структуре  $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ;  $X = Cl, Br$ ) координационное окружение щелочного металла следует описывать как  $KЧ(Na) = 4 + 4$  (четыре короткие связи и четыре Ван-дер-Ваальсовых), тогда как координацию при  $A = K, Rb$  и  $Cs$  следует описывать как  $KЧ(A) = 12$ . Вероятно, именно изменение  $KЧ$  иона  $Na^+$  и приводит к меньшим параметрам элементарной ячейки относительно ожидаемых.

Ионы  $Cu1$  занимают октаэдры  $[Cu1O_5Cl]^{9-}$ , ионы  $Cu2$  – тетрагональную пирамиду  $[Cu2O_4Cl]^{7-}$ , ионы  $Cu3$  – октаэдры  $[Cu3O_6]^{10-}$ . Октаэдры  $[Cu1O_5Cl]^{9-}$  и  $[Cu3O_6]^{10-}$  имеют общие ребра, образуя волнистые слои в плоскости  $ab$ , тогда как пирамиды  $[Cu2O_4Cl]^{7-}$  вне этих слоев имеют общие вершины  $Cl$  с  $[Cu1O_5Cl]^{9-}$  октаэдрами (рис. 14б). Полученную магнитную подрешетку (рис. 14в) можно определить как декорированную квадратную решетку кагомэ (КРК). При увеличении радиусов катионов щелочных металлов и галогенид аниона межслоевые расстояния увеличиваются. В то же время это касается и расстояний между ионами  $Cu1$  и  $Cu2$ . В ряду от Na до Cs квадрат, образованный четырьмя ионами  $Cu1$ , вращается, делая треугольник  $Cu1 - Cu3 - Cu1$  более правильным.

Полученные соединения со структурным типом набокоита  $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$  ( $A = Na, K, Rb$ ) демонстрируют низкотемпературный пик в теплоемкости (рис. 15), предсказанный для КРК, устойчивый по отношению к магнитному полю до 9 Тл.  $NaCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$  и  $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$  переходят в магнитоупорядоченное состояние. Температура Нееля выше в соединении с натрием. Предположительно, дальний антиферромагнитный порядок касается

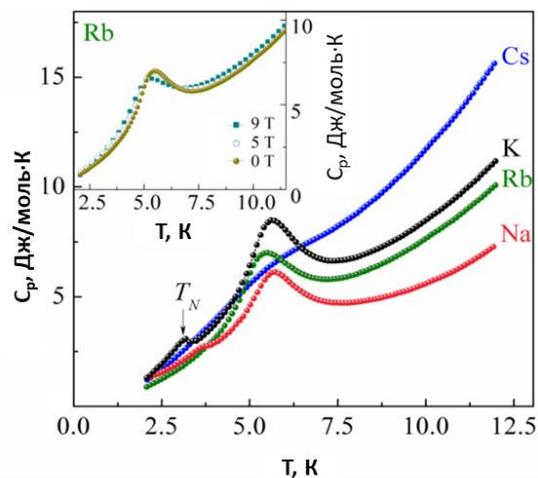


Рис. 15. Температурные зависимости теплоемкости в  $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ). Вставка: кривые  $C_p(T)$  для соединения Rb, снятые при различных магнитных полях.

только чуждой КРК подсистемы ионов  $\text{Cu}_2$ , в то время как ионы  $\text{Cu}_1$  и  $\text{Cu}_3$  поддерживают состояние спиновой жидкости.

## Заключение

Представленная выше работа подтверждает справедливость наших исходных положений о возможных подходах к дизайну соединений с низкоразмерными магнитными свойствами, перспективе существенного расширения их рядов, целесообразности использования структур минералов как моделей для оценки возможности возникновения в кристаллах искомым явлений.

Общим мотивом настоящей работы является целенаправленный синтез новых соединений со структурой, обладающей заданным распределением в ней ионов магнитных переходных металлов. По нашей концепции, наличие в одном соединении переходных ионов, катионов с неподеленными электронными парами, галогенид-ионов или халькогенатных групп может способствовать фрагментации структуры и тем самым – возникновению низкоразмерной магнитной подструктуры. Предложенный подход позволяет получить магнетики различной размерности: от нульмерных димеров и одномерных цепочек до двумерных.

В качестве первичного, чисто качественного критерия оценки перспективности обнаружения в анализируемой фазе искомым магнитных свойств мы использовали оценку величин расстояний между ионами  $\text{M-M}$  переходных металлов в структурах.

Сравнение магнитных свойств  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  и  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$  демонстрирует существенность замены типа халькогена. Для  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$  наблюдается один температурно-зависимый магнитный переход с тремя метамагнитными переходами, в то время как  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  претерпевает три последовательных температурно-зависимых магнитных перехода, что связано с изменением расстояния между богатыми кобальтом слоями. Сложная система межслоевых обменных взаимодействий приводит к формированию трех спиновых состояний в веществе.

Наиболее показательна интересующая нас закономерность в рядах соединений структурного типа набокоита общего состава  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ). Здесь, во-первых, четко прослеживается увеличение параметров элементарной ячейки с изменением атома щелочного металла или галогена. Во-вторых, здесь ясно сказывается геометрический фактор – хлоридные производные получены для  $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ , а бромидные –

лишь для крупных ЦМ, что связывается нами с изменением координационных чисел ЦМ в данной структуре. Кроме того, частичная замена меди на цинк возможна только в очень ограниченном интервале концентраций. Кристаллохимические особенности  $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  обуславливают образование в нем спиновой жидкости в КРК из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Натриевый и рубидиевый аналоги демонстрируют магнитное поведение, схожее с калиевым, в то время как у цезиевого представителя оно заметно отличается.

Анализируя группу известных соединений с магнитной подрешеткой в виде КРК ( $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ ,  $\text{PbCu}_6\text{BiO}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ,  $\text{KCu}_6\text{FeBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}$ ) можно сделать вывод, что для формирования такого рода фрагмента необходим определенный химический состав. В него должны входить, во-первых, магнитные ионы (кристаллографически независимых, как минимум, два) с явно выраженным эффектом Яна-Теллера с координационным окружением по типу искаженного октаэдра  $4 + 2$ . Во-вторых, необходимы ещё два структурных блока. Первый должен быть хиральным и через него должна проходить ось четвертого порядка, а через второй - инверсионная ось четвертого порядка. В качестве первого блока хорошо подходит  $\text{Te}^{4+}$ , а в качестве второго - тетраэдрические  $\text{SO}_4^{2-}$ . Эти составляющие способны сформировать гетерополиэдрические слои с подрешеткой по типу КРК, которые могут соединяться между собой различными способами.

Очевидна значимость используемого нами анализа расстояний между магнитными катионами в структуре для предсказания низкоразмерных магнитных свойств, что позволило нам, не вдаваясь в сложные квантово-химические расчеты, прогнозировать системы с магнитными подрешетками пониженной размерности. Для каждого магнитного катиона существует свой набор таких расстояний. Анализ литературы показывает, что для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  говорить о вероятности формирования в структуре их соединений подрешеток пониженной размерности можно при величине расстояний  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  менее  $4 \text{ \AA}$ . Однако в магнитных подрешетках со значительной фрустрированностью даже столь малый вклад указанного взаимодействия может привести к тому или иному виду упорядочения. К тому же возможен вариант, наблюдаемый в  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ , в котором наличие сильных обменных взаимодействий в димере  $\text{Cu}_3 - \text{Cu}_3$  изолировало его от остальной части кристалла. Таким образом двумерная подрешетка по типу сот оказалась разорванной на отдельные цепочки лестничного типа. Такие «несостыковки» вполне понятны: для более точного прогноза

необходим анализ топологии кристаллической структуры с учетом электронной конфигурации как магнитного иона, так и задействованных лигандов.

Таким образом, совокупность полученных в работе результатов позволяет углубить наши представления о кристаллохимии и связанных с ней функциональных свойствах смешанноанионных халькогенидов, очерчивает возможные подходы к расширению искомого класса соединений, оптимизации функциональных параметров изученного семейства фаз.

## Выводы

1. Развита методика целенаправленного синтеза новых соединений со структурой, обладающей заданным распределением в ней ионов магнитных переходных металлов. На этой основе синтезированы и охарактеризованы новые соединения:  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ),  $\text{KZn}_y\text{Cu}_{7-y}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $y \leq 4$ ),  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ ). Впервые установлены кристаллические структуры  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) и  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$ ) – 12 соединений.
2. Показано, что при кристаллизации селенит-селенатов в гидротермальных условиях фундаментальным фактором формирования кристаллической структуры соединений общего состава  $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является выбор исходных селенсодержащих реагентов. Выдвинута гипотеза о тенденции селенит-селенатов в этих условиях к разупорядочению селенитных группировок, что, вероятно, связано с наличием в структуре большого количества пустот и каналов, вследствие чего атом халькогена может размещаться в эквивалентной близлежащей позиции без существенного изменения энергии кристаллической структуры.
3. В качестве первичной качественной оценки возможности возникновения в кристалле низкоразмерных магнитных явлений предложен анализ расстояний d-металл – d-металл в структурах изучаемых соединений.
4. Разработка методики синтеза и получение монокристаллов или однофазных поликристаллических образцов обеспечили диагностику или уточнение магнитных и структурных характеристик искомого фаз:
  - а. Показано, что магнитное поведение  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$  описывается через гептамеры  $(\text{Cu}^{2+})_7$ , представляющие собой ступеньки спиновой лестницы с полным спином  $S = 3/2$ . В основном состоянии упорядочиваются антиферромагнитно.

- Плато намагниченности  $1/3$ , наблюдаемое для  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ , обусловлено индуцированными полем последовательными спин-флоп и спин-флип переходами.
- б. С помощью РСА на монокристаллических образцах при различных температурах уточнена пространственная группа соединения  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ . Опираясь на эти результаты, выполнены DFT расчеты и предложена модель магнитной структуры.
- в. Установлено, что соединение  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  при охлаждении претерпевает три последовательных магнитных фазовых перехода, что значительно отличается от поведения соединения  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ . Это обусловлено увеличением расстояния между слоями магнитной подрешетки.
- г. Указано, что в  $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  возможно образование спиновой жидкости в КРК из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же время ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , находящиеся между слоями КРК, упорядочиваются антиферромагнитно при 3.2 К. Для  $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  также наблюдается упорядочение межслоевых ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при 3.8 К, но для  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  (где  $A = \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ ) такого упорядочения не наблюдается при температурах выше 2 К.

#### Список научных статей по теме диссертации:

Список статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ:

1. **Murtazoev A.F.**, Berdonosov P.S., Tafeenko V.A., Dolgikh V.A., Danilovich I.L., Pchelkina Z.V., Vasiliev A.N. Cadmium copper selenite chloride,  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ , an insulating spin gap system. // J. Solid State Chem. 2021. V. 303. P. 122518. IF = 3.493 (Scopus). Доля участия = 35%.
2. Denisova K., Lemmens P., Wulferding D., Berdonosov P., Dolgikh V., **Murtazoev A.**, Kozlyakova E., Maximova O., Vasiliev A., Shchetinin I., Dolgushin F., Iqbal A., Rahaman B., Saha-Dasgupta T.  $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$  revisited: Crystal structure, Raman scattering and first-principles calculations. // J. Alloys Compd. 2021. V. 894. P. 162291. IF = 5.905 (Scopus). Доля участия = 20%.
3. Vasiliev A.N., Berdonosov P.S., Kozlyakova E.S., Maximova O.V., **Murtazoev A.F.**, Dolgikh V.A., Lyssenko K.A., Pchelkina Z.V., Gorbunov D.I., Chung S.H., Koof H.-J., Whangbo M.-H. Observation of a  $1/3$  magnetization plateau in  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$  arising from  $(\text{Cu}^{2+})_7$  clusters of corner-sharing  $(\text{Cu}^{2+})_4$  tetrahedra. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 15017-15021. IF = 4.185 (Scopus). Доля участия = 20%.
4. **Murtazoev A.F.**, Lyssenko K.A., Markina M.M., Dolgikh V.A., Vasiliev A.N., Berdonosov P.S. New Nabokoite-like Phases  $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) with Decorated and

Distorted Square Kagome Lattices. // ChemPhysChem 2023. V. 24. P. e202300111. IF = 3.181 (Scopus). Доля участия = 35%.

5. **Murtazoev A.F.**, Berdonosov P.S., Lyssenko K.A., Dolgikh V.A., Pchelkina Z.V., Zakharov K.V., Geidorf M.Y., Vasilchikova T.M., Volkova O.S. Vasiliev A.N. Anhydrous copper tellurite disulfate  $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$  featuring the coexistence of spin singlets and a long-range antiferromagnetic order. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 9247-9253. IF = 4.185 (Scopus). Доля участия = 25%.
6. **Murtazoev A.F.**, Berdonosov P.S., Lyssenko K.A., Dolgikh V.A., Geidorf M.Y., Volkova O.S., Koo H.-J., Whangbode M.-H., Vasiliev A.N. A cascade of magnetic phase transitions and a 1/3-magnetization plateau in selenite–selenate  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$  with kagomé-like  $\text{Co}^{2+}$  ion layer arrangements: the importance of identifying a correct spin lattice. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 9664-9672. IF = 4.185 (Scopus). Доля участия = 25%.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Лысенко К.А., к.х.н. Верченко В.Ю., к.х.н. Халания Р.А., к.х.н. Миронову А.В., к.х.н. Шестимеровой Т.А., к.х.н. Тафеенко В.А., д.х.н. Аксенову С.М., к.х.н. Дорофееву С.Г., к.х.н. Шаталовой Т.Б., Маханёвой А.Ю. и Полевику А.О. за проведенные инструментальные эксперименты, а также за проведение измерений магнитных свойств и за их интерпретацию д.ф.-м.н. Васильеву А.Н., д.ф.-м.н. Волковой О.С., к.ф.-м.н. Маркиной М.М., к.ф.-м.н. Козляковой Е.С., к.ф.-м.н. Васильчиковой Т.М. и Моськину А.В.

Автор выражает слова благодарности сотрудникам лаборатории направленного неорганического синтеза и лично заведующему лабораторией д.х.н., чл.-корр. РАН Шевелькову А.В. за постоянную поддержку и ценные замечания в ходе выполнения работы.

Особую благодарность автор выражает своим научным руководителям к.х.н. Бердонососу П.С. и д.х.н. Долгих В.А. за полученный бесценный опыт от них и активную поддержку во всех этапах обучения и дальнейшей диссертационной работы.