

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Муртазоев Алишер Фахридинович

Смешанноанионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура и свойства

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Бердоносков П.С.

д.х.н. Долгих В.А.

Москва – 2023

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы.....	9
1.1. Кристаллохимические особенности и перспективы смешанноанионных халькогенидов переходных металлов	9
1.2. О низкоразмерном магнетизме	12
1.3. Халькогенид-галогениды переходных металлов.....	13
1.3.1. Селенит-галогениды переходных металлов.....	13
1.4. Халькогенид-халькогенаты переходных металлов	24
1.4.1. Сульфит-сульфаты.....	25
1.4.2. Селенит-сульфаты переходных металлов	27
1.4.3. Теллурит-сульфаты переходных металлов	38
1.4.4. Селенит-селенаты переходных металлов.....	53
1.5. Выводы из обзора литературы и конкретизация целей и задач	58
2. Экспериментальная часть.....	59
2.1. Исходные реактивы и экспериментальное оборудование	59
2.2. Синтез образцов	61
2.2.1. Синтез $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$	61
2.2.2. Синтез $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$	61
2.2.3. Синтез $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$	62
2.2.4. Синтез $Ln_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$	62
2.2.5. Синтез $Cu_3TeO_3(SO_4)_2$	63
2.2.6. Синтез $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$	63
2.2.7. Синтез $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$	63
2.2.8. Синтез $KZn_yCu_{7-y}TeO_4(SO_4)_5Cl$	64
3. Результаты и обсуждения	65
3.1. $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$	65
3.1.1. Магнитные свойства.....	65

3.2. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$	69
3.2.1. Структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$	69
3.2.2. Магнитные свойства $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$	71
3.3. $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$	73
3.3.1. Структура	73
3.3.2. Магнитные свойства	76
3.3.3. Оптические свойства	76
3.3.4. Зонная структура и обменные взаимодействия	77
3.4. $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$	78
3.4.1. Структура	78
3.4.2. Магнитные и термодинамические свойства	80
3.4.3. Зонная структура и обменные взаимодействия	84
3.5. $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85
3.5.1. Структура	86
3.6. $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$	88
3.6.1. Структура	88
3.6.2. Магнитные и термодинамические свойства	91
3.6.3. Расчет обменных взаимодействий	94
3.7. Соединения структурного типа набокоита	97
3.7.1. Кристаллическая структура	98
3.7.2. Магнитные и термодинамические свойства	103
4. Заключение	110
5. Выводы:	115
Список литературы	117
Приложения	126
Благодарности	144

Введение

Актуальность темы исследования. Поиск новых соединений, будущих материалов с необычными функциональными свойствами проводится различными методами, и одним из них является структурный дизайн. Для его осуществления необходимо подобрать структурные блоки, способствующие возникновению в кристалле искомым свойств. Так, для получения фаз с анизотропными физическими свойствами, необходимо использование структурных блоков, благоприятствующих формированию неоднородности свойств кристалла вдоль различных направлений. При исследовании фундаментальных свойств материи структурный дизайн является одним из важнейших инструментов, с помощью которого тестируются различные гипотезы. Одним из малоизученных эффектов фундаментального материаловедения являются 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. В качестве подобных структурных блоков может выступать галогенид анион, гидроксил анион, халькогенатная группировка и фосфатная группировка.

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 подробного структурного исследования.
- Разработка методики синтеза $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ 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 $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ 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.

В работе были использованы следующие синтетические и диагностические методы:

- стандартный ампульный синтез, гидротермальный синтез, химический газовый транспорт,
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ как монокристаллических, так и порошковых образцов,
- сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ,
- измерение в широком диапазоне температур магнитных свойств, а также теплоемкости и диэлектрической проницаемости,
- спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.
- инфракрасная спектроскопия

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 $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$.

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных установлена взаимосвязь «химический состав - кристаллическая структура – свойство» для ряда соединений $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$. 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 $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$.
3. Кристаллические структуры $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$).

Достоверность результатов работы обеспечена широким спектром современного высокоточного научного оборудования для проведения физико-химических методов анализа таких, как порошковая рентгеновская дифракция, монокристаллическая рентгеновская

дифракция при различных температурах, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, измерение магнитных свойств, и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Публикация и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 6 научных статей в международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, 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. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 17 таблицы. Список литературы включает 106 наименований.

1. Обзор литературы

1.1. Кристаллохимические особенности и перспективы смешанноанионных халькогенидов переходных металлов

Хотя современная неорганическая химия включает в себя обширное число классов и семейств соединений, характеризующихся огромным разнообразием структурных типов, до сих пор существует огромный потенциал расширения рядов неорганических соединений, острая необходимость систематического их исследования, направленного на выявление корреляций состав-структура-свойство. Одно из таких семейств составляют смешанноанионные халькогениды (СХ). Такой интерес к СХ обусловлен кристаллохимическими особенностями и широкими функциональными возможностями халькогенидов [1-3].

Халькогенные катионы Ch^{4+} (где $Ch = S, Se, Te$) в таких соединениях обладают неподеленной электронной парой (НЭП), которая проявляет химическую инертность и несет отрицательный заряд, благодаря чему не образует химических связей, а отталкивается от остальных пар, участвующих в образовании химической связи. Таким образом, связующие пары сжимаются, а углы между ними значительно уменьшаются. Данное свойство называется стереохимической активностью НЭП. Предсказано такое искажение было ещё в работах Гиллеспи и Найхолма [4]. Впервые оцененный объем занимаемый НЭП указал, что он зависит от анионов входящих в координационное окружение катиона с НЭП, и в случае кислородного или фторидного окружения аналогичен объему $78 O^{2-}$ либо F^- [5]. НЭП, занимая определенный объем в структуре, склонны агломерироваться и образовывать различного вида полости, каналы и слои.

Экспериментально впервые удалось локализовать НЭП для $\alpha-TeO_2$ в 1987 году [6]. Но, так как методика экспериментального определения локализации НЭП весьма сложна и требовательна к исследуемому объекту и оборудованию, то основным инструментом для локализации НЭП в структуре являются расчетные теоретические методы [7, 8]. Среди них наибольшей точностью обладает метод, основанный на квантово-химических расчетах с использованием функции локализации электронов (ELF) [9].

Эффект стереохимической активности НЭП более ярко выражен для катионов с малым ионным радиусом и, соответственно, с высокой плотностью заряда на нем. Так, для сульфидов и селенидов, из-за малого радиуса S^{4+} , Se^{4+} и наличия на них НЭП, наблюдается только одно координационное число, три. Следовательно, координационный полиэдр для

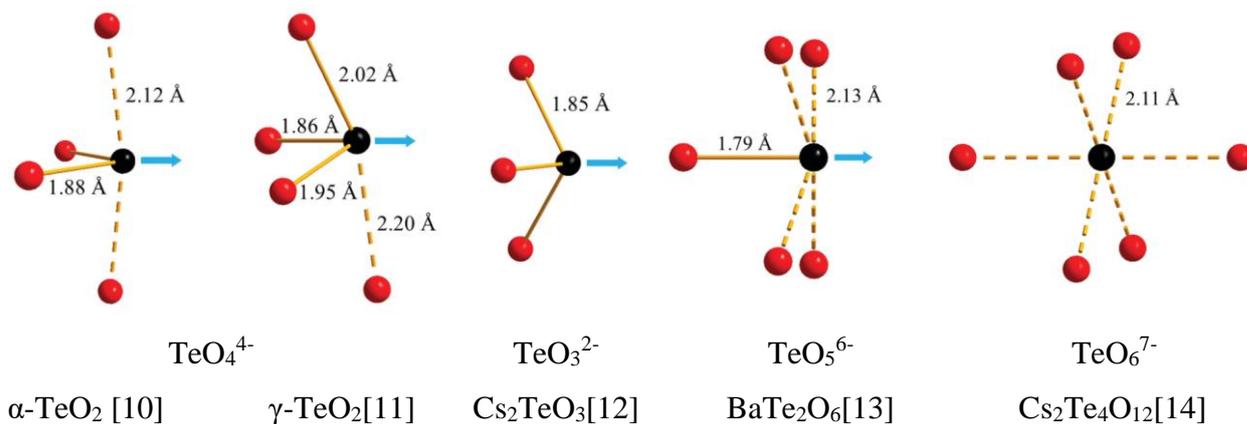


Рис. 3. Разновидности координационного окружения Te^{4+} [8].

С точки зрения структурного дизайна, халькогениды включающие в свой состав не только халькогенид анион, но и дополнительный анион, либо анионную группировку, вызывают значительный интерес. В качестве дополнительных анионов перспективными могут быть галогенид анионы из-за малого координационного числа, часто проявляемого ими. Интерес представляют также нецентросимметричные тетраэдрические анионные группировки, такие как халькогнат или фосфат. Внедрение данных структурных блоков наряду с халькогенидами способно увеличить вероятность образования фрагментированных структур. При наличии в таких структурах ионов переходных металлов в кристаллах будут наблюдаться различные магнитные и оптические свойства: низкоразмерные магнитные, нелинейно оптические и пьезоэлектрические т.е. свойства, непосредственно связанные со структурной анизотропией.

На сегодняшний день известно большое число смешанноанионных халькогенидов переходных металлов, где из первых принципов возможно ожидать необычные анизотропные магнитные свойства. Данные соединения находятся в виде малых примесей кристаллических формирований в фумарольных полях, либо синтезированы единожды, описаны в литературе, но результаты указанных опытов не воспроизводимы. По этим причинам систематическое изучение физических свойств указанных соединений не представляется возможным. Поэтому разработка методик синтеза известных и поиск новых соединений в широком семействе смешанноанионных халькогенидов переходных металлов является важной задачей современной неорганической химии.

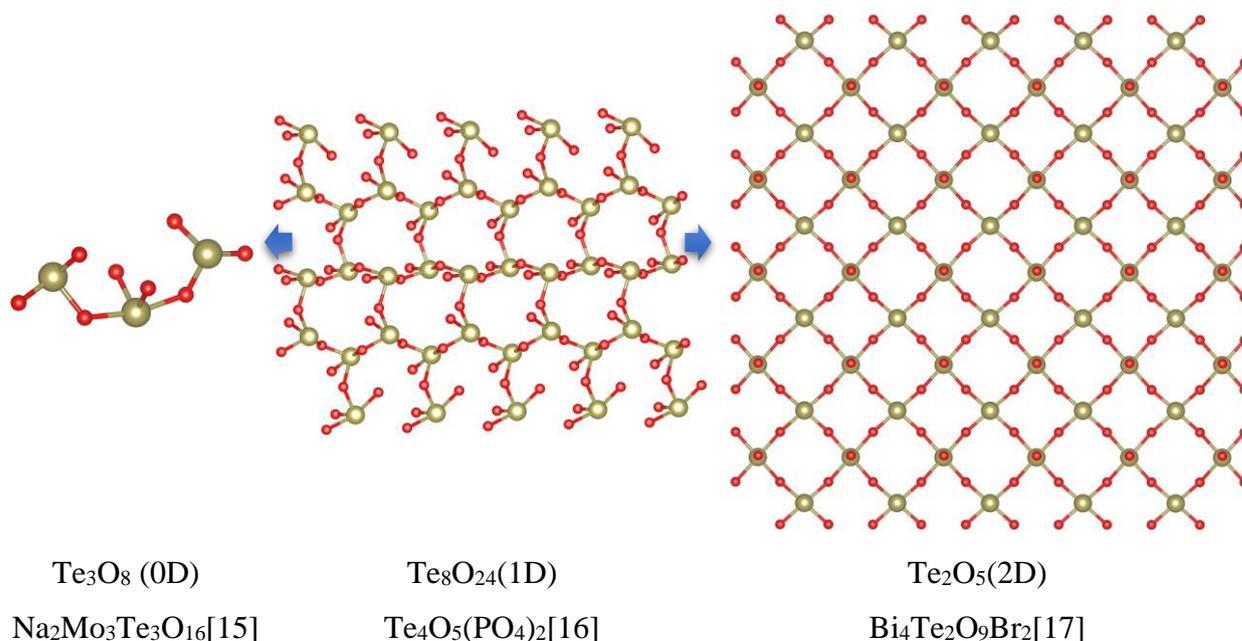


Рис. 4. Анионные каркасы различной размерности, формирующиеся благодаря полителлуритным структурным единицам.

1.2. О низкоразмерном магнетизме

В кристаллических структурах соединений возможны случаи, когда ионы с собственным магнитным моментом располагаются таким образом, что становится возможным объединить их в различного рода сетки, цепочки и нуль мерные объекты. В подобного рода системах потенциально возможно ограничение магнитных взаимодействий в различных направлениях пространства. Такие соединения с пониженной размерностью магнитной подсистемы и называются низкоразмерными магнетиками. Интерес к низкоразмерным магнитным соединениям обусловлен широким рядом возможных квантовых эффектов, связанных с различными топологиями расположения магнитных центров, так и с возможным возникновением фрустрации обменных взаимодействий в некоторых случаях. Для фрустрированных систем формирование дальнего магнитного порядка затруднено конкурирующими обменными взаимодействиями, что может приводить к экзотическим магнитным состояниям.

Одним из малоизученных квантовых эффектов, наблюдаемых в низкоразмерных магнитных системах, является состояние спиновой жидкости. Оно является одним из фазовых состояний вещества таких, как ферромагнетизм, антиферромагнетизм или же ферримагнетизм. Но в отличие от них спиновая жидкость характеризуется отсутствием дальнего магнитного порядка даже при экстремально низких температурах и

дальнодействующих эффектах квантовой запутанности [18, 19]. Вероятность обнаружения подобного фазового состояния у соединений с сильно фрустрированными двумерными подрешётками, построенными из треугольников по типу кагомэ, достаточно велика. Однако, экспериментально такое состояние было зафиксировано лишь в малом числе соединений, и доказать его наличие в веществе непросто.

Явления низкоразмерного магнетизма проливают свет на фундаментальные вопросы магнитных взаимодействий в веществе, и их познание может явиться научной основой для целенаправленной оптимизации магнитных свойств материалов, что является значительным шагом на пути развития спинтроники. Пока эти перспективы только просматриваются, но уже прочерчиваются некоторые возможные направления прикладного использования низкоразмерных материалов. Например, направленный теплоперенос [20], радиочастотные фильтры [21] и квантовые компьютеры [22]. Широкий спектр фундаментальных и прикладных задач, связанных с низкоразмерными магнетиками, свидетельствует о том, что синтез и поиск таких соединений является важной задачей современной неорганической химии. Более того, в настоящий момент существует множество теоретических работ по поведению магнитных подсистем с различной топологией, но целенаправленно пока получить такие системы невозможно. Поэтому, наработка экспериментального массива соединений с различной размерностью магнитной подсистемы весьма актуальна.

1.3. Халькогенид-галогениды переходных металлов

Семейство халькогенид-галогенидов представляет собой достаточно широкий ряд соединений с различными химико-физическими свойствами. Особый интерес вызывают халькогенид-галогениды переходных металлов, где ион переходного металла имеет невысокое значение суммарного спина и составляет $1/2$. В таком случае из-за низкого значения спина возможность ограничения обменных взаимодействий в кристаллической решетке значительно возрастает. Это может привести к анизотропии обменных взаимодействий и проявлению низкоразмерных магнитных свойств.

1.3.1. Селенит-галогениды переходных металлов

Исходя из рассмотрения кристаллической структуры уже описанных в литературе до 2018 г. Селенит-галогенидов [3], нами был предложен список соединений с потенциально интересными магнитными свойствами (таблица 1.).

Таблица 1. Селенит-галогениды переходных металлов с, вероятно, анизотропными магнитными свойствами.

№	Химический состав	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Источник
				a, Å	b, Å	c, Å	углы, °	
1	α -Cu ₅ (SeO ₃) ₄ Br ₂	<i>P2₁/c</i>	2	11.1089(18)	8.3233(13)	7.5668(12)	$\beta = 90.893(3)$	[23]
2	β -Cu ₅ (SeO ₃) ₄ Br ₂	<i>P$\bar{1}$</i>	1	6.2096(13)	7.8553(16)	7.9006(17)	$\alpha = 65.538(6)$ $\beta = 83.111(7)$ $\gamma = 75.291(7)$	[23]
3	Na ₂ Cu ₇ (SeO ₃) ₄ O ₂ Br ₄	<i>P$\bar{1}$</i>	4	7.7657(3)	8.3750(3)	9.2626(4)	$\alpha = 110.227(2)$ $\beta = 104.897(2)$ $\gamma = 107.195(3)$	[23]
4	K[Cu ₃ O](SeO ₃) ₂ Cl	<i>P$\bar{1}$</i>	2	7.6821(5)	8.1179(5)	8.7836(6)	$\alpha = 113.193(3)$ $\beta = 108.735(4)$ $\gamma = 98.245(4)$	[24]
5	Cu ₃ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	<i>C2/m</i>	2	8.9333(12)	6.2164 (7)	7.5815(12)	$\beta = 110.238(13)$	[25]
6	Cu ₃ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	<i>P$\bar{1}$</i>	2	6.1240(4)	7.7880(5)	8.5170(6)	$\alpha = 92.755(4)$ $\beta = 95.735(4)$ $\gamma = 92.853(4)$	[26]
7	Cu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	<i>P2₁/c</i>	2	6.030(1)	13.744(3)	5.562(1)	$\beta = 95.75(1)$	[27]
8	β -Cu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₂	<i>P2₁/c</i>	2	5.3982(5)	8.0543(8)	11.1277(10)	$\beta = 99.258(2)$	[28]
9	Cu ₇ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₆	<i>P2₁/c</i>	4	10.958(9)	14.483(5)	10.494(14)	$\beta = 113.61(7)$	[29]
10	Cu ₉ O ₂ (SeO ₃) ₄ Cl ₆	<i>I2/m</i>	2	14.170(3)	6.262(1)	12.999(3)	$\beta = 113.05(1)$	[30]
11	Cu ₉ O ₂ (SeO ₃) ₄ Cl ₆	<i>P2₁/n</i>	2	12.922(3)	6.262(2)	14.042(4)	$\beta = 112.88(2)$	[31]
12	Cu ^I Cu ^{II} ₄ O(SeO ₃)Cl ₅	<i>P2₁/m</i>	2	9.203(3)	6.232(2)	9.557(3)	$\beta = 91.970(8)$	[32]
13	Co ₄ (SeO ₃) ₃ Cl ₂	<i>Pnma</i>	4	7.9751(1)	14.4048(2)	9.7103(2)		[33]
14	Co ₃ (Se ₂ O ₅) ₂ Cl ₂	<i>C2/m</i>	2	7.1973(10)	13.9961(19)	5.8334(9)	$\beta = 107.524(16)$	[33]
15	Ba ₂ Co(SeO ₃) ₂ Cl ₂	<i>Pnmm</i>	2	6.7635(4)	12.6454(7)	5.3866(3)		[34]

№	Химический состав	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Источник
				a, Å	b, Å	c, Å	углы, °	
16	$\text{Fe}_6\text{Ca}_2(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_4$	$P6_3/m$	2	12.118(2)		12.703(4)		[35]
17	$\text{CoNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$	$P2/c$	4	15.699(2)	15.7002(2)	19.171(2)	$\beta = 113,995(5)$	[36]
18	$\text{CoSm}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$	$P\bar{1}$	4	7.123(1)	8.8895(2)	12.162(2)	$\alpha = 72.25(1)$ $\beta = 71.27(1)$ $\gamma = 72.08(1)$	[37]
19	$\text{CuGd}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$	$P\bar{1}$	4	7.043(4)	9.096(4)	12.010(7)	$\alpha = 70.84(4)$ $\beta = 73.01(4)$ $\gamma = 70.69(4)$	[37]
20	$\text{MnSm}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$	$P\bar{1}$	2	7.008(2)	7.241(2)	8.034(2)	$\alpha = 86.90(3)$ $\beta = 71.57(3)$ $\gamma = 64.33(3)$	[37]
21	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$	$C2/m$	4	18.468(2)	6.1475(8)	15.314(2)	$\beta = 119.284(2)$	[38]
22	$\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$	$P6_3/mmc$	2	8.7805(8)		15.521(2)		[39]
23	$\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$	$Pn\bar{m}$	4	9.132(2)	19.415(4)	13.213(3)		[40]
24	$\text{MnBi}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$	$P\bar{1}$	2	7.0926(8)	7.2695(6)	8.0160(8)	$\alpha = 88.226(4)$ $\beta = 72.005(3)$ $\gamma = 64.560(4)$	[41]
25	$(\text{Pb}_2\text{Cu}^{2+}_9\text{O}_4)(\text{SeO}_3)_4(\text{Cu}^+\text{Cl}_2)\text{Cl}_5$	$C2/m$	2	18.605(17)	6.204(6)	12.673(12)	$\beta = 109.869(17)$	[42]
26	$(\text{PbCu}^{2+}_5\text{O}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{Cu}^+\text{Cl}_2)\text{Cl}_3$	$C2/m$	2	18.4956(4)	6.14540(10)	15.2985(4)	$\beta = 119.3111(10)$	[42]
27	$(\text{Pb}_x\text{Cu}^{2+}_{(6-x)}\text{O}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{Cu}^+\text{Cl}_2)\text{K}_{(1-x)}\text{Cl}_{(4-x)}$	$C2/m$	1	15.1158(11)	6.1853(4)	9.2672(9)	$\beta = 95.965(5)$	[42]
28	$\text{Pb}_2\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$	$P2_1$	2	8.333(3)	5.3171(16)	10.710(4)	$\beta = 111.701(5)$	[43]
29	$\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$	$C2/c$	4	24.917(3)	5.5060(10)	14.242(2)	$\beta = 101.770(10)$	[44]

Наш научный интерес вызвали соединения таблицы 1 под следующими номерами: 10, 11, 22, 25, 26 и 29. Интерес этот обусловлен малой степенью изученности соединений, где наблюдаются магнитные подрешетки пониженной размерности с различной архитектурой магнитных подрешеток.

1.3.1.1. $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$ синтез, структура и свойства.

Соединение состава $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$ впервые было найдено в качестве минерала *хлороменита*. Название происходит от греческих слов, где хлоро – $\chi\lambda\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ относился к хлору и менит – $\mu\acute{\iota}\nu\alpha\varsigma$ относится к селену (луна). Данный минерал был установлен в возгонах фумаролы «новая» на втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения [27]. Позднее в условиях газового транспорта было синтезировано аналогичное соединение того же состава, но принадлежащее к другой пространственной группе [31].

Структура хлороменита и его синтетического аналога практически схожи, а отличие кроется в деталях, на которой остановимся подробнее позже. Параметры элементарной ячейки для минерала и его аналога можно видеть в таблице 1 под номерами 10 и 11, соответственно. В структуре хлороменита присутствуют пять структурно независимых позиций иона Cu^{2+} , и каждая из этих позиций имеет различное координационное окружение: Cu(1) и Cu(5) – квадратное окружение [2O-2Cl] и [4O]; Cu(2) и Cu(4) – тригональная бипирамида [4O-Cl] и [5O]; Cu(3) – искаженный тетраэдр [2O-2Cl]. Ион Se^{4+} в данной структуре занимает две кристаллографически независимые позиции, и в обоих случаях ионы Se^{4+} располагаются на вершине тригональной пирамиды.

В структуре хлороменита полиэдры $[Cu(2)O_4Cl]$, $[Cu(1)O_2Cl_2]$ и $[Cu(5)O_4]$ образуют гетерополиэдрические слои параллельно (101). Тригональная бипирамида Cu(2) связана через общие ребра с одной стороны с одним полиэдром Cu(1), а с другой стороны - с двумя полиэдрами Cu(5). Между собой эти слои соединяются полиэдрами Cu(4) и Cu(3), декорированными селенитными группировками. Таким образом формируется трехмерный каркас с каналами, параллельными (010), куда и направлены НЭП от селенит аниона (Рис.5. а.).

Структура синтетического аналога фактически схожа со структурой минерала, и разница, которая приводит к снижению симметрии, состоит в координационном окружении Cu(4). Здесь Cu(4) смещен из центра тригональной бипирамиды по экваториальной плоскости к атомам O(6), O(5) и, соответственно, удален от O(7). Длина связи Cu(4)-O(7) в синтезированном аналоге равна 2,49 Å, в отличие от минерала, где она составляет 2,40 Å.

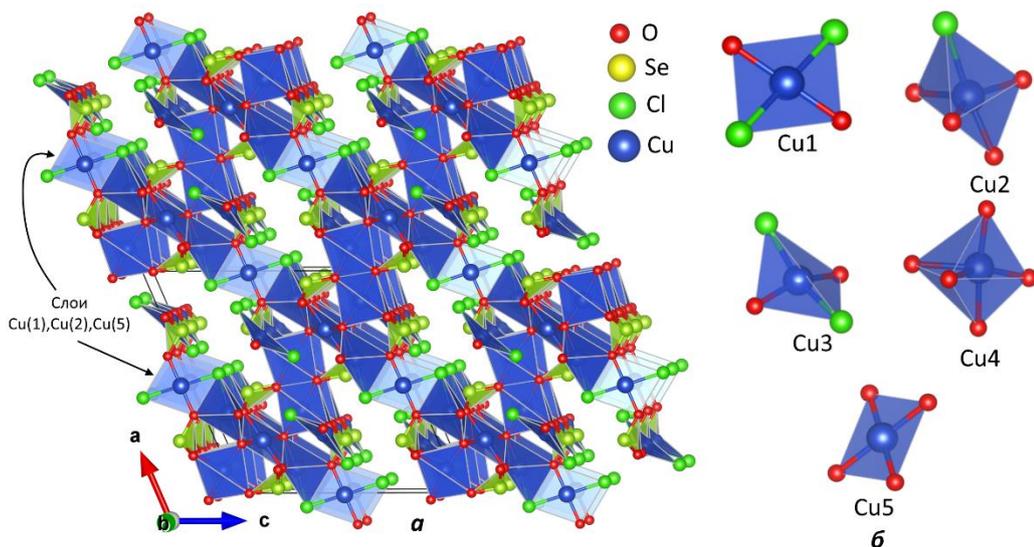


Рис. 5. (а) Структура минерала хлоромениит, (б) координационные полиэдры ионов Cu^{2+} в структуре хлоромениита.

Синтез $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ проводился в условиях газового транспорта [31], где в качестве исходных веществ использовали следующие соединения: CuO , SeO_2 и CuCl_2 в соотношении 4:2:1. В качестве транспортного агента брали TeCl_4 . Диоксид SeO_2 предварительно перегоняли при 350°C и тем самым избавлялись от воды. Далее все реагенты взвешивали и перетирали в сухом боксе, который продувался аргоном. Шихту загружали в стеклянную ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Ампулу помещали в печь, нагревали до 450°C и выдерживали при данной температуре 48 часов. Охлаждение до комнатной температуры проводили со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{час}$.

В 2019 году параллельно с нами данное соединение было получено в поликристаллическом виде [45]. Синтез проводили стандартным твердофазным методом из стехиометрической смеси CuO , CuCl_2 и SeO_2 в вакуумированной кварцевой ампуле при 450°C в течение 56 часов. Благодаря этому результату, авторам [45] удалось провести исследования магнитных и электрофизических свойств этой фазы, которые показали наличие у данного соединения как антиферромагнитного перехода, так и антиферроэлектрического (Рис. 6., Рис. 7. а.). Для интерпретации результатов нейтронной дифракции проводили уточнение с учетом того, что пространственная группа $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ соответствует $C2/m$ ($I2/m$). В результате этого исследования была построена модель локальной магнитной структуры объекта. Нейтронограмма показана на Рис. 7. б..

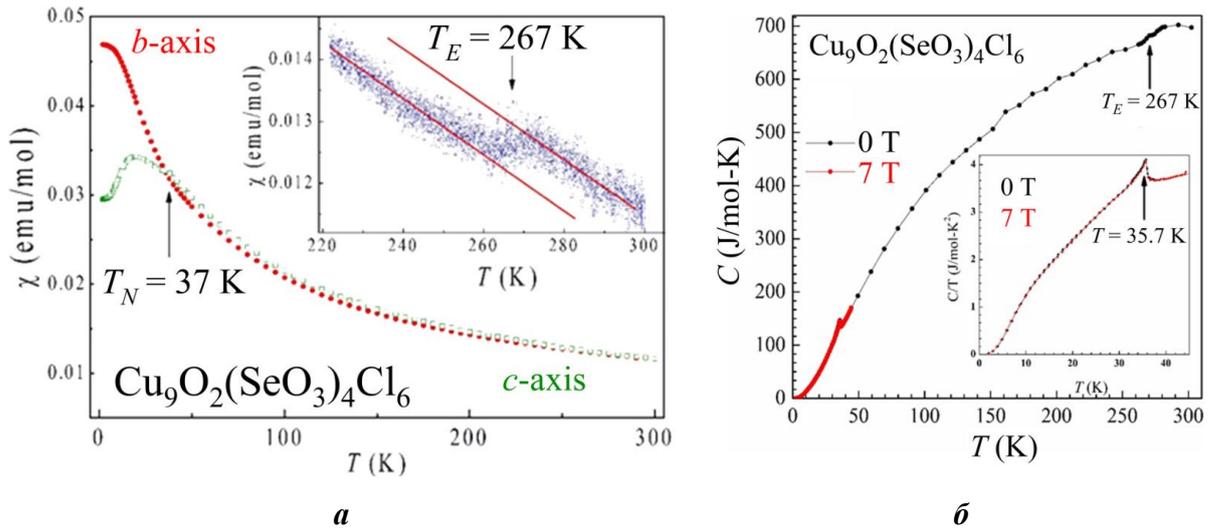


Рис. 6. (а) Магнитная восприимчивость, $\chi(T)$, для ориентированных монокристаллов $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ при $H \parallel c$ и $H \parallel b$, где $H = 0,1$ Тл. На вставке представлена в увеличенном масштабе высокотемпературная область кривой $\chi(T)$ при $H \parallel b$ ось. (б) Температурная зависимость теплоемкости C в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ при $H = 0$ и $H = 7$ Тл с осью $H \parallel c$. λ -подобная аномалия находится вблизи T_N , в то время как аномалия находится вблизи $T_E \sim 267$ К. На вставке представлена зависимость C/T от T при низких температурах, когда T_N может быть четко разрешена.

Антиферромагнитное упорядочение с анизотропией наблюдалось как для монокристаллов, так и для поликристаллических образцов $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ при $T_N = 37$ К по результатам измерения намагниченности, теплоемкости и рассеяния нейтронов. Диэлектрические измерения обнаружили антисегнетоэлектрическое упорядочение ниже $T_E = 267$ К. Небольшая аномалия намагниченности при T_E предполагает наличие спин-решеточного взаимодействия в этом антисегнетоэлектрическом порядке. Эти результаты позволяют предположить, что $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ можно отнести к мультиферроикам 1 типа. В 2021 году была опубликована работа [46], где подробнее исследовали как электрические, так и магнитные свойства, которые хорошо согласовались с приводимыми в предыдущей работе [45].

Однако вплоть до нашей работы так и не была решена проблема с окончательным выбором пространственной группы для данного соединения. Кроме того, не проводилось температурно-зависимых структурных исследований на монокристаллах, что позволило бы полностью исключить возможность структурных фазовых переходов в соединении.

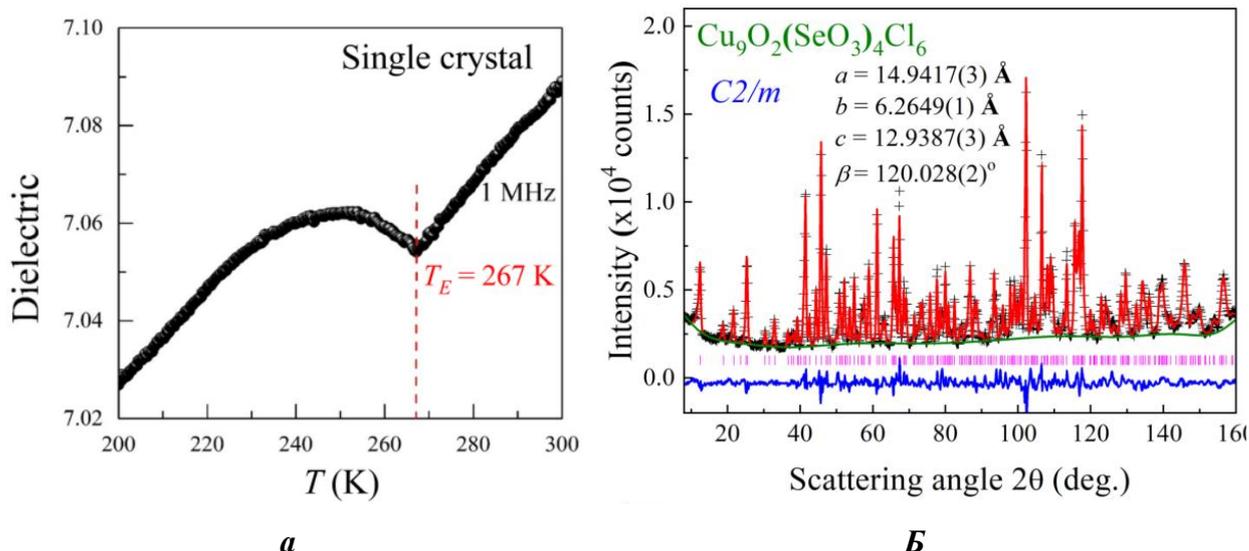


Рис. 7. (а) Температурно-зависимая диэлектрическая проницаемость при высокой температуре (200-300 К) на монокристалле $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ показывает диэлектрическую аномалию при $T_E \sim 267$ К. (б) Нейтронограмма поликристаллического образца $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ при комнатной температуре с уточнением по Ритвельду. Показаны рассчитанные параметры решетки и угол бета в предположении пространственной группы $C2/m$.

1.3.1.2. Структура $\text{KCaCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$

Соединение $\text{KCaCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ впервые было найдено в виде минерала *бёрнсита* [39]. Минерал назван в честь минеролога и кристаллографа П.К. Бёрнса (Peter Carman Burns). Место нахождения минерала, как и в предыдущем случае, второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения.

Структура бёрнсита представляет собой трехмерный каркас с замкнутыми пустотами в ней. Параметры элементарной ячейки указаны в таблице 1. Атомы меди $\text{Cu}(1)$ расположены в искажённых октаэдрах $[\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_3]$, $\text{Cu}(2)$ находятся в тригональных бипирамидах $[\text{Cu}(2)\text{O}_2\text{Cl}_3]$. Атомы кадмия, калия и селена имеют по одной кристаллографически независимой позиции. $\text{Cd}(1)$ находится в октаэдрическом координационном окружении $[\text{Cd}(1)\text{Cl}_6]$, а $\text{K}(1)$ расположен в тригональной призме $[\text{K}(1)\text{Cl}_6]$. Атомы $\text{Se}(1)$ традиционно располагаются в вершине пирамиды $[\text{Se}(1)\text{O}_3]$. В структуре бёрнсита искажённые октаэдры $[\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_3]$ через общие рёбра объединены в тримеры и имеют общую вершину $\text{O}(1)$. Эти тримеры, в свою очередь, связаны с другими тримерами, перпендикулярно направлению (001) через общие рёбра тригональных пирамид $[\text{Cu}(2)\text{O}_2\text{Cl}_3]$. Так образуются кластеры $[\text{Cu}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_9]$ (Рис. 8. а.). Кластеры соединены между собой в ажурный трехмерный каркас через общие рёбра октаэдров $[\text{Cu}(1)\text{O}_3\text{Cl}_3]$.

Селенитные группировки $[\text{SeO}_3]$ располагаются по противоположным полюсам кластеров так, чтобы неподелённая пара была направлена в свободное пространство. Полиэдры $[\text{K}(1)\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cd}(1)\text{Cl}_6]$, связанные общей гранью, образуют столбцы параллельно направлению (001). Данные столбцы объединяются со слоями $\text{Cu}(1)$ через общие вершины. В результате образуется трёхмерный каркас с полостями, заполненными НЭП Se^{4+} .

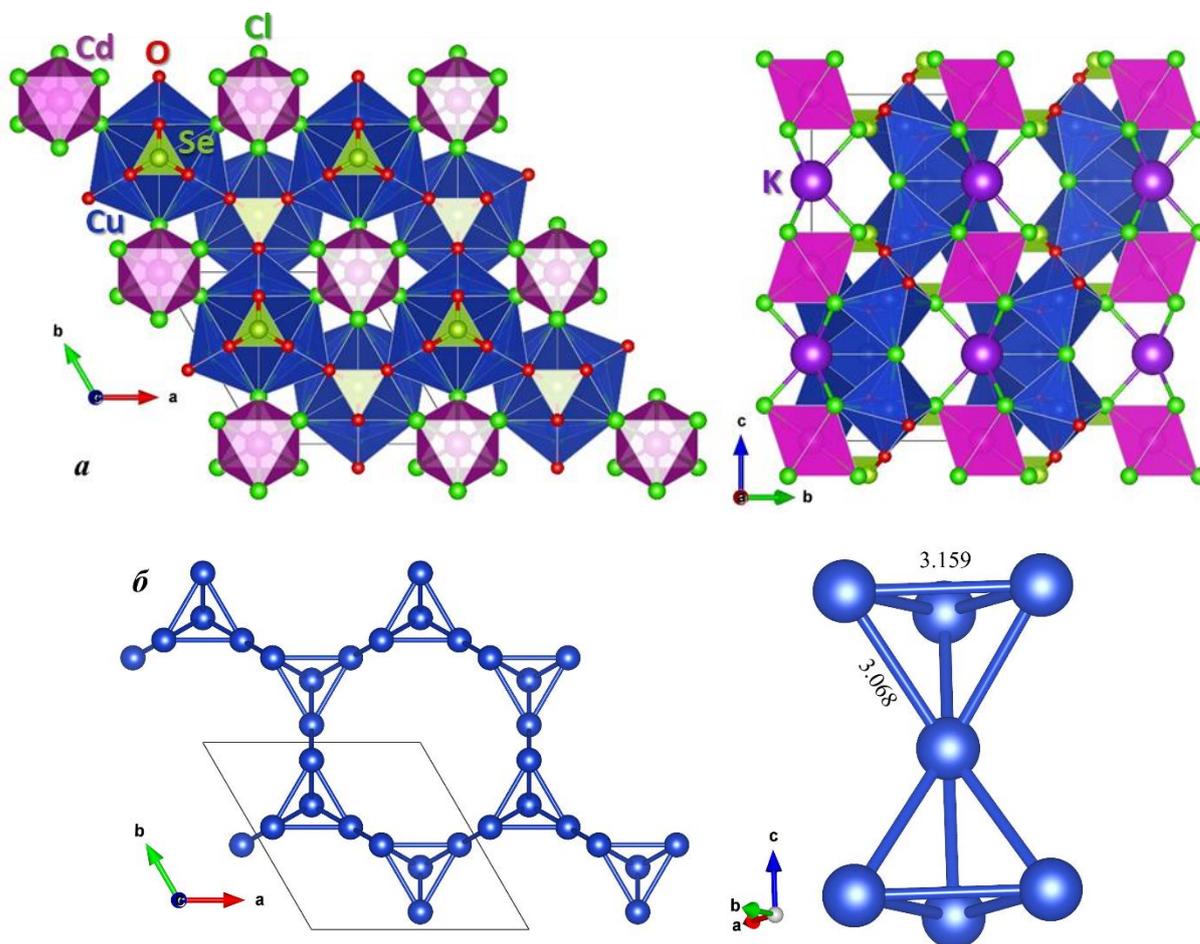


Рис. 8. (а) Вид структуры $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ параллельно плоскости ab и bc . (б) Медь содержащая подрешетка и расстояния Cu-Cu в структуре.

Сложность структуры бёрнсита не даёт возможности определенного прогноза относительно вероятности возникновения в ней низкоразмерного магнетизма. Однако следует отметить, что у бёрнсита имеется достаточно интересная структура магнитной подрешетки соединения (Рис. 8. б.). Так, ярко выраженные кластеры $[\text{Cu}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_9]$, где наблюдаются самые короткие расстояния Cu-Cu 3,068 Å, возможно, будут способствовать образованию в них фрустрированного спинового состояния.

1.3.1.3. Синтез и структура $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$ и $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$

Минерал аллохалькоселит состава $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$ обнаружен, как и предыдущие селенит-хлориды в фумаролах второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения [47]. Название минерала происходит от греческого $\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ (Allos) – «другой», $\chi\alpha\lambda\kappa\acute{o}\varsigma$ (chalkos) – «медь» и названия элемента СЕлен.

Соединение состава $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$ впервые синтезировано путем газового химического транспорта [42]. Для синтеза $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$ шихту с SeO_2 (0.111 г, 1 ммоль), $CuCl$ (0.124 г, 1.25 ммоль), $CuCl_2$ (0.303 г, 2.25 ммоль), PbO (0.167 г, 0.75 ммоль) загружали в вакуумированную кварцевую ампулу, которую помещали в двухзонную градиентную печь, в которой температура «горячей» зоны поддерживали равной $550^\circ C$ в течение 3 дней, а холодной - $450^\circ C$ в течение 4 дней. В «холодной» зоне кварцевой ампулы обнаружено наличие $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$ в смеси с кристаллами $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$.

Аналогичным способом был получен аналог минерала аллохалькоселит $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$. В данном случае программа работы печи не была изменена, а состав шихты претерпел изменения: SeO_2 (0.111 г, 1 ммоль), $CuCl_2$ (0.202 г, 1.5 ммоль), CuO (0.159 г, 2 ммоль), PbO (0.112 г, 0.5 ммоль), и $NaCl$ (0.059 г, 1 ммоль). Кристаллы $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$ обнаружили в «горячей» зоне ампулы в ассоциациях с кристаллами $Na_2[Cu_7O_2](SeO_3)_4Cl_4$ и $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl$, в средней части ампулы обнаружили кристаллы $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$, а в «холодной» зоне - кристаллы $Cu_2O(SeO_3)$ и Na_2CuO_2 [42].

Структуры $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$ и $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$ достаточно схожи, что можно увидеть на рис. 9. Параметры элементарной ячейки для каждого соединения приведены в таблице 1. В структуре $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_5$ имеются четыре кристаллохимически независимых позиции катиона Cu^{2+} ($Cu(1)$, $Cu(2)$, $Cu(3)$, $Cu(4)$), одна позиция катиона Cu^+ ($Cu(5)$), одна позиция катиона Pb^{2+} и две – катиона Se^{4+} . Атомы $Cu(1)$ и $Cu(2)$ находятся в искажённых октаэдрах $[CuO_4Cl_2]$. $Cu(3)$ находится в октаэдре с экваториальными атомами $[O_3Cl]$ и двумя апикальными атомами Cl . $Cu(4)$ расположен в тригональной бипирамиде $[CuO_4Cl]$, а $Cu(5)$ находится между двумя атомами Cl , и группировка имеет гантелеобразную форму. Атом $Pb(1)$ находится в сильно искажённом одношапочном октаэдре $[PbO_3Cl_4]$. Селенит-ионы $Se(1)$ и $Se(2)$ имеют характерное тригонально-пирамидальное окружение и расположены в вершинах пирамид $[SeO_3]$.

Отличие структуры $PbCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_5$ от структуры $Pb_2Cu_{10}(SeO_3)_4O_4Cl_7$ состоит в координационном окружении атомов меди, у которых в данной структуре четыре кристаллохимически независимых позиции для меди (II) и два для меди (I). Так, атом $Cu(1)$

находится в тригональной бипирамиде $[\text{CuO}_3\text{Cl}_2]$; Cu(2) и Cu(3) – в квадратном окружении $[\text{CuO}_3\text{Cl}]$ с двумя удалёнными апикальными атомами Cl; Cu(4) располагается в искажённых октаэдрах $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$, а Cu(5) и Cu(6) располагаются между атомами Cl и образуют гантель $[\text{CuCl}_2]$. Координационные окружения для остальных атомов идентичны приведённым выше для структуры $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$.

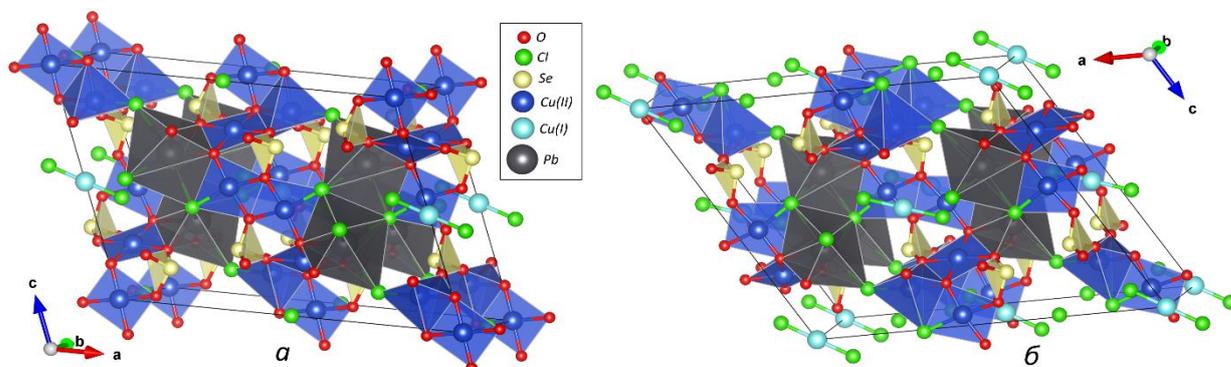


Рис. 9. Вид структуры (а) $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, (б) $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$.

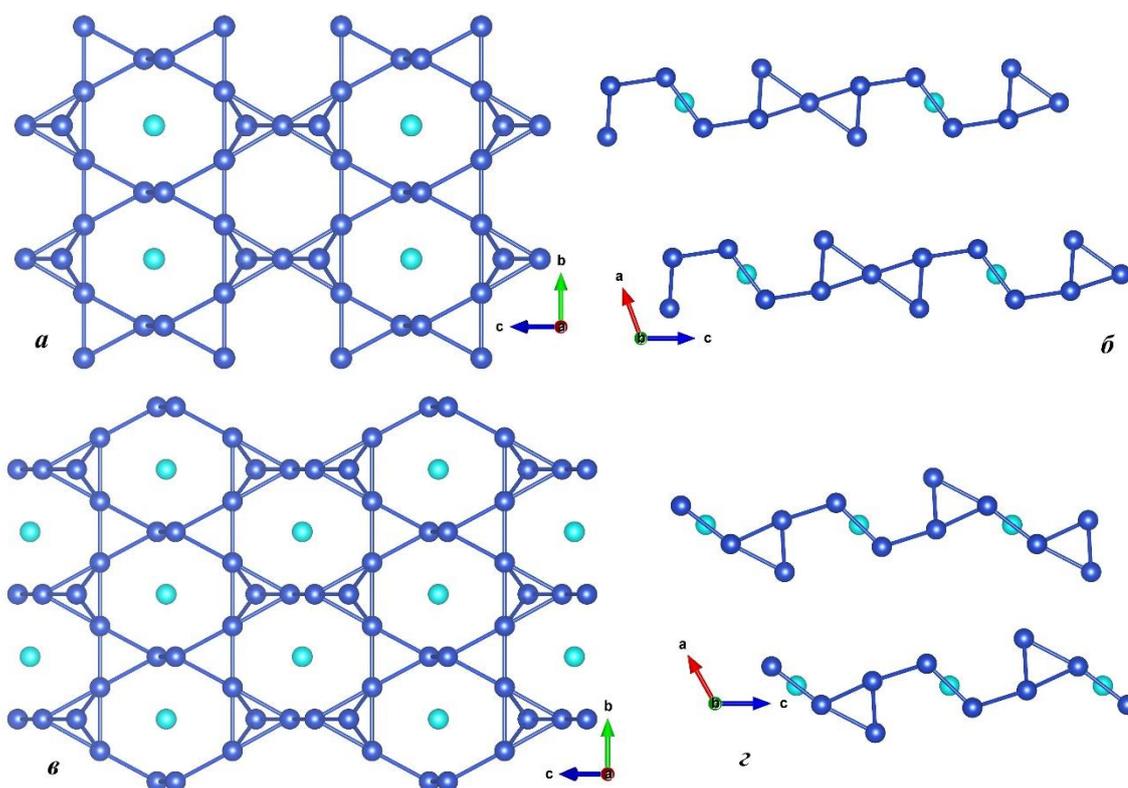


Рис. 10. Медная подрешётка для $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_5$ (а, б) и $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ (в, г), синие сферы – атомы меди(II), светло-голубые – атомы меди(I)

В данных структурах можно выделить слои, параллельные плоскости bc , образованные из полиэдров меди и селенитных группировок, чьи неподелённые электронные пары направлены между слоями. Там же располагаются атомы свинца, чередуясь с пирамидами $[\text{Se}(1)\text{O}_3]$. Основное различие в структурах $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ и

$\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ заключается в наличии во второй фазе дополнительной позиции гантели $[\text{Cu}(6)\text{Cl}_2]$, которая приводит к уширению указанных слоёв и изменению параметров ячейки.

Анализ структур соединений $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ и $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ показывает, что в первом из них расстояния $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ (внутри медь содержащего слоя) находятся в пределах 2.96-3.15 Å, а в случае второго описываемого состава несколько больше — 3.29-3.51 Å. Конструкция самой магнитной подрешетки напоминает мозаику сот с двумя типами шестигранников. Этот факт даёт основание предполагать наличие в описываемых соединениях сильных магнитных взаимодействий в слое, что может привести к образованию низкоразмерных магнитных свойств. Это предположение строится на том, что в структурах между слоистыми медными подрешётками из атомов меди (II) (рис. 10) достаточно большое расстояние (для $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ в ~ 7.03 Å, для $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ в ~ 6.93 Å). Поэтому наличие анизотропии магнитных свойств у этих соединений весьма вероятно.

1.3.1.4. Структура $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$

Минерал *sarabusit* $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ был найден в 1997 году в Сардинианской шахте Бакку Лоччи, близи Виллапутцу [44]. Назван минерал в честь региона Саррабус, Сардиния, Италия. Его основные кристаллографические параметры приводятся в таблице 1. Информации о синтетических аналогах данного минерала в литературе не обнаружено. Отметим, что в работе [44] по результатам энерго-дисперсионной спектроскопии элементный состав природного образца был определён как $\text{Pb}_{4.83}\text{Cd}_{0.20}\text{Cu}_{0.95}\text{Se}_{3.94}\text{S}_{0.04}\text{O}_{11.83}\text{Cl}_{4.17}$.

В структуре саррабусита атом меди имеет одно кристаллографически неэквивалентное положение, атом свинца три и атом селена два. Координационным полиэдром меди здесь является искажённый по Яну-Теллеру октаэдр $[\text{Cu}(1)\text{O}_4\text{Cl}_2]$. Атомы $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(2)$ находятся в окружении искажённых тетрагональных антипризм $[\text{O}_6\text{Cl}_2]$ и $[\text{O}_4\text{Cl}_4]$, а атом $\text{Pb}(3)$ находится внутри правильной антипризмы $[\text{Pb}(3)\text{O}_8]$ (рис. 11.). Ионы Se^{4+} находятся в вершинах пирамид $[\text{SeO}_3]$. Полиэдры $[\text{Pb}(2)\text{O}_4\text{Cl}_4]$, связываясь между собой через ребра и вершины, формируют слои, параллельные плоскости (011), которые в перпендикулярном направлении сочленяются с полиэдрами свинца $[\text{Pb}(1)\text{O}_6\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pb}(3)\text{O}_8]$. Эти последние слои дополнительно сшиваются полиэдрами $[\text{Cu}(1)\text{O}_4\text{Cl}_2]$.

Таким образом, структура саррабусита представляет собой трёхмерный каркас с каналами, в которых размещены атомы селена, кислородные вершины тригональных призм которых являются обобщенными с кислородными вершинами полиэдров металлов.

В описанной структуре расположение носителей магнитного момента – атомов меди (II) носит сотообразный характер (минимальное расстояние между атомами меди составляет 5,506 Å, а максимальное – 12.759 Å). Такая подрешётка из атомов меди способствует проявлению обменных взаимодействий в цепочке с наименьшим расстоянием по направлению (010).

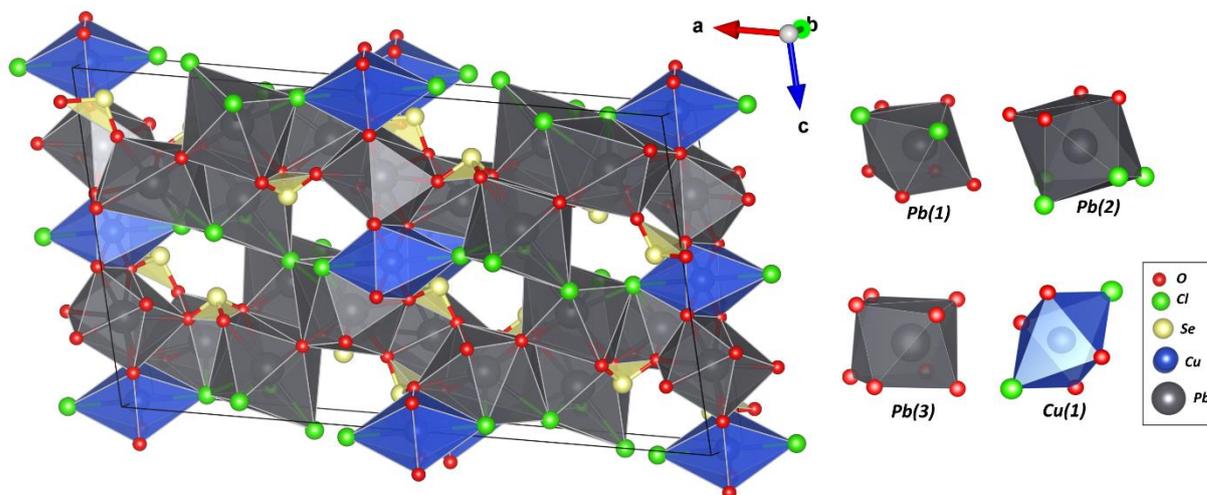


Рис. 11. Общий вид структуры саррабусита $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ (слева), координационное окружение для атомов меди и свинца (справа).

1.4. Халькогенит-халькогенаты переходных металлов

Халькогенит-халькогенаты образуют широкий и разнообразный ряд соединений с нетривиальными структурными типами. Данное разнообразие исходит из своеобразных особенностей каждого халькогена. Сера из-за малой устойчивости сульфитов и высокой устойчивости сульфатов не проявляет склонности образовывать сульфит сульфаты, на что указывает весьма узкий ряд соединений этого типа (Таблица 2). Впрочем, существует возможность комбинирования сульфатной группировки с селенитной или же теллуритной. В свою очередь, можно заметить не малое число селенит-селенатов, теллурит-теллуратов и, соответственно, смешанных, благодаря достаточно высокой устойчивости степеней окисления 4+ и 6+ для данных элементов. Но из-за октаэдрического окружения и невозможности образования тетраэдрического окружения катионов в теллуратных группировках, мы решили не включать в рассмотрение в нашей работе соединения данного класса.

В настоящий момент в литературе не удалось обнаружить информацию о сульфит селенатах, либо сульфит теллуратах. Вероятно, этот факт связан с протеканием окислительно-восстановительных реакций, вследствие малой устойчивости S^{4+} .

1.4.1. Сульфит-сульфаты

Таблица 2. Список известных сульфит-сульфатов на 2022 год.

№	Химический состав	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки	Ист.
1	$Ca_3(SO_3)_2(SO_4) \cdot 12(H_2O)$	$C2/c$	4	$a = 19.385(11) \text{ \AA}$ $b = 11.192(4) \text{ \AA}$ $c = 11.449(10) \text{ \AA}$ $\beta = 124.34(4)^\circ$	48
2	$\beta - Ca_3(SO_3)_2(SO_4) \cdot 12(H_2O)$	$R\bar{3}c$		$a = 11.340(2) \text{ \AA}$ $b = 11.340(2) \text{ \AA}$ $c = 28.056(5) \text{ \AA}$	49
3	$Ba(SO_3)_{0.3}(SO_4)_{0.7}$	$Pnma$	4	$a = 8.766(3) \text{ \AA}$ $b = 5.46(1) \text{ \AA}$ $c = 7.12(2) \text{ \AA}$	50
4	$\{Si_{26}Al_{22}O_{96}\} \{ (Na_{3.54}Ca_{0.46}) [(H_2O)_{3.54}(OH)_{0.46}] \} \{ (Na_{16.85}K_6Ca_{1.15}) [(SO_4)_4 (SO_3, CO_3)_2] \} \{ Ca_4[(OH)_{1.6}Cl_{0.4}] \}$	$P31c$	1	$a = 12.892(3) \text{ \AA}$ $b = 12.892(3) \text{ \AA}$ $c = 21.340(5)^\circ$	51
5	$Ca_3Si(OH)_6(SO_4)(SO_3) \cdot 11H_2O$	$P6_3$	2	$a = 11.1178(2) \text{ \AA}$ $c = 10.5381(2) \text{ \AA}$	52
6	$Dy_2(SO_3)_2(SO_4)(H_2O)_2$	$C2/c$	4	$a = 11.736(3) \text{ \AA}$ $b = 6.8010(16) \text{ \AA}$ $c = 12.793(3) \text{ \AA}$ $\beta = 102.686(2)^\circ$	53
7	$Al_{12}(TeO_3)_5[(SO_3)_{0.5}(SO_4)_{0.5}](OH)_{24}$	$P6_3/m$	2	$a = 13.3360(19) \text{ \AA}$ $c = 11.604(2) \text{ \AA}$	54

Данный ряд соединений весьма узок, и в случае синтетического их получения часто связан с окислением различных сульфитов, что указывает на кинетическую природу и

метастабильность подобных фаз. В настоящее время нам удалось обнаружить в литературе упоминание о 7 соединениях.

1.4.1.1. Кристаллическая структура и синтез $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$

Соединение $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ было найдено в результате окислительно-восстановительных реакций в гидротермальных условиях [53]. В качестве исходных реагентов служили следующие соединения: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.1 ммоль), $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.3 ммоль). pH среды поддерживали около 5.0 добавлением раствора 1M NaOH. Синтез осуществляли в автоклавах с внутренними вкладышами из ПТФЭ объемом 25 мл., которые нагревали до $160^\circ C$ и выдерживали при данной температуре в течение 48ч. Реакция образования данной фазы, предположительно, связана с тем, что $S_2O_3^{2-}$ диспропорционирует на H_2S , SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Таким образом были получены монокристаллические образцы, внешне бесцветные тетрагональные призмы, на которых и была определена структура $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$.

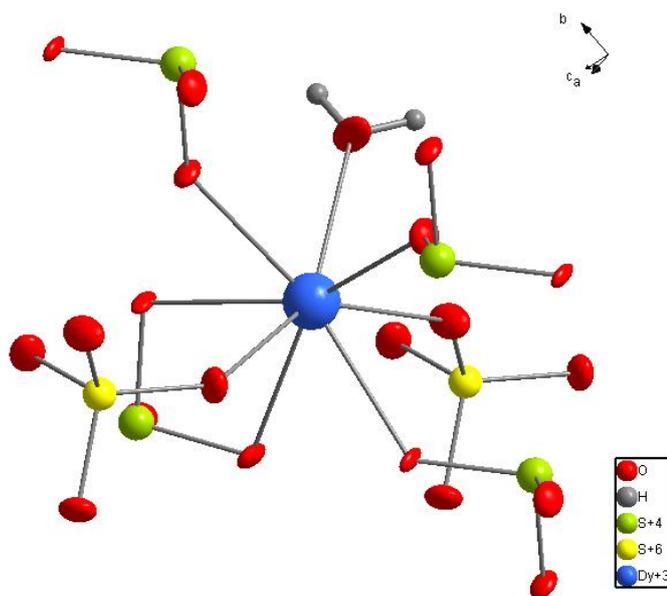


Рис. 12. Координационное окружение атома Dy в структуре $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$.

Структура $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ представляет собой трёхмерный каркас, где ионы Dy^{3+} имеют одну кристаллографически независимую позицию и окружены восемью атомами O, один из которых принадлежит молекуле воды, два - сульфат аниону и пять - сульфитным группировкам. Полиэдры $[Dy(1)O_8]$ имеют форму искаженной тетрагональной антипризмы (рис. 12.). Ионы S^{4+} и S^{6+} имеют по одной кристаллографически независимой позиции. Ионы S^{4+} расположены на вершине тригональной пирамиды $[S(1)O_3]$, а S^{6+}

находится в тетраэдрическом окружении [S(2)O₄]. Соединяясь через два общих ребра, полиэдры [DyO₈] образуют бесконечную зигзагообразную цепочку в направлении вектора *b*. Параллельно плоскости *bc* соседние цепочки [DyO₈] связываются через тригональные пирамиды [S(1)O₃], образуя двумерный слой. НЭП сульфитной группировки направлены в межслоевое пространство, образуя каналы вдоль вектора *b*. Вдоль направления *a* сульфатная группировка SO₄²⁻ связывает соседние слои, образуя трехмерный каркас. Кроме того, данные слои связаны водородными связями молекул воды.

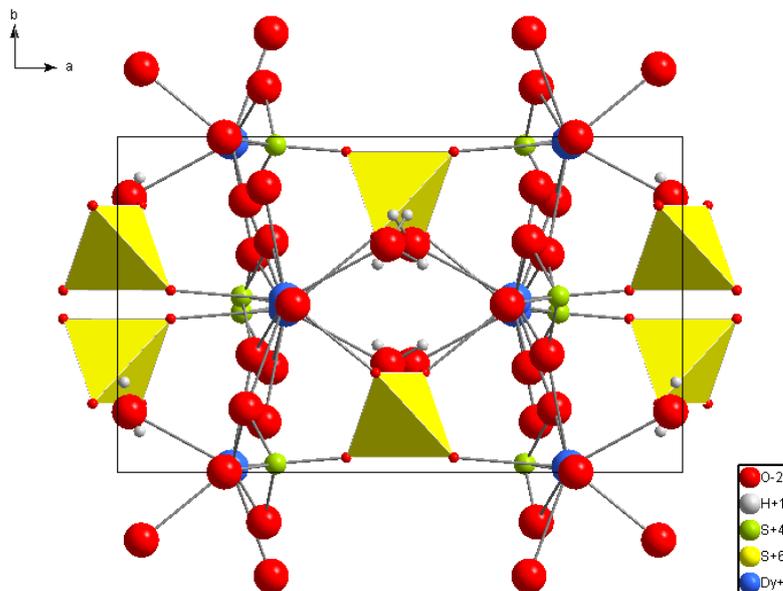


Рис.13. Общий вид структуры $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ параллельно плоскости *ab*

Благодаря наличию зигзагообразной цепи из [DyO₈], в структуре $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ возможно ожидать образование одномерного упорядочения магнитных моментов Dy³⁺. Характер же упорядочения сложно предсказать из-за наличия сильных спин-орбитальных взаимодействий. Интерес вызывает также потенциальная возможность замещения атомов серы на селен, что может привести к большей степени изолированности зигзагообразной цепи.

1.4.2. Селенит-сульфаты переходных металлов

1.4.2.1. Структура и синтез $Co_3(SeO_3)(SO_4)(OH)_2$

В литературе описано соединение состава $Co_3(SeO_3)(SO_4) \cdot (OH)_2$ [55], представляющее интерес с точки зрения магнитных свойств, учитывая необычности его магнитной подрешетки по типу кагомэ.

Монокристаллические образцы $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ [55] были получены с помощью обычной гидротермической реакции. Смесь реагентов, включающая 0,5 ммоль $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR, 0,1406 г), 0,5 ммоль CoCO_3 (AR, 0,0595 г), 0,25 ммоль SeO_2 , (AR, 0,0277 г), и 6 мл деионизированной воды, была запечатана в автоклав с тефлоновым вкладышем (28 мл). Автоклав помещали в печь и медленно нагревали до 210°C . После выдержки при температуре 210°C в течение 4 дней печь постепенно охлаждали до комнатной температуры в течение 2 дней со скоростью охлаждения $4^\circ\text{C}/\text{ч}$. Были получены фиолетовые стержнеобразные кристаллы, дополнительно высушенные в течение 3 ч при 60°C . Поликристаллические образцы, использованные для магнитных измерений, были получены путем измельчения некоторых небольших монокристаллов, чистоту которых дополнительно проверяли методом поликристаллической рентгеновской дифракции.

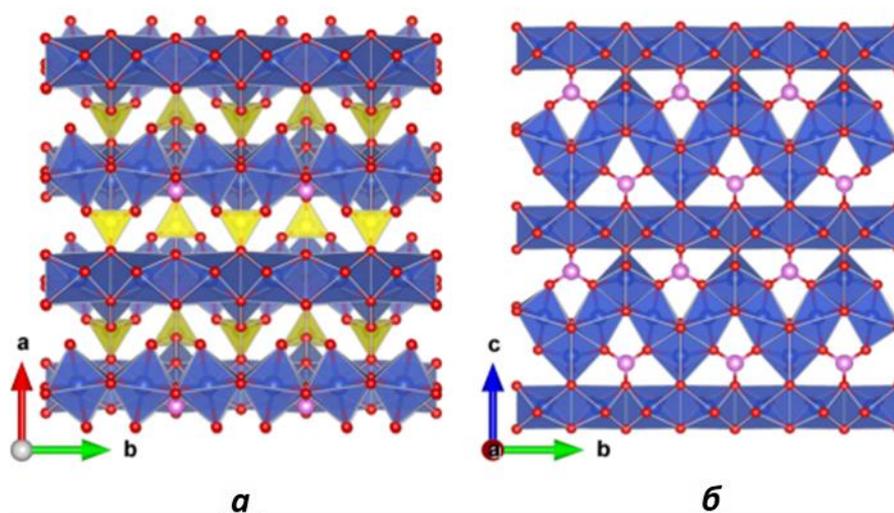


Рис. 14. 2D-структура кристалла $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ а) В проекции на направление ab б) В проекции на направление bc .

Обнаружено, что это соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами ячейки $a = 10.8757(3) \text{ \AA}$, $b = 6.4782(2) \text{ \AA}$, $c = 11.1579(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$. Кристаллографически независимых позиций для ионов Co^{2+} три, Se^{4+} два и для S^{6+} одно. Все три иона Co^{2+} имеют координационное число 6 и окружены ионами O^{2-} , образуя искаженные октаэдры. Атомы $\text{Co}1$ и $\text{Co}2$ формируют достаточно схожие слабо искаженные октаэдры с длиной связей $\text{Co} - \text{O}$, варьируемой в диапазоне от $2.020(2)$ до $2.198(2) \text{ \AA}$. Тогда как для атома $\text{Co}3$ реализуется октаэдр с 5 схожими длинами связей и с одной нетипичной для Co^{2+} длинной связью в $2.544(3) \text{ \AA}$. Атомы селена находятся на вершине тригональной пирамиды SeO_3 , характерной для Se^{4+} . Следует отметить, что атом селена расщеплён на две близко расположенные позиции с одними и тем же окружением, но с заселённостями

атомов Se1A 94% и Se1B 6%. Для атомов S реализуется тетраэдрическое окружение из четырёх атомов кислорода.

В структуре $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ октаэдры $[\text{Co1O}_6]$ через общие рёбра формируют цепочку по направлению вектора b . Эти цепочки в шахматном порядке делят вершины в плоскости bc с пирамидами $[\text{SeO}_3]$ с одной стороны, а с другой – с октаэдрами $[\text{Co3O}_6]$. Аналогично полиэдры $[\text{Co2O}_6]$ через общие ребра образуют зигзагообразную цепочку в направлении вектора b . Полиэдры $[\text{Co3O}_6]$ и $[\text{SeO}_3]$ в шахматном порядке соединяются с цепочками из $[\text{Co2O}_6]$, $[\text{Co3O}_6]$ через общие рёбра, а $[\text{SeO}_3]$ через общие вершины. Таким образом формируется гетерополиэдрический слой, который объединён в трехмерный каркас через тетраэдрические группировки $[\text{SO}_4]$.

Было показано, что ионы Co^{2+} в гетерополиэдрическом слое структуры образуют двумерную искажённую сетку кагомэ, состоящую из линейных и зигзагообразных цепей, в которых магнитные ионы образуют различные равнобедренные треугольники. Искажена решетка за счет того, что формируют сетку кагомэ два разных треугольных фрагмента. Хотя они оба равнобедренны, один из треугольников меньше второго, что приводит к формированию неправильных шестигранников.

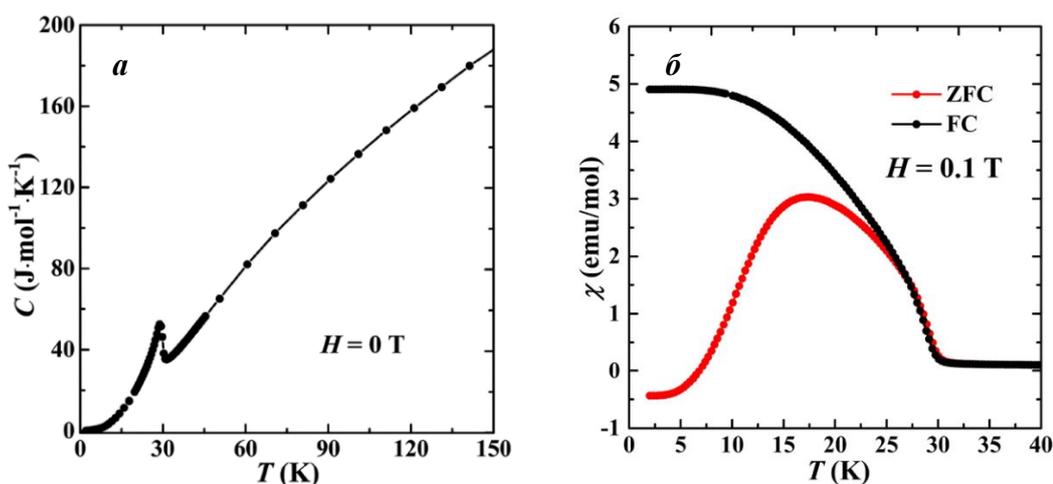


Рис. 15. а) Зависимость удельной теплоемкости $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ от температуры, полученное при нулевом магнитном поле. б) Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от температуры для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$, красная кривая соответствует измерению в режиме ZFC, а темная - измерению в режиме FC при $H = 0,1$ Тл.[55]

Исследование магнитного поведения этой фазы показало, что в сетках кагомэ происходит антиферромагнитное упорядочение при $T_N \sim 29\text{K}$ (рис. 15. а). Также было показано, что под воздействием внешних магнитных полей различной напряженности эти

сетки могут переориентироваться, т.е. происходит ряд последовательных метамагнитных переходов при $H_{c1} \sim 1$ Тл, $H_{c2} \sim 23$ Тл и $H_{c3} \sim 27$ Тл, соответственно. Анализ магнитного поведения этой фазы приводит к выводу о наличии конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий в сетках кагомэ. Предположительно основное магнитное состояние в слоях представляет собой ферромагнитно упорядоченные цепочки, взаимодействующие друг с другом антиферромагнитно.

Сетки кагомэ в $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ разделяются сульфатными группировками. Изменение этих группировок на селенатные увеличит расстояния между сетками в структуре. Такое изменение расстояний при сохранении сетки потенциально может привести к большей магнитной изолированности и исключить влияние параллельно лежащих сеток на формирование дальнего магнитного упорядочения.

1.4.2.2. Структура, синтез и свойства $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Среди селенит-сульфатов получены соединения состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$) [56], схожие как по стехиометрии, так и по структуре с ранее описанным сульфит-сульфатом $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53].

Синтез соединений этого ряда проводили гидротермальным способом из смеси $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}, x = 6$; $\text{Ln} = \text{Dy}, x = 5$) (2 ммоль) и $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSSe}$ (2 ммоль). Эту смесь далее растворяли в 4 М HNO_3 (10 мл), и раствор сливали в 23-мл автоклав с вкладышем из ПТФЭ. Автоклав нагревали до 200°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 ч, затем медленно охлаждали до 25°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$. После чего образовавшийся продукт фильтровали. $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получили в виде бесцветных кристаллов, а $\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - в виде белого порошка. Образцы промывали деионизированной водой и сушили на воздухе. Выход в пересчете на Ln: $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,32 г, 46,6%, $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,30 г, 42,2%, $\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,28 г, 38,2%.

Кристаллическая структура соединений $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой трехмерный каркас, сформированный из пирамид $(\text{SeO}_3)^{2-}$, тетраэдров $(\text{SO}_4)^{2-}$ и полиэдров LnO_8 . Каждый катион Ln^{3+} координирован семью атомами кислорода из селенитной и сульфатной групп, и одним атомом из молекулы H_2O , образуя восьмивершинный координационный полиэдр, который можно описать как искаженную тетрагональную антипризму.

Таблица №3. Параметры элементарной ячейки для $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ (где $Ln = Sm, Dy, Yb$) [56].

Состав	$Sm_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$	$Dy_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$	$Yb_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$
Сингония	Моноклинная		
Z	2		
Пр. группа	C2		
a, Å	11.8620(5)	11.751(3)	11.595(2)
b, Å	6.9490(3)	6.8674(16)	6.778(2)
c, Å	6.6063(3)	6.5245(18)	6.425(3)
β , °	103.413(2)	103.124(13)	103.023(6)

Тетрагональные антипризмы LnO_8 соединены общими ребрами вдоль оси b. Катионы Ln^{3+} образуют одномерную зигзагообразную подрешетку (рис. 16 б) с расстояниями Ln-Ln 4,0292(4) Å, 3,9685(8) Å и 3,8508(10) Å для Sm, Dy и Yb, соответственно. Верхняя плоскость повернута на $\sim 31^\circ$ относительно нижней плоскости. Это значение отличается от угла искажения 45° для идеальной квадратной антипризмы. Длина связи Ln-O находится в диапазоне 2,349(6) – 2,478(9) Å, 2,301(6) – 2,441(12) Å и 2,298(6) – 2,474(11) Å в соединениях Sm, Dy и Yb, соответственно. Структура $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ имеет три структурных элемента: $(SeO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$ и H_2O , через которые связаны соседние цепи LnO_8 . Тригональные пирамиды $(SeO_3)^{2-}$ содержат Se в степени окисления +4 со стереоактивными неподеленными парами электронов. Каждый атом Se связан с двумя мостиковыми атомами кислорода (μ -O) и одним терминальным кислородом в искаженной тригонально-пирамидальной геометрии с расстояниями Se-O в диапазоне от 1,580 (12) Å до 1,715 (13) Å. Валентный угол (μ -O)-Se-(μ -O) ($92,8(4)^\circ$ – $96,3(7)^\circ$) меньше других валентных углов O-Se-O ($100,2(6)^\circ$ – $105,5(9)^\circ$), что приводит к понижению локальной симметрии $(SeO_3)^{2-}$ от C_{3v} до точечной группы псевдо C_s . Эти группы $(SeO_3)^{2-}$ соединяют соседние цепочки по оси c. Анион $(SO_4)^{2-}$ связан с четырьмя атомами кислорода в искаженной тетраэдрической геометрии. Межатомные связи S – O варьируются от 1,438(14) Å до 1,503(11) Å. Они соединяют соседние цепи вдоль оси a. Лиганды H_2O связываются с катионом Ln^{3+} через его атом O и образуют водородные связи Se – O — H с атомами O звена $(SeO_3)^{2-}$.

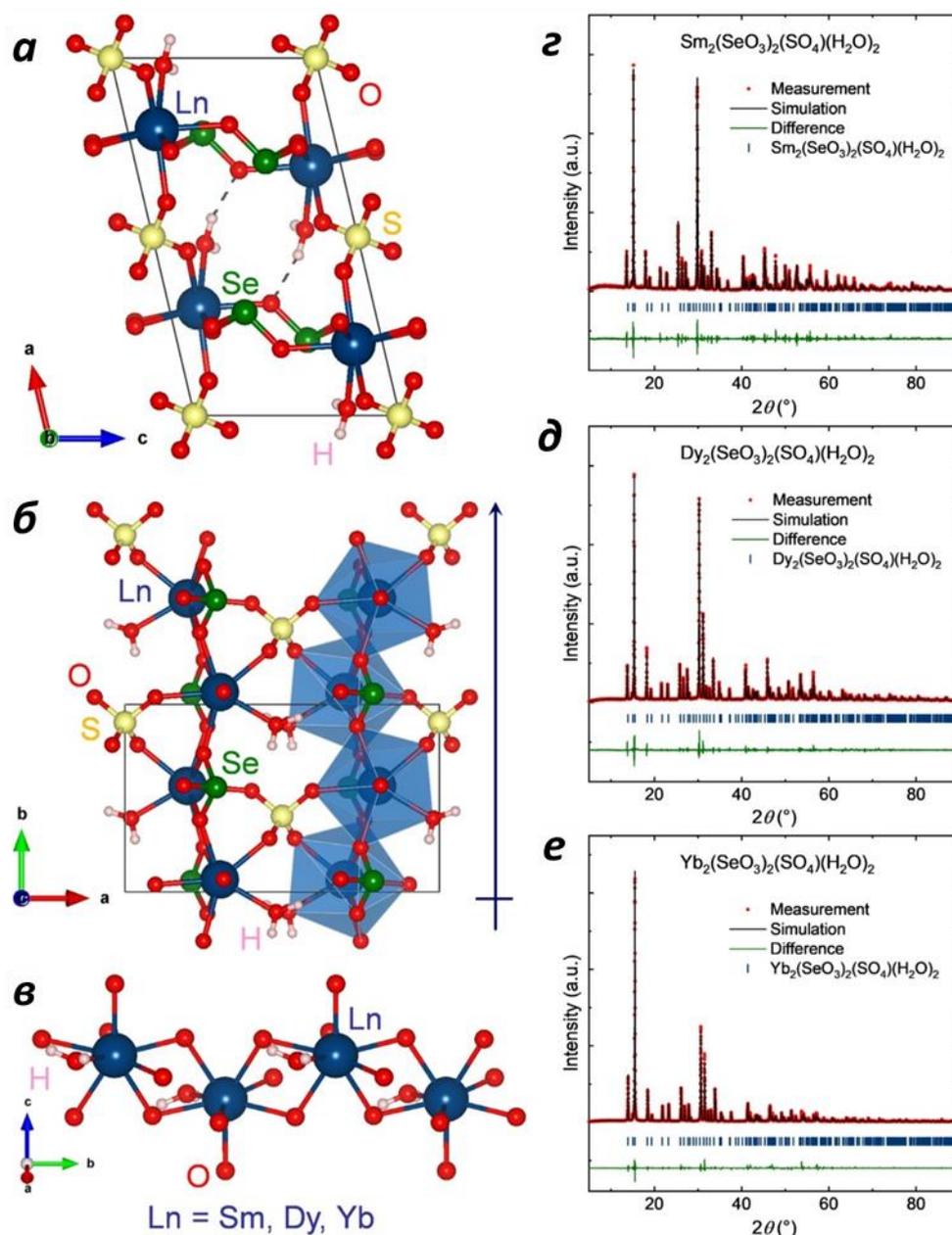


Рис. 16. а) Кристаллическая структура $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. б) Структура $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с выделенными полиэдрами $\text{LnO}_7(\text{H}_2\text{O})$. в) $\text{LnO}_7(\text{H}_2\text{O})$ – квадратные антипризмы с общим ребром, образующие одномерную зигзагообразную цепочку спинов Ln^{3+} . г) – е) Результаты уточнение методом Ритвельдом данных поликристаллической рентгенографии для $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [56]

Электрическая поляризация $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является результатом выравнивания полярной тетрагональной антипризмы LnO_8 вдоль оси b (рис. 16 б). Локальные электрические диполи тригональных пирамид $(\text{SeO}_3)^{2-}$ не влияют на общую поляризацию, поскольку располагаются в противоположных направлениях.

Руководствуясь нецентросимметричностью структуры (НЦС) $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, авторы [56] провели исследования нелинейно-оптических свойств этой фазы. Для более точной оценки интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) и оценки фазового синхронизма материалов были выполнены измерения эффективности ГВГ с варьированием размера частиц образца. Эти измерения дали эффективность ГВГ около 0,05, 0,04 и 0,12 \times KH_2PO_4 для материала Sm, Dy и Yb, соответственно, при размере частиц в диапазоне 45–63 мкм (рис. 2). Низкая интенсивность ГВГ материалов может быть объяснена тремя возможными факторами: расположением анионных групп, узкой шириной полосы между f состояниями Ln^{3+} и s, p состояниями лигандов, а также неблагоприятными электронными переходами частично заполненных f орбиталей катионов Ln^{3+} .

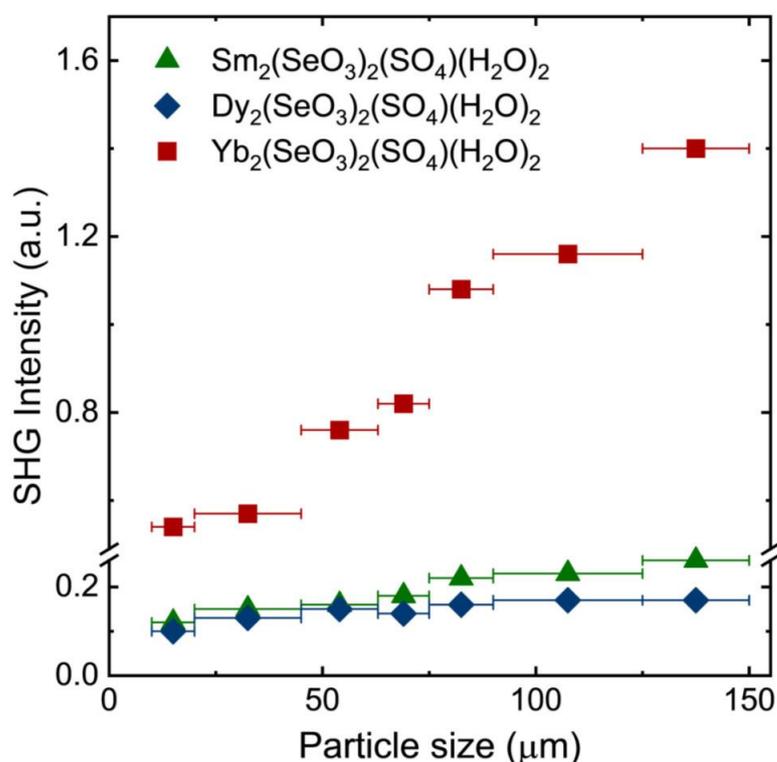


Рис. 17. Интенсивность сигнала ГВГ $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$) в зависимости от размера частиц [56].

$\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обладает наибольшей эффективностью ГВГ среди соединений данного семейства, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$ (f^{13}), Sm^{3+} (f^5) и Dy^{3+} (f^9). Это наблюдение может быть связано с меньшей вероятностью неблагоприятных электронных переходов для Yb^{3+} (f^{13}) между основным состоянием ($^2F_{7/2}$) и виртуальными возбужденными состояниями по сравнению с электронными структурами f^5 и f^9 двух других членов этого семейства. По мере увеличения размера частиц интенсивность ГВГ $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивается и выходит на плато (рис. 17). Такое поведение указывает на то, что

материалы Ln^{3+} демонстрируют поведение синхронизма типа 1 и попадают в категорию материалов НЦС класса А [57].

Для оценки спинового и орбитального магнитного вклада катиона Ln^{3+} в $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были проведены измерения намагниченности этих фаз. Кривая $\chi(T)$ соединения с Sm имеет парамагнитное поведение вплоть до $T=2$ К (рис. 18 а). В отличие от большинства других катионов лантанидов (III), энергетическое разделение между основным состоянием ${}^6\text{H}_{5/2}$ и первым возбужденным состоянием ${}^6\text{H}_{7/2}$ Sm^{3+} сравнимо с kT , в результате чего состояние ${}^6\text{H}_{7/2}$ термически заселено и значительно смешивается с основным состоянием. Таким образом, обратная магнитная восприимчивость $1/\chi$ в зависимости от температуры для Sm при высокой температуре $20 \leq T \leq 400$ К не может быть описан обычным уравнением Кюри – Вейса (1) из-за значительного магнитного вклада от возбужденного состояния ${}^6\text{H}_{7/2}$.

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}} + \chi_0 \quad (1)$$

Магнитную восприимчивость $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно оценить по модифицированному уравнению Кюри–Вейсса:

$$\chi(\text{Sm}^{3+}) = \chi_0 + [C_{5/2}/(T - \theta_{CW})][1 - e^{-\Delta/T}] + (C_{7/2}/T)e^{-\Delta/T} \quad (2)$$

где $C_{5/2}$ и $C_{7/2}$ — константы Кюри для состояний ${}^6\text{H}_{5/2}$ и ${}^6\text{H}_{7/2}$ соответственно, χ_0 — температурно-независимый вклад в восприимчивость, θ_{CW} — температура Кюри – Вейса. Исходя из вычисленных констант, авторам [56] удалось рассчитать (по формуле 3) значение эффективного магнитного момента, которое составило $0,80(3)$ μ_B для ${}^6\text{H}_{5/2}$ и $2,97(10)$ μ_B для ${}^6\text{H}_{7/2}$ состояния, а значение температуры Кюри – Вейса $\theta_{CW} = -156(11)$ К для высокотемпературной части. При низкой температуре $4 \text{ К} \leq T \leq 10 \text{ К}$ статистическое заполнение возбужденного состояния ${}^6\text{H}_{7/2}$ менее вероятно, поэтому магнитная восприимчивость соединения с Sm может быть проанализирована с использованием типичного закона Кюри – Вейса (1). Расчеты указывают на $\theta_{CW} = 2,15(2)$ К для низкотемпературной области, что соответствует преобладанию антиферромагнитных обменных взаимодействий в соединении.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\left(\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}\right) C} \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора.

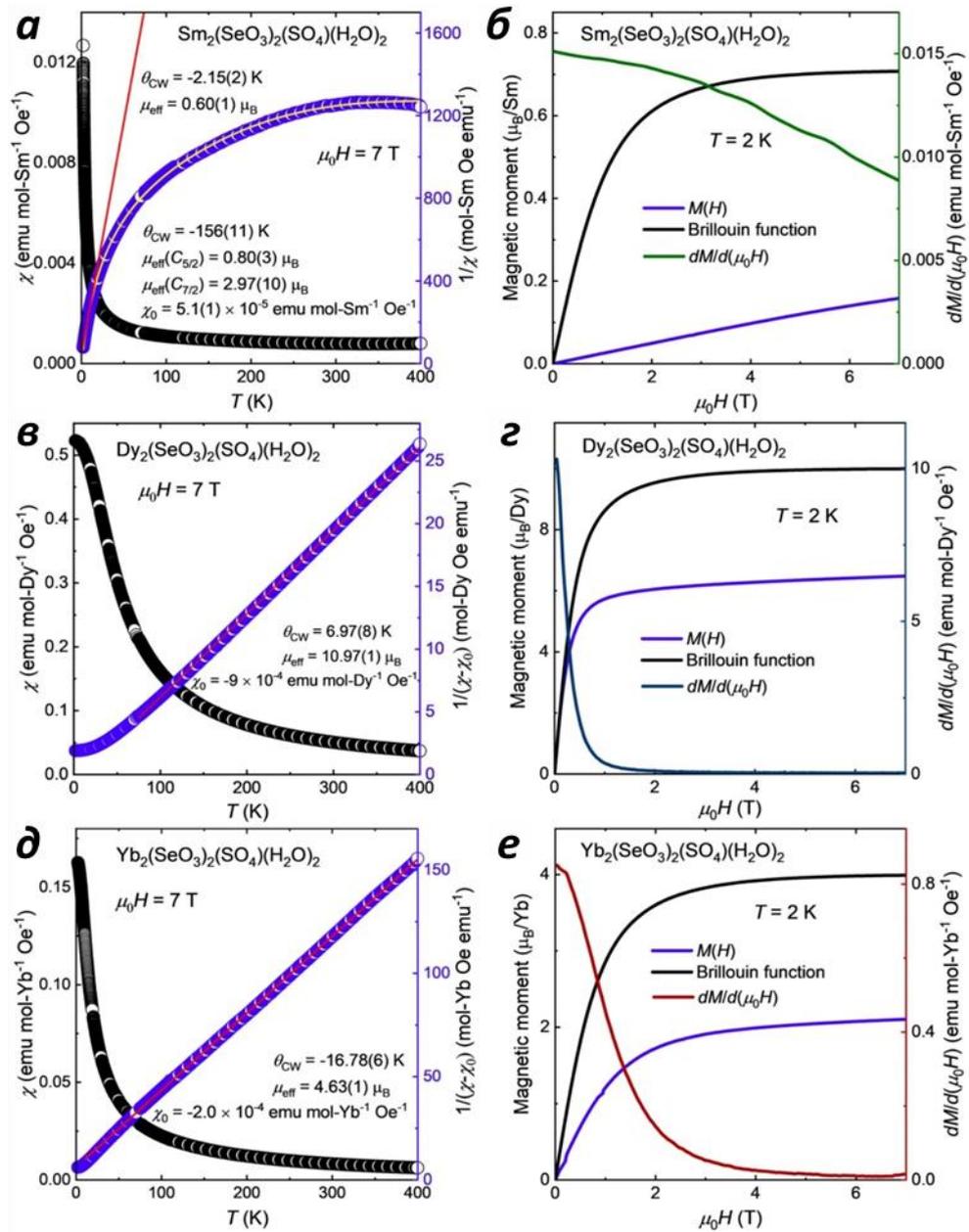


Рис. 18. а), в), д) Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от 2K до 400K для $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$ и Yb) при $\mu_0 H = 7$ Тл (черный); Анализ по закону Кюри – Вейса для $1/(\chi - \chi_0)$ (красная линия). а) Анализ зависимости $1/\chi$ от T для $\text{Ln} = \text{Sm}$ использованием модифицированного закона Кюри – Вейса (зеленая кривая). б), з), е) Зависимость намагниченности от внешнего поля в μ_{B} при $T = 2$ К для систем Sm, Dy и Yb соответственно; Функция Бриллюэна для $J = 5/2, 15/2$ и $7/2$ при $T = 2$ К; Кривые dM/dH , показывающие отсутствие критического поля. [56]

Для Dy^{3+} и Yb^{3+} кривые магнитной восприимчивости во всем диапазоне высоких температур подчиняются закону Кюри – Вейса. Исходя из этого факта, рассчитаны

соответствующие постоянные и эффективный магнитный момент для соединений $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ и Yb).

Расчеты, проведенные по закону Кюри – Вейса, в случае $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывают на температуру Кюри-Вейса θ_{CW} 6,97(8) К, а эффективный магнитный момент составляет 10,97(1) μ_{B} . Такой эффективный магнитный момент соответствует ожидаемому при $J = 15/2$. Исходя из положительного значения θ_{CW} , возможно сделать вывод о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействия в Dy содержащем соединении.

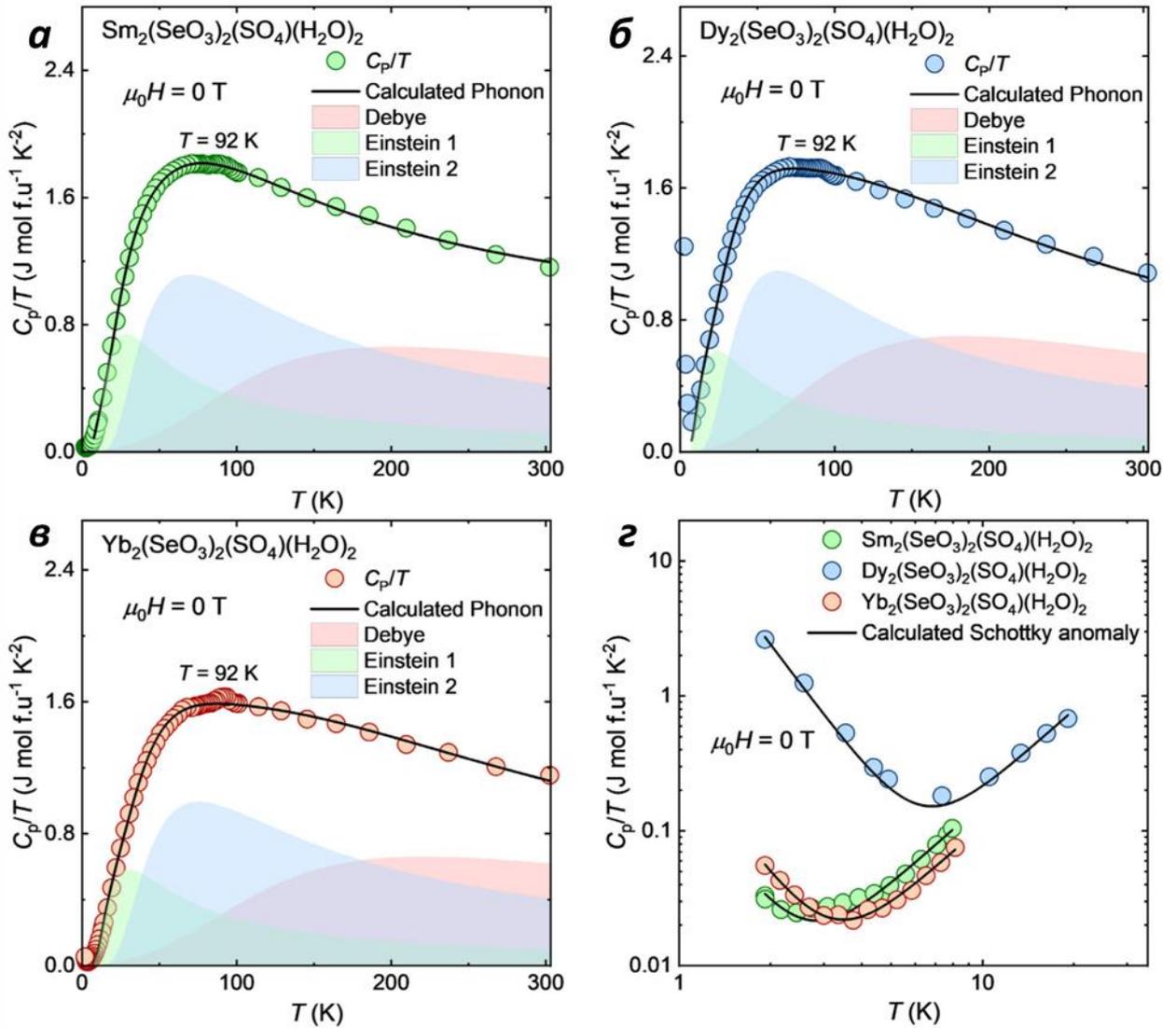


Рис. 19. а), б), в) Молярная теплоемкость по температуре (C_p/T) в зависимости от температуры (T) и оценка фононов для $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Dy и Yb соответственно). г) Анализ аномалии Шоттки для материала Sm , Dy и Yb при $T \leq 11$ К [56].

Данные магнитной восприимчивости соединения с Yb при $\mu_0 H = 7$ Тл хорошо интерпретируются законом Кюри-Вейса в широком диапазоне температур $10 \text{ К} \leq T \leq 400 \text{ К}$

(рис. 18 е). Эффективный магнитный момент, полученный для катиона Yb^{3+} , равен $\mu_{\text{eff}} = 4,63(1) \mu_{\text{B}}$ на ион Yb^{3+} , что приблизительно соответствует моменту для систем, где $J=7/2$. Никаких признаков перехода в дальнеупорядоченное магнитное состояние не наблюдали вплоть до $T = 2 \text{ K}$, а температура Кюри-Вейса $\theta_{\text{CW}} = -16,78(6) \text{ K}$, предполагающая антиферромагнитное взаимодействие между спинами Yb^{3+} . Исходя из этих данных, было предположено, что одномерная цепочка, состоящая из $\text{Yb} - \text{Yb}$ с относительно короткими расстояниями $3,8508(10) \text{ \AA}$, взаимодействует с соседними цепочками, приводя к сильно фрустрированному состоянию. Подобные явления характерны для сильно коррелированных квантовых состояний таких, как квантовая спиновая жидкость и спиновой лед. Измерения намагниченности $M(H)$ указывают на значительный вклад спин-орбитальных взаимодействий. На кривой dM/dH не наблюдается никаких метамагнитных переходов.

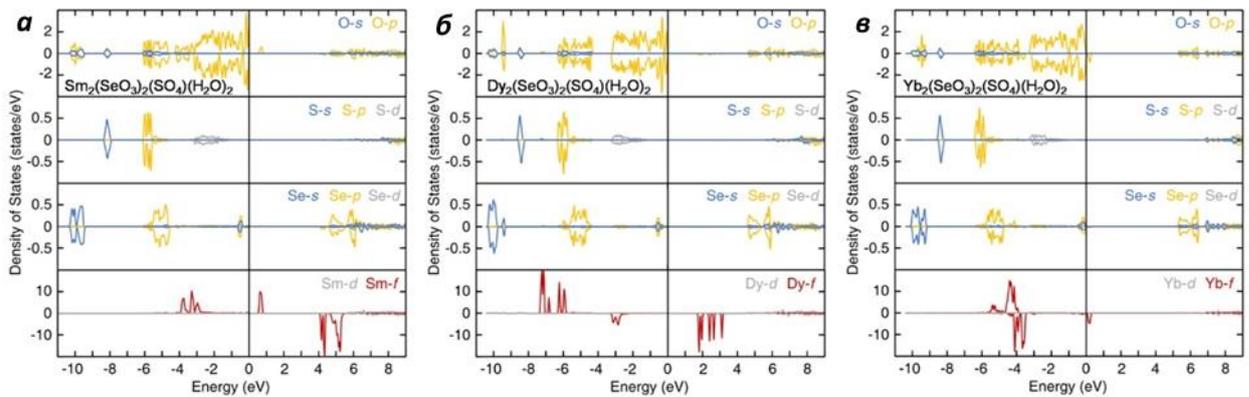


Рис. 20. Спин-поляризованная плотность состояний (DOS) $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$, Dy и Yb), демонстрирующая перекрытие орбиталей [56].

Для изучения электронного и фононного вкладов в магнитные характеристики фаз $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ провели измерения теплоемкости этой фазы в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, результаты которых представлены на рисунке 19. Небольшой излом при $T \approx 92 \text{ K}$ наблюдается во всех трех соединениях, что свидетельствует о структурном фазовом переходе. Это может быть связано с беспорядком и упорядоченностью H_2O в структуре, не влияющим на магнитное поведение. Кристаллическая структура, полученная на основе данных рентгеновской дифракции монокристаллов, собранных при температуре 100 K , идентична структуре, полученной на основе данных, измеренных при температуре 300 K . Как упоминалось выше, по данным намагниченности соединений Ln^{3+} не наблюдается магнитного перехода, что коррелирует с результатами измерения теплоемкости. Данные об удельной теплоемкости лучше всего

моделировать с использованием комбинации одной модели Дебая и двух моделей Эйнштейна.

Чтобы связать вышеупомянутые физические свойства и кристаллическую структуру $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с особенностями химической связи и электронной структуры, были выполнены расчеты по теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета WIEN2k[58] (рис. 20). Исходя из этих расчетов, орбитали Ln 4f гибридизуются с O-p-состояниями. Это перекрытие способствует синхронизации оптически нелинейных и магнитно-анизотропных явлений в системах со смешанными анионами Sm, Dy и Yb.

Указанные свойства свидетельствуют о том, что указанный ряд соединений представляет не только кристаллохимический интерес, но и привлекателен для создания материалов с широким спектром свойств.

1.4.3. Теллурит-сульфаты переходных металлов

1.4.3.1. Семейство теллурит-сульфатов P3Э $\text{Ln}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ (1), $\text{Ho}_3(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (2), $\text{Ln}_2\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (3), $\text{Ln}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ (4) и $\text{Ln}_2(\text{Te}_4\text{O}_{10})(\text{SO}_4)$ (5).

Обширный ряд теллурит-сульфатов был получен авторами [59] реакцией оксидов лантаноидов, TeO_2 и H_2SO_4 при гидротермальных условиях, в которых в зависимости от соотношения исходных веществ выделяются пять серий теллурит-сульфатов лантаноидов с отличным друг от друга кристаллическим строением. Исходные вещества загружали во вкладыши из ПТФЭ объемом 23 мл и подливали туда воду так, чтобы суммарный объем жидкой фазы $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ составлял 2 мл. Вкладыши помещали в стальные автоклавы, которые плотно закрывали, и помещали в печь на температуру 230°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 дней, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $5^\circ/\text{ч}$. Полученные вещества отмывали деионизированной водой и этиловым спиртом.

Методом рентгеновской дифракции на монокристаллах авторам [59] удалось показать, что первый ряд соединений лантаноидов LnTeSO -(1) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Соединение Ce было описано в предыдущей работе авторов [60]. Структура этих соединений представляет собой трехмерный каркас (рисунок 20а), который формируется чередованием теллурит

слоев и редкоземельно-сульфатных слоев. Атомы Ln, Te, S имеют по одной кристаллографически независимой позиции.

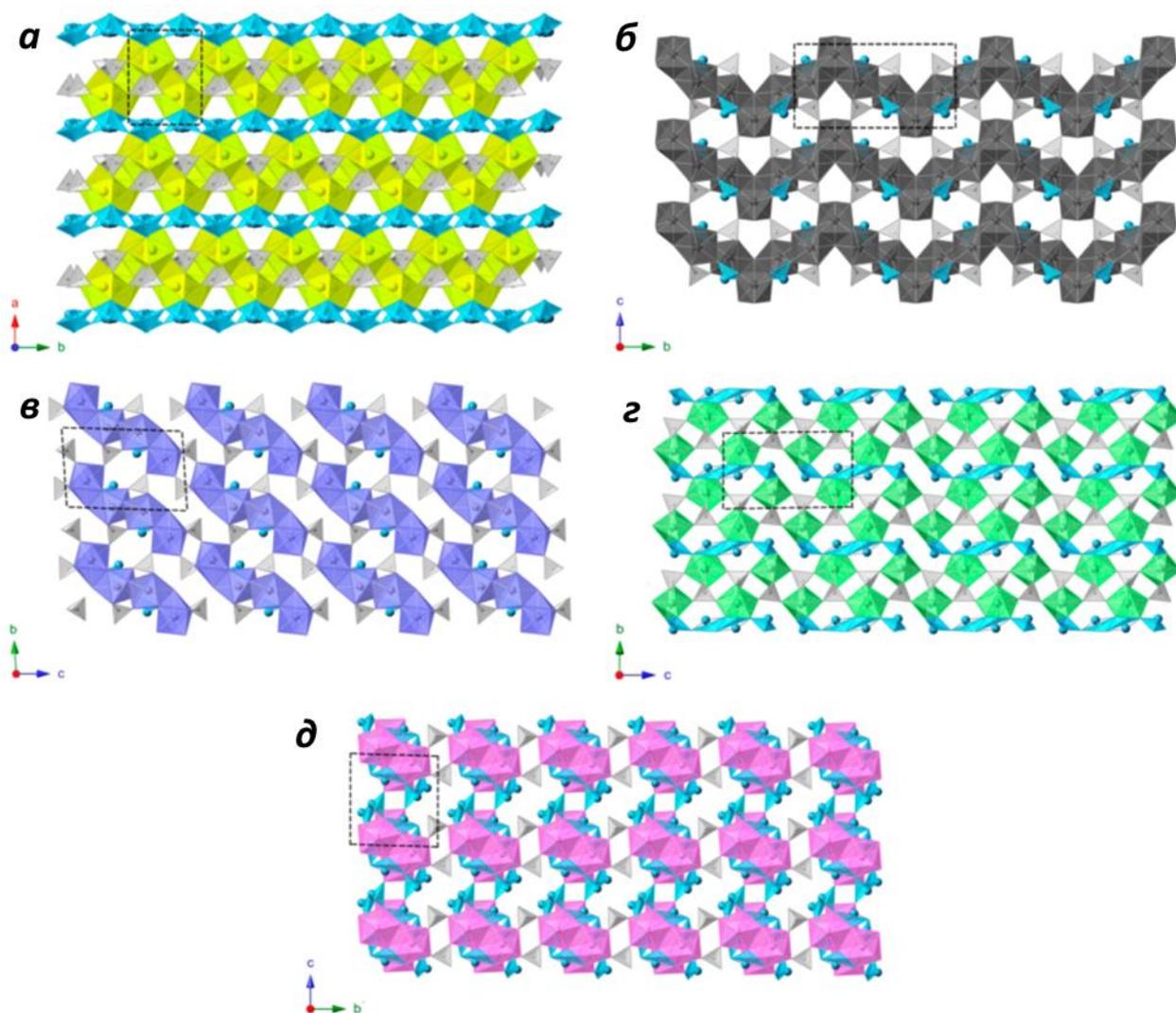


Рис. 21. Изображение структур LnTeSO -(1) (а), LnTeSO -(2) (б), LnTeSO -(3) (в), LnTeSO -(4) (г) и LnTeSO -(5) (д). Полиэдры лантанидов показаны желтым, темно-серым, фиолетовым, зеленым и розовым цветом в LnTeSO -(1), LnTeSO -(2), LnTeSO -(3), LnTeSO -(4) и LnTeSO -(5) соответственно. Полиэдры теллурида аниона выделены синим цветом, а тетраэдры сульфата светло-серым цветом [59].

Полиэдр Ln представляет собой искаженную трехшапочную тригональную призму, в которой шесть атомов O принадлежат анионам SO_4^{2-} и три атома O - анионам теллурида. Средняя длина связи Ln – O уменьшается с 2,55 Å для La до 2,44 Å для Tb. Эта тенденция согласуется с возрастающей локализацией и уменьшением экранирования 4f-орбиталей при последующем ионном сжатии. Полиэдры LnO_9 имеют три общих ребра с тремя другими полиэдрами Ln, образуя зигзагообразный двумерный (2D) Ln-оксо слой, в пустотах которого находятся сульфатные группировки, плотно сшивающие слой параллельно

плоскости *bc*. Атомы теллура сильно разупорядочены по двум близлежащим позициям и заполняют пространство между редкоземельно-сульфатными слоями. При этом теллур окружен пятью атомами кислорода и образует искаженную тетрагональную пирамиду.

LnTeSO-(2) ($\text{Ln} = \text{Ho}$) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/m$ с трехмерным каркасом, как показано на рисунке 21б. Главной особенностью этой структуры являются одномерные (1D) цепи полиэдров Ho, вытянутые вдоль оси *b* (рис. 22б). Цепочки Ho содержат два кристаллографически независимых иона Ho^{3+} . Полиэдры Ho(1) и Ho(2) связаны общими кислородными гранями. При этом наблюдается довольно короткое расстояние Ho(1)-Ho(2) 3.5339(5) Å. Полиэдры Ho(1) связываются между собой общими ребрами из атомов кислорода. Расстояния Ho(1) – Ho(1) в этом случае длиннее — 3.7811(6) Å. Оба атома Ho^{3+} координированы восемью атомами O, образующими квадратные антипризмы. Средняя длина связи Ho-O составляет 2,37 Å для Ho1 и 2,36 Å для Ho2. Группировки TeO_3^{2-} и SO_4^{2-} соединяют эти одномерные цепи в трехмерный каркас. Оставшийся положительный заряд, необходимый для уравнивания анионного каркаса, обеспечивается за счет протонирования атомов O8 и O9, как это следует из расчетов суммы валентных усилий (BVS).

Структура LnTeSO-(3) ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er) кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$ и представляет собой трехмерный каркас, который состоит из тетрамеров полиэдров Ln и группировок TeO_3^{2-} и SO_4^{2-} , связывающих структурные блоки в единое целое (рис. 21в). Кристаллографически независимых позиций Ln^{3+} имеется две: Ln1 и Ln2. Оба атома Ln имеют по 8 атомов O в координационном окружении, которые формируют координационный полиэдр по типу искаженной тетрагональной антипризмы. Полиэдры Ln2 имеют одну общую грань с многогранниками Ln1, а Ln1- одно общее ребро с другим Ln1 (рис. 22в). Самое короткое расстояние между атомами редкоземельного атома реализуется между Ln1 - Ln2, равное 3,6970 (6) Å для Dy, 3,6790 (6) Å для Ho и 3,647 (2) Å для Er, благодаря наличию общей грани. Общие ребра Ln1 - Ln1, реализуют расстояние равное 3,8306 (8) Å для Dy, 3,8123 (8) Å для Ho и 3,787 (3) Å для Er.

Соединения LnTeSO-(4) ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) имеют химическую формулу, идентичную LnTeSO-(1) , но кристаллизуются в пространственной группе более низкой симметрии $P\bar{1}$. Как показано на рисунке 21г, LnTeSO-(4) демонстрирует трехмерный каркас, состоящий из полиэдров Ln, полианионных группировок $\text{Te}_4\text{O}_{10}^{4-}$ и анионов SO_4^{2-} . Вместо того, чтобы полимеризоваться в двумерный слой, одномерную цепь или полимер, полиэдры Ln существуют в структуре в виде мономеров.

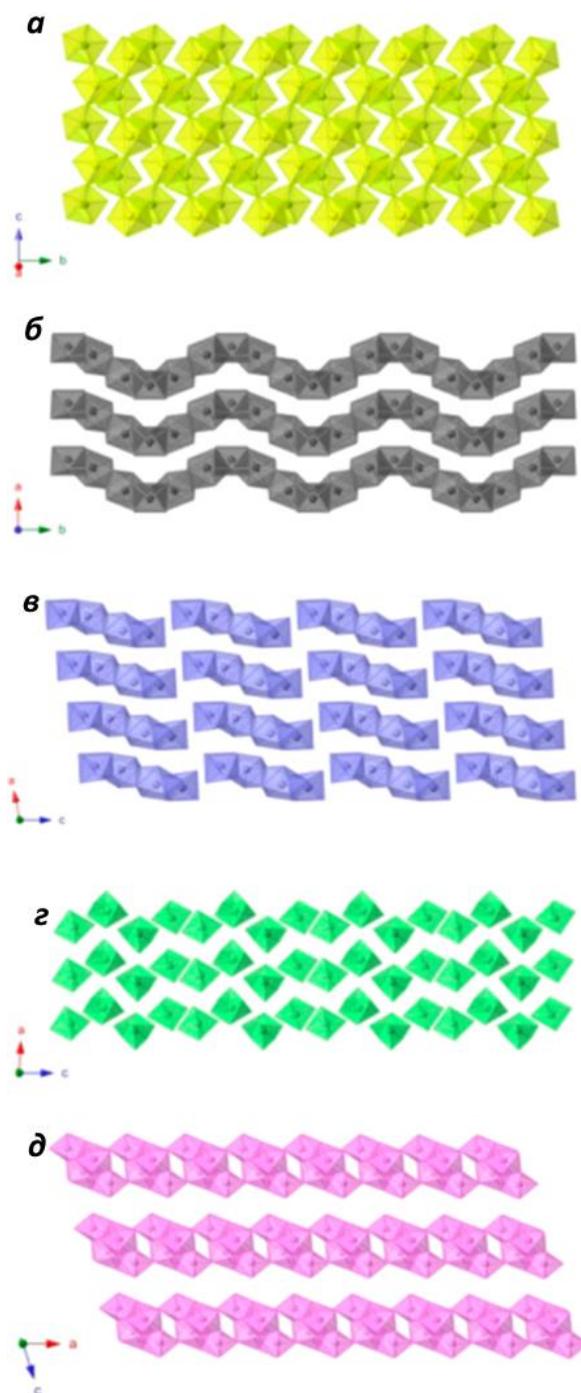


Рис. 22. Изображение структур (a) LnTeSO-1 , (b) LnTeSO-2 , (c) LnTeSO-3 , (d) LnTeSO-4 и (e) LnTeSO-5 , показывающее соединение полиэдров Ln, связанных атомами кислорода. Полиэдры лантанидов показаны желтым, темно-серым, фиолетовым, зеленым и розовым цветом в LnTeSO-1 , LnTeSO-2 , LnTeSO-3 , LnTeSO-4 и LnTeSO-5 соответственно [59].

Наиболее примечательной особенностью LnTeSO-4 является координационное окружение ионов Ln^{3+} . В LnTeSO-4 были обнаружены редкие пентагональные бипирамиды Ln1 и нетипичные для редкоземельных атомов октаэдры Ln2. Геометрия

пентагональной бипирамиды очень типична для нептунила и уранила, однако в трехвалентных лантаноидах она встречается довольно редко.

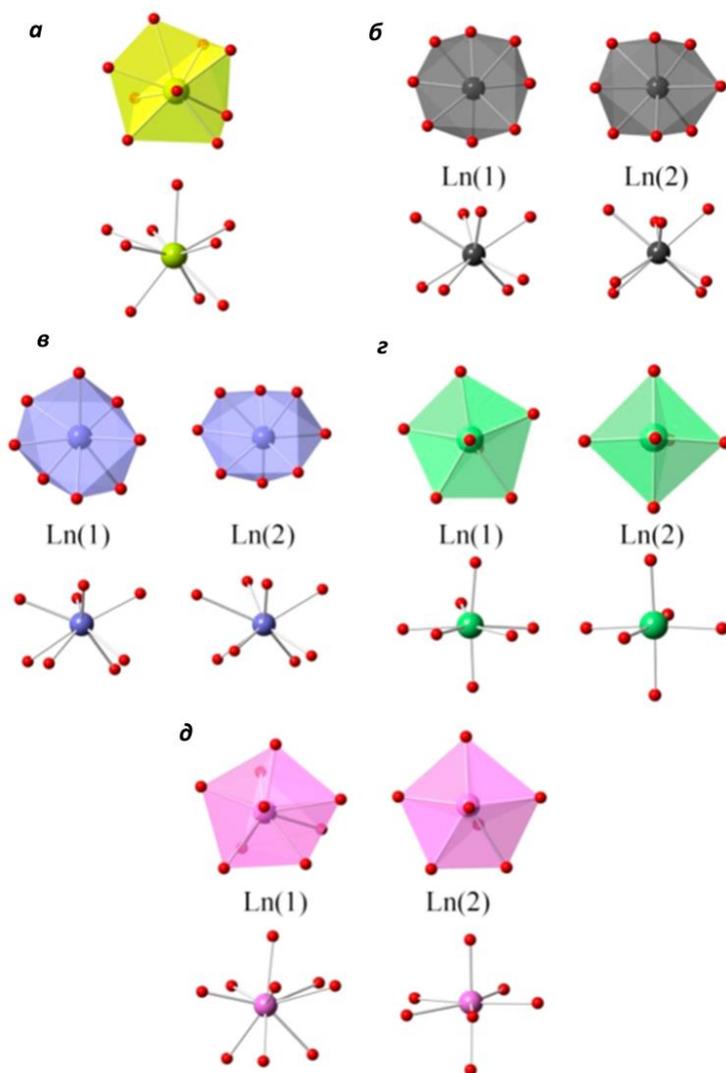


Рис. 23. Виды координационных геометрий ионов лантанидов в (а) $LnTeSO-(1)$, (б) $LnTeSO-(2)$, (в) $LnTeSO-(3)$, (г) $LnTeSO-(4)$ и (д) $LnTeSO-(5)$. Полиэдры лантанидов показаны желтым, темно-серым, фиолетовым, зеленым и розовым цветом в $LnTeSO-(1)$, $LnTeSO-(2)$, $LnTeSO-(3)$, $LnTeSO-(4)$ и $LnTeSO-(5)$ соответственно. Атомы O выделены красным.[59]

В $LnTeSO-(4)$ атомы на вершинах полиэдров Ln имеют относительно короткие длины связей Ln – O: 2,136(8) и 2,268(7) Å для Er, 2,103(3) и 2,240 (4) Å для Tm, 2,098(3) и 2,215(3) Å для Yb и 2,100(5) и 2,217(5) Å для Lu. Экваториальные расстояния Ln – O варьируются от 2,298 (8) Å до 2,444 (7) Å, от 2,274 (3) Å до 2,436 (4) Å, от 2,284 (3) Å до 2,429 (3) Å и 2,255 (5). Å до 2,415(5) Å для аналогов Er, Tm, Yb и Lu соответственно. Октаэдрическая геометрия достаточно типична для 3d-переходных металлов и иногда может быть обнаружена в галогенидах лантаноидов, но все же такое окружение для них

является весьма редким. Средние длины связи Ln2 – O составляют 2,23, 2,21, 2,21 и 2,20 Å для Er, Tm, Yb и Lu соответственно.

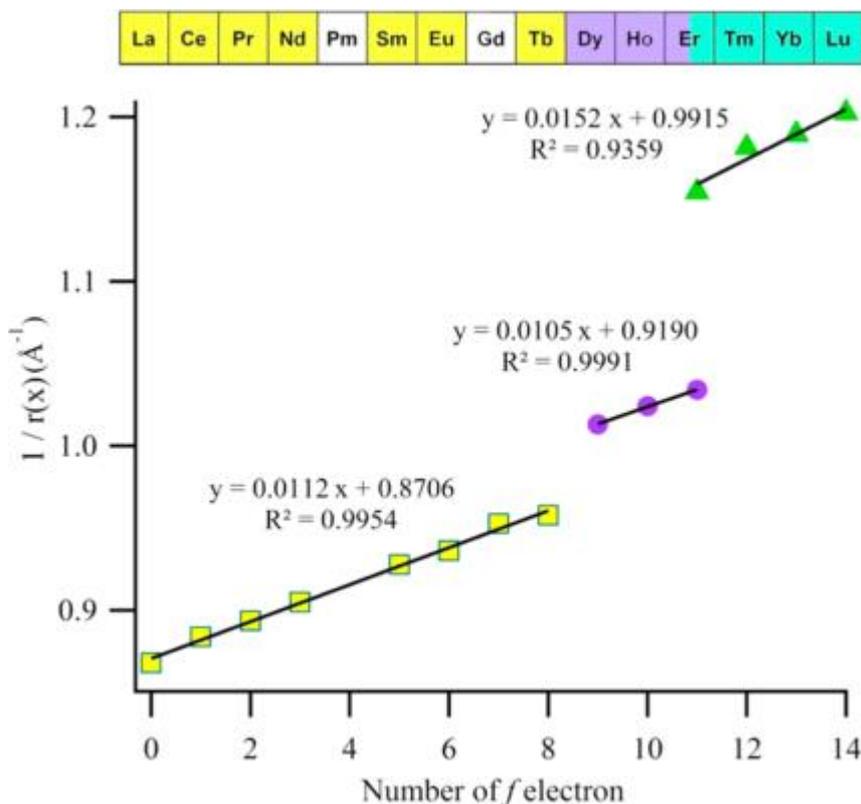


Рис. 24. График обратной зависимости ионных радиусов от числа *f*-электронов для *LnTeSO*-(1) (желтый), *LnTeSO*-(3) (фиолетовый) и *LnTeSO*-(4) (зеленый) [59].

LnTeSO-(5) (*Ln* = Gd, Dy, Ho, Er, Tm и Yb) демонстрирует трехмерный каркас с триклинной пространственной группой $P\bar{1}$, в котором имеется два кристаллографически независимых ионов Ln^{3+} , полианионных группировок $Te_4O_{10}^{4-}$ и SO_4^{2-} (рис. 21д). Ln1 находится в окружении 9 атомов O, образующих координационный полиэдр по типу искаженной трехшапочной тригональной призмы, а Ln2 окружен 7 атомами O, формирующими пентагональную бипирамиду. Полиэдры Ln1 и Ln2 в *LnTeSO*-(5) имеют общие ребра и грани друг с другом, образуя тетрамерную структурную единицу. Эти тетрамерные звенья далее соединены мостиками вдоль оси *a*. Среди четырех кристаллографически независимых ионов Te^{4+} . Te1 находится на вершине классической тригональной пирамиды, связанной с тремя атомами кислорода, тогда как Te2, Te3 и Te4 окружены четырьмя атомами O, формирующими дисфеноид. Каждый многогранник теллурита имеет общие вершины с двумя другими теллуритами, образуя восьмичленное теллуритное кольцо.

В этих лантаноидных теллурит-сульфатах отчетливо наблюдается лантаноидное сжатие. Эффект сжатия лантаноидов отражается в уменьшении объема элементарных ячеек в том же структурном типе, уменьшении расстояний связи Ln-O, уменьшении координационного числа лантаноидов и более резко в изменении топологии. От LnTeSO-(1), LnTeSO-(2), LnTeSO-(3) к LnTeSO-(4) мы наблюдаем следующие переходы: (1) топологии полиэдров Ln меняются от 2D – слоя (LnTeSO-1) → 1D – цепи (LnTeSO-2). → 0D – тетрамеры (LnTeSO-3) и, наконец, мономер (LnTeSO-4). Координационные числа лантаноидов уменьшаются с девяти (LnTeSO-1) → восемь (LnTeSO-2 и LnTeSO-3) → семь и шесть (LnTeSO-4). Обратная зависимость ионных радиусов лантанидов от числа электронов f дает очень хорошую линейную аппроксимацию для различных комплексов лантанидов. Чтобы принять ту же структуру, что и LnTeSO-(1), для Lu необходим ионный радиус 0,96 Å, исходя из уравнения $y = 0,0112x + 0,8706$. Тогда как по Шеннону [56] ионный радиус для девяти координированного Lu^{3+} составляет 1,172 Å. Предположительно кристаллическая решетка LnTeSO-1 испытывает возрастающую деформацию с уменьшением ионного радиуса, что приводит к фазовым переходам для поздних лантаноидов.

Температурные зависимости χ , χ^{-1} , χT и полевая зависимость намагниченности при 1,8 К для $Ce_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$, $Pr_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ и $Nd_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ показаны на рисунке 25. При температуре выше 100 К обратные восприимчивости (χ^{-1}) для аналогов Ce, Pr и Nd подчиняются закону Кюри-Вейса. Исходя из этого факта, рассчитали константы Кюри C и температуры Кюри – Вейса θ_{CW} . Отрицательные температуры Вейса (табл. 4) указывают на преобладание антиферромагнитных взаимодействий между ближайшими ионами. Эффективный момент μ_B , оцененный по константе Кюри C , равен 2,41, 3,76, 3,70 для CeTeSO-(1), PrTeSO-(1), NdTeSO-(1) и хорошо согласуется с теоретическим значением 2,54 μ_B для Ce^{3+} ($^2F_{5/2}$, $J = 5/2$, $g = 6/7$), 3,58 μ_B для Pr^{3+} (3H_4 , $J = 4$, $g = 4/5$) и 3,62 μ_B для Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$, $J = 9/2$, $g = 8/11$).

Об антиферромагнитном обмене также свидетельствуют малые значения намагниченности по сравнению с суммой функций Бриллюэна для двух ионов Ln^{3+} при 1,8 К и уменьшение значения χT при более низких температурах. Зависящая от поля намагниченность $Pr_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ необычна по сравнению с аналогами Ce и Nd; она демонстрирует линейное поведение с относительно небольшим максимальным значением (1,62 μ_B). Этот факт свидетельствует о том, что Pr^{3+} близок к антиферромагнитному упорядочению, которое может иметь место при несколько более низких температурах, чем в указанном эксперименте.

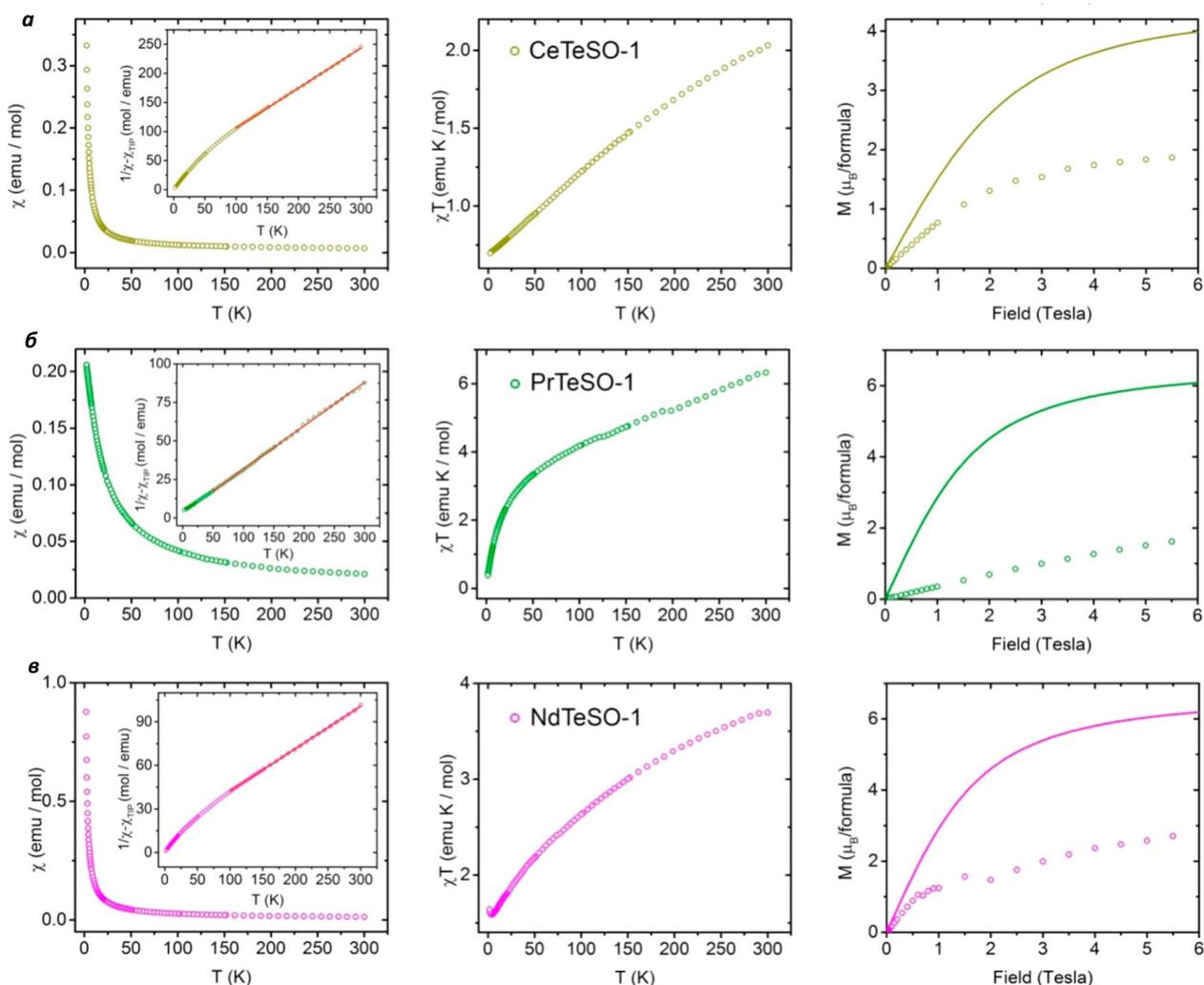


Рис. 25. Температурная зависимость χ , χ^{-1} (вставка), χT и полевая зависимость намагниченности при 1,8 К для а), б), в) $Ln_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ ($Ln = Ce, Pr$ и Nd). Сплошная красная линия на χ^{-1} (вставка) показывает соответствие закону Кюри-Вейсса, а сплошные линии на графиках зависимости намагниченности от поля представляют намагниченность, рассчитанную как сумму функций Бриллюэна для двух ионов Ln^{3+} [59].

$LnTeSO$ -(1) ($Ln = Sm$). Хорошо известно, что ион Sm^{3+} проявляет ван-Флекковский парамагнетизм, благодаря наличию низколежащих возбужденных состояний. Следовательно, график обратной восприимчивости для $Sm_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ демонстрирует сильное отклонение от закона Кюри-Вейсса (рис. 26). По мере охлаждения образца расселение возбужденных состояний приводит к непрерывному уменьшению χT при более низких температурах с примерно линейной зависимостью. Для $Sm_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ не наблюдали магнитный фазовый переход вплоть до 1,8 К из-за парамагнитного основного состояния ионов Sm^{3+} (${}^6H_{5/2}$). Тем не менее, зависимость намагниченности от внешнего поля, измеренная при 1,8 К, показывает такое же линейное поведение, как и в $Pr_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$, с максимальным значением 0,27 мв, что позволяет предположить, что

антиферромагнитное упорядочение может наблюдаться при несколько более низкой температуре, которая выходила за пределы исследованного диапазона температур в работе [59].

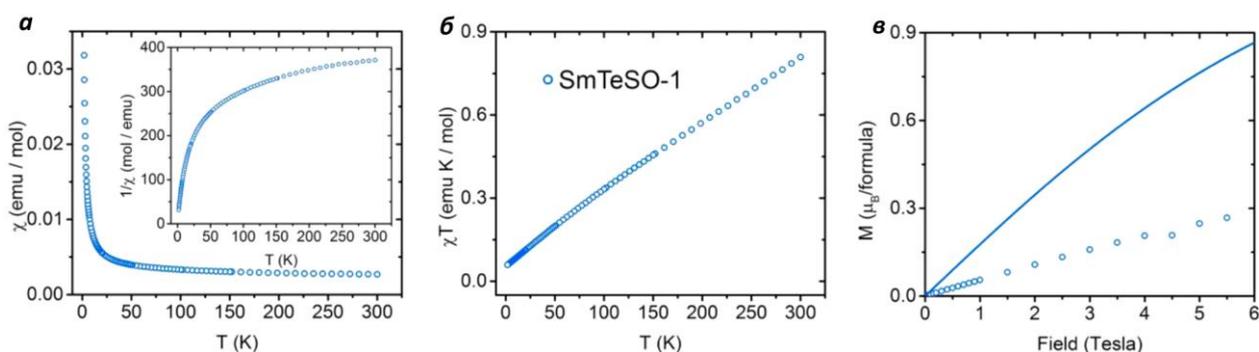


Рис. 26. Температурная зависимость а) χ и χ^{-1} (вставка), б) χT и в) полевая зависимость намагниченности при 1,8 К для $Sm_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ [59].

Таблица 4. Магнитные параметры теллуриит-сульфатов РЗЭ $Ln_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$, $Ho_3(TeO_3)_2(SO_4)_2(OH)(H_2O)$, $Ln_2TeO_3(SO_4)_2(H_2O)_2$, $Ln_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ и $Ln_2(Te_4O_{10})(SO_4)$ [59].

Шифр соед. $LnTeSO-n$	C , эме·К·моль ⁻¹	θ_{CW} , К	$\mu_{эфф}$, μ_B	
			Эксп.	Теор.
Ce – 1	1.453(5)	-54(8)	2.41	2.54
Pr – 1	3.54(5)	-12(1)	3.76	3.58
Nd – 1	3.42(7)	-44(2)	3.70	3.62
Sm – 1				0.84
Tb – 1	28.6(1)	9.9(5)	10.69	9.72
Gd – 5	17.75(4)	-7.7(4)	8.42	7.94
Dy – 5	29.25(1)	-4.26(9)	10.81	10.63
Ho – 5	31.86(2)	-8.4(2)	11.29	10.60
Er – 4	23.22(1)	-8.28(9)	9.64	9.59
Er – 5	22.73(2)	-4.1(1)	9.53	9.59
Tm – 4	15.93(3)	-4.2(3)	7.98	7.57
Tm – 5	16.72(3)	-15.8(4)	8.18	7.57
Yb – 4	5.64(2)	-58.6(9)	4.75	4.54

Магнитное поведение TbTeSO-(1) хорошо описывается законом Кюри-Вейса в зависимости χ^{-1} от T почти во всем диапазоне температур 75-300 К с положительной температурой Кюри – Вейса θ_{CW} 9,9(5) К, что указывает на ферромагнитную обменную

связь между ближайшими Tb^{3+} ионами. Эффективный момент равен $10,69 \mu_B$, что сравнимо с теоретическим значением $9,72 \mu_B$ для Tb^{3+} (7F_6 , $J = 6$, $g = 3/2$). Величина χT $TbTeSO$ -(1) монотонно возрастает с понижением температуры от 300 до 10 К, а затем резко возрастает от 10 до 1,8 К, что является еще один показателем короткодействующих ферромагнитных корреляций между магнитными моментами Tb^{3+} . Зависимость намагниченности от внешнего поля, измеренная при 1,8 К, показывает резкое увеличение намагниченности при слабом поле. Ниже 0,75 Тл значение намагниченности больше, чем сумма функций Бриллюэна для двух ионов Tb^{3+} , что указывает на наличие ферромагнитного упорядочения около 1,8 К. Тем не менее, в полях выше 0,75 Тл намагниченность возрастает значительно медленнее ожидаемой от функции Бриллюэна, что можно объяснить заселением низколежащих возбужденных состояний.

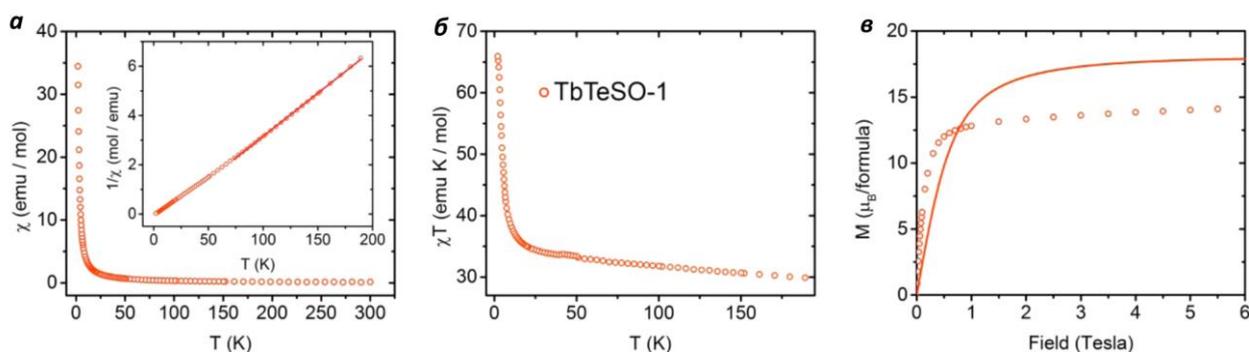


Рис. 27. Температурная зависимость а) χ и χ^{-1} (вставка), б) χT и в) полевая зависимость намагниченности при 1,8 К для $Tb_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$. [59]

$LnTeSO$ -(5) ($Ln = Gd, Dy, Ho$). Для всех этих соединений температурная зависимость χ^{-1} подчиняется закону Кюри-Вейса в диапазоне 1,8-300 К (рис. 28). Все эти соединения являются парамагнетиками с антиферромагнитными корреляциями между соседними Ln^{3+} , что подтверждается слабо отрицательными температурами Кюри – Вейса θ_{CW} (табл. 4) и уменьшением значения χT при более низких температурах. Gd^{3+} имеет наибольший спиновый момент ($S = 7/2$), а орбитальный момент равен нулю ($L = 0$). Анизотропия заряда и, соответственно, расщепление кристаллического поля отсутствуют. Следовательно, намагниченность $GdTeSO$ -(5) хорошо согласуется с суммой функций Бриллюэна для двух свободных ионов Gd^{3+} . Пониженная намагниченность $DyTeSO$ -(5) и $HoTeSO$ -(5) по сравнению с суммой функций Бриллюэна для двух свободных ионов Ln^{3+} может быть объяснена расщеплением в кристаллическом поле и, возможно, антиферромагнитными взаимодействиями между ионами Ln^{3+} . Эффективные магнитные моменты на ионах Ln^{3+} указаны в таблице 4, они хорошо соответствуют данным теоретических расчётов для Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$, $J = 7/2$, $g = 2$), Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$, $J = 15/2$, $g = 4/3$) и Ho^{3+} (5I_8 , $J = 8$, $g = 5/4$), соответственно.

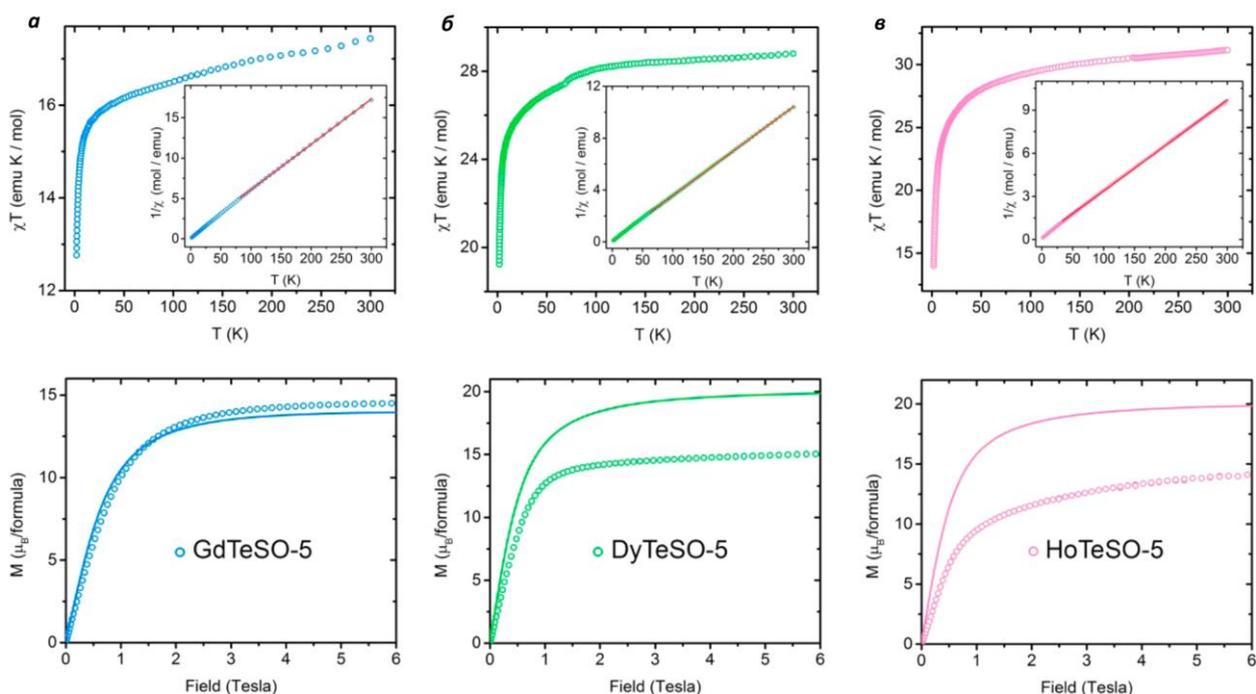


Рис. 28. Температурная зависимость χT , χ^{-1} (вставка) и полевая зависимость намагниченности при 1,8 K для $GdTeSO-5$ а), $DyTeSO-5$ б) и $HoTeSO-5$ в)[59].

И $LnTeSO-(4)$, и $LnTeSO-(5)$ содержат по два кристаллографически независимых иона Ln^{3+} , но их координационные полиэдры совершенно различны. Полиэдры Ln в $LnTeSO-(4)$ не связаны друг с другом и присутствуют в структуре как нульмерные мономеры. Однако полиэдры Ln1 и Ln2 в $LnTeSO-(5)$ имеют общие ребра и грани друг с другом, образуя тетрамерную единицу. Ближайшие расстояния Ln-Ln для $ErTeSO-(4)$ и $TmTeSO-(4)$ составляют $5,142(7) \text{ \AA}$ и $5,112(5) \text{ \AA}$, что достаточно велико по сравнению с $3,6849(7) \text{ \AA}$ и $3,6915(9) \text{ \AA}$ для $ErTeSO-(5)$ и $TmTeSO-(5)$, соответственно. Проанализировав кривые магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейса, авторы [59] смогли рассчитать значения температур Кюри-Вейса и эффективного магнитного момента (табл. 4). Отрицательное значение θ_{CW} указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий в соединениях. Наблюдали отклонение значений χT между двумя структурами с одним и тем же РЗЭ от 5 до 200 K, что возможно отнести к разным кристаллическим полям. Полевая зависимость намагниченности, измеренная при 1,8 K, показывает, что $LnTeSO-(5)$ имеет относительно более высокую намагниченность, чем $LnTeSO-(4)$; это является свидетельством более сильного расщепления в кристаллическом поле для структуры $LnTeSO-(5)$.

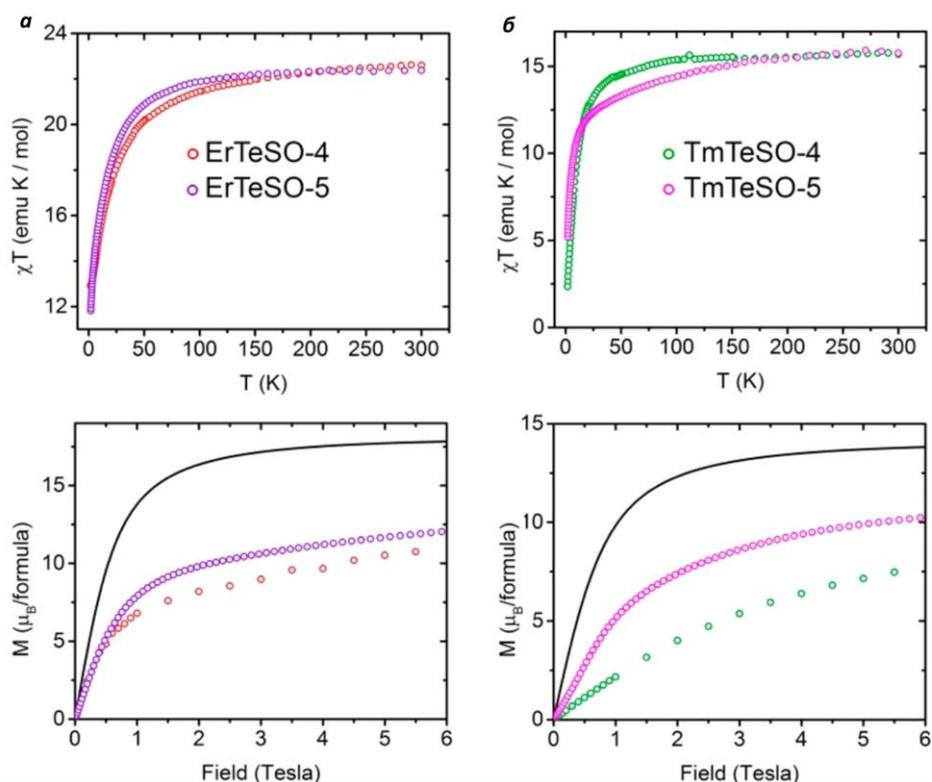


Рис. 29. Температурная зависимость χT и полевая зависимость намагниченности при 1,8 K для а) $\text{ErTeSO-}(4)$ и $\text{ErTeSO-}(5)$ и б) $\text{TmTeSO-}(4)$ и $\text{TmTeSO-}(5)$ [59].

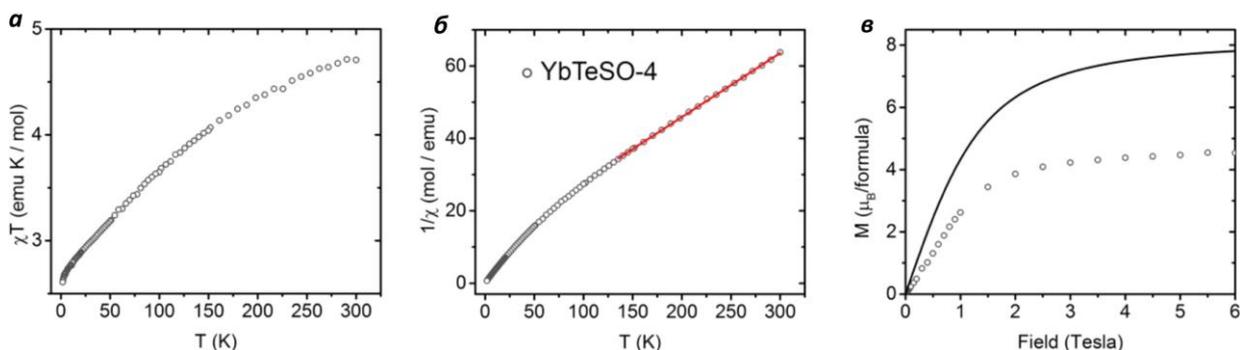


Рис. 30. а) Температурная зависимость χT (а), χ^{-1} б) и полевая зависимость намагниченности, в) при 1,8 K для $\text{YbTeSO-}(4)$ [59].

Хотя $\text{YbTeSO-}(4)$ изоструктурен $\text{LnTeSO-}(4)$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ и Tm), его магнитное поведение отлично. Данные, полученные при анализе кривой магнитной восприимчивости (табл. 4), показывают, что в веществе преобладают антиферромагнитные взаимодействия. Этот вывод также подтверждается полевыми зависимостями намагниченности, где наблюдаются меньшие значения намагниченности по сравнению с суммой функций Бриллюэна для двух ионов Yb^{3+} . Полученный эффективный момент близок к теоретическому значению для Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{7/2}$, $J = 7/2$, $g = 8/7$) (табл. 4).

На $\text{Eu}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Tb}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ при возбуждении на волне длиной 315 нм наблюдали характерное излучение Eu^{3+} и Tb^{3+} соответственно. Кристаллы EuTeSO-(1) и TbTeSO-(1) флуоресцируют с достаточной интенсивностью, чтобы излучение нескольких кристаллов было легко наблюдать невооруженным глазом, как показано на рисунке 31.

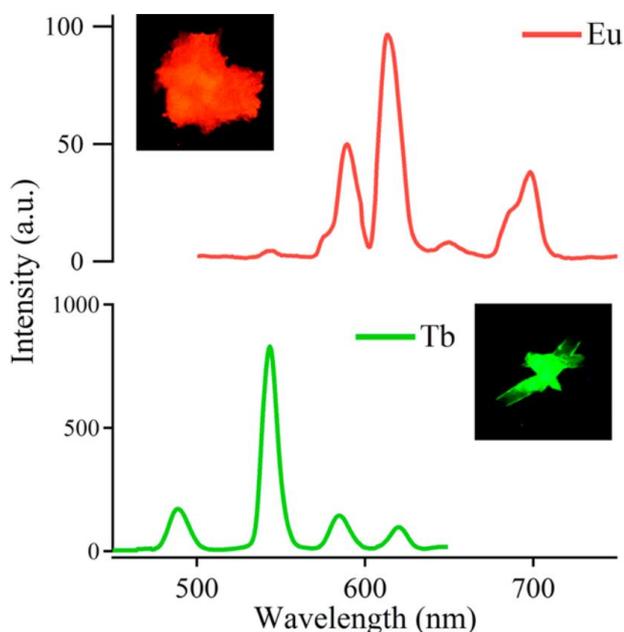


Рис. 31. Спектры фотолуминесценции $\text{Eu}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Tb}_2(\text{Te}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)_2$ [59].

По данным авторов [59], все соединения демонстрируют поглощение в диапазоне приблизительно от 250 до 350 нм, что может быть связано с переносом заряда Te-O на основе измерения кристалла TeO_2 . Электронные переходы $4f$ -элементов описаны в литературе, и характерные пики трехвалентных лантаноидов отображаются в их соответствующем спектре.

Широкий ряд полученных соединений в данном ряду указывает на большой потенциал поиска новых теллурит-сульфатов или селенатов.

1.4.3.2. Структура минерала набоокоита $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$

В 1987 были обнаружены два минерала набоокоит $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ и атласовит $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ в продуктах возгона на Центральном фумарольном поле южного крыла Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения [62]. Минерал набоокоит был назван в честь известного российского вулканолога и минералога Софьи Ивановны Набоко, а атласовит в честь одного из первых исследователей Камчатского полуострова Владимира Васильевича Атласова.

Структуру набокоита удалось описать в 1988 году [62]. Набокоит имеет тетрагональную сингонию и пространственную группу $P4/ncc$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.833(1) \text{ \AA}$, $c = 20.591(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$ [63]. В структуре набокоита три кристаллографически независимых иона Cu^{2+} , один ион Te^{4+} , два S^{6+} и один K^+ . Атомы Cu1 и Cu2 находятся в искаженных эффектом Ян – Теллера октаэдрах. Октаэдр для Cu1 образуют пять атомов O и один Cl [$\text{Cu1O}_5\text{Cl}$], а для Cu2 всё координационное окружение состоит из шести атомов O [Cu2O_6]. Cu3 лежит в основании тетрагональной пирамиды в окружении четырёх атомов O и одного Cl на вершине пирамиды. Атом Te окружен 4 атомами O, формирующими тетрагональную пирамиду, на вершине которой Te. Как описывают авторы [63], в координационное окружение K попадает 4 атома O, которые образуют искаженный дисфеноид. Координация S типична для степени окисления 6, ее составляют 4 атома кислорода по мотиву тетраэдра.

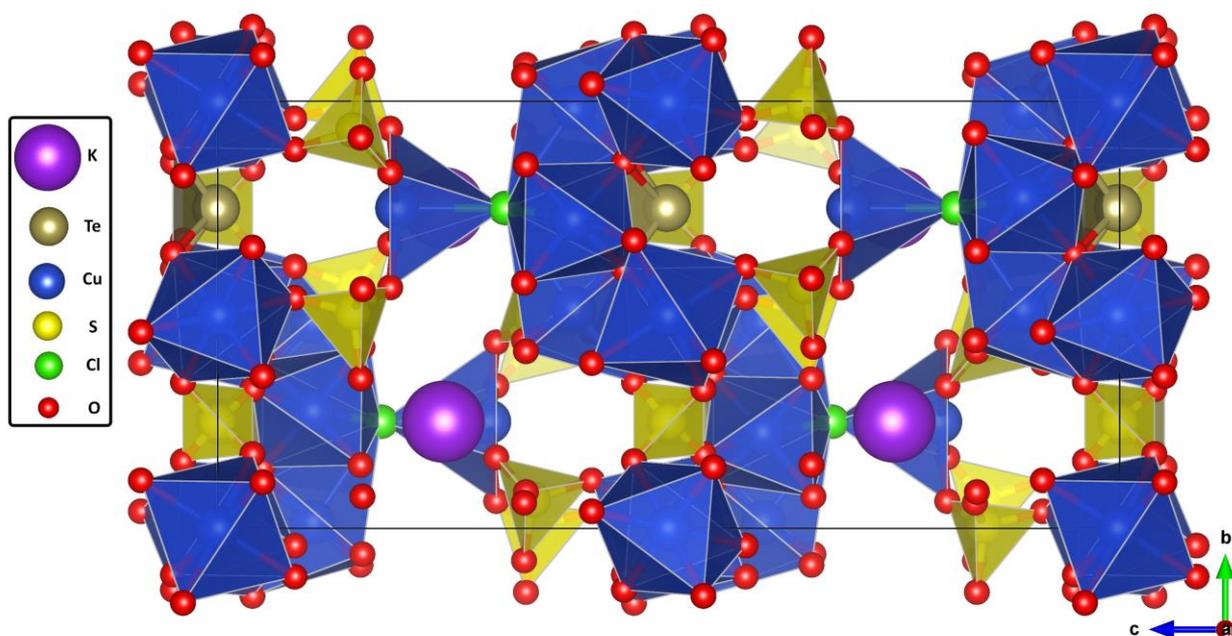


Рис. 32. Вид на элементарную ячейку $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ перпендикулярно плоскости ac .

В структуре набокоита октаэдры Cu1 через общие ребра формируют тетрамеры в форме четырехконечной звезды с тетрагональными пирамидальными полостями. С ее открытой стороны располагается теллурит анион, связанный с ней общими ребрами, а с противоположной - пирамиды Cu2, связанные через общий ион Cl. Тетрамеры из октаэдров связываются в общий слой через октаэдры Cu3, формируя слой богатый медью. Дополнительно эти гетерополиэдрические слои сшиваются сульфатными группировками. В межслоевом пространстве расположены ионы K^+ , замыкающие структуру в трехмерный каркас с открытыми каналами (рис. 32).

Именно в слоях богатых медью и можно выделить медную подрешетку, соединив все атомы Cu(1) и Cu(3), находящиеся в пределах 3.5 Å. В результате образуется подрешетка по типу искаженной, зигзагообразной квадратной решетки кагомэ (КРК), а между слоями КРК на расстоянии 4.6 Å будут располагаться атомы Cu(2) (рис. 33).

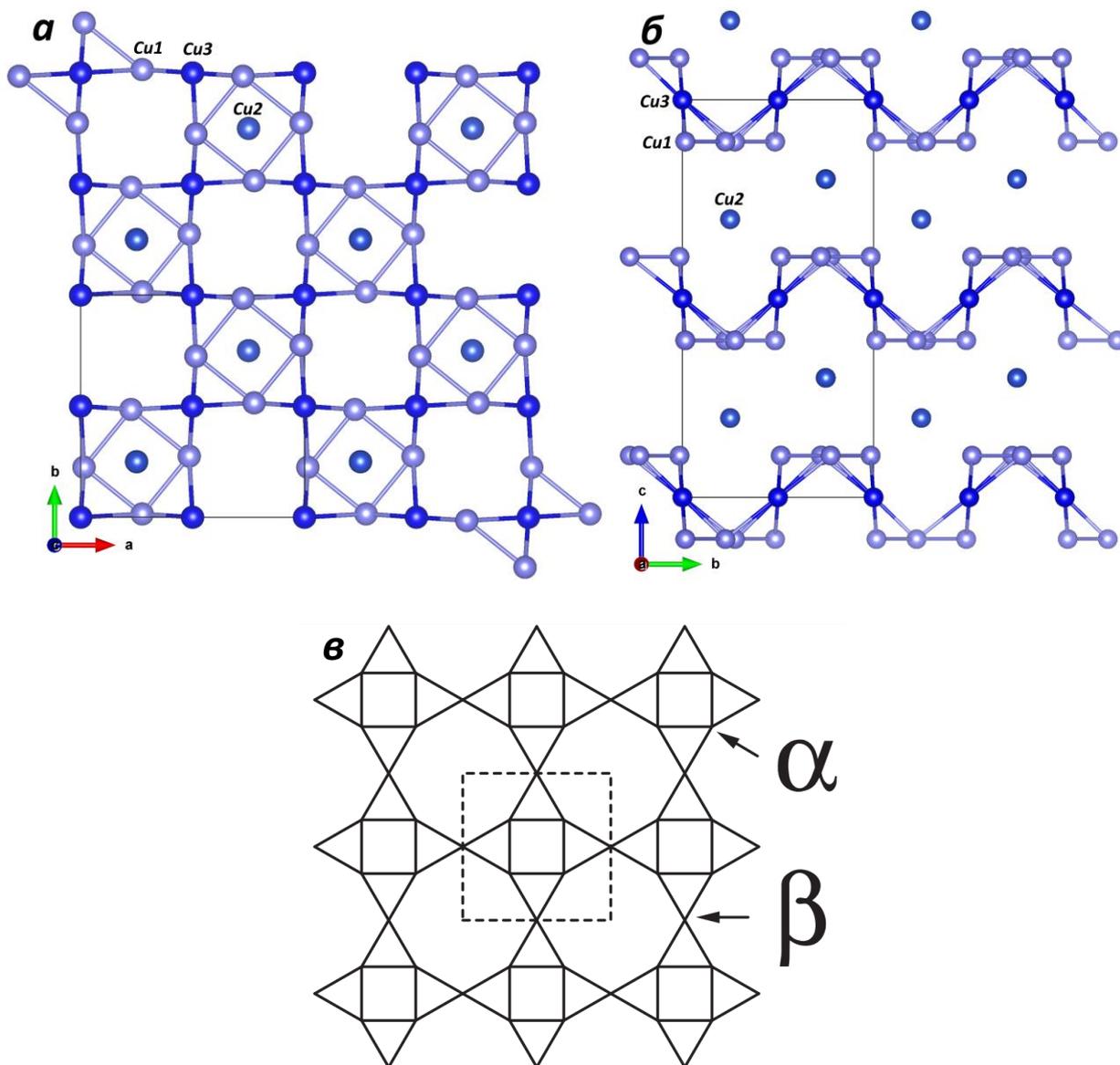


Рис. 33. а), б) Подрешетка из соединённых ионов Cu^{2+} в структуре набокоита, в) идеальная КРК.

КРК относится к сильно фрустрированным видам решеток, где высока вероятность формирования спиновой жидкости. В 2020 году было получено соединение состава $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, где удалось зафиксировать состояние спиновой жидкости в КРК [64]. Кристаллическая структура этого соединения схоже с атласовитом $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{KCl}$ и набокоитом. Но в отличие от набокоита или атласовита в этом соединении между слоями КРК находился немагнитный катион Al^{3+} . Соответственно вероятность взаимодействия

слоев КРК в таком случае минимальна. Тем не менее, большое расстояние между атомом Cu2 и КРК в структуре набокоита дает вероятность того, что он не приведет к полному упорядочению магнитной подсистемы.

1.4.4. Селенит-селенаты переходных металлов

1.4.4.1. Структура и синтез $Ln_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$

Первым из данного ряда соединений был получен $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ [65]. Его структура схожа со структурой $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ [53] и $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ ($Ln = Sm, Dy, Yb$) [56]. Ионы Er^{3+} , как и в случаях сульфит и селенит-сульфатов, находятся в окружении восьми атомов O. Ионы селена Se^{4+} и Se^{6+} аналогично сульфит-сульфату имеют по одной кристаллографически независимой позиции. Но селенатная группировка в данной структуре расщеплена статистически на две зеркальной плоскостью с заселённостями 50%. Аналогично полиэдры ErO_8 формируют зигзагообразные цепочки, направленные вдоль оси b , сочленяясь общими ребрами. Цепочки ErO_8 с двух сторон декорируются селенитными группировками и связывают зигзагообразные цепочки в слой. Слои контактируют между собой через селенатные группировки, которые расщеплены на две зеркальной плоскостью параллельно плоскости ac и таким образом формируют трёхмерный каркас по типу $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ (рис.5). Позиции атомов водорода в указанной работе уточнить не удалось.

Следует заметить, что селенатные и сульфатные группировки имеют одинаковую тетраэдрическую пространственную конфигурацию (селенат-анион примерно на 10% больше), при этом довольно часто встречаются селенаты изоструктурные сульфатам. Кристаллохимия соединений, содержащих ион селенита и сульфита, характеризуются стереохимически активной НЭП на атоме халькогена. Сама же халькогенитная группировка имеет форму тригональной пирамиды, в вершине которой, располагается атом халькогена. В отличие от структур редкоземельных селенатов, структуры редкоземельных селенитов практически не имеют отношения к структурам их сульфитных аналогов.

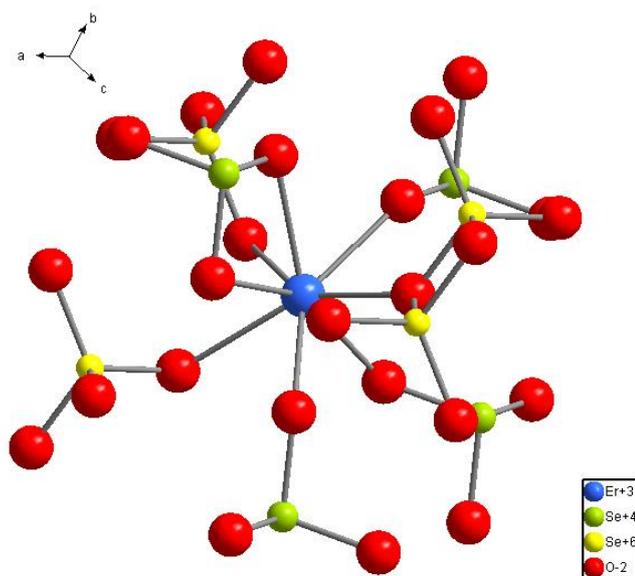


Рис. 34. Координационное окружение Er^{3+} в структуре $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$

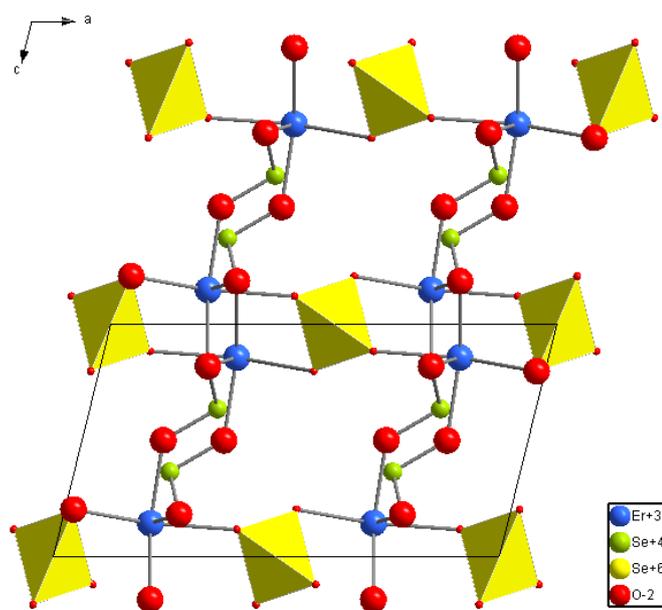


Рис. 35. Удвоенная элементарная ячейка для $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$

Соединение $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ было синтезировано гидротермальным методом из смеси $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (1 г.), SeO_2 (1 г.) и 15 мл воды. Затем данную смесь помещали в стальной автоклав с вкладышем из ПТФЭ и нагревали до $200^\circ C$ в течение 48 часов. Раствор медленно охлаждали и получали небольшое количество бледно-розового порошка, содержащего несколько мелких монокристаллов (максимальные размер 0,15 x 0,15 x 0,1 мм). Данные кристаллы были извлечены при фильтрации под вакуумом.

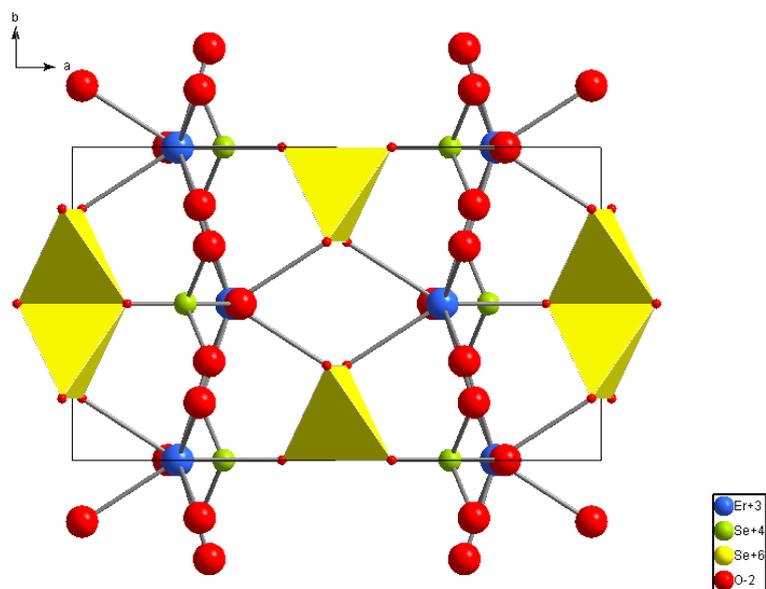


Рис. 36. Кристаллическая структура $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ параллельно оси c и расщепление позиции тетраэдрической группировки SO_4

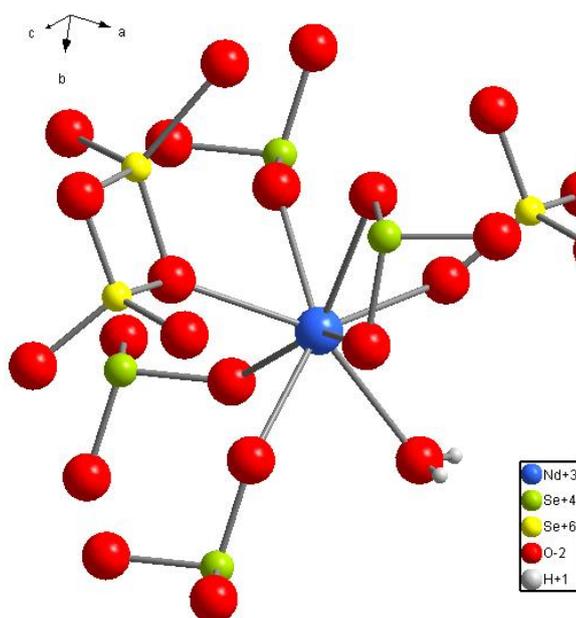


Рис. 37. Координационное окружение Nd^{3+} в структуре $Nd_2(SeO_3)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$.

Немного спустя был получен $Nd_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$, структура которого $Nd_2(SeO_3)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ [66, 67] полностью аналогична структуре сульфит-сульфата $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$. Изменения наблюдаются в увеличении параметрах решетки. Кроме того необходимо заметить, что в структуре $Nd_2(SeO_3)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ наблюдается такое же разупорядочение селенат аниона по двум позициям, какое наблюдалось в структуре $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$. Но в данном случае возникает новая кристаллографически

неэквивалентная позиция из-за расхождения в заселённости селена, где на одной позиции она равна 96%, а на другой - 4%. Хотя стоит отметить, что, вероятно, из-за малой заселенности дополнительной позиции селената в одной из работ [66] не говорится о таком явлении.

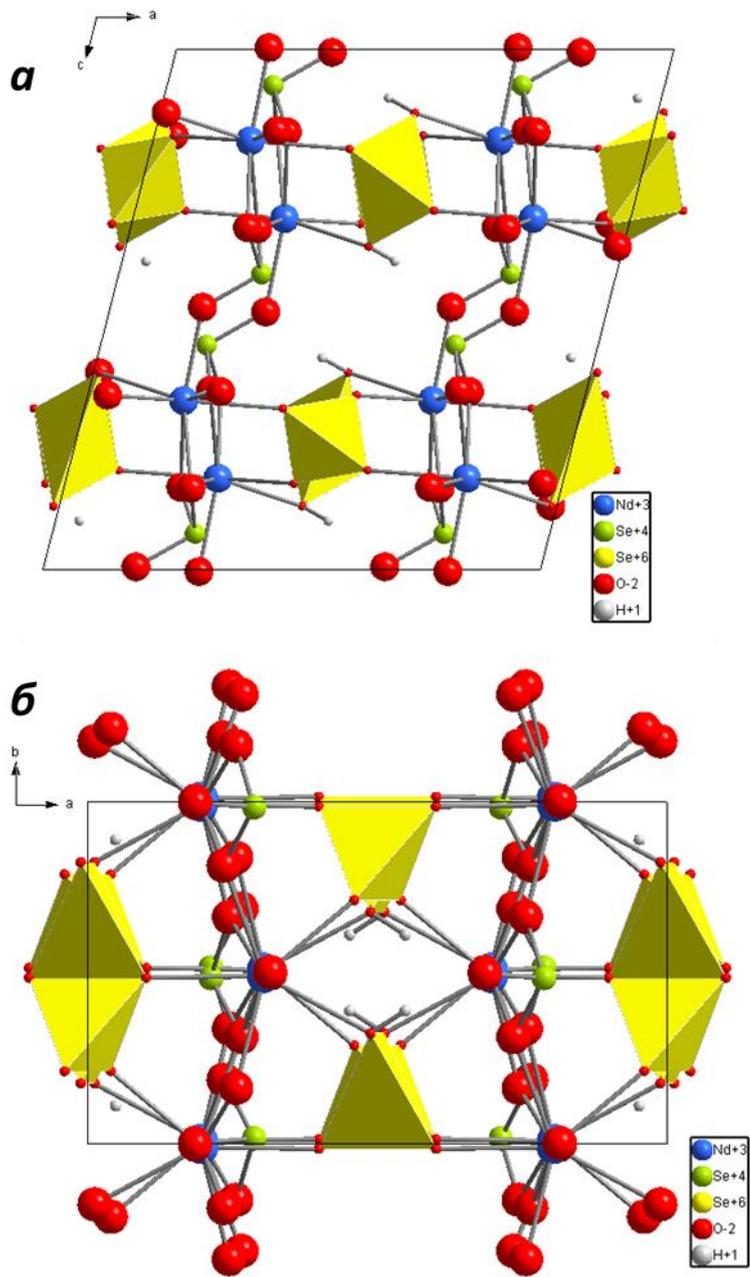


Рис. 38. Общий вид структуры $Nd_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$. а) перпендикулярно плоскости ac
б) перпендикулярно плоскости ab .

Как и в $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ [53] и в $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ ($Ln = Sm, Dy, Yb$) [56], координационная сфера атома неодима(III) состоит из восьми атомов кислорода. Пять из них являются частью двух разных групп селенита, две принадлежат к тетраэдру селената, а

одна к молекуле воды. Форма полиэдра NdO_8 - искаженная тетрагональная антипризма. В кристаллической структуре $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ многогранники $[\text{NdO}_8]$ имеют общие ребра и образуют зигзагообразные цепочки, направленные вдоль оси b . Тетраэдры SeO_4 связывают эти цепочки в слои, параллельные плоскости ab . Слои соединяются между собой пирамидами SeO_3 в трёхмерный каркас. Как и в аналогичных вышеописанных соединениях, неподелённые электронные пары селенит аниона направлены в межслоевое пространство и образуют каналы параллельно направлению оси b . Молекулы воды дополнительно через водородные связи соединяют слои в трёхмерный каркас.

Рассматриваемое соединение было синтезировано гидротермально. 8,252 г H_2SeO_3 растворяли в небольшом количестве воды и смешивали с 1,341 г Nd_2O_3 и 2,369 г Li_2CO_3 в 10 % HNO_3 . Смесь помещали в стальной автоклав с ПТФЭ вкладышем и разбавляли водой до объема 32 мл, соответствующего $2/3$ от общего объема автоклава. Образец нагревали до 200°C в течение 120 часов. Были получены бледно-розовые кристаллы размером до нескольких миллиметров.

Таблица 5. Известные соединения состава $\text{Ln}_2(\text{Ch1O}_3)_2(\text{Ch2O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ и Yb ; $\text{Ch1}/\text{Ch2} = \text{S}$ и Se , $\text{Ch2}'$ – дополнительная позиция атома халькогена в степени окисления $6+$).

<i>№</i>	<i>Ch1</i>	<i>Ch2</i>	<i>Ln</i>	<i>Пр. гр.</i>	<i>Ch2'</i>	<i>Источники</i>
1	S	S	Dy	$C2/c$	-	[48]
2	Se	S	Sm, Dy, Yb	$C2$	-	[51]
3	Se	Se	Er	$C2/m$	+	[60]
4	Se	Se	Nd	$C2/c$	+	[61, 62]

Соединения рассмотренного ряда общего состава $\text{Ln}_2(\text{Ch1O}_3)_2(\text{Ch2O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ и Yb ; $\text{Ch1}/\text{Ch2} = \text{S}$ и Se) (табл. 5) имеют общие черты, которые стоит обобщить. Во всех представителях сохраняется зигзагообразная цепочка из координационных полиэдров LnO_8 и положение халькогенитных группировок относительно цепи. Различия же заключены в разупорядочении халькогенатных группировок в структуре и в укладке этих зигзагообразных цепей в пространстве друг относительно друга (рис. 39). Следует отметить, что малое разупорядочение сульфатной группировки по дополнительной позиции было бы существенно сложнее определить при наличии в структуре тяжелых атомов РЗЭ. Следовательно, вполне вероятно наличие подобного типа разупорядочения в сульфатных аналогах. Единой картины и причин, по

которым структуры указанных соединений различны, на сегодняшний день нет. Можно предположить об энергетической близости подобных структур, схожей с политипией в слоистых соединениях. Нельзя отметить и кинетический фактор, т.к. каждый представитель получен при использовании гидротермального синтеза, но из существенно различных прекурсоров и в отличных условиях синтеза (температура, степень заполнения).

Магнитные свойства описываемы фаз не изучались в литературе, но аналогично теллуриит-сульфатам, можно ожидать их проявление и для этой группы соединений, в случае, когда катион РЗЭ имеет магнитный момент.

1.5. Выводы из обзора литературы и конкретизация целей и задач

Процессы, при которых часто образовывались галогенид-халькогениды весьма сложны и многостадийны, при этом отследить условия и повторить их бывает затруднительно. С этим может быть связана и малая исследованность фаз, потенциально интересных с точки зрения функциональных свойств, в частности магнитных, галогенид-халькогенидов. Таким образом, разработка методики синтеза для них является важной задачей неорганической химии.

В структурах различных халькогенид-халькогенидов наблюдаются схожие мотивы структур, но малое число известных соединений не позволяет определить основные структурные особенности ряда. В частности, примером такого случая может быть ряд соединений общего состава $Ln_2(Ch_1O_3)_2(Ch_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, где основная топология структуры идентична, но и имеются некоторые различия, наблюдаемые только в селенит-селенатах, связанные с разупорядочением селенатных групп в структуре. Природа данного явления в литературе не исследовалась, вероятно, из-за весьма скудного количества известных селенит-селенатов.

Из всего вышеизложенного становится ясно, что задача расширения ряда смешанноанионных халькогенидов переходных металлов и диагностика функциональных свойств этих соединений - важная ступень в решении фундаментальных проблем, заключающихся в нахождении взаимосвязей «состав – структура – свойство» в заявленном семействе неорганических фаз.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реактивы и экспериментальное оборудование

В качестве исходных веществ использовались следующие реактивы:

H_2SeO_3 (98%), H_2SeO_4 (p-p 80%), HCl (p-p 30%), H_6TeO_6 (ч.), CuO (ос.ч. 9-2), CuCl_2 (> 99%), CuBr_2 (> 99%), $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (содержание Co 45 – 53%), Cs_2TeCl_6 (> 98%), NaCl (ос.ч.), KCl (ч.д.а.), RbCl (ч.д.а.), CsCl (ч.д.а.), NaBr (х.ч.), KBr (х.ч.), RbBr (х.ч.), CsBr (ч.), Y_2O_3 (> 99%), La_2O_3 (> 99%), Nd_2O_3 (> 99%), Sm_2O_3 (> 99%), Eu_2O_3 (ЕвО-Л), Gd_2O_3 (> 99%), Dy_2O_3 (> 99%), Ho_2O_3 (> 99%), Er_2O_3 (> 99%), Tm_2O_3 (> 99%), Yb_2O_3 (> 99%), Lu_2O_3 (ЛюО-Д), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>98%), $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%), $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%), $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%), PbO (ч.), PbCl_2 (ос.ч.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (>98%), ZnO (ч.д.а.), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

SeO_2 получали из H_2SeO_3 , которую дегидратировали при температуре 80°C в условиях динамического вакуума. Затем дегидратированное вещество отгоняли при 300°C продувая смесью сухого воздуха и NO_2 [68]. Полученный продукт представлял собой мелкие кристаллы игольчатой формы белого цвета, которые запаивали в пробирки и помещали в эксикатор с P_2O_5 для большей надежности при продолжительном хранении.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали при 300°C в атмосфере воздуха в течении 24 ч. Полученные безводные CuSO_4 , ZnSO_4 и CuSeO_4 хранили в эксикаторе с P_2O_5 запаянном виде [69-71].

TeO_2 получали термическим разложением H_6TeO_6 при температуре 650°C [72].

Фазовый состав всех синтезированных прекурсоров подтверждался методом рентгенофазового анализа (РФА).

Навеску веществ на воздухе проводили на аналитических весах AXIS AGN100 (дискретность 0,0001 г.), а в сухой камере Ohaus Scout SJX323 (дискретность 0,001 г.).

Отжиг веществ проводили в печах типа СНОЛ производства фирмы «Термопечь». Автоклавы для сольвотермального синтеза отжигались в лабораторных сушильных шкафах Binder FD115.

Рентгеновскую дифракцию на поликристаллических образцах для РФА снимали на дифрактометре STOE STADI-P (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, Ge (111) монохроматор, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Съемка проводилась при комнатной температуре, диапазон съемки $5-70^\circ 2\theta$. РФА проводился с использованием программного комплекса WinXpow (Stoe&Cie GmbH) и базой данных ICDD (PDF2), ICSD.

Съемку дифрактограмм на поликристаллических образцах для рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, оснащенный детектором LYNXEYE в геометрии отражения (излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). РСА по поликристаллическим данным проводили в программных пакетах JANA2006 [73] и GSAS – II [74] методом Ритвельда.

Данные для РСА на монокристаллических образцах получали на дифрактометре Bruker Quest D8 и Bruker SMART с матричным полупроводниковым детектором PHOTONII (тип SPAD) (излучение $\text{MoK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) с системой Oxford Cryosystems Cobra Plus. Интегрирование первичных данных проводили в программе SAINT [75]. Поглощения учитывали с использованием программы SADABS [76]. Решение и уточнение структур для монокристаллических образцов проводили с помощью программ SHELXT [77] и SHELXL – 2018 [78]. Съемку образцов проводили в диапазоне температур 100 – 370 К.

Рентгеноспектральный микроанализ для определения элементного состава монокристаллов проводили на электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV, оснащенной приставкой для рентгеноспектрального анализа INCA x-Sight (Oxford Instruments).

Термический анализ проводили на ТГ/ДСК-анализаторе STA 409 PC фирмы NETZSCH.

Полевые зависимости намагниченности M и удельную теплоемкость C_p измеряли на образцах в виде прессованных таблеток массой около 10 мг с использованием различных вариантов установок «Quantum Design» PPMS-9T и MPMS-7T.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводилась на спектрометре “Adani” CMS 8400, оснащенный низкотемпературной приставкой, работающей в диапазоне от 7 до 300 К.

Инфракрасный спектр снимали на Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в режиме пропускания в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Поликристаллические образцы предварительно перетирали и прессовали в таблетку с оптически чистым KBr . Спектр диффузного отражения записывали на спектрофотометре Lambda-950 (Perkin Elmer) в диапазоне 200-800 нм. Пучок света фокусировали на поверхности образца с помощью

линзы в пятно размером примерно 2x4 мм. Спектры комбинационного рассеивания были сняты на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800.

В данной работе для расчета обменных взаимодействий гамильтониан брался таким образом, чтобы положительные значения относились к антиферромагнитным (АФМ) взаимодействиям, а отрицательные ферромагнитным (ФМ).

2.2. Синтез образцов

2.2.1. Синтез $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$

Монокристаллы $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ получали с помощью химического газового транспорта из смеси PbO (1 ммоль), CuO (3 ммоль), CuCl_2 (2 ммоль), CuCl (1 ммоль) и SeO_2 (2 ммоль). Все операции с SeO_2 проводили в сухом боксе, продуваемом аргоном. В реакционную смесь добавляли 10 мг Cs_2TeCl_6 , при термическом разложении которого образуется TeCl_4 в качестве транспортного агента. Смесь помещали в кварцевую ампулу и запаивали в вакууме в 30 мторр. Реакционную трубку длиной 18 см помещали в двухзонную печь со следующей программой нагрева: «холодная» зона до 500 °С за 4 часа, «горячая» зона до 550 °С за 16 часов. Температурный градиент 500/550 °С поддерживали в течение 3 недель. После этого печь выключали и давали остыть до комнатной температуры. По окончании эксперимента в «холодной» зоне печи наблюдали образование монокристаллов зеленого цвета.

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

Монокристаллы $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ были получены в результате химического газового транспорта, проведенного с ориентацией на литературные источники [31]. Смесь CuO (2,7 ммоль), CuCl_2 (3,6 ммоль), CuCl (0,9 ммоль) и SeO_2 (1,8 ммоль) загружали в трубку из кварцевого стекла длиной около 18 см. и диаметром 2 см с добавлением Cs_2TeCl_6 в количестве 10 мг. Все операции смешивания и взвешивания с SeO_2 проводили в аргоновом люминесцентном боксе. Пробирку запаивали в вакууме 30-40 мторр и помещали в двухзонную транспортную печь. «Горячую» зону нагревали до 550 °С за 16 часов, «холодную» — до 500 °С за 4 часа. Градиент температуры 550/500 °С сохранялся в течение 14 дней. Процесс охлаждения протекал в режиме выключенной печи. В «холодной» зоне трубки после охлаждения наблюдали образование монокристаллов темно-зеленого цвета.

2.2.3. Синтез $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$

Соединение $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ было обнаружено при попытках получить синтетический аналог *бёрнсита* — $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$. Однофазный поликристаллический $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ был получен из смеси CdO (1 ммоль), SeO_2 (2 ммоль), CuCl_2 (1 ммоль) и CuO (1 ммоль) в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Отжиг проходил по следующей программе: первый этап – нагрев до 300°C со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдержка при этой температуре в течение 24 часов; второй этап - нагрев до $480\text{-}500^\circ\text{C}$ со скоростью $83,3^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдержка при этой температуре в течение 6 суток. В результате был получен образец желто-зеленого порошка.

Монокристаллический $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ получали в результате химического газового транспорта из смеси CdO (1 ммоль), SeO_2 (2 ммоль), CuCl_2 (0,9 ммоль) и CuO (1 ммоль) и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 ммоль). Смесь загружали в кварцевую трубку длиной 17 см и диаметром 15 мм, которую запаивали в вакууме 30-40 мторр. Транспортная реакция проходила в двухзонной печи со следующей программой отжига: нагрев «холодной» зоны до 400°C за 4 часа, нагрев «горячей» зоны до 450°C за 16 часов с последующей выдержкой при данных условиях в течение 14 дней. После охлаждения до комнатной температуры в «холодной» зоне трубки были обнаружены прозрачные желто-зеленые кристаллы.

2.2.4. Синтез $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ряд соединений общего состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) были синтезированы гидротермальным методом. В качестве исходных веществ брали $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль), 1М H_2SeO_4 (1 мл) и 2 мл дистиллированной H_2O . Все компоненты смешивали во вкладышах из ПТФЭ, которые затем загружали в стальные автоклавы. Объем автоклавов составлял 25 мл, а степень заполнения $\approx 20\%$. Автоклавы плотно закрывали, после чего их помещали в печь с температурой 210°C и выдерживали там в течение 2 дней. Охлаждали автоклавы, извлекая их из печи на воздух при комнатной температуре. Содержимое ПТФЭ вкладыша фильтровали на воронке Бюхнера, подключенной последовательно к колбе Вюрца и водоструйному насосу. Осадок сушили на воздухе. Все полученные кристаллы были бесцветными и прозрачными, кроме $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который имел розовый оттенок.

2.2.5. Синтез $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$

Образование этого нового соединения впервые наблюдали при некоторых синтезах набокоитоподобных фаз. $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ был синтезирован из смеси CuSO_4 (2 ммоль), TeO_2 (1 ммоль) и CuO (1 ммоль). Взвешивание CuSO_4 и гомогенизацию прекурсоров проводили в сухом боксе с продувкой аргоном. После этого полученную смесь загружали в ампулы из кварцевого стекла, которые вакуумировали до 30–40 мторр и запаивали. Ампулы помещали в печь со следующим режимом отжига: нагрев до 500 °С в течение 6 ч, выдержка при этой температуре в течение 6 суток, а последующее охлаждение проводили в режиме выключенной печи. В результате были получены поликристаллические порошки зеленого цвета с вкраплениями мелких монокристаллов того же цвета.

2.2.6. Синтез $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$

$\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ получали в виде кристаллического порошка гидротермальным методом. Предварительно $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 80% H_2SeO_4 для получения раствора селената кобальта(II). После завершения выделения углекислого газа раствор охлаждали на водяной бане со льдом. Полученный осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе и подтверждали фазовый состав с помощью РФА. Анализ полученной рентгенограммы показывает, что был получен $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (карта PDF2 79-1732). Синтез $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ проводили в автоклавах из нержавеющей стали с вкладышем из ПТФЭ объемом 25 мл. Исходные вещества, загружаемые в автоклавы, были следующими: $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,325 г), $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,177 г), H_2SeO_3 (0,1 г) и 6 мл дистиллированной воды. Автоклавы выдерживали при 160 °С в течение 3 – 7 дней, затем охлаждали до комнатной температуры. В результате образовался мелко кристаллический осадок фиолетового цвета. Осадок отфильтровывали, промывали водой и спиртом и сушили на воздухе.

2.2.7. Синтез $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$

Поликристаллические образцы $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были получены из смеси AX (1 ммоль), CuSO_4 (5 ммоль), TeO_2 (1 ммоль) и CuO (2 ммоль). Взвешивание CuSO_4 и гомогенизацию прекурсоров проводили в сухом боксе с продувкой аргоном. После этого полученную смесь помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Ампулы помещали в печь со следующим режимом отжига: нагрев до 500 °С в течение 6 ч и выдержка при этой температуре в течение 6 суток, охлаждение в режиме выключенной печи. В результате были получены

поликристаллические порошки зеленого цвета с вкраплениями мелких и тонких монокристаллов того же цвета.

Монокристаллы $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ получены методом химического газового транспорта. При этом состав исходной смеси был аналогичен предыдущим опытам с использованием твердофазного метода, но в качестве транспортного агента добавляли 3 – 4 капли SOCl_2 . Исходную смесь с SOCl_2 загружали в длинную кварцевую ампулу с внутренним диаметром 1,52 см и длиной около 25 см. Ампулу предварительно охлаждали в жидком азоте, после чего вакуумировали, запаивали и помещали в двухзонную печь со следующим режимом нагрева: «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°C в течение 4 ч. и выдерживали при этой температуре в течение 11 дней. По окончании процесса в центральной части ампулы обнаружили пластинчатые зеленые кристаллы $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$.

2.2.8. Синтез $\text{KZn}_y\text{Cu}_{7-y}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$

$\text{KZn}_y\text{Cu}_{7-y}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($y \leq 4$) был синтезирован по аналогичной методике, которую использовали для синтеза $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$. Zn вводили в виде ZnO и ZnSO_4 в стехиометрическом соотношении. В результате удалось получить светло зелёный порошок.

Фазовый состав всех полученных соединений подтверждали методом РФА.

3. Результаты и обсуждения

3.1. $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$

Фазовый состав монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ был подтвержден данными рентгеновской дифракции, на основании которых рассчитали параметры элементарной ячейки ($C2/m$, $a = 18.644(12) \text{ \AA}$, $b = 6.196(3) \text{ \AA}$, $c = 12.701(7) \text{ \AA}$, $\beta = 110.24(4)^\circ$), совпавшие с приводимыми в литературе для $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ [42].

3.1.1. Магнитные свойства

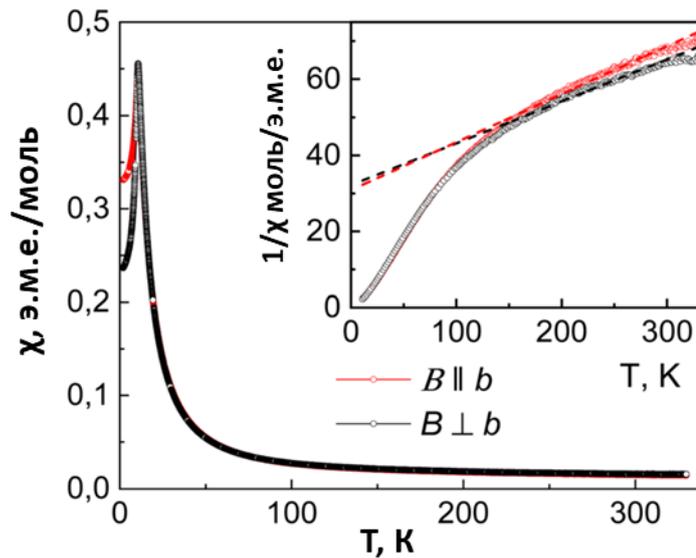


Рис. 39. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ ориентированных монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ в FC-режиме, снятые при $B = 0,1 \text{ Тл}$. На вставке изображены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, штриховыми линиями показаны линейные аппроксимации.

Измерения полевой зависимости намагниченности M и удельной теплоемкости C_p , для $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ (рис. 39) проводили на специально ориентированном монокристалле. Полученные результаты измерений показали, что применить закон Кюри–Вейса в различных интервалах температур оказывается затруднительно, так как это приводит к недостоверным значениям параметров χ_0 , C и θ . Исходя из этого, нами была выполнена линейная аппроксимация обратной магнитной восприимчивости в диапазоне 150–300 К, и получены значения $C_{||} = 7,9 \text{ эме}\cdot\text{К/моль}$ и $\theta_{||} = -245 \text{ К}$ для случая, когда магнитное поле B параллельно оси b , и $C_{\perp} = 9,1 \text{ эме}\cdot\text{К/моль}$ и $\theta_{\perp} = -292,5 \text{ К}$ для случая, когда магнитное поле B перпендикулярно b . Эти данные указывают на завышенную оценку

эффективного магнитного момента, связанную с сильными антиферромагнитными взаимодействиями даже при высоких температурах.

При $T_N = 10,2\text{K}$ $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ претерпевает фазовый переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Не обнаружено отличий между измерениями в режиме охлаждения с полем (FC) и охлаждением без поля (ZFC).

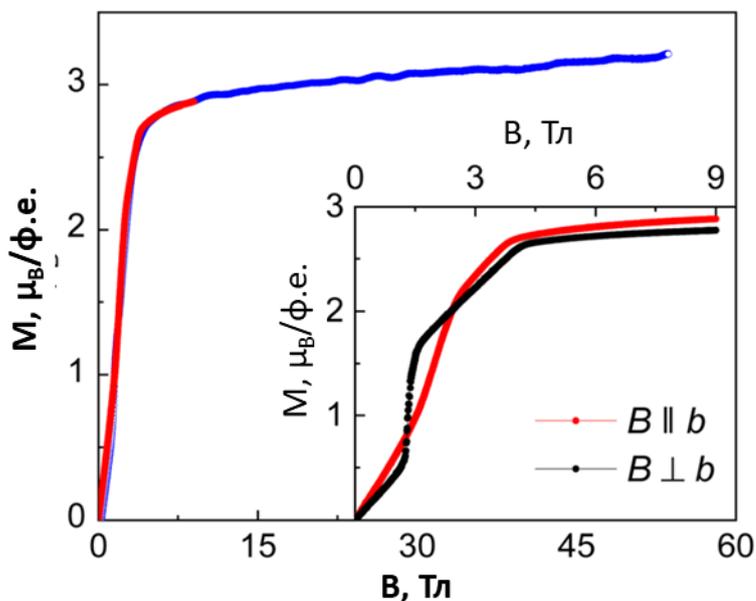


Рис. 40. Полевая зависимость намагниченности в $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ как в статическом поле до 9 Тл, так и в импульсном магнитном поле до 53,5 Тл при 2 К для направления $B||b$.

Вставка: увеличенный вид кривой $M(B)$ в области слабого поля при двух ориентациях магнитного поля относительно оси b .

Полевые зависимости намагниченности ориентированных монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$, снятые при 2 К (рис. 40), показывают, что в направлении $B \perp b$ намагниченность достигает 1/3 плато при $B_{\text{spin-flip}} \approx 4,4$ Тл, которому предшествует дополнительная аномалия, соответствующая спин-флоп переходу при $B_{\text{spin-flop}} \approx 1,3$ Тл.

На кривой $C_p(T)$ (рис. 41) наблюдается острый пик λ -типа при $T_N = 10,2$ К, подтверждающий антиферромагнитный фазовый переход второго рода. Аномалия полностью подавляется при значении внешнего магнитного поля B 4 Тл. Аппроксимируя фононный вклад в теплоемкость суммой функций Дебая и двух функций Эйнштейна, магнитная энтропия, выделяющаяся при температуре Нееля T_N , оценивается как $S_{\text{magn}} = 9$ Дж·К/моль, что намного меньше ожидаемого значения $S_{\text{ex}} = nR \ln(2S + 1) = 51,9$ Дж·К/моль (R = газовая постоянная, $n = 9$, $S = 1/2$). Это указывает на то, что число магнитоактивных

спинов сильно уменьшено, что согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости.

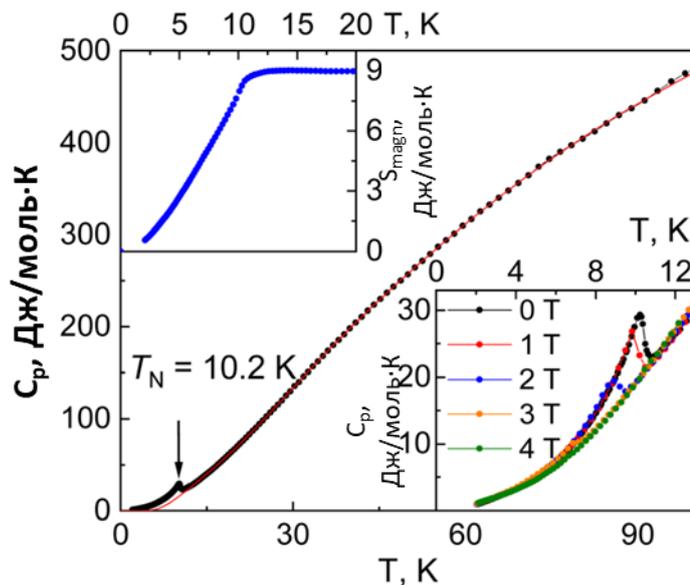


Рис. 41. Зависимость удельной теплоемкости от температуры $C_p(T)$ в $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$. На нижней вставке изображены кривые $C_p(T)$, измеренные при различных магнитных полях. На верхней вставке изображена температурная зависимость магнитной энтропии.

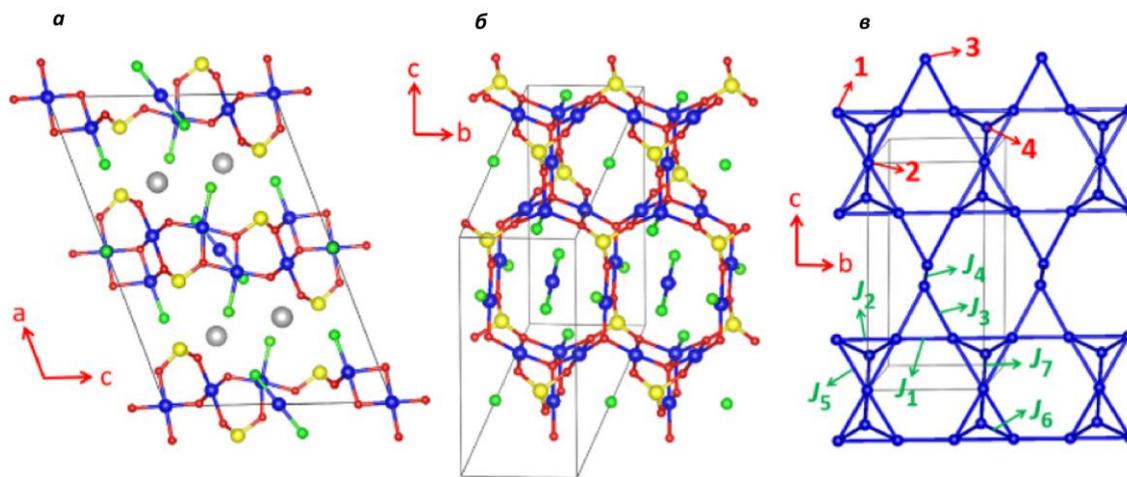


Рис. 42. а) Кристаллическая структура $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$ в направлении b , показывающая укладку слоев в направлении a . Атомы Pb серые, фиолетовые Cu , красные O , зеленые Cl и желтые Se . б) Вид богатого медью слоя при скрытии атомов Pb . в) Расположение ионов Cu^{2+} в каждом слое. Красные метки 1–4 относятся к атомам $Cu1$ – $Cu4$ соответственно. Обменные интегралы J_1 – J_7 между Cu^{2+} изображены зелеными метками.

Семь обменных взаимодействий для ближайших соседей ионов меди(II) $J_1 - J_7$ (рис. 42в), были оценены с помощью вычислений на базе теории функционала плотности DFT+U [79 – 84] (табл. 6). Результаты расчетов указывают на то, что обмен J_4 является сильно АФМ, поэтому каждый димер $\text{Cu}_3 - \text{Cu}_3$ будет фактически изолированным. На это указывает также очень малое значение J_3 , так что в первом приближении димеры J_4 не взаимодействуют с остальной частью медной подрешетки. Следовательно, эти димеры вероятнее всего ориентируются антиферромагнитно, обнуляя друг друга. Таким образом сотоподобные слои магнитной подрешетки разбиваются на лестницы, состоящие из двух тетраэдров с общей вершиной, формирующих кластер $(\text{Cu}^{2+})_7$ и объединённых по направлению b . Это означает, что магнитные свойства $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ в значительной степени определяются лестницами из гептамеров $(\text{Cu}^{2+})_7$. За исключением J_5 , описывающего путь $\text{Cu}_1 - \text{Cu}_2$, все спиновые обмены каждого гептамера $(\text{Cu}^{2+})_7$ являются АФМ, а самый слабый — J_1 в рассматриваемом гептамере. Таким образом, спиновая решетка $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ представляет собой лестничную цепочку, состоящую из гептомеров $(\text{Cu}^{2+})_7$ в качестве ступенек, как показано на рис. 43.

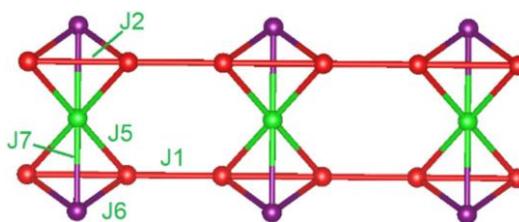


Рис. 43. Спиновая лестница, состоящая из гептамеров $(\text{Cu}^{2+})_7$ в качестве ступеней в $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$.

Основное состояние гептамеров $(\text{Cu}^{2+})_7$, определяемое обменными интегралами обменами J_2, J_5, J_6 и J_7 , описывается конфигурацией $(5\uparrow 2\downarrow)$ или $(2\uparrow 5\downarrow)$, как показано на рис. 44. Суммарный спин у гептамера Cu_7 равен $3/2$.

Соединения с двумерными магнитными подрешетками, составленными из треугольников, часто демонстрируют плато намагниченности $1/3$ из-за расположения спинов вверх – вверх – вниз. Но плато намагниченности $1/3$ в $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ сильно отличается по происхождению от известных до сих пор. Данное отличие заключается в магнитной подрешетке, изолированность элемента подрешетки приводит к понижению размерности, и ведущую роль при формировании магнетоупорядоченной фазы занимают гептамеры $(\text{Cu}^{2+})_7$. Каждый гептамер имеет расположение спинов $S = 3/2$ в основном магнитном состоянии, но при этом каждый гептамер ориентирован антиферромагнитно относительно соседнего. При возбужденном состоянии с наименьшей энергией является

состояние, когда суммарный спин всех гептамеров в цепочке сонаправлен. То есть плато намагниченности $1/3$ в $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ возникает из-за гептамеров $(\text{Cu}^{2+})_7$, состоящих из двух тетраэдров $(\text{Cu}^{2+})_4$ с общими вершинами.

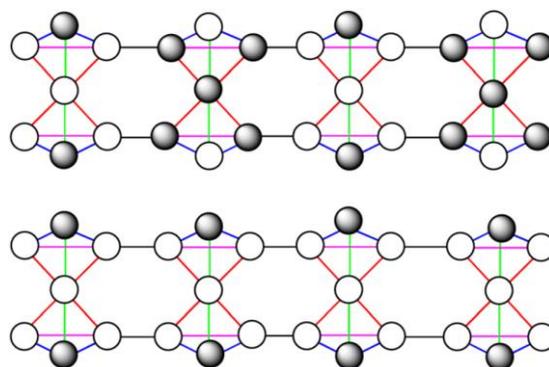


Рис. 44. Расположение моментов Cu^{2+} со спином вверх (светлые кружки) и вниз (темные кружки) в основном состоянии (верхняя панель) и на плато намагниченности (нижняя панель).

Таблица 6. Значения (в К) обменных интегралов $J_1 - J_7$, определенные расчетами DFT+U.

Обменный интеграл	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7
Путь	Cu1– Cu1	Cu1– Cu1	Cu1– Cu3	Cu3– Cu3	Cu1– Cu2	Cu1– Cu4	Cu2– Cu4
Расстояние, Å	3.0209	3.1831	3.2195	3.1877	3.1451	3.0376	2.9781
$U_{\text{eff}} = 4$ эВ	177	281	~0	1130	-610	789	321
$U_{\text{eff}} = 5$ эВ	135	187	~0	1003	-506	634	252

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

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

На синтезированных нами кристаллах был проведен РСА в интервале температур от 100 – 370 К. Исследования показали, что с повышением температуры уменьшаются формальные параметры уточнения в пространственной группе $I2/m$ (такие как R – факторы, остаточная плотность и др.) (табл. 7), а при 370 К становятся даже лучше, чем для примитивной ячейки с пространственной группой $P2_1/n$. Однако в испытанном диапазоне температур 100 – 370 К условия отражения $h0l$, $h + l = 2n$ и $0k0$, $k = 2n$ соответствовали

примитивной моноклинной ячейке с единственно возможной пространственной группой $P2_1/n$. Для всех наборов данных наблюдалось большое количество отражений, не нарушающих закон I – центрирования. Таким образом, симметрия и пространственная группа исследуемого образца не меняются. 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 $I2/m$.

Таблица 7. Данные РСА по монокристаллу $Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$ при различных температурах.

Температура, К	100		240	
a, Å	12.8781(3)		12.9180(2)	
b, Å	6.2730(1)		6.2692(1)	
c, Å	14.0344(3)		14.0434(2)	
β , °	112.8944(8)		112.8856(5)	
V, Å ³	1044.45(4)		1047.78(3)	
$2\theta_{\max}$, °	80		80	
Пространственная группа	$P2_1/n$	$I2/m$	$P2_1/n$	$I2/m$
R_{int}	0.0314	0.0278	0.0390	0.0350
R_I	0.0180	0.0400	0.0260	0.0339
wR_2	0.0395	0.1004	0.0567	0.0779
GOOF	1.000	1.001	1.050	1.001
Остаточная электронная плотность (eÅ ³)	0.748/– 0.839	8.101/– 7.890	1.588/– 1.369	3.605/– 3.629
Температура, К	300		370	
a, Å	12.9372(2)		12.9535(2)	
b, Å	6.2696(1)		6.2691(1)	
c, Å	14.0544(2)		14.0655(2)	
β , °	112.8867(4)		112.886(1)	
V, Å ³	1050.22(3)		1052.30(3)	
$2\theta_{\max}$, °	80		80	
Пространственная группа	$P2_1/n$	$I2/m$	$P2_1/n$	$I2/m$
R_{int}	0.0346	0.0300	0.0381	0.0330
R_I	0.0265	0.0293	0.0307	0.0282
wR_2	0.0560	0.0639	0.0679	0.0626
GOOF	1.042	1.008	1.001	1.001
Остаточная электронная плотность (eÅ ³)	2.464/– 1.896	2.388/– 2.854	2.637/– 2.590	2.045/– 2.348

Небольшие по абсолютной величине смещения атомов от плоскости ac кристалла в примитивной ячейке $P2_1/n$ (максимальное значение 0,26 Å наблюдается для атома O1 при 100 К) компенсируются аномально вытянутыми эллипсоидами тепловых колебаний атомов вдоль ось b . Анизотропия тепловых эллипсоидов при уточнении в объемно-центрированной ячейке $I2/m$ сохраняется во всем интервале температур. Структурные изменения, происходящие с повышением температуры, можно проиллюстрировать

следующим. Атом меди Cu1 в примитивной ячейке $P2_1/n$ занимает особое положение в центре инверсии и имеет квадратное координационное окружение из атомов O1, C11 и симметрично зависимых атомов O1A и C11A (превращение 1-х, 2-у, -z). Плоскость, содержащая пять атомов Cu1, O1, C11, O1A, C11A, образует с плоскостью *ac* кристалла угол, который уменьшается с повышением температуры (9,8° при 100 К, 9,2° при 240 К, 8,4° при 300 К, 6,7° при 370 К). При гипотетическом переходе к объемно-центрированной ячейке $I2/m$ эти плоскости совпадают и угол становится равным 0°. С повышением температуры отклонения положений атомов от их расположения в плоскости уменьшаются. Ориентировочно это может объяснить аномальное поведение параметра *b* элементарной ячейки, который уменьшается с повышением температуры. Исходя из этих данных, можно утверждать, что соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, которое возможно ошибочно принять за $I2/m$ из-за сильно растянутых эллипсоидов тепловых колебаний.

Кроме того, удалось пронаблюдать аномалию в температурной зависимости параметров решетки. Так, параметры *a* и *c*, как и объем ячейки демонстрируют тепловое расширение, в то время как параметр решетки *b* практически постоянен и даже немного уменьшается на 0,003 Å при повышении температуры от 100 до 370 К. По имеющимся данным трудно предположить наличие аномалии вблизи T_E [45].

Исследование спектров комбинационного рассеивания (КР) указывает на то, что T_E связано с локальными искажениями, проявляющимися себя возникновением моды 390 см^{-1} в спектрах КР.

3.2.2. Магнитные свойства $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$

Данные измерений полевой зависимости намагниченности, полученные на наших поликристаллических образцах, сходятся с данными, приводимыми в литературе [45]. Исходя из более точных структурных данных, был проведен расчет значений обменных взаимодействий для $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$.

Для оценки обменных взаимодействий Cu – Cu, присутствующих в соединении, была применена методика, основанная на N-го порядка Muffin Tin Orbital (NMTO) [85]. Однако, эта процедура учитывает только антиферромагнитные вклады. Поэтому, чтобы получить более надежную оценку магнитных обменных интегралов, выполнили расчет полной энергии различных спиновых конфигураций в схеме GGA+U [86] и выделили доминирующие магнитные обмены, сопоставив энергии DFT с энергиями модели

Гейзенберга. Для этого была построена суперячейка размерностью $1 \times 2 \times 1$, дающая 36 атомов Cu в элементарной ячейке. Пути доминирующих магнитных взаимодействий для соединения $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ показаны на рис. 45. Расчетные значения магнитных обменов приведены в табл. 8.

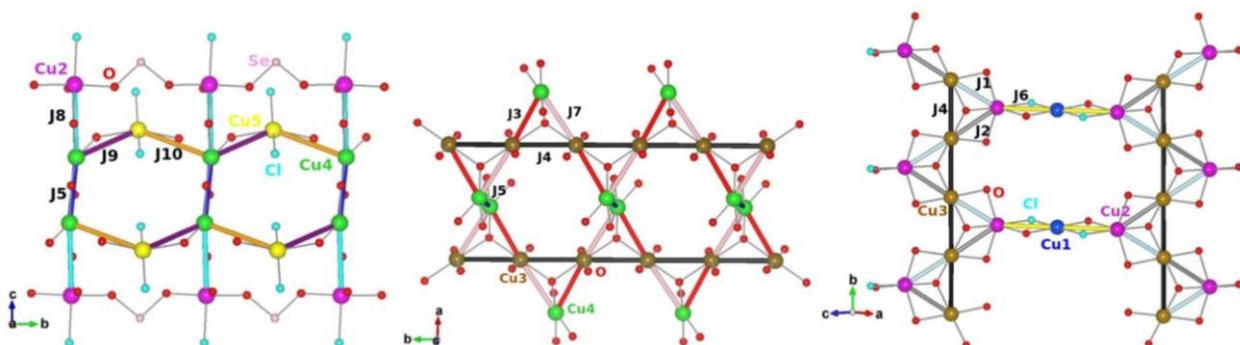


Рис. 45. Пути взаимодействия для доминирующих обменных взаимодействий $J_1 - J_{10}$ в соединении $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$.

Таблица 8. Пути и величины обменных взаимодействий в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$.

Обмен	Путь	Расстояние, Å	Угол, °	Значение, К
J_1	Cu2-O-Cu3	2.90	93.9 и 97.1	46,2
J_2	Cu2-O-Cu3	2.93	93.7 и 98.5	73.7
J_3	Cu3-O-Cu4	3.12	109.2	-82.5
J_4	Cu3-O-Cu3	3.13	109.7	-77
J_5	Cu4-O-Cu4	3.15	104.8 и 104.8	336.4
J_6	Cu1-O-Cu2 и Cu1-Cl-Cu2	3.22	107.30 и 88.1	-38.28
J_7	Cu3-O-Cu4	3.23	115.5	-37.12
J_8	Cu2-O-Cu4	3.42	124.7	69.6
J_9	Cu4-O-Cu5	3.52	121.7	83.52
J_{10}	Cu4-O-Cu5	3.95	125.8	-17.4

На основании значений параметров обменного взаимодействия $J_1 - J_{10}$ предполагается коллинеарная антиферромагнитная структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$, предполагающая, что ионы Cu4 изолированы внутри димеров Cu4 – Cu4 и с остальной частью магнитной подрешетки не взаимодействуют. Как показано на рис. 46а, эта структура состоит из ферромагнитных пентамеров, состоящих из одного Cu1, двух Cu2 и двух Cu5 с моментами, совпадающими в одном направлении. Эти пентамеры составляют основу общей антиферромагнитной структуры. Кроме того, вдоль оси b проходят антиферромагнитные цепочки ионов Cu3. График спиновой плотности $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$,

показанный на рис. 46б, подтверждает предложенную модель спиновой структуры (рис. 46а).

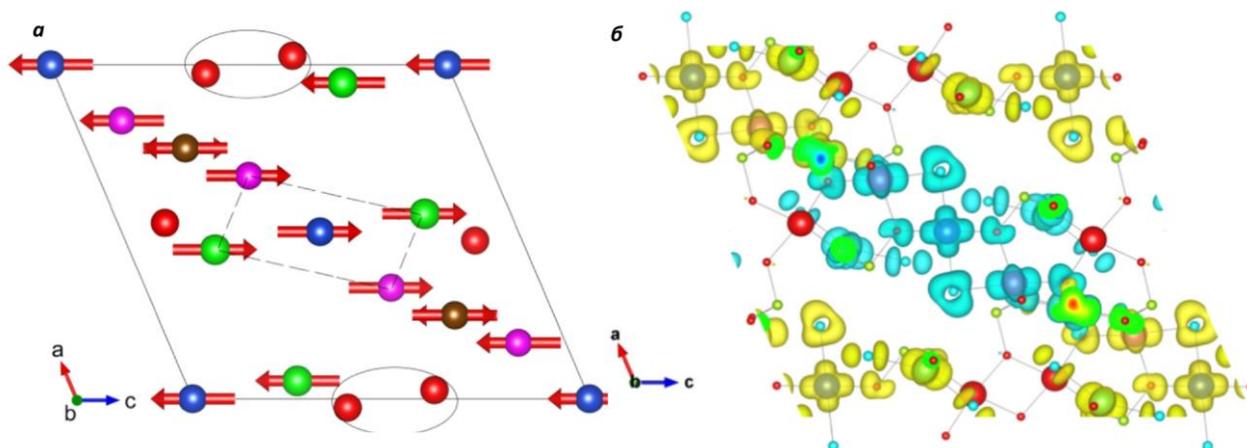


Рис. 46. а) Модель антиферромагнитной структуры $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$. Ферромагнитный пентамер, состоящий из ионов $\text{Cu}1$, $2\text{Cu}2$ и $2\text{Cu}5$, отмечен штриховыми линиями. Двойными стрелками показаны цепочки ионов $\text{Cu}3$, идущие вдоль оси b . Сферы без стрелок — ионы $\text{Cu}4$. Овалами отмечены димеры $\text{Cu}4 - \text{Cu}4$. б) Спиновая плотность $\text{GGA}+U$ $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$.

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

При поиске структурного аналога минерала бёрнсита $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ [39] нам не удалось получить искомое соединение. По данным РФА установили, что в реакционных смесях остается хлорид калия, а непроиндексированные рефлекссы на их рентгенограммах не подходили к известным селенитам кадмия или меди. В связи с этим были проведены серии опытов, с целью направленного синтеза неизвестного соединения, результатом чего явилось обнаружение новой фазы состава $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. Параллельно с нами эта фаза была синтезирована гидротермальным методом в работе [87].

3.3.1. Структура

Соединение $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ кристаллизуется в новом структурном типе. Параметры элементарной ячейки (моноклинная сингония, пространственная группа $I2/a$) и параметры РСА для данной фазы на монокристалле представлены в таблице 9.

Таблица 9. Кристаллографические параметры и некоторые данные РСА для $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$.

Формула	Cd Cu ₂ Se ₂ O ₆ Cl ₂
Температура	295(2) К
Длина волны	0.71073 Å
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>I2/a</i>
Параметры эл. яч.	a = 7.8057(3) Å b = 9.6036(4) Å c = 10.7817(5) Å β = 102.362(4)°
Объем	789.49(6) Å ³
Z	4
Плотность (вычисленная)	4.748 мг/м ³
Коэффициент поглощения	17.891 мм ⁻¹
F(000)	1024
Размеры кристалла	0.23 x 0.17 x 0.12 мм ³
Диапазон угла θ	2.870 – 29.099°.
Интервалы индексов отражения	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Измерено отражений	10777
Независимых отражений	1055, [R(int) = 0.0424]
Число ограниченных/уточняемых параметров	0/61
GOOF по F ²	1.064
R (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0257, wR ₂ = 0.0577
R (все FhkI)	R ₁ = 0.0295, wR ₂ = 0.0586
Коэффициент экстинкции	0.0043(3)
Остаточная электронная плотность	1.136 / -0.704 е. Å ⁻³

В кристаллической структуре $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ имеются три независимых положения атомов Cd, Cu и Se. Атомы Cd окружены 4 Cl и 2 O, которые образуют искаженный октаэдр с короткими расстояниями Cd – O 2,336 Å и более длинными расстояниями Cd – Cl 2,63 – 2,64 Å. Атомы Cu проявляют Ян – Теллеровски искажённое 4 + 2, окружение $[CuO_4Cl_2]$. Расстояния Cu – O находятся в диапазоне 1,939 – 1,994 Å, а два атома Cl находятся на расстояниях 2,798 и 2,783 Å. Атомы селена расположены в вершинах тригональных пирамид SeO_3^{2-} с расстояниями Se – O 1,666–1,730 Å. Октаэдры $[CdO_2Cl_4]$ имеют общие ребра Cl – Cl и образуют цепочки вдоль направления вектора *a* структуры (рис. 47). Искраженные полиэдры меди образуют лестничные цепочки, идущие вдоль направления вектора *c* кристаллической структуры (рис. 47). Эти цепочки организованы димерами $[Cu_2O_6Cl_4]$ с расстояниями Cu – Cu 3.100(2) Å. По общим вершинам Cl эти димеры образуют лестницы. Расстояния Cu – Cu вдоль ножек лестницы составляют 5,391 Å. Расстояние Cu – Cu между двумя параллельными цепочками составляет 4,797(2) Å.

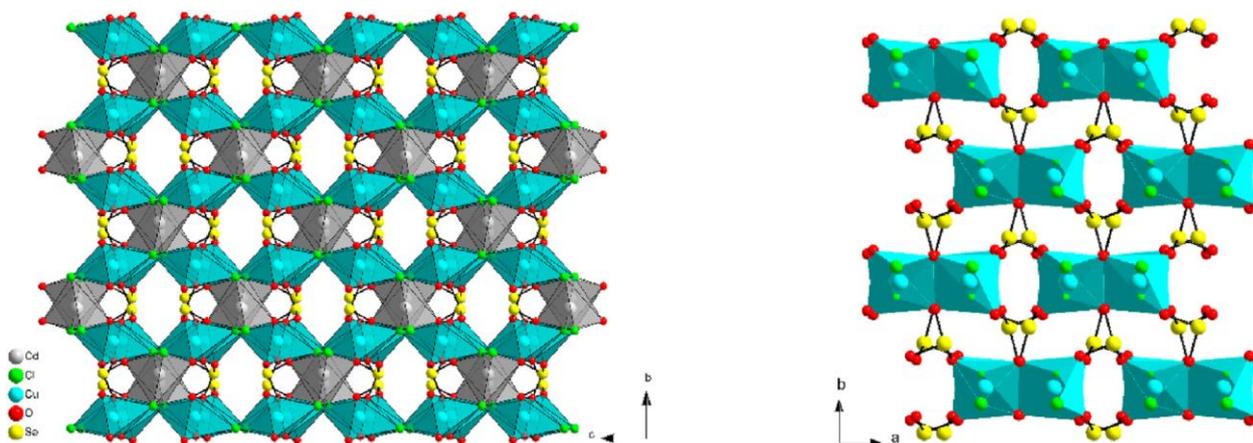


Рис. 47. Цепочки октаэдров $[CdO_2Cl_4]$ и лестничные цепочки димеров $Cu_2O_6Cl_4$ образуют трехмерный каркас (левая панель), вид на плоскость ab кристаллической структуры $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ без атомов Cd (правая панель).

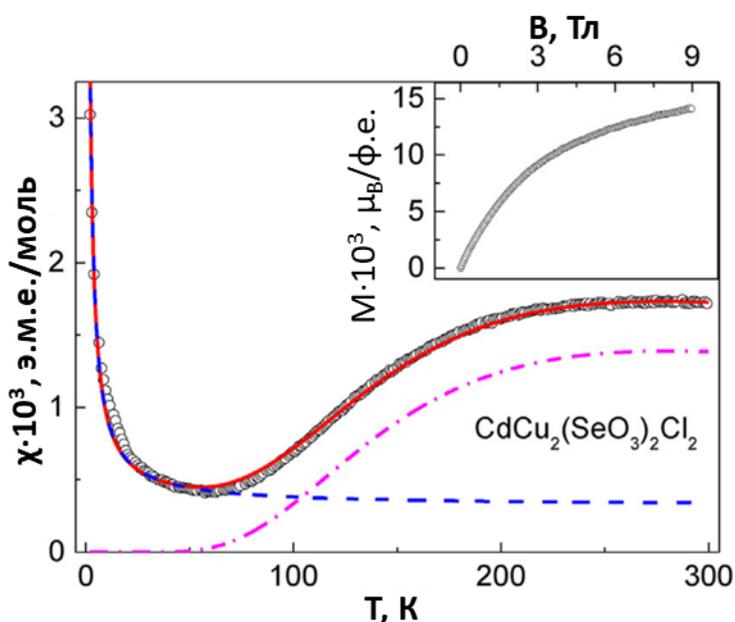


Рис. 48. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$, снятая при $B = 0,1$ Тл в режиме FC. На вставке представлена полевая зависимость намагниченности M , снятая при $T = 2$ К. Фиолетовая штрихпунктирная линия представляет приближение модели димера, синяя штриховая линия - зависимость Кюри-Вейса, а красная линия - сумма этих двух частей.

Цепочки полиэдров Cd и димерные цепочки полиэдров Cu проходят в перпендикулярных направлениях, образуя трехмерный каркас с полыми каналами, перпендикулярными плоскости bc кристаллической структуры. Атомы селена располагаются в этих каналах и сшивают полиэдры $[CdO_2Cl_4]$ и $[Cu_4O_6Cl_2]$, разделяя атомы

О 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.

3.3.2. Магнитные свойства

Магнитные измерения проводили на поликристаллическом образце $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$, монофазность которого контролировали по РФА. С точки зрения магнитного поведения $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ ведет себя как типичная система с изолированными димерами из катионов меди 2+. Эти антиферромагнитно связанные димеры не формируют дальний магнитный порядок в широком интервале температур. На рис. 48 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости χ , снятая при $B = 0,1$ Тл в FC. При низких температурах поведение намагниченности диктуется парамагнитными примесями, которые подчиняются закону Кюри – Вейса. Принимая примеси как со спином $S = 1/2$ и g-фактором $g = 2$, их количество оценивается как 0,8%. Парамагнитный отклик примесей подтверждается полевой зависимостью намагниченности $M(B)$, снятой при 2 К, как показано на вставке к рис. 48. Данные, приводимые в [87], хорошо согласуются с полученными нами.

3.3.3. Оптические свойства

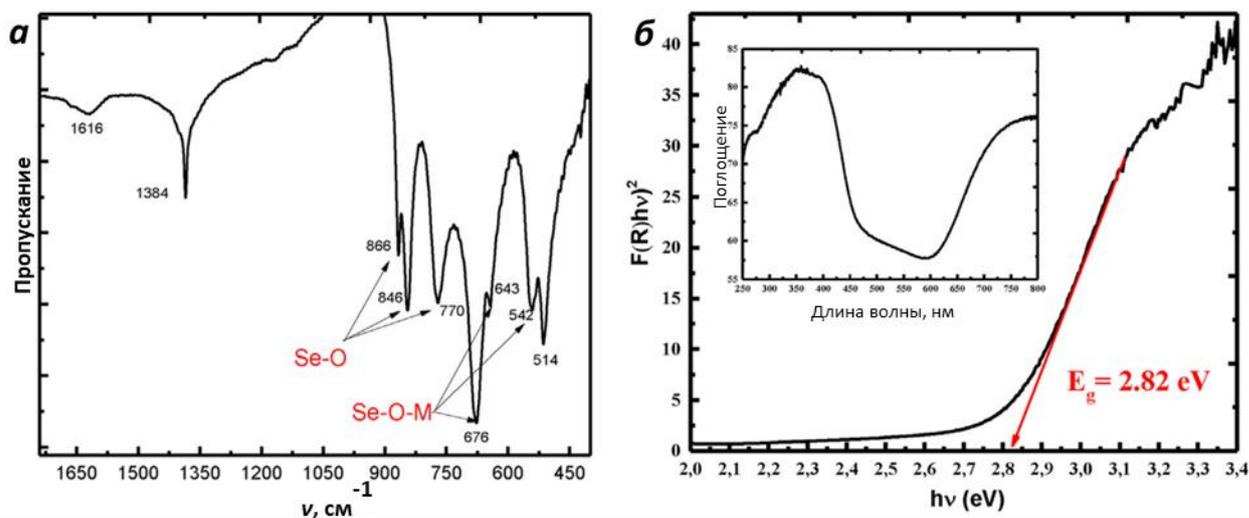


Рис. 49. а) ИК-спектры пропускания. б) График Тауца для оценки запрещенной зоны $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$; спектр диффузного отражения показан на вставке.

ИК спектр $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ представлен на рис. 49а. Полосы с $\nu = 866, 846$ и 770 cm^{-1} можно отнести к обычным колебаниям связи – $\nu(Se - O)$, а полосы в диапазоне $680 - 540$ cm^{-1} - к колебаниям $\nu(Se - O - M)$ [88, 89]. Спектр диффузного отражения (СДО) показан на рис. 49б. Это согласуется с желто-зеленой окраской исследуемого вещества. Оценка ширины запрещенной зоны по СДО проводили с помощью построения графика Тауца [90],

которая в предположении непрямозонного полупроводника дает значение электронной запрещенной зоны $E_g = 2,82 \pm 0,02$ эВ.

3.3.4. Зонная структура и обменные взаимодействия

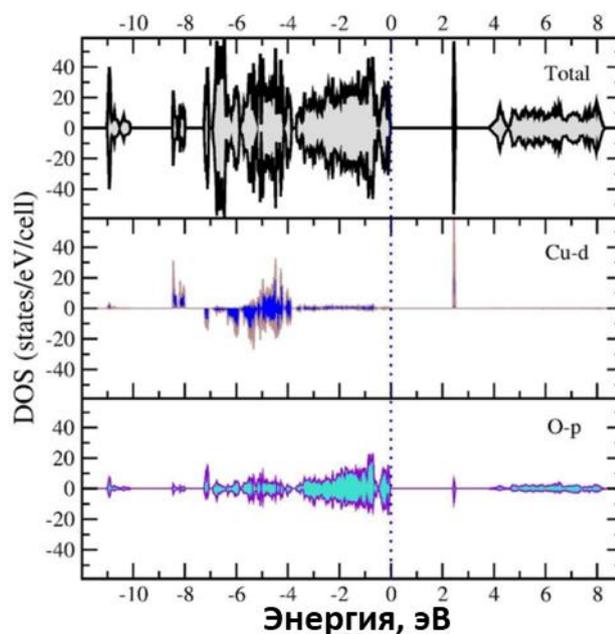


Рис. 50. Полная (верхняя панель) и частичная плотность состояний Cu-d (средняя панель) и O-p (нижняя панель) в $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, рассчитанная методом GGA+U.

Пунктиром отмечено положение уровня Ферми.

Расчет зонной структуры для $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ был выполнен в рамках приближения обобщенного градиента GGA с использованием обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [83], реализованного в программном пакете VASP [81]. Нами использовался параметр кулоновского отталкивания $U = 8,5$ эВ [91]. Эти расчеты приводят к значению энергетической щели 2,4 эВ, как показано на рис. 50. Видно, что верх валентной зоны образован состояниями O – p, а низ зоны проводимости - пустыми состояниями Cu – d. Параметр обменного взаимодействия J в димере Cu – Cu был извлечен из разности полной энергии четырех различных спиновых конфигураций (рис. 51) с использованием процедуры отображения в рамках метода DFT + U [92]. В элементарной ячейке $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ имеется восемь ионов меди. Согласно этому соображению, чтобы получить обменное взаимодействие между двумя центрами Cu, возьмем Cu2 и Cu5 (рис. 51) (важно заметить, что это не структурно независимые ионы Cu^{2+} , а условное указание для описания магнитных свойств), для оценки обменного взаимодействия внутри димера Cu – Cu необходимо рассчитать полную энергию четырех спиновых конфигураций: E1, E2, E3, E4, в которых спины на позициях Cu2 и Cu5 имеют вид $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$ (рис. 51). Тогда $J = (E1 +$

$E4 - E2 - E3)/4 S^2$, где $S=1/2$ для иона Cu^{2+} [92]. Нами было получено $J = 425$ К, что хорошо согласуется со значением, оцененным по максимуму магнитной восприимчивости. Используя ту же процедуру для ионов Cu_2 и Cu_7 , вычислили обменное взаимодействие между димерами, которое оказывается равным всего 0,4 К.

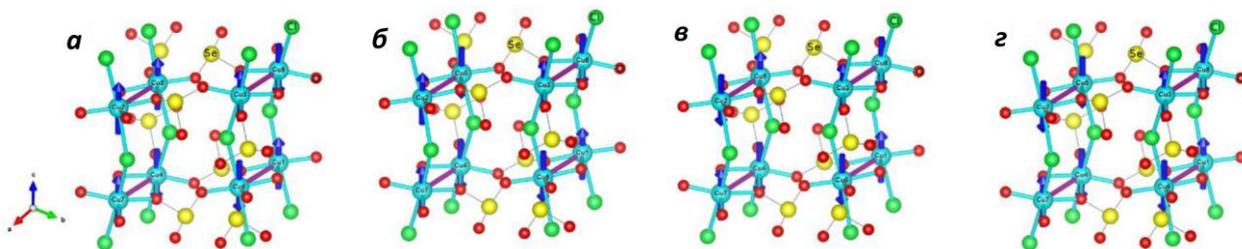


Рис. 51. Четыре спиновых состояния, которые использовались для расчета обменного взаимодействия J между центрами Cu_2 и Cu_5 в $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

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

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 кристаллической примеси на поверхности шихты в запаянной ампуле. После этого был предпринят эксперимент по направленному синтезу $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ из стехиометрической смеси оксидов меди (II) и теллура (IV) с сульфатом меди (II). В результате удалось получить однофазный поликристаллический образец $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$. Результаты индирования рентгенограммы (приложение 2) дают следующие параметры примитивной триклинной элементарной ячейки: $a = 6.2365(25)$ Å, $b = 7.0796(23)$ Å, $c = 10.365(4)$ Å, $\alpha = 73.913(24)^\circ$, $\beta = 74.46(3)^\circ$, $\gamma = 86.573(22)^\circ$, $V = 423.6(3)$ Å³.

3.4.1. Структура

Кристаллическая структура теллурит-сульфата меди была установлена на монокристалле (Табл. 10). $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в новом структурном типе в триклинной сингонии в пространственной группой $P\bar{1}$. Структура $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ содержит три кристаллохимически независимых иона Cu^{2+} , один ион Te^{4+} , два иона S^{6+} . Согласно расчетам валентных усилий, представленным в приложении 3, ионы Cu_1 окружены пятью ионами кислорода и расположены в основании тетрагональной пирамиды Cu_1O_5 . Ион Cu_2 расположен в искаженном квадрате Cu_2O_4 , а Cu_3 окружен шестью атомами кислорода по мотиву искаженного октаэдра в цепи Cu_3O_6 . Расстояния $\text{Cu} - \text{O}$ в кристаллической структуре $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ находятся в диапазоне 1,91 – 2,48 Å. Ион Te расположен внутри

тригональной пирамиды TeO_3 , типичной для четырехвалентных ионов халькогена. Ионы S1 и S2 находятся в тетраэдрическом окружении SO_4 .

Таблица 10. Кристаллографические параметры и некоторые данные PCA для монокристалла $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$.

Формула	$\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$
Температура, К	122.00
Симметрия	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a, Å	6.2433(3)
b, Å	7.0911(3)
c, Å	10.3875(4)
α , °	74.0040(10)
β , °	74.5900(10)
γ , °	86.6010(10)
Объем, Å ³	426.13(3)
Z	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	4.351
μ , мм ⁻¹	11.321
F(000)	518.0
Размер кристалла, мм ³	0.1 × 0.08 × 0.07
Излучение	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон угла 2 θ , °	4.224 to 59.994
Интервалы индексов отражения	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14
Измерено отражений	6482
Независимых отражений	2454, $R_{\text{int}} = 0.0395$
Число ограниченных/уточняемых параметров	0/155
GOOF по F ²	1.089
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0582$
R (все FhkI)	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0588$
Остаточная электронная плотность e. Å ⁻³	0.87/-0.93

Два полиэдра Cu_1O_5 , делят общие ребра O2 – O2 и образуют димер. В свою очередь, полиэдры Cu_2O_4 и Cu_3O_6 также образуют димеры через общие ребра O1 – O9. Полиэдры Cu_2O_4 и Cu_1O_5 имеют общие вершины O3. Наконец, шесть полиэдров меди образуют зигзагообразный гексамер Cu_6O_{22} (рис. 52). Группа TeO_3 расположена между димерами Cu_2O_4 – Cu_3O_6 и Cu_1O_5 – Cu_1O_5 и сшивает их двумя атомами O1 и O2 из разных димеров, а также через O3 с другим гексамером в структуре. Таким образом, две вершины группы TeO_3 принадлежат одному гексамеру, а оставшаяся одна — другому гексамеру Cu_6O_{22} , образуя бесконечную цепочку гексамеров вдоль оси a элементарной ячейки. Сульфатные тетраэдры

SiO_4 и S_2O_4 обобщают оставшиеся вершины гексомера так, чтобы сшить все цепочки в трехмерный каркас с полостями.

3.4.2. Магнитные и термодинамические свойства

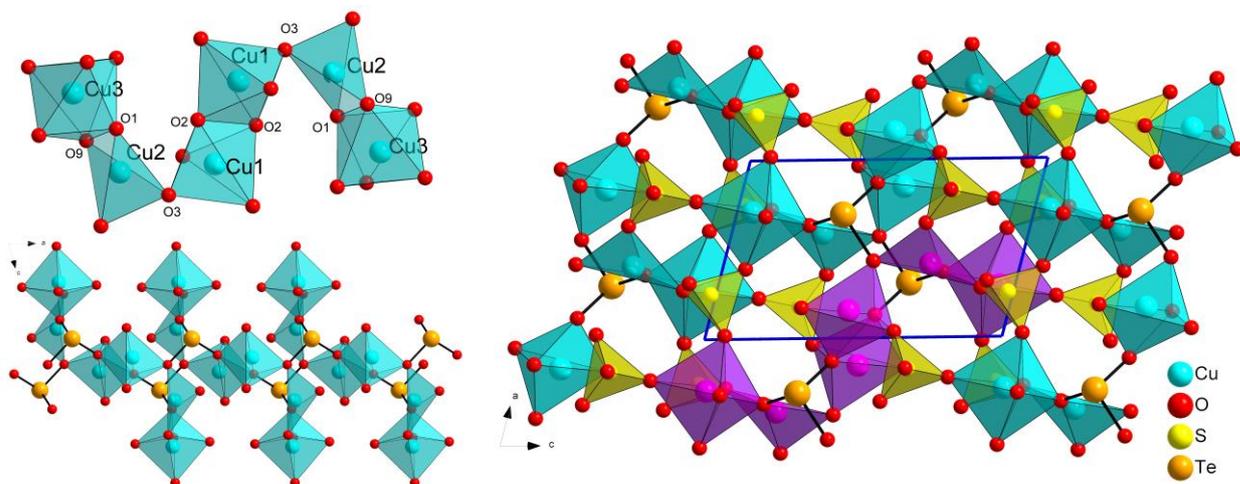


Рис. 52. Гексамер Cu_6O_{22} и цепочка из гексамеров соединённых через группировки TeO_3 (левый рисунок). Проекция структуры $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ на плоскости ac , розовым цветом выделен один гексамер Cu_6O_{22} .

Из данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на поликристаллическом образце следует, что для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ в диапазоне температур наблюдается линия поглощения, которую можно отнести к перекрывающимся сигналам $\text{Cu}2$ и $\text{Cu}3$. Отдельные линии, соответствующие положениям каждого из ионов меди, не удалось разрешить. Эволюция спектров ЭПР с температурой показана на рис. 53. При понижении температуры сигнал уширяется, а его амплитуда растет. Интегральная интенсивность ЭПР $\chi_{\text{ЭПР}}$, достаточно хорошо согласуется с данными статической восприимчивости $\chi(T)$, как показано на рис. 54. Ниже примерно 15 К сигнал затухает, что означает близость к возникновению дальнего антиферромагнитного порядка и открытию энергетической щели для резонансного возбуждения. Все ионы меди в $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ находятся в низкосимметричном кислородном окружении. Поэтому спектр ЭПР поликристаллического образца при 270 К был аппроксимирован анизотропной ромбической линией с $g_1 \neq g_2 \neq g_3$, как показано на вставке к рис. 53. Подгоночные значения $g_1 = 2,1824$, $g_2 = 2,1903$ и $g_3 = 2,2953$ позволяют получить усредненное значение $g = 2,22(27)$.

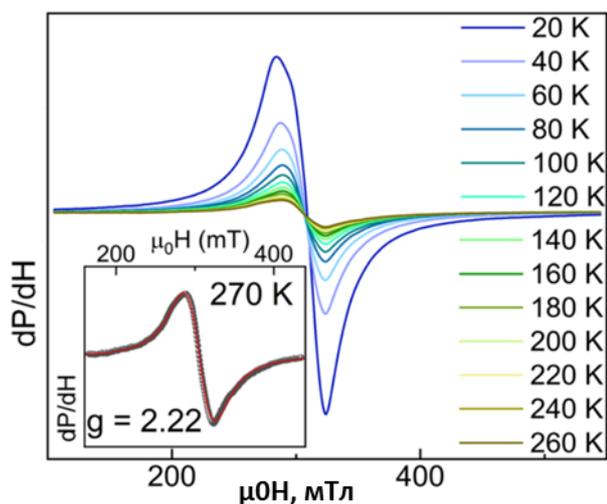


Рис. 53. Спектры ЭПР $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ при различных температурах, на вставке показана подгонка по усредненному значению g .

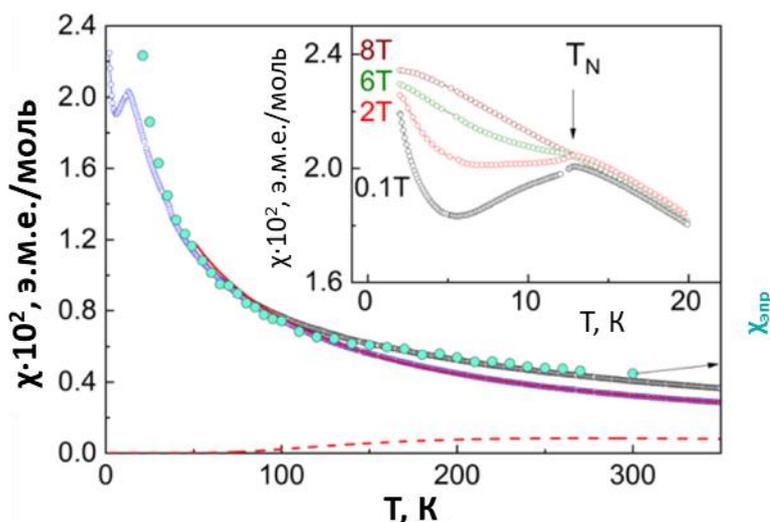


Рис. 54. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, измеренная в режиме FC при $\mu_0H = 0,1$ Тл. Закрашенные кружки — интенсивность ЭПР. Тонкая пунктирная линия представляет отклик димерной подсистемы $\text{CuI} - \text{CuI}$, оцененный в расчетах из первых принципов. Толстая сплошная линия является результатом вычитания отклика димера из общего магнитного отклика. На вставке представлены кривые $\chi(T)$, измеренные в различных магнитных полях.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $\text{Cu}_3(\text{TeO}_3)(\text{SO}_4)_2$ показана на рис. 54, закрашенные кружки представляют собой интенсивность оцененную из сигнала ЭПР. При высоких температурах кривую $\chi(T)$ нельзя трактовать по закону Кюри–Вейсса, так как на нее влияет магнитный отклик димеров $\text{CuI} - \text{CuI}$, представляющих подсистему со спиновой щелью. Согласно расчетам из первых принципов

(подробнее рассмотрено ниже в 3.4.3.), отклик димеров Cu1 – Cu1 проходит через максимум при температуре около 280 К. Кривая $\chi(T)$ антиферромагнитных димеров может быть рассчитана по уравнению (4).

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \left(3 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right)^{-1} \quad (4)$$

На рис. 54 пунктирной линией показан отклик димеров при $g = 2,22$ и спиновой щели $\Delta = J_1 = 439$ К. Вычитание этой кривой из экспериментальных данных дает отклик антиферромагнитной подсистемы в $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, что показано сплошной линией на рис. 54, которую можно проанализировать по закону Кюри – Вейса и получить $\chi_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ эме/моль, с константой Кюри $C = 0,96$ эме·К/моль и $\theta = -33$ К. Положительный знак χ_0 можно объяснить вкладом Ван-Флека от ионов Cu^{2+} . Отрицательный знак θ можно объяснить преобладанием антиферромагнитных обменных взаимодействий; его значение близко к J_2 (табл. 11). Значение C позволяет оценить эффективный магнитный момент на формульную единицу при расчете на 2 иона меди в $\mu_{\text{эфф}} = 2,77$ мв, что приводит к тому, что g -фактор ионов Cu^{2+} составляет $g = 2,26$.

Таблица 11. Значения параметров обменного взаимодействия и соответствующих расстояний Cu – Cu (в Å) $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$.

Обменный интеграл	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
Значение, К	439	39	-11	62	-0.1	53
Путь Cu – Cu	3.034	3.174	3.227	3.792	4.806	5.257

При понижении температуры зависимость $\chi(T)$ проходит через острый пик при температуре Нееля $T_N = 13$ К. Последующее увеличение магнитной восприимчивости при низких температурах следует отнести к примесям. Приложение внешнего магнитного поля подавляет обе аномалии при T_N и низкотемпературный подъем магнитной восприимчивости, как показано на вставке к рис. 54. Кроме того, на кривой $\chi(T)$ при $T^* = 36$ К обнаружен слабый излом неясного происхождения, который не наблюдается ни при измерениях $C_p(T)$, ни при $\epsilon(T)$.

Полевые зависимости намагниченности $\text{Cu}_3(\text{TeO}_3)(\text{SO}_4)_2$, измеренные при различных температурах, монотонны, как показано на рис. 55. Однако производные dM/dH свидетельствуют о спин-флоп переходах при $T < T_N$, как показано на вставке рис. 55 для кривой, измеренной при 2 К.

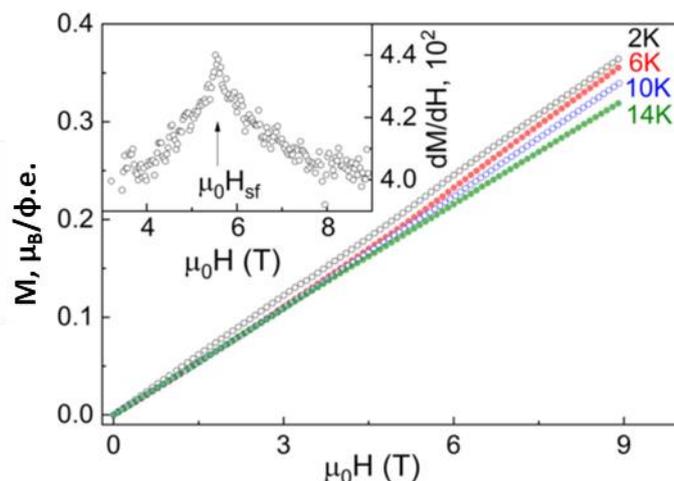


Рис. 55. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$. Во вставке изображена кривая dM/dH , измеренная при 2 К.

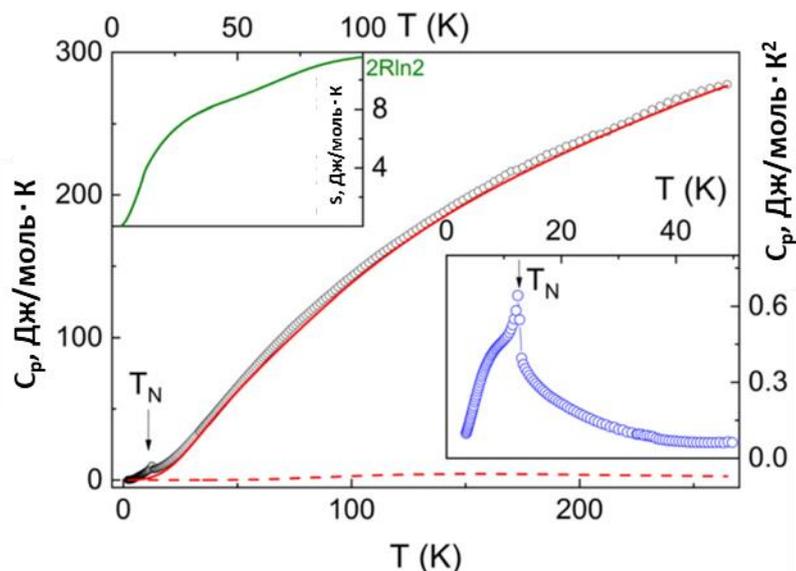


Рис. 56. Температурная зависимость теплоемкости C_p для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$. Нижняя вставка представляет магнитную удельную теплоемкость C_m/T . На верхней вставке представлена магнитная энтропия S_m .

Температурная зависимость теплоемкости C_p в $\text{Cu}_3(\text{TeO}_3)(\text{SO}_4)_2$ показана на рис. 56. Она свидетельствует о резкой аномалии λ -типа при температуре Нееля $T_N = 13$ К, а ниже этой температуры наблюдается аномалия типа Шоттки. Положение острого пика немного смещается в сторону более низких температур при приложении магнитного поля, в то время как положение аномалии Шоттки остается неизменным в магнитном поле. Это позволяет отнести данную аномалию к немагнитным примесям. $C_p(T)$ в широком диапазоне температур, за исключением области фазового перехода при T_N , аппроксимируется суммой функций Дебая и двух функций Эйнштейна. Магнитная энтропия S_m была получена путем интегрирования магнитной теплоемкости, деленной на температуру C_m/T . Как показано на

вставке к рис. 56, значение магнитной энтропии близко к $S_m = 2R \ln 2$, что означает, что только две трети магнитных ионов вносят вклад в магнитное упорядочение, в то время как принадлежащие к димерам Cu1–Cu1 остаются магнитномолчащими при низких температурах.

Кривые $\epsilon(T)$ на выбранных частотах представлены на рис. 57. Изломы на этих кривых видны при температуре Нееля $T_N = 13$ К и не зависят от частоты. Это - признак магнитоэлектрических мультиферроиков второго типа, который свидетельствует об антисегнетоэлектрическом отклике, индуцированном магнитным упорядочением. В мультиферроиках второго типа появление антисегнетоэлектричества связано с потерей инверсионной симметрии при магнитном упорядочении. Примечательно, что для хиральных магнетиков ожидается сильная связь электрической и магнитной подсистем.

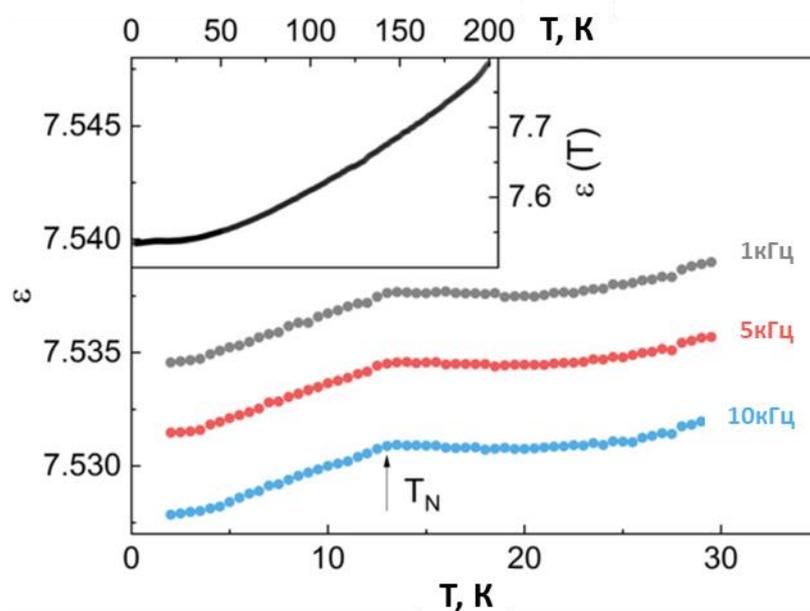


Рис. 57. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ на выбранных частотах. На вставке представлена кривая $\epsilon(T)$ в высокотемпературном диапазоне.

3.4.3. Зонная структура и обменные взаимодействия

Расчеты зонной структуры выполняли с помощью DFT для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ в приближении обобщенного градиента GGA с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [83], реализованного в пакете VASP [81]. Энергетические полосы вдоль направления высокой симметрии зоны Бриллюэна, а также полная и частичная плотность состояний (DOS), полученные в расчетах GGA, показаны на рис. 58. Эффекты корреляции

в 3d-оболочке Cu были учтены с помощью статического подхода среднего поля DFT + U в вращательно-инвариантной форме [84]. Для расчетов использовали параметр кулоновского отталкивания $U_{\text{eff}} = U - J = 8,0$ эВ, что близко к значениям локального кулоновского отталкивания $U = 9,5$ эВ, а обмен Хунда $J_H = 1$ эВ, предложенным для $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [93]. Эти расчеты указывают на изолированное основное состояние с энергетической щелью около 2,2 эВ. Параметры обменного взаимодействия, рассчитанные с помощью метода DFT+U [92], приведены в табл. 11. Знак минус соответствует ферромагнитному взаимодействию. Наибольший антиферромагнитный обмен $J_1 = 439$ К связывает два иона Cu1. Эти ионы связаны с ионами Cu2 ферромагнитным обменным взаимодействием $J_3 = -11$ К. Ионы Cu2 и Cu3 в гексамерах связаны антиферромагнитным обменом $J_2 = 39$ К. Наконец, ионы Cu1 и Cu2, принадлежащие к разным гексамерам, связаны антиферромагнитным обменом $J_4 = 62$ К и $J_6 = 53$ К. Такая иерархия параметров обменного взаимодействия делает димеры Cu1–Cu1 магнитомолчащими при низких температурах. Отклик магнитной подсистемы при низких температурах будет определяться слабо связанными димерами ионов Cu2 и Cu3.

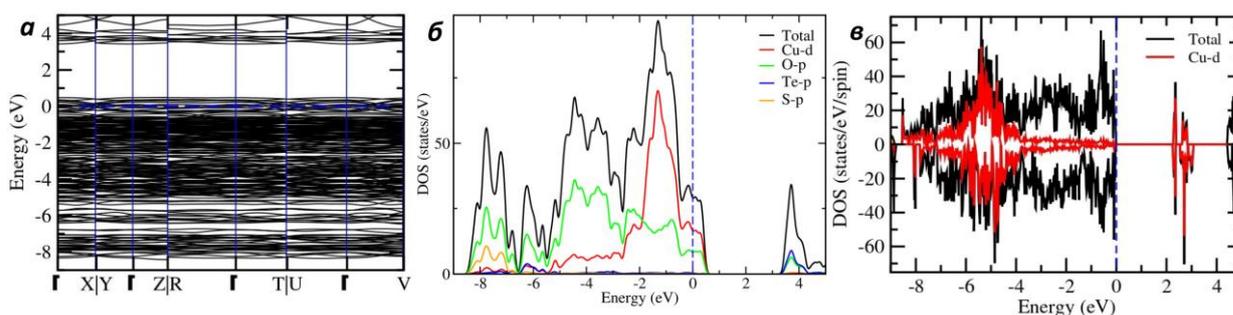


Рис. 58. а) Зонная структура $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ полученная с использованием GGA. б) Полное и парциальное DOS GGA. в) Общій (черный) и Cu-d (красный) DOS, полученные в расчете GGA+U, где уровень Ферми соответствует нулю энергии.

3.5. $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В результате поиска новых соединений в структурном типе $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами в условиях гидротермального синтеза был обнаружен ряд фаз общего состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ и Yb). (Данные РФА в приложении 4). Для фаз с $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ удалось определить структуру методом рентгеновской дифракции на монокристаллах. Это дало возможность понять, что состав синтезированных фаз отличен от описанных ранее аналогов (табл. 12).

3.5.1. Структура

Таблица 12. Кристаллографические параметры и некоторые данные PCA для монокристаллов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Формула	$\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_{1,37}(\text{SeO}_4)_{1,63} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_{1,3}(\text{SeO}_4)_{1,7} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_{1,36}(\text{SeO}_4)_{1,64} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Температура, К	120(2)		
Симметрия	Моноклинная		
Пр. группа	$C2/c$		
a, Å	12.0820(16)	11.9518(16)	11.8966(8)
b, Å	7.0112(8)	6.9459(8)	6.9084(5)
c, Å	13.2376(14)	13.1100(17)	13.0118(8)
β , °	104.155(4)	103.873(4)	103.822(3)
Объем, Å ³	1087.3(2)	1056.6(2)	1038.43(12)
Z	4		
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	4.563	4.834	5.053
μ , мм ⁻¹	21.537	24.435	28.483
F(000)	1332.0	1358.0	1390.0
Размер кристалла, мм ³	0.251 × 0.111 × 0.08	0.21 × 0.17 × 0.12	0.32 × 0.25 × 0.12
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)		
Диапазон угла 2θ , °	6.348 - 57.992	6.402 - 57.994	6.45 - 57.994
Интервалы индексов отражения	$-16 \leq h \leq 16,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-18 \leq l \leq 17$	$-14 \leq h \leq 16,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	5091	4828	4958
Независимых отражений	1451 [$R_{\text{int}} = 0.0612$]	1402 [$R_{\text{int}} = 0.0477$]	1383 [$R_{\text{int}} = 0.0500$]
Число ограниченных/уточняем ых параметров	1/84	1/84	1/84
GOOF по F ²	1.156	0.981	1.007
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0378, wR2 = 0.0939$	$R1 = 0.0332, wR2 = 0.0785$	$R1 = 0.0314, wR2 = 0.0732$
R (все FhkI)	$R1 = 0.0417, wR2 = 0.0965$	$R1 = 0.0432, wR2 = 0.0827$	$R1 = 0.0419, wR2 = 0.0782$
Остаточная электронная плотность e. Å ⁻³	2.43/-2.83	2.13/-2.15	1.60/-2.19

Как и предыдущие соединения общего состава $\text{Ln}_2(\text{Ch}1^{4+}\text{O}_3)_2(\text{Ch}2^{6+}\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53, 56, 65 – 67], новый ряд полученных нами фаз имеет общий для всего семейства мотив структуры, но при этом у них имеются специфические особенности. Кристаллизуются $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Dy, Yb) [56] в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$, что ранее наблюдалось у $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53], $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm, Dy, Sm) [56], $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [65] и $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [66, 67] (рис. 59). Как и у кристаллов этих фаз, у представителей семейства $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеется по одной кристаллографически независимой позиции Ln^{3+} , Se^{4+} , Se^{6+} . Координаты атомов, тепловые параметры и длины связей приводятся в приложениях 12-20. В изученных соединениях атом РЗЭ находится в

окружении из 8 атомов О, один из которых принадлежит молекуле H₂O. Координационный полиэдр РЗЭ представляет собой искажённую тетрагональную антипризму LnO₈. Ионы Se⁴⁺ окружены тремя О, а катион Se⁴⁺ находится на вершине тригональной пирамиды SeO₃²⁻, что типично для селенитной группировки. Ионы Se⁶⁺ окружены 4 атомами О, образующими тетраэдрическое окружение SeO₄²⁻.

В структуре Ln₂(SeO₃)_{3-x}(SeO₄)_x·2H₂O (Ln= Eu, Dy, Yb) формируется такая же зигзагообразная цепочка из LnO₈ (рис. 60), а укладка этих цепочек ничем не отличается от таковой в структуре Dy₂(SO₃)₂(SO₄)·2H₂O [53]. Различие находится в появлении ещё одного иона O²⁻, который статистически заполняет позицию над селенитной группировкой, окисляя её до 6+. Таким образом, мы имеем позицию Se1, заселённую на ≈ 30% Se⁶⁺ и на ≈ 70%, заселённую Se⁴⁺. Подобного статистического заселения селенитной и селенатной группировок ранее в литературе не наблюдали.

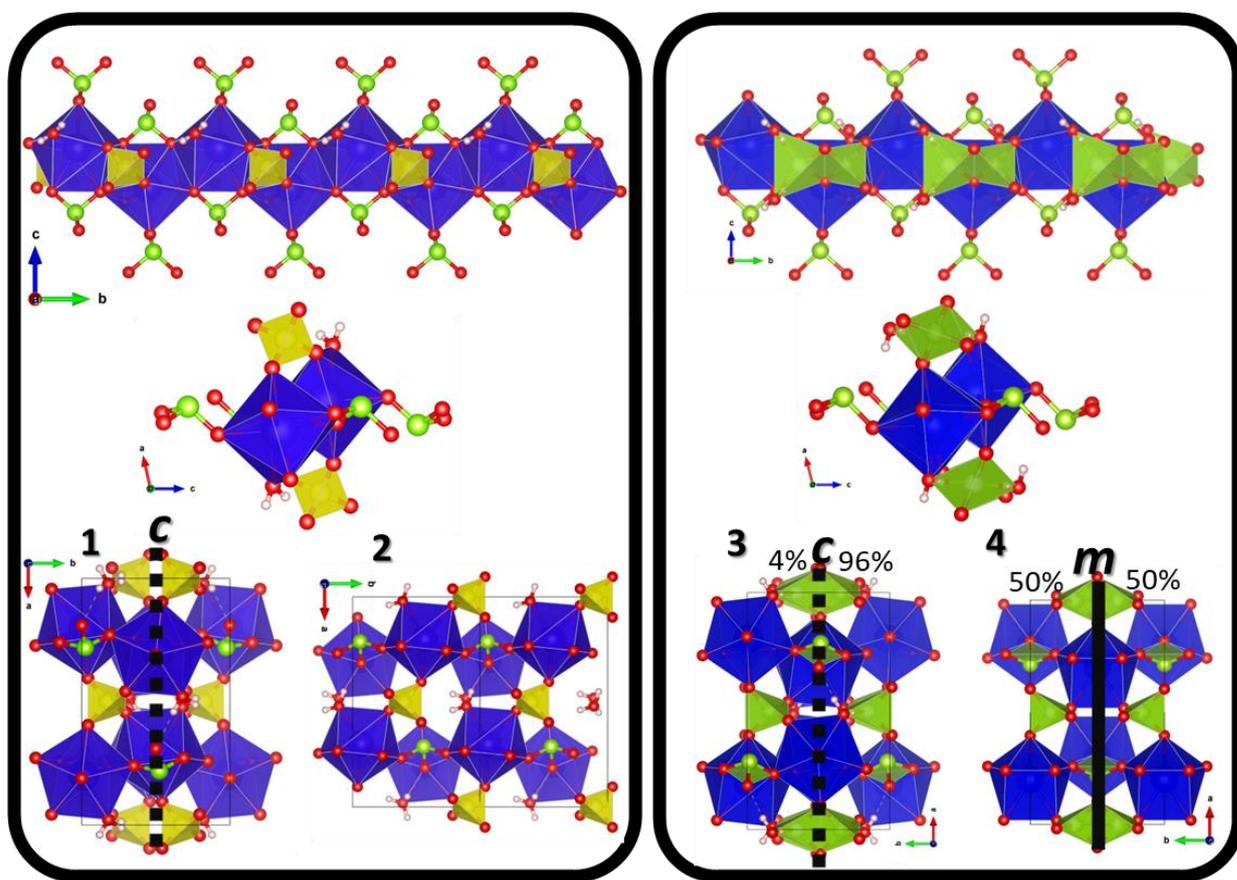


Рис. 59. Сравнение структур семейства $Ln_2(Ch^{14+}O_3)_2(Ch^{26+}O_4) \cdot 2H_2O$: 1 – $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ [48], 2 – $Ln_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ (Ln= Eu, Dy, Yb) [51], 3 – $Nd_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ [61, 62], 4 – $Er_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ [60].

Такое отличие, вероятно, связано с подбором исходных веществ, использованных нами для синтеза. В литературе каждый из рассматриваемых представителей получали из

различных прекурсоров. Важно, в каком виде вводится атом халькогена, например для синтеза $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ использовали $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ [53]. Тогда как для синтеза $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ (где $Ln = Sm, Dy, Yb$) использовали более сложный путь с окислением $C_{12}H_{10}N_2OSSe$ в окислительной среде с HNO_3 [56]. Схожим образом $Ln_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$ ($Ln = Nd, Er$) синтезировали окислением H_2SeO_3 под воздействием нитратов. Так как в нашем случае вещества были получены восстановлением H_2SeO_4 , вероятно, избыток SeO_4 в растворе и привел к описанному нами результату.

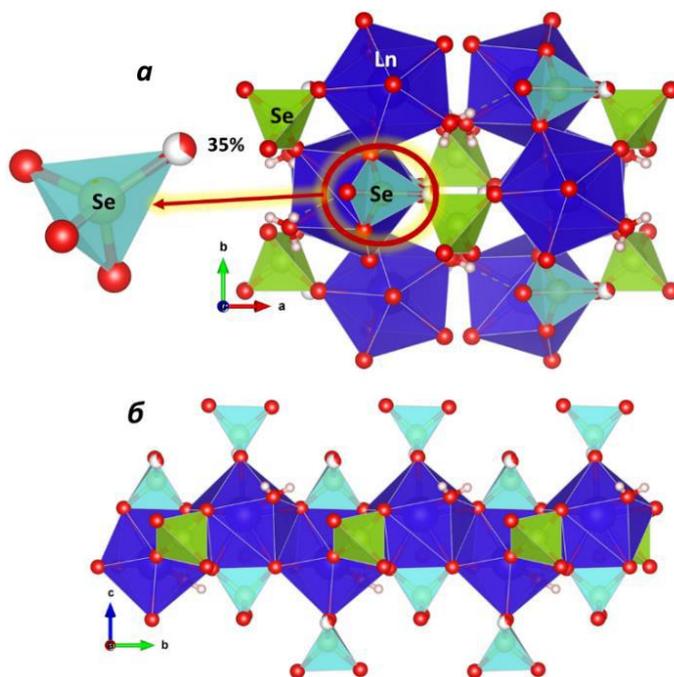


Рис. 60. а) Проекция элементарной ячейки $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$ на плоскость ab . б) цепочка из DyO_8 окруженная селенитными и селенатными группировками.

3.6. $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$

3.6.1. Структура

Соединение $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ изоструктурно ранее известному сульфату $Co_3(SeO_3)(SO_4)(OH)_2$ [55]. Синтезированный нами селенит-селенат кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$. Параметры элементарной ячейки и данные PCA приведены в таблице 13. Структура $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ была установлена путем рентгенодифракционного эксперимента на монокристалле, отобранном из синтезированного препарата.

В $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ имеются три кристаллографически независимых позиции Co ($Co1, Co2$ и $Co3$), две позиции Se ($Se1$ и $Se2$). Атомы $Se1, Se2$ и $O3$ расщеплены каждый

на две позиции. Заселенность мажорной и минорной позиций составляет 0,979 и 0,021 для Se1, 0,856 и 0,144 для Se2 и 0,979 и 0,021 для O3 соответственно. В дальнейшем атомы в мажорном и минорном положениях будут обозначаться символом атома без штриха и со штрихом соответственно (а именно, Se1 и Se1'; Se2 и Se2'; O3 и O3'). Если не указано иное, структура $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ будет в последующем обсуждении описана с учетом положения основных атомов (т.е. Se1, Se2 и O3). Координаты, длины связей и параметры теплового смещения атомов приведены в приложениях 21-23.

Таблица 13. Кристаллографические параметры и некоторые данные PCA для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$.

Формула	$\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$
Температура, К	110(2) К
Излучение, Å	Mo K α 0.71073
Симметрия	Orthorhombic
Пр. группа	<i>Pnma</i>
a	11.244(3)
b	6.4568(18)
c	11.186(3)
Объем, Å ³	812.1(4)
Z	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	3.932
μ , мм ⁻¹	15.044
F(000)	892
Размер кристалла, мм ³	0.320 × 0.210 × 0.180
Диапазон угла 2 θ , °	2.568 - 28.997
Интервалы индексов отражения	-15 < h < 15, -8 < k < 8, -15 < l < 14
Измерено отражений	7784
Независимых отражений	1177 [R(int) = 0.1745]
Число ограниченных/уточняемых параметров	7/89
GOOF по F ²	1.064
R (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0.0593, wR ₂ = 0.1258
R (все Fhkl)	R ₁ = 0.0906, wR ₂ = 0.1436
Остаточная электронная плотность e. Å ⁻³	2.455 / -2.287 e Å ⁻³

Слои $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ состоят из тетрагональных пирамид Co1O_5 , октаэдров Co2O_6 и октаэдров Co3O_6 , как показано на рис. 61а. Октаэдры Co2O_6 через общие ребра образуют цепочки вдоль направления *b*, а октаэдры Co3O_6 аналогичным образом через общие ребра формируют цепочку в направлении *b*, но уже зигзагообразную. Общие ребра O...O цепочек Co2O_6 лежат почти перпендикулярно к плоскости *ab*, а ребра цепочек Co3O_6 почти параллельно плоскости *ab*. Октаэдрические цепочки Co2O_6 чередуются с октаэдрическими цепочками Co3O_6 в направлении *a*. Соседние цепочки Co2O_6 и Co3O_6 соединяются друг с другом через тетрагональные пирамиды Co1O_5 и тригональные

пирамиды Se_2O_3 , образуя слой, параллельный плоскости ab . Атомы Co в этом слое формируют искаженную решетку типа кагомэ (рис. 61б).

Слой $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, показанные на рис. 61а, соединяются через тетраэдры Se_1O_4 за счет общих атомов кислорода, что приводит к формированию трехмерного (3D) каркаса, как показано на рис. 62а; тетраэдры Se_1O_4 имеют общие атомы O с двумя соседними слоями, так что каждый тетраэдр Se_1O_4 имеет один общий атом O с одним слоем и три атома O с другим слоем. Атом O_3 занимает вершину тетрагональной пирамиды Co_1O_5 . Положение Se_3' получено переворачиванием тригональной пирамиды Se_3O_3 (рис. 62б). Каждый тетраэдр Se_1O_4 можно рассматривать как тригональную пирамиду, рассматривая одну связь $\text{Se}_1 - \text{O}$ (т.е. $\text{Se}_1 - \text{O}_3$) как вершину. Затем положения Se_1' и O_3' получают путем инвертирования «тригональной пирамиды Se_1O_4 » (рис. 62б).

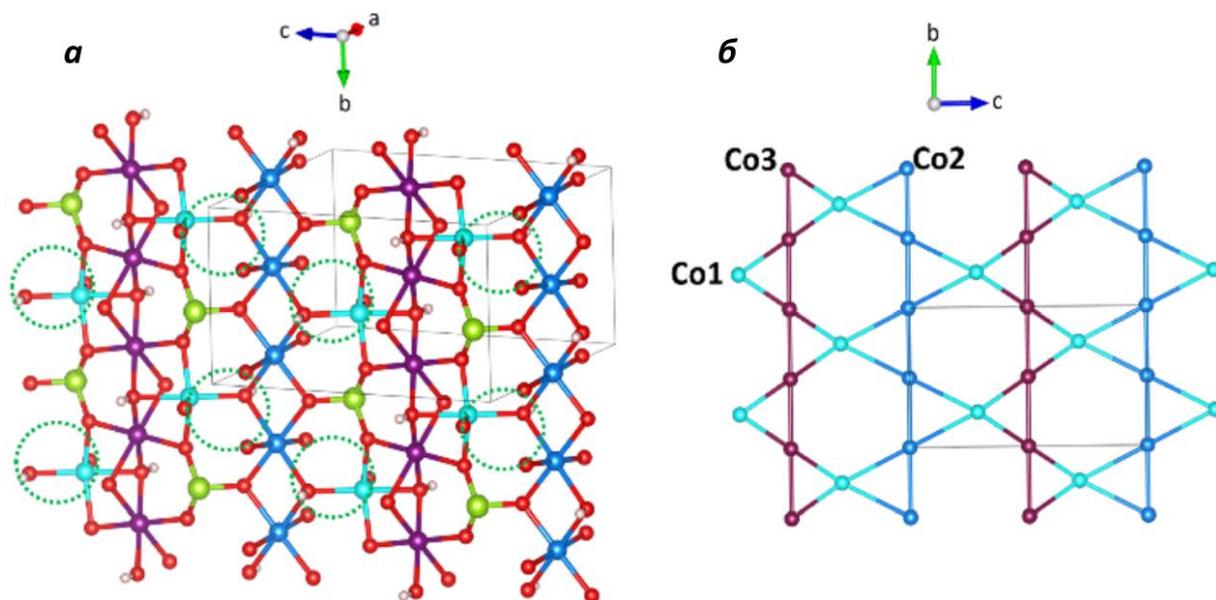


Рис. 61. (а) Слой $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ состоящий из октаэдрических цепочек Co_2O_6 и Co_3O_6 , соединённых тетрагональными пирамидами Co_1O_5 и тригональными пирамидами Se_2O_3 . Атомы Co_1 – голубого, Co_2 – синего, Co_3 – фиолетового, Se_2 – зеленого, O – красного цвета. Каждый зеленый пунктирный кружок показывает три атома O , которые также принадлежат тетраэдрам Se_1O_4 . (б) Подрешетка по типу кагомэ из атомов Co^{1+} , Co^{2+} и Co^{3+} .

Кристаллическая структура $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ очень похожа на структуру родственного сульфатного аналога $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ [55]. Схожесть структуры видна вплоть до разупорядочения селенитной группировки на две близлежащие позиции. Но при этом у сульфата степень разупорядочения селенит аниона меньше (0,9389 против 0,0611), чем в $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ (0,856 против 0,144). Кроме того, яркой отличительной чертой

селената является наличие разупорядочения SeO_4 группировки, а аналогичного явления в сульфате не было обнаружено. Вполне вероятно, что в $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ [55] также имеется подобного рода разупорядочение сульфатной группировки, но из-за меньшей рассеивающей способности на атоме серы авторам [55] её не удалось зафиксировать.

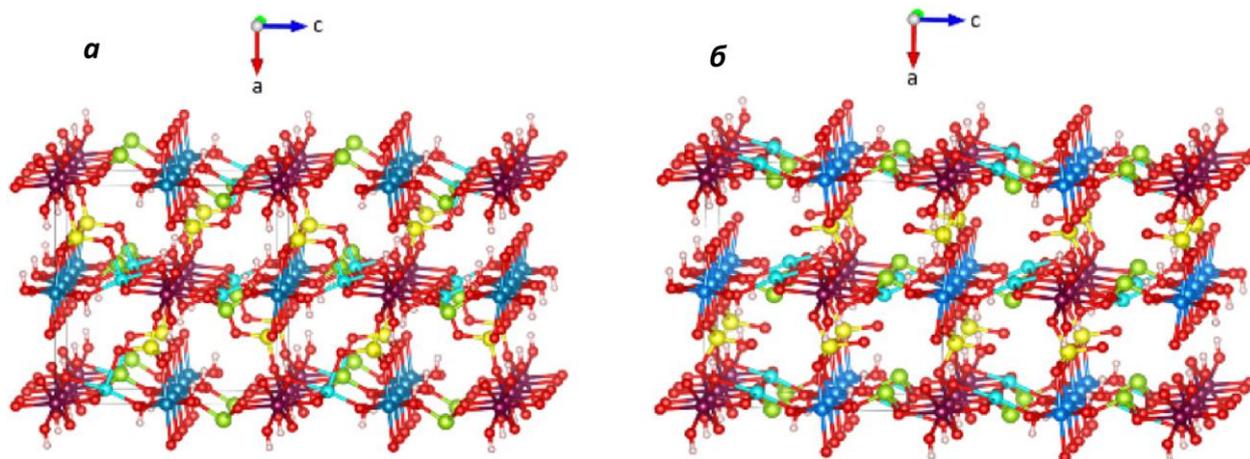


Рис. 62. Структура $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$: а) случай заполнения только мажорных позиций Se на 100%, б) случай заполнения только минорных позиций Se на 100%.

Если рассмотреть этот селенит-селенат с другим ранее рассмотренным рядом $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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. По этим причинам позиция атома халькогена может расщепиться на несколько энергетически эквивалентных позиций. То же самое происходит и при частичном окислении халькогенитной группировки в $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.6.2. Магнитные и термодинамические свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости при постоянном поле χ_{dc} были сняты для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ в двух режимах FC и ZFC (рис. 63). Так данные, полученные при съемке в обоих режимах, свидетельствуют о том, что в диапазоне повышенных температур (от 200 до 300 К) обе кривые χ_{dc} совпадают и 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 Co^{2+} на формульную единицу был оценен по уравнению (5) и составляет 8.4 μ_B . Используя это значение, по уравнению (6) рассчитали g – фактор, который равен $g = 2.5$. Такое значение типично для Co^{2+} со спином 3/2.

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8C} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{эфф}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (6)$$

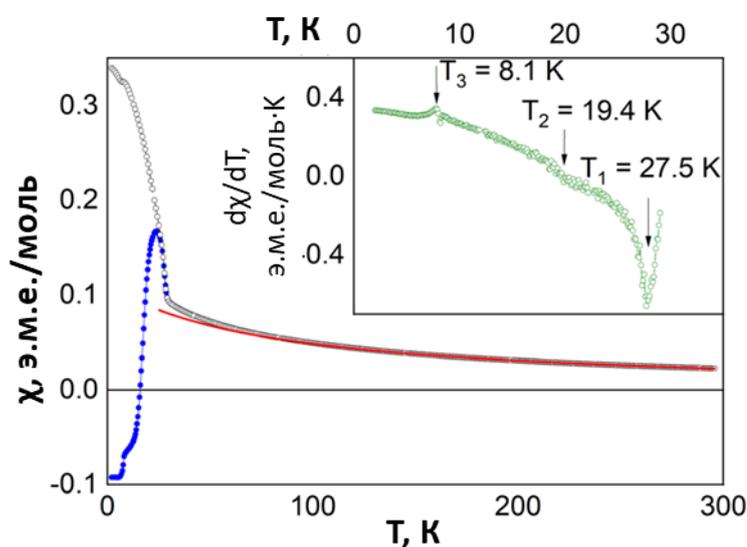


Рис. 63. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в постоянном поле χ_{dc} для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, снятая в режимах FC (светлые кружки) и ZFC (темные кружки) при $\mu_0 H = 0,1$ Тл. На вставке показана производная магнитной восприимчивости по температуре в режиме ZFC.

При $T_1 = 27,5$ К как в режиме FC, так и на ZFC на кривых $\chi_{\text{dc}}(T)$ (рис. 63) наблюдается резкий подъем с последующим расщеплением, сопровождающимся сильно искаженными функциями Бриллюэна, что характерно для магнетиков с остаточной намагниченностью. На кривой $d(\chi T)/dT$, имеется три пика при $T_1 = 27,5$ К, $T_2 = 19,4$ К и $T_3 = 8,1$ К (рис. 63). Примечательно, что аномалии при T_2 и T_3 имеют разные знаки, а именно: первое соответствует увеличению намагниченности, а второе уменьшению намагниченности.

Дополнительно измерена магнитная восприимчивости в переменном поле $\chi_{\text{ac}}(T)$ на различных частотах f в диапазоне $10^2 - 10^4$ Гц, представленная на рис. 64. В нашем случае анализируется сумма действительной части и мнимой т.е амплитуда динамической восприимчивости. Связано это с тем, что вклад мнимой части незначителен. Эти данные подтверждают наличие аномалий при T_1 , T_2 и T_3 . Положение этих аномалий не зависит от частоты. Однако при $T < T_3$ на всех кривых $\chi_{\text{ac}}(T)$ наблюдается широкий горб, величина и положение которого чувствительно зависят от частоты (рис. 64а), что позволяет предположить наличие в образцах различных магнитных доменов.

На наличие магнитных доменов также указывает петля гистерезиса на кривой $M(H)$ (рис. 64б). Остаточная намагниченность M_{rem} при 2 К составляет $0,05 \mu_B$ на формульную единицу с коэрцитивной силой $\mu_0 H_{cr} = 0,2$ Тл. Петли гистерезиса также присутствуют в областях $T_3 < T < T_2$ и $T_2 < T < T_1$, но менее выражены. Измерения импульсного магнитного поля при $T = 2,4$ К в полях до 27 Тл длительностью около 8 мс, свидетельствуют о появлении плато намагниченности $1/3$ от $\mu_0 H_1 = 7,8$ Тл до $\mu_0 H_2 = 19,9$ Тл (рис. 64б). На магнитный отклик в малых полях влияют магнитные домены. Середина плато соответствует $M_{plateau} = 2,2 \mu_B$ на формульную единицу, что, в свою очередь, приводит к g-фактору, $g = 4.4$, для эффективного полного магнитного момента Co^{2+} в $J_{eff} = 1/2$.

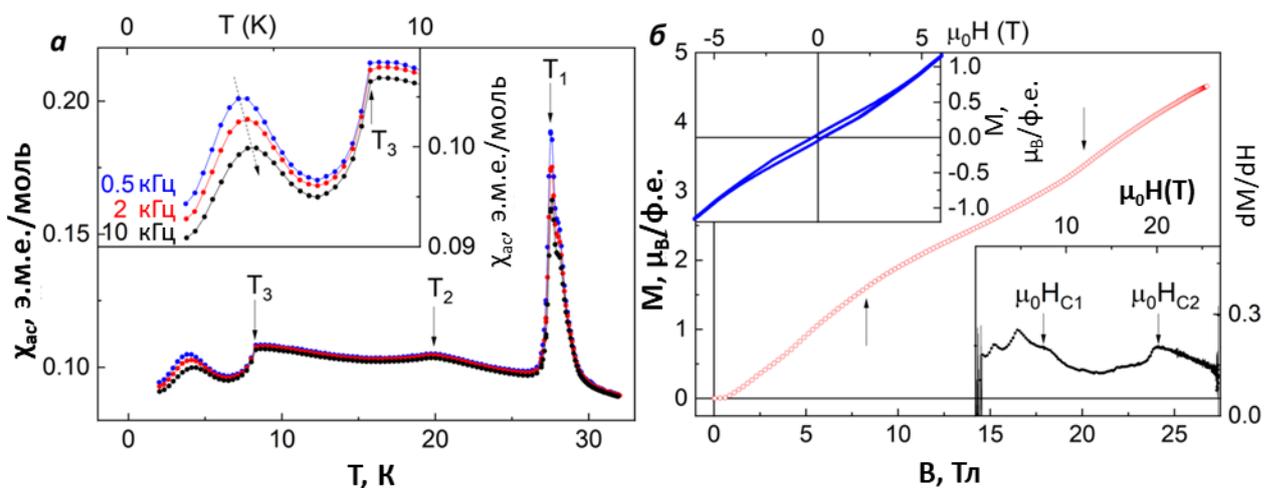


Рис. 64. а) Магнитная восприимчивость $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ снятая в переменном поле на различных частотах в диапазоне $10^2 - 10^4$ Гц. На вставке показано увеличение низкотемпературной области. б) Полевая зависимость намагниченности $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ в импульсном магнитном поле при $T = 2,4$ К (нижний предел измерений), где стрелками отмечены границы плато $1/3$ намагниченности. На вставке показана петля намагничивания, снятая при 2,4 К в постоянном магнитном поле.

Измеренная теплоемкость C_p для $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ показана на рис. 65а. На кривой $C_p(T)$ имеются три пика при $T_1 = 27,5$ К, $T_2 = 19,4$ К и $T_3 = 8,1$ К, соответствующие магнитным фазовым переходам. В то время как аномалии при T_1 и T_2 имеют ступенчатый характер и могут рассматриваться как признаки фазовых переходов второго рода, форма пика при T_3 почти симметрична, что свидетельствует о переходе первого рода. Это может быть связано со спонтанной магнитострикцией при T_3 .

Магнитный вклад C_m в теплоемкость, получен от C_p после вычитания суммы функций Дебая [94] и Эйнштейна [95] (рис. 65б). В магнитных полях аномалия при T_1 остается неизменной, аномалия T_2 подавляется в полях $\mu_0 H > 6$ Т, а при T_3 смазывается и

сдвигается в сторону более низких температур. Магнитная энтропия S_m , полученная интегрированием $C_m/T(T)$ при $\mu_0 H = 0$, показана на верхней вставке рис. 65а. S_m приближается к 17 Дж·К/моль, что близко к теоретическому значению $S_m = nR \ln(2J_{\text{eff}} + 1) = 17,3$ Дж·К/моль для $n = 3$ и $J_{\text{eff}} = 1/2$, но далеко от значения 34,6 Дж·К/моль, подходящего для описания магнитного состояния Co^{2+} ионов с $S = 3/2$. Тепловые и магнитные свойства $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ свидетельствуют о двойственности отклика ионов Co^{2+} при высоких и низких температурах. В то время как экспериментальные данные при высоких температурах хорошо согласуются с результатами расчетов при рассмотрении ионов Co^{2+} как ионов $S = 3/2$, данные при низких температурах предполагают рассмотрение ионов Co^{2+} как ионов с $J_{\text{eff}} = 1/2$. Такое значение эффективного полного магнитного момента указывает на наличие воздействия орбитального магнитного момента на спиновый для ионов Co^{2+} в структуре $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$.

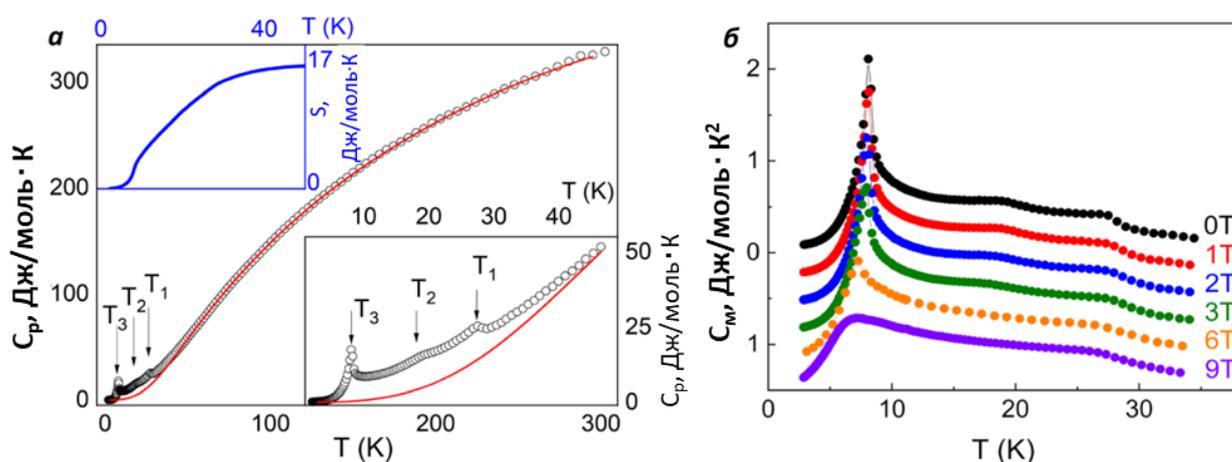


Рис. 65. а) Температурная зависимость теплоемкости C_p в $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, где стрелками указаны температуры, при которых происходят фазовые переходы, а сплошной линией – аппроксимация суммой функции Дебая и Эйнштейна. На нижней вставке показано увеличение низкотемпературной области. На верхней вставке показана температурная зависимость магнитной энтропии. б) Приведенная магнитная теплоемкость C_m/T $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ при различных магнитных полях.

3.6.3. Расчет обменных взаимодействий

Для интерпретации магнитных свойств $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, описанных в предыдущем разделе, рассмотрим шесть внутрислоевых обменных взаимодействий ($J_1 - J_6$), определенных на рис. 6ба, и три межслоевых обменных взаимодействий ($J_7 - J_9$), определенные на рис. 6бб. Пути обменных взаимодействий пролегают $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$ ($J_1 - J_4$) и

типа $\text{Co} - \text{O} - \text{Se} - \text{O} - \text{Co}$ (J_5 – J_9). Геометрические параметры, связанные с этими путями обмена и рассчитанные значения обменных интегралов перечислены в таблице 12.

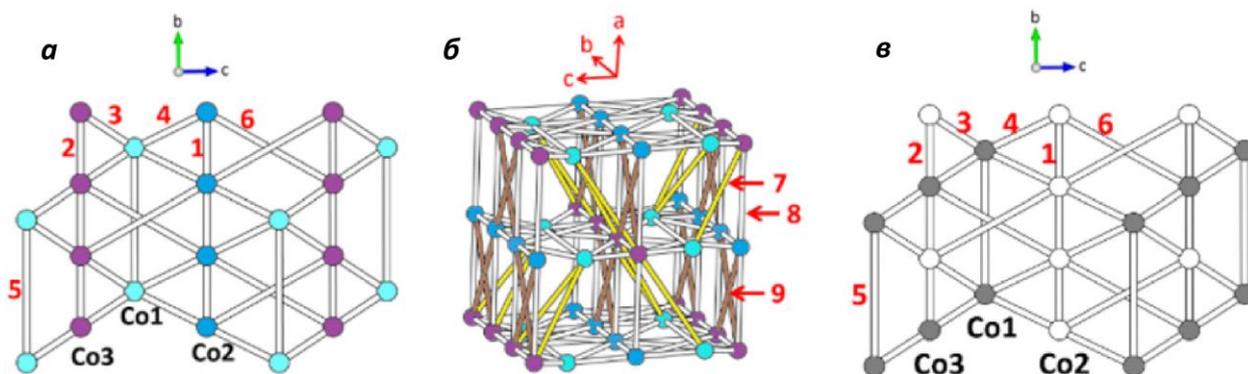


Рис. 66. Пути обменного взаимодействия а) внутри слоя, б) между слоями для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, где цифры 1 – 9 относятся к индексам J_1 – J_9 . в) Ферримагнитное упорядочение слоя, возникающее из сильно АФМ J_2 и J_4 , которое приводит к АФМ связи в цепочках Co_3 , но ФМ взаимодействию в цепочках Co_2 .

Анализ энергетического картирования был выполнен с использованием VASP [81] с обменно-корреляционным функционалом PBE [83] для 10 упорядоченных спиновых состояний $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$. Были проведены спин-поляризованные DFT+U расчеты [84] с $U_{\text{eff}} = 3$ и 4 эВ на Co.

В таблице 14 показано, что взаимодействия J_2 , J_4 , J_5 , J_6 и J_9 являются АФМ, но J_5 , J_6 и J_9 значительно более слабые, чем J_2 и J_4 . Это заставляет каждый кагомэ слой принимать ферримагнитное расположение спинов, как показано на рис. 66в, в котором спины в каждой цепочке Co_3 связаны антиферромагнитно, а спины каждой цепочки Co_2 связаны ферромагнитно. Исходя из этой идеи, можно ожидать, что такие ферримагнитные слои антиферромагнитно связаны с образованием основного магнитного состояния $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$. Однако это не так, поскольку сумма межслоевых спиновых обменов J_7 , J_8 и J_9 при таком расположении спинов обращается в нуль. Только когда спины каждой цепи Co_2 будут иметь АФМ связь, как это имеет место для цепи Co_3 , сумма межслоевых спиновых обменов не будет равна нулю, что приведет к снижению энергии. Четыре низкоэнергетических спиновых расположения (GS, E_1 , E_2 и E_3) $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, обнаруженные при проведении расчетов DFT+U с $U_{\text{eff}} = 3$ и 4 эВ, как показано на рис. 67, в основном состоянии (GS) и первом возбужденном состоянии (E_1), спины имеют АФМ-связь в цепочках Co_3 и Co_2 . Во втором возбужденном состоянии (E_2) спины имеют АФМ-связь в цепочках Co_3 , но ФМ-связь в цепочках Co_2 . В третьем возбужденном состоянии (E_3) спины

имеют ФМ-связь в цепочках Co3 и Co2. В состояниях GS и E₁ каждый слой является АФМ, и напротив, в состояниях E₂ и E₃ каждый слой является ферромагнитным.

Таблица 14. Геометрические параметры, связанные с путями спинового обмена, и значения спиновых обменов $J_1 - J_3$ (в К), определенные с помощью анализа энергетического картирования на основе вычислений DFT+U. Расстояния в Å, а углы в градусах.

Обменные взаимодействия	Геометрические параметры			Значения обменных интегралов, К	
	Co...Co	\angle Co-O-Co	O...Se ⁶⁺ ...O	$U_{\text{eff}} = 3$ эВ	$U_{\text{eff}} = 4$ эВ
J_1	3.228	101.3, 97.9	-	1.4	0.6
J_2	3.228	106.2, 96.9	-	20.7	16.3
J_3	2.934	92.2, 91.3	-	-1.3	-1.8
J_4	3.633	120.7	-	19.8	14.7
J_5	6.457	-	Yes, 2.569	7.3	5.5
J_6	6.458	-	Yes, 2.592	10.5	8.0
J_7	6.211	-	Yes, 2.647	2.3	1.7
J_8	5.622	-	No, 2.663	-0.1	-0.1
J_9	6.483	-	Yes, 2.663	9.2	7.1

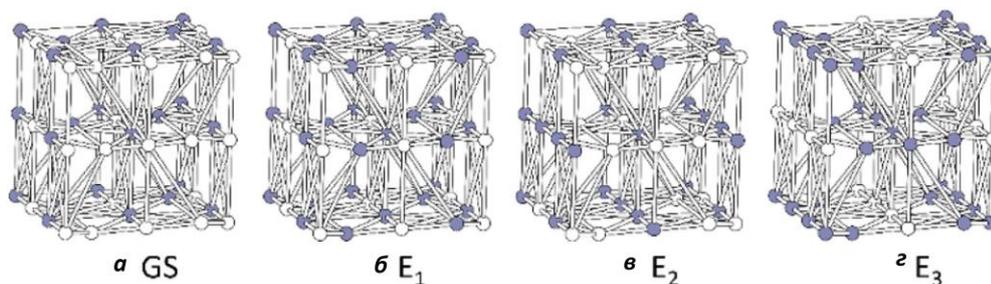


Рис. 67. Расположение спинов четырех состояний с наименьшей энергией а) – з), рассчитанных для $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, где заштрихованные и незаштрихованные сферы представляют различное направление спинов Co^{2+} .

Относительные энергии четырех состояний показаны в таблице 15, из которой видно, что разница энергий между состояниями E₁ и E₂ невелика. Относительные энергии этих четырех состояний определяются главным образом четырьмя внутрислойными обменными взаимодействиями (J_2 , J_4 , J_5 и J_6) плюс одним межслоевым обменным взаимодействием (J_9). В упорядоченном спиновом состоянии общий энергетический вклад данного обменного взаимодействия (например, одного из J_2 , J_4 , J_5 , J_6 и J_9) определяется суммированием этих понижающих и повышающих энергию вкладов. Общая сумма может означать понижение энергии, повышение энергии или ни то, ни другое. Эти три исхода в четырех упорядоченных спиновых состояниях обозначены надписями (+), (-) и (0) соответственно для каждого обменного взаимодействия в таблице 13, откуда следует, что

состояния GS и E_1 более стабильны, чем состояния E_2 , которое во многом обусловлено межслоевым спиновым обменом J_9 .

Таблица 15. Относительные энергии ΔE (в мэВ/ф.е.) четырех состояний с наименьшей энергией (GS, E_1 , E_2 и E_3), полученные из вычислений DFT+U.

	GS	E_1	E_2	E_3	
ΔE^a	0 (0)	2.84 (2.14)	3.40 (2.61)	4.25 (3.07)	ΔE^a
J_2	(+)	(+)	(+)	(-)	J_2
J_4	(0)	(0)	(+)	(+)	J_4
J_5	(+)	(-)	(-)	(-)	J_5
J_6	(+)	(+)	(0)	(+)	J_6
J_9	(+)	(+)	(0)	(+)	J_9

Магнитные свойства $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ отличаются от свойств сульфатного аналога $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ [55]. Последний претерпевает только один температурно-индуцированный переход при $T_N = 29$ К, но три последовательные метамагнитные переходы при ~ 1 , ~ 23 и ~ 27 Тл. 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 магнетоупорядоченных состояний.

3.7. Соединения структурного типа набокоита

В результате серии опытов нами удалось получить в однофазном виде ряд соединений в структурном типе набокоита общего состава $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$, а $\text{X} = \text{Br}$, $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$). Среди бромидных аналогов нам не удалось синтезировать натриевое соединение, подробнее об этом будет идти речь после описания структуры.

С целью замещения некоторой части ионов меди на немагнитный катион нами были предприняты попытки получить составы $\text{KZn}_x\text{Cu}_{7-x}\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, и было установлено, что твердый раствор образуется, по крайней мере, до $x \leq 4$.

Исходя из позиций сульфатной группировки в структурном типе набокоита, мы провели серии опытов с целью получения его селенатных аналогов $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SeO}_4)_5\text{Cl}$ (где $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$). Результат данных экспериментов не увенчался успехом, т.к. в ходе отжига ампулы с веществом разрушались. В некоторых случаях при понижении температуры отжигов и уменьшении времени отжига мы наблюдали образование селенитных фаз. Вероятно, также как и в растворе, Se^{6+} окислитель большей силы чем Te^{4+} , что приводило к

протеканию окислительно-восстановительных реакций восстановления селената до селенита с выделением газообразных продуктов в условиях наших синтезов, например, кислорода.

3.7.1. Кристаллическая структура

Согласно данным РСА, все семь полученных соединения изоструктурные минералу набокоиту [62, 63] и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/nsc$ (рис. 70, приложения 24, 25). Параметры элементарной ячейки имеют тенденцию к увеличению в зависимости от щелочного металла или галогена в составе (рис. 68). Различия параметров элементарной ячейки хорошо согласуются с изменением ионных радиусов щелочных металлов и атомов галогена. Из рис. 68 видно, что параметры соединений К, Rb и Cs изменяются более линейно и образуют так называемую калиевую группу, тогда как соединение Na показывает меньшие константы ячейки и объем.

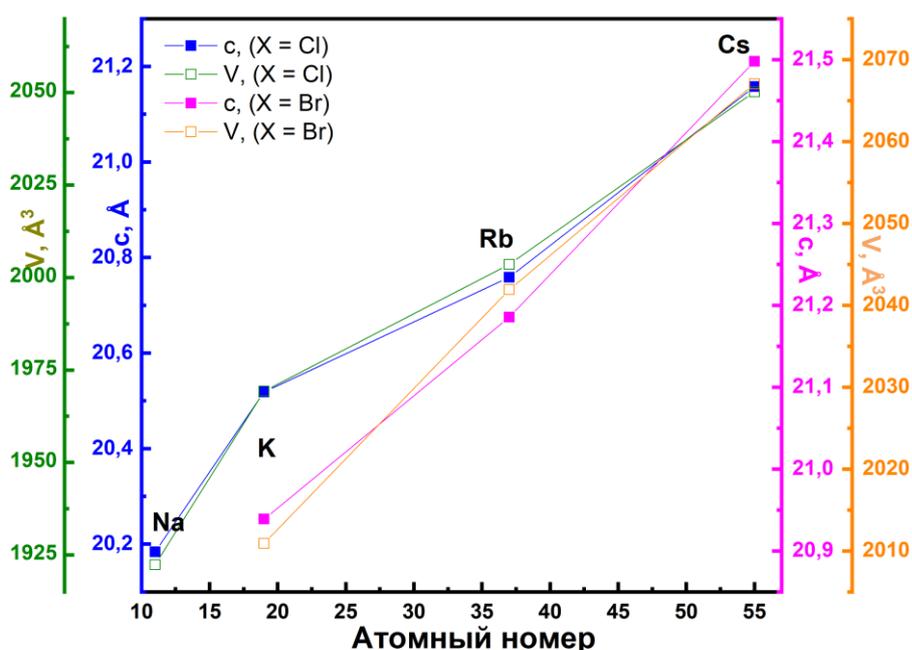


Рис. 68. Зависимости параметра c $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$ ($A = Na, K, Rb, Cs$; $X = Cl$ и Br) и объема ячейки от атомного номера щелочных металлов.

В структуре $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) имеются два структурно независимых иона серы, которые образуют тетраэдрические сульфатные группы $(SO_4)_2$. Иона Te^{4+} аналогично имеет один независимый атом и образует идеальную тетрагональную пирамиду TeO_4E с равными расстояниями $Te - O$. Кристаллическая структура $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ представлена на рис. 69.

Авторы [63] подчеркивают необычную координацию калия в минерале набоките. Первоначально координация атома калия в набоките описывалась как дисфеноид. Анализ наших данных вместе с данными для набокита, депонированного в ICSD (ICSD 68185) с использованием программы ToposPro [96], показывает, что более точно координацию натрия в $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ следует описывать как $\text{KЧ}(\text{Na}) = 4 + 4$ (четыре короткие связи и четыре Ван-дер-Ваальсовых), тогда как координацию K, Rb и Cs в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ следует описывать как $\text{KЧ}(\text{A}) = 12$. В зависимости от иона щелочного металла A^+ четыре ближайших атома кислорода располагаются на расстоянии 2.4 – 2.9 Å для хлоридов и 2.6 – 3 Å для бромидов, а дополнительные атомы кислорода на расстоянии 3.2 – 3.5 Å для хлоридов и 3.2 – 3.6 Å для бромидов.

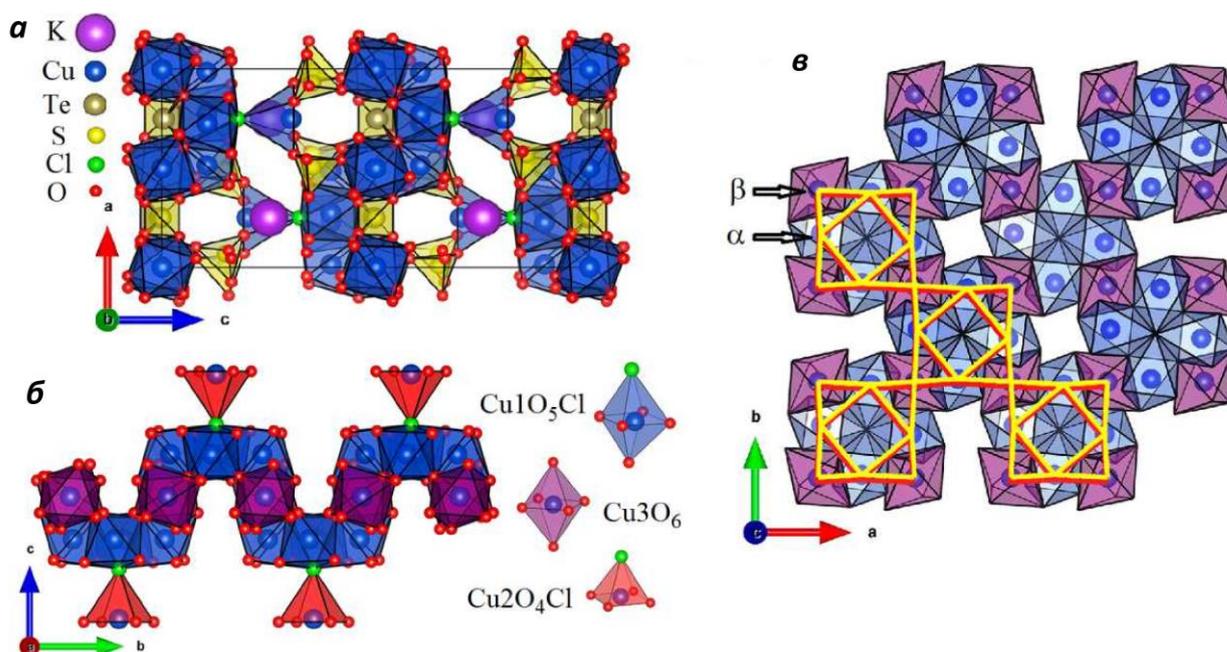


Рис. 69. а) Кристаллическая структура $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ в полиэдрическом представлении. Ионы K^+ показаны изолированными сферами. б) Изогнутая КРК представлена октаэдрами $\text{Cu}_1\text{O}_5\text{Cl}$ и Cu_3O_6 с общими ребрами и вершинами. Пирамиды $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$ декорируют КРК. в) Слой ионов Cu_1 и Cu_3 представляющий собой КРК, для наглядности отмечены α - и β -узлы решетки КРК.

Многогранники Вороного – Дирихле для катионов щелочных металлов показаны на рис. 71. Из этого представления видно, что телесный угол образованный атомом O2 в случае K, Rb и Cs становятся больше и минимален для Na. В следствии чего O2 не входит в координационное окружение для Na. Вероятно именно эта причина является ответом, вопроса неудачи синтеза $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Br}$ для которого расстояния связи Na – O становятся критическими для стабильности ячейки.

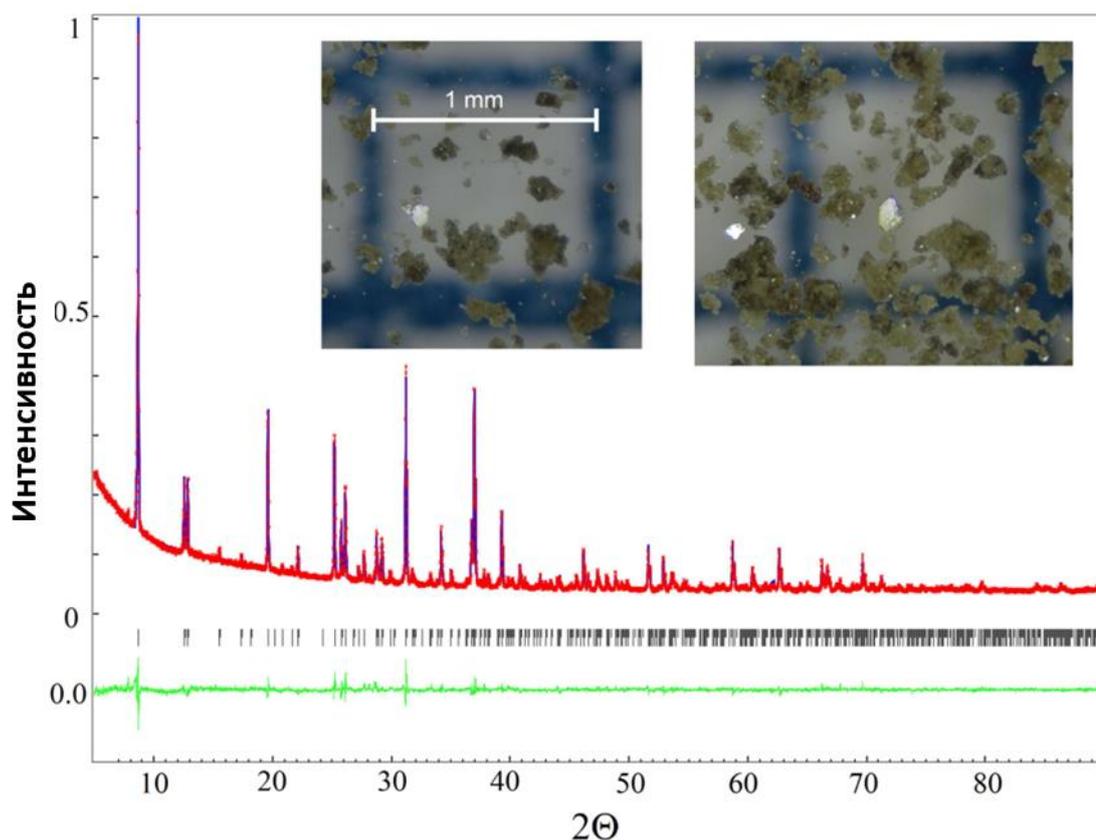


Рис. 70. Рентгенограмма порошка $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$. Красные точки относятся к экспериментальным данным, синяя линия – расчетный профиль, черные штрихи относятся к Брэгговским рефлексам, а нижняя линия зелёного цвета – разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.

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, как показано на рис. 69б. Полученная магнитная сеть показана на рис. 69в. Ее можно определить как декорированную КРК. Волнистые слои разделены сульфатными группами, что позволяет рассматривать магнитную структуру набокоитоподобных соединений как квазидвумерную. 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. Геометрические параметры КРК в $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$, представленные расстояниями $Cu1 - Cu1$ и $Cu1 - Cu3$, приведены в табл. 16.

Структуру твердого раствора $KZn_xCu_{7-x}TeO_4(SO_4)_5Cl$ ($x \leq 4$) затруднительно определить, из-за неприменимости метода рентгеновской дифракции для распознавания ионов Zn^{2+} в присутствии Cu^{2+} . Но фазовый состав хорошо подтверждается через метод РФА (приложение 9) и рентгеноспектральный микроанализ (EDX) (рис. 73а). Результаты EDX спектроскопии указывают на состав $K_{3,9}Cu_{16,3}Zn_{3,1}Te_{3,9}S_{22,2}O_{45,7}Cl_{4,9}$, что близко к загруженному $KZnCu_6TeO_4(SO_4)_5Cl$ составу. При успешной замене ионов Cu на Zn не статистически, а направленно по позициям представится возможность точечного «выключения» узла КРК в структуре набокоита.

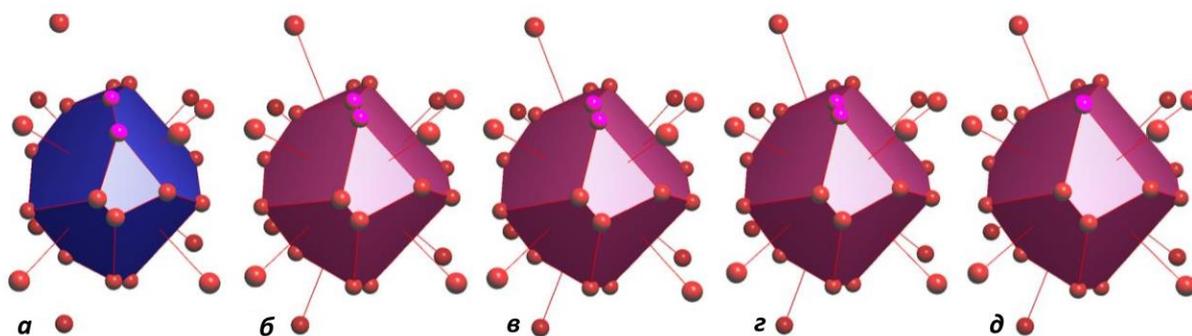


Рис. 71. Полиэдры Вороного – Дирихле для атомов A в кристаллической структуре $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ $A = Na$ (а), K (б), минерал Набокоит [58] (в), Rb (г) и Cs (д). Увеличение силы связи A с O_2 проиллюстрировано исчезновением одного ребра $O \cdots O$ (розовые вершины) в многогранниках Вороного – Дирихле.

Таблица 16. Изменение геометрии КРК в $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ ($A = Na, K, Rb, Cs$).

	Расстояние, Å	Расстояние, Å	Расстояние, Å	Расстояние, Å
A	Cu1-Cu3 (1)	Cu1-Cu3 (2)	Cu1-Cu1 (3)	Cu1-Cu2 (4)
Na	3.479(3)	3.095(3)	3.276(5)	4.553(5)
K	3.455(4)	3.088(4)	3.274(5)	4.629(6)
Rb	3.442(3)	3.105(3)	3.304(3)	4.700(5)
Cs	3.439(4)	3.135(4)	3.297(5)	4.875(7)
Cs (монокристалл при 120К)	3.4292(5)	3.1069(5)	3.2578(8)	4.8247(11)

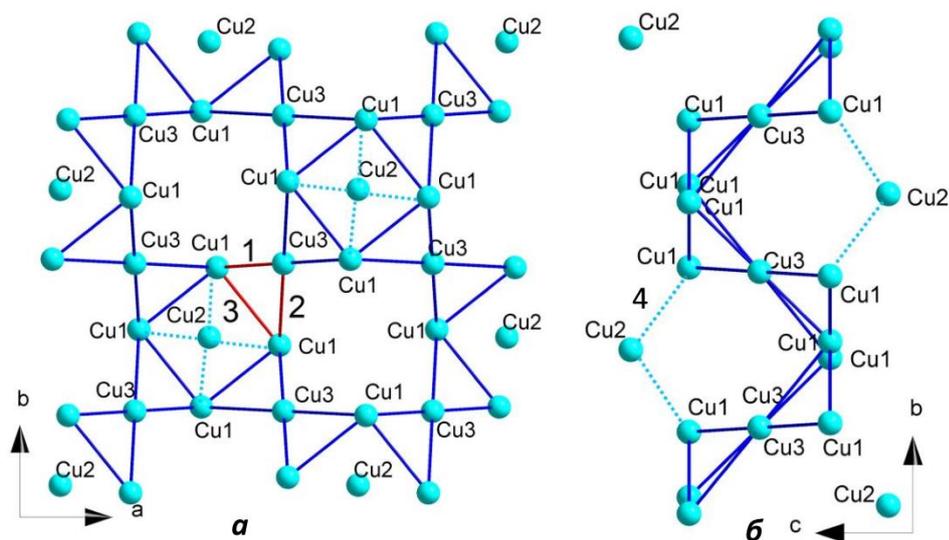


Рис. 72. Геометрия декорированной квадратной решетки кагоме в $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$. Пути суперобменного взаимодействия 1 – 3 отмечены красным цветом. Штриховыми линиями 4 отмечены фрустрированные взаимодействия $Cu1 - Cu2$.

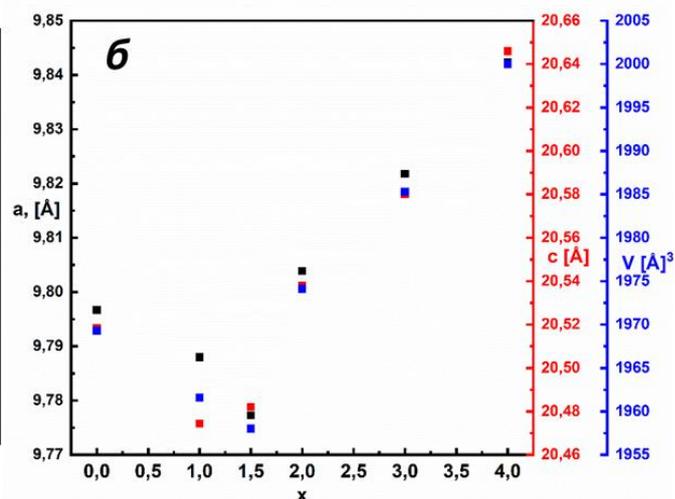
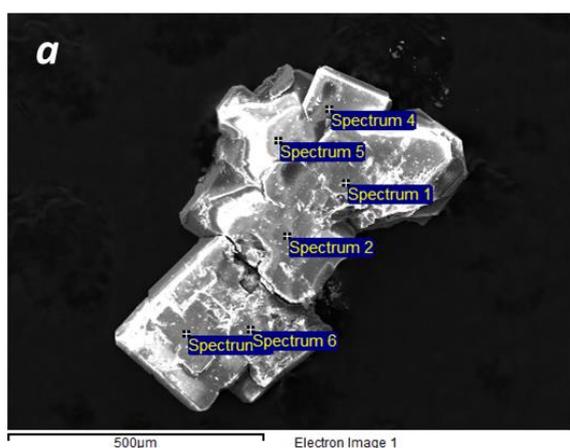


Рис. 73. а) Поликристалл $KZnCu_6TeO_4(SO_4)_5Cl$ и точки на которых проводилась EDX спектроскопия. б) Зависимость параметров элементарной ячейки для $KZn_xCu_{7-x}TeO_4(SO_4)_5Cl$ от степени замещения ионов Cu^{2+} на Zn^{2+} .

Результаты индиферирование рентгенограмм для $KZn_xCu_{7-x}TeO_4(SO_4)_5Cl$ ($x \leq 4$) показывают, что в зависимости от степени замещения Zn^{2+} ионов Cu^{2+} с $x = 1.5$ до $x = 4$ параметры элементарной ячейки закономерно возрастают. Однако, с $x = 0$ до $x = 1.5$ наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки (рис. 73б, табл. 17 и приложения 26-28). Таким образом наблюдается излом на значении $x = 1.5$, что вполне возможно описать замещением ионов Cu^{2+} на Zn^{2+} в конкретных кристаллографических позициях. Под данный критерий хорошо подходит позиция $Cu2$ в структуре набокоита, которые, как было описано

ранее, располагаются между слоями КРК в медной подрешетке. Если это так, то удастся полностью изолировать параллельные магнитные подсистемы по типу КРК.

Таблица 17. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для твердого раствора $KZn_xCu_{7-x}TeO_4(SO_4)_5Cl$, где $x = 0 - 4$.

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{wp}
$KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$	9.79668(7)	20.5185(2)	1969.26(3)	4.05
$KZn_1Cu_6TeO_4(SO_4)_5Cl$	9,7881(6)	20,474(2)	1961,6(2)	7.06
$KZn_{1,5}Cu_{5,5}TeO_4(SO_4)_5Cl$	9.7901(5)	20.506(1)	1965.4(2)	6.86
$KZn_2Cu_5TeO_4(SO_4)_5Cl$	9.8046(4)	20.539(1)	1974.5(2)	7.38
$KZn_3Cu_4TeO_4(SO_4)_5Cl$	9.8340(5)	20.604(1)	1992.6(1)	7.65
$KZn_4Cu_3TeO_4(SO_4)_5Cl$	9.8423(4)	20.646(1)	2000.0(1)	7.63

3.7.2. Магнитные и термодинамические свойства

3.7.2.1. $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$

Магнитные характеристики фазы $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ изучали на поликристаллическом образце, рентгенограмма которого показана на Рис.74. На кривых $\chi(T)$, снятых как в режимах FC, так и в режиме ZFC для $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ в первую очередь, виден острый пик при $T_N = 3,2$ К (рис. 74а). Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, показанная на правой вставке к рис. 74а, не является линейной даже при самых высоких температурах, что не позволяет определить основные параметры магнитной подсистемы в набокоите, т.е. температуру Кюри – Вейса и постоянную Кюри. При 300 К значение магнитной восприимчивости соответствует примерно 90% восприимчивости, ожидаемой для идеального парамагнетика с 7 спинами $S = 1/2$, g-фактором $g = 2$ на формульную единицу. В широком диапазоне температур кривая $\chi^{-1}(T)$ имеет вогнутый вид, что означает наличие широкого корреляционного горба около 150 К на зависимости $\chi(T)$.

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$, снятые при различных температурах, представлены на рис. 74б. Гистерезис в магнитоупорядоченной фазе при $T < T_N$ не наблюдался.

На кривой dM/dH при $T = 2$ К (верхняя вставка к рис. 74б) имеется два хорошо выраженных эффекта, первый пик в поле $\mu_0H_{c1} = 0,23$ Тл, такие пики типичны для спин-

флоп перехода в антиферромагнетике. Второй, имеет место изменение наклона dM/dH при $\mu_0 H_{c2} = 0,9$ Тл, характерное для спин-флип перехода в антиферромагнетике. На верхней вставке к рис. 72б стрелками отмечены поля пика H_{c1} и резкого изменения наклона H_{c2} .

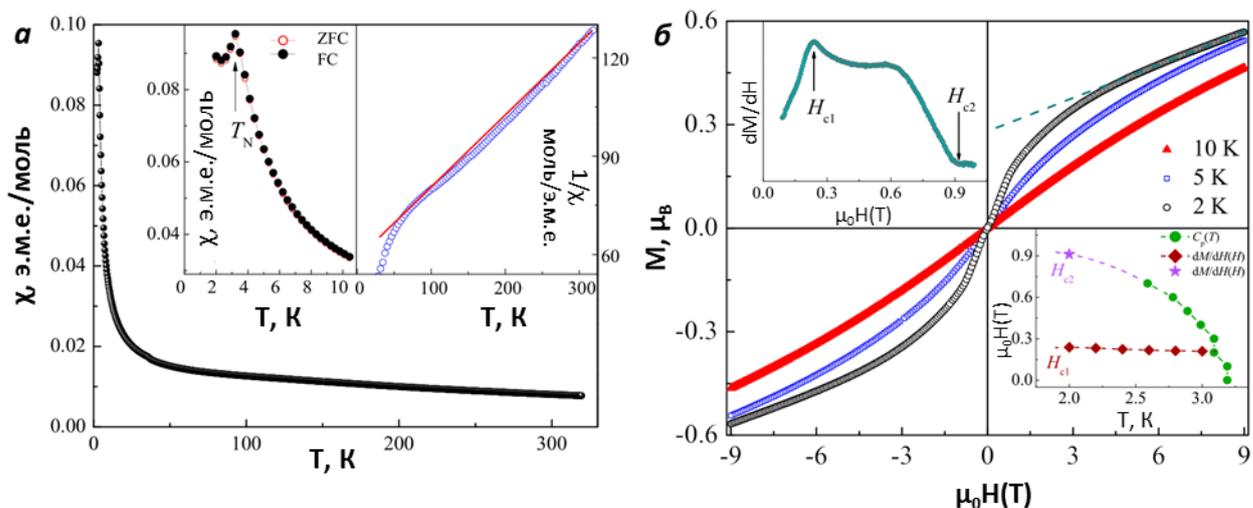


Рис. 74. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$, снятая при $\mu_0 H = 0,1$ Тл. На левой вставке увеличена низкотемпературная область как для ZFC, так и для FC режима. На правой вставке представлена кривая $\chi^{-1}(T)$. Сплошная линия указывает на нелинейность высокотемпературной области $\chi^{-1}(T)$. б) Полевые зависимости намагниченности M , снятые при различных температурах для $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$. Штриховая линия представляет собой линейную экстраполяцию кривой $M(H)$ при 2 К до нулевого магнитного поля. Вставка сверху: производная dM/dH от кривой, снятой при 2 К. Вставка внизу: магнитная фазовая диаграмма $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$.

На зависимости $C_p(T)$ видны две аномалии при $T_N = 3,2$ К и $T_{peak} = 5,7$ К, как показано на рис. 75. Резкая аномалия при более низких температурах подавляется внешним магнитным полем менее 1 Тл, как показано на вставке рис. 75а. Широкая аномалия на T_{peak} довольно устойчива к магнитному полю, слегка смещающемуся в сторону более низких температур по мере увеличения поля, как показано на рис. 75б. При магнитном поле 7 Тл она смещается вниз менее чем на 0,2 К. Ее форма отличается от стандартной формы аномалии Шоттки, поскольку она значительно уже. В соответствии с литературой [97] положение этого пика позволяет оценить ведущее обменное взаимодействие в системе $J \sim 60$ К.

Ранее в литературе также была проанализирована магнитная фазовая диаграмма магнетика с КРК и тремя неэквивалентными обменными взаимодействиями [98]. В

зависимости от соотношений этих трех обменов были предсказаны многочисленные основные состояния, включая классическую спиновую жидкость, порядок Нееля и конфигурацию $\uparrow\downarrow$. Случай $J_{\alpha\alpha} \neq J_{\alpha\beta'} \neq J_{\alpha\beta''}$ соответствует $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, проявляющему свойства бесщелевой спиновой жидкости вплоть до сверхнизких температур [64]. Судя по углам и расстояниям путей обменного взаимодействия, набокоит также может характеризоваться тремя неэквивалентными J . Магнитная подсистема $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ представлена изолированными ионами Cu^{2+} и искривленными слоями КРК, состоящими из ионов $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}3$. Эта решетка является сильно искаженной с тремя неэквивалентными расстояниями $(\alpha - \alpha) = 3,294 \text{ \AA}$, $(\alpha - \beta)' = 3,102 \text{ \AA}$ и $(\alpha - \beta)'' = 3,453 \text{ \AA}$, которые соответствуют обмену пути взаимодействия J , J' и J'' , как показано на рис. 76.

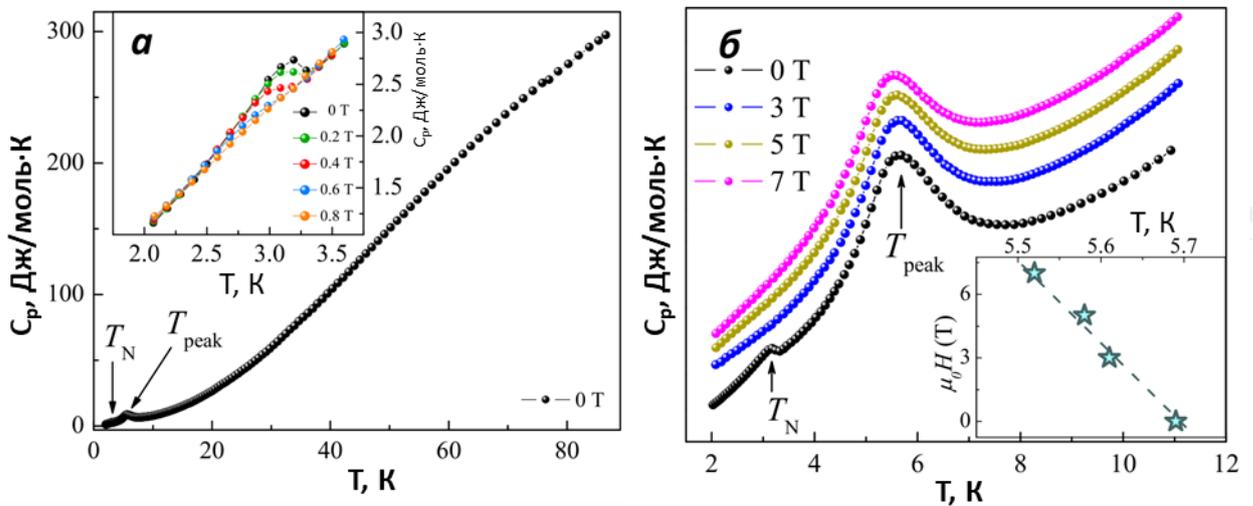


Рис. 75. а) Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p в $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, полученная при нулевом магнитном поле, вставка: увеличенные кривые $C_p(T)$ при $\mu_0 H < 1$ Тл в окрестности точки Нееля. б) Увеличенные кривые $C_p(T)$ при $\mu_0 H = 0, 3, 5$ и 7 Тл, для наглядности эти кривые сдвинуты относительно друг друга. Вставка: зависимость T_{peak} от магнитного поля.

Пик теплоемкости при $T_{\text{peak}} = 5,7 \text{ K}$ можно отнести к низколежащим синглетным возбуждениям внутри спиновой щели, что объясняет его устойчивость по отношению к магнитному полю [99].

$\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 3,2 \text{ K}$, что значительно ниже значений параметров обменного взаимодействия, оцененных в термодинамическом измерении. Такое «замораживание» спиновой жидкости, обусловленное не основным сильным обменным взаимодействием, а каким-либо более

слабым взаимодействием, приводящим иногда к сложным формам магнитного упорядочения [100, 101].

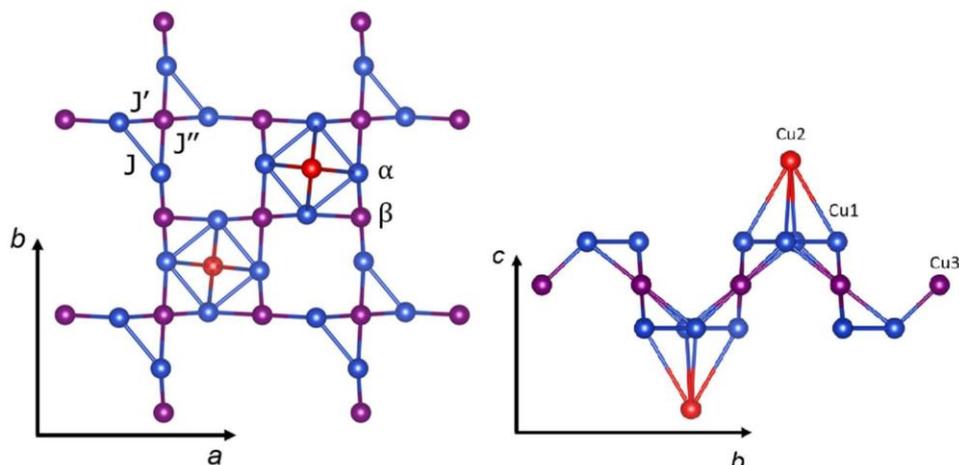


Рис. 76. Магнитная сетка в $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$, вид вдоль оси c (левая панель) и вдоль оси a (правая панель).

В результате синтетический набокоит $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ имеет своеобразное поведение КРК системы с дополнительными «декорирующими» ионами меди. Аномалию теплоемкости при $T_{peak} = 5.7$ К можно объяснить низколежащими синглетными возбуждениями, заполняющими синглет-триплетную щель, которая предположительно намного больше, чем синглет-синглетная щель. Эта щель исключает дальний порядок, который тем не менее наблюдался при $T_N = 3,2$ К в измерениях намагниченности, теплоемкости и магнитного резонанса. Это можно объяснить лишь тем, что декорирующие ионы Cu_2 упорядочены через виртуальные возбуждения спинов от сети ионов Cu_1 и Cu_3 в основном состоянии КРК. Данные ЭПР показывают, что магнитный порядок в набокоите неколлинеарный (приложение 29). Кроме того, были получены указания на образование антисегнетоэлектрического порядка при низких температурах (приложение 30).

3.7.2.2. Фазы $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ ($A = Na-Cs$)

После подробного рассмотрения магнитных свойств $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ перейдем к остальным представителям. На рис. 77а. изображены зависимости магнитной восприимчивости от температуры для $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ ($A = Na - Cs$) полученные на наших поликристаллических образцах, монофазность которых контролировали РФА. Из которых видно, что при высоких температурах кривые $\chi(T)$ в соединениях Na и Rb (как и для калиевого аналога) имеют изогнутый вид и не могут быть описаны законом Кюри-Вейса, так как результат подгонки сильно зависит от выбранного температурного окна. Предположительно, это связано с большими значениями параметров обменного

взаимодействия J в этих фазах, что приводит к формированию, так называемого, корреляционного режима при $T_{\max} \sim J$. В отличие от этого кривая $\chi(T)$ в $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ может быть описана законом Кюри-Вейса.

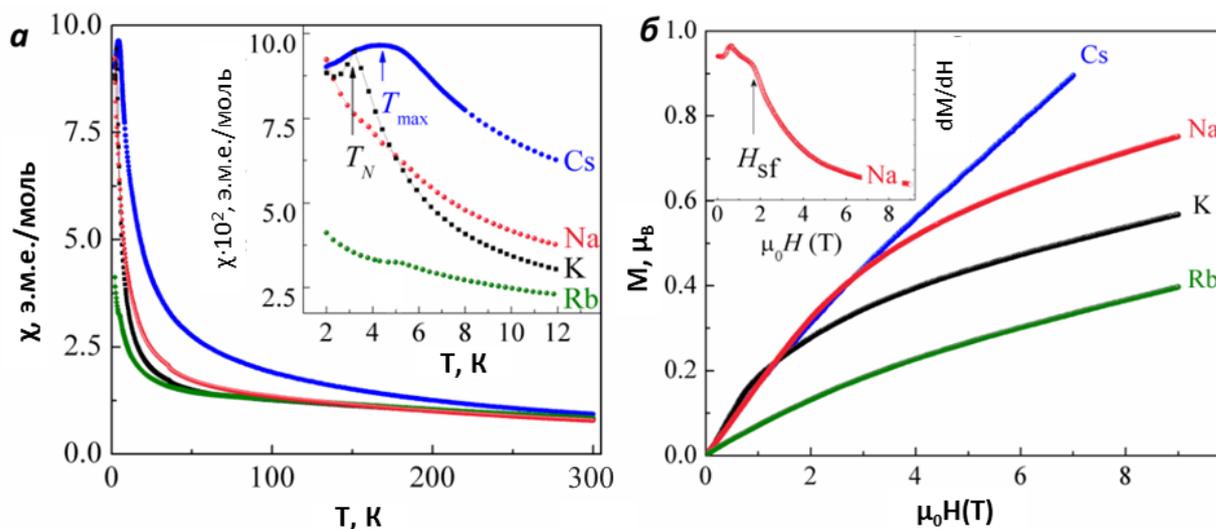


Рис. 77. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), снятые при $\mu_0 H = 0,1$ Тл в режиме ZFC. Врезка: расширенный диапазон низких температур. б) Полевые зависимости намагниченности в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), снятые при 2 К. Вставка: полевая зависимость производной dM/dH для соединения Na . Стрелкой отмечен спин-флоп переход.

Для $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ в диапазоне 200 – 300 К $\chi_0 = 1,8 \times 10^{-4}$ эме/моль, $C = 3,46 \pm 0,13$ эме·К/моль и $\theta = -80 \pm 6$ К. Значение константы Кюри определяет значение g-фактора $g = 2,29 \pm 0,09$, приемлемое для катионов Cu^{2+} в различном координационном окружении. Отрицательное значение температуры Вейса указывает на преобладание в системе антиферромагнитных обменных взаимодействий. При низких температурах наблюдается широкий горб при $T^* \sim 4,3$ К. Ниже этой температуры кривые, полученные в режимах FC (охлаждение в присутствии магнитного поля) и ZFC, расходятся. Такое поведение характерно для частично неупорядоченных систем спиновых стекол или спиновых кластеров.

Полевые зависимости намагниченности в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), снятые при 2 К, представлены на рис. 77б. В каждом соединении намагниченность при 9 Тл достигает значений, далеких от намагниченности насыщения. Полевая зависимость производной dM/dH в $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, показанная на вставке к рис. 77б, свидетельствует об аномалии спин-флоп перехода, отмеченной стрелкой при $\mu_0 H = 1,67$ Тл и характерной для антиферромагнетика. Подобная полевая зависимость наблюдалась и для

$\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ (рис 74б). В $\text{RbCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ такого поведения не наблюдали, что означает отсутствие в этих соединениях магнитного порядка вплоть до 2 К.

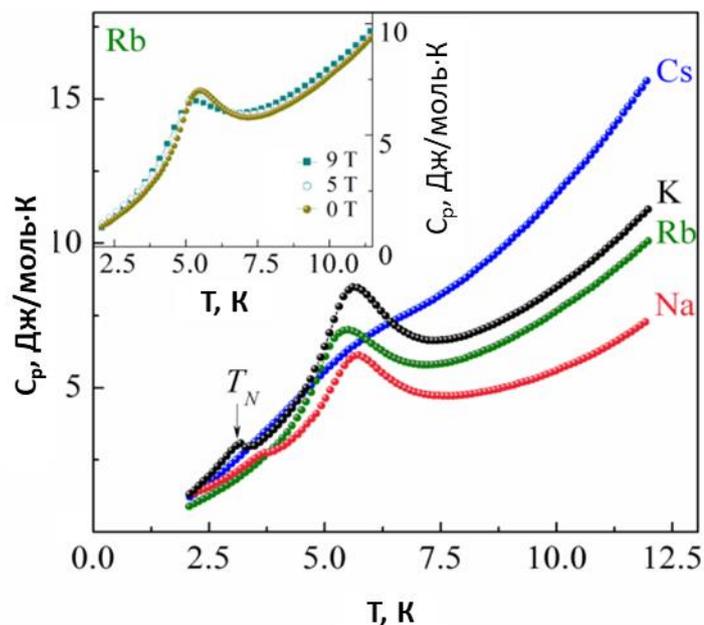


Рис. 78. Температурные зависимости теплоемкости в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Вставка: кривые $C_p(T)$ для соединения Rb , снятые при различных магнитных полях.

Температурные зависимости теплоемкости C_p в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ при низких температурах представлены на рис. 78. Как и при измерении магнитной восприимчивости, поведение $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ заметно отличается от такового в соединениях Na, K и Rb . Зависимость $C_p(T)$ в $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ показывает аномалию плечевого типа, которая эффективно подавляется магнитным полем. На зависимостях $C_p(T)$ в $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) около 5,5 К наблюдается ярко выраженная аномалия, на амплитуду и положение которой магнитное поле до 9 Тл практически не влияет, как показано на вставке к рис. 78 для соединения Rb . Дополнительные аномалии наблюдаются в $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ при 3,8 и 3,2 К соответственно, которые могут быть полностью подавлены магнитным полем около 1 Тл. Эти аномалии соответствуют установлению дальнего АФМ порядка.

Таким образом полученные соединения со структурным типом набоконита $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) демонстрируют низкотемпературный пик теплоемкости, предсказанный для КРК, устойчивый по отношению к магнитному полю до 9 Тл. Предположительно, эти пики относятся к синглет-синглетным переходам [97]. В случае $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ низкотемпературная аномалия больше похожа на плечо и может

подавляться магнитным полем. Это может быть связано с синглет-триплетными возбуждениями. Кроме того, $\text{NaCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ переходят в магнитоупорядоченное состояние. Температура Нееля выше в соединении с натрием. В соединениях с рубидием и цезием выше 2 К признаков дальнего порядка обнаружено не было. Однако нельзя исключать, что магнитное упорядочение будет иметь место при более низких температурах. Предположительно, дальний антиферромагнитный порядок, как ранее описывалось для $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, касается только чуждой КРК подсистемы ионов $\text{Cu}2$, в то время как ионы $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}3$ поддерживают состояние спиновой жидкости. Существование спиновой жидкости и дальнего магнитного порядка подтверждено во многих низкоразмерных магнитных системах. Обмен между ионами $\text{Cu}2$ может обеспечиваться виртуальными возбуждениями спиновой жидкости. Энергетический масштаб состояния спиновой жидкости на основе сетки $\text{Cu}1$ – $\text{Cu}3$ значительно больше, чем у антиферромагнитного состояния на основе оборванных ионов $\text{Cu}2$. В то время как внешнее магнитное поле в 9 Тл не оказывает заметного влияния как на форму, так и на положение широкого пика теплоемкости около 5,5 К, предсказанного для спиновой жидкости, значительно более низкое поле около 1 Тл полностью подавляет аномалию λ -типа при температуре Нееля.

Несмотря на схожую кристаллическую структуру в ряду от Na до Cs набокитоподобных соединений, магнитные и термические свойства соединений Cs заметно отличаются от свойств соединений Na, K и Rb. Очевидно, что такое изменение магнитных свойств связано с изменением расстояний Cu – Cu в структуре этих фаз. Вероятно, для $\text{CsCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ соединения пройден какой-то критический предел расстояний Cu – Cu, который приводит к сильному изменению физических свойств.

Данные исследования дали ключевую информацию о том, что существование межслоевых ионов Cu^{2+} оказывает незначительное влияние на магнитную систему слоев КРК. Синтез семейства набокитоподобных соединений с систематически изменяющимися параметрами открывает перспективу проверки многочисленных модельных концепций, предложенных для этого класса низкоразмерных магнетиков.

4. 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 искомых явлений.

Общим мотивом настоящей работы является целенаправленный синтез новых соединений со структурой, обладающей заданным распределением в ней ионов магнитных переходных металлов. Наш дизайн таких кристаллов базировался на известной концепции о стереохимическом эффекте неподеленной электронной пары р-элементов в средних степенях окисления, таких как халькоген (IV). Под воздействием этого эффекта «химических ножниц» ожидается возникновение в структуре полостей, каналов, которые могут быть расширены до слоя введением в состав соединения галогенид-ионов или халькогенатных группировок. Поэтому наличие в одном соединении переходных ионов, катионов с неподеленными электронными парами, галогенид-ионов или халькогенатных групп, по нашей концепции, должно способствовать фрагментации структуры и тем самым – возникновению низкоразмерной магнитной подструктуры. Исходя из изложенных соображений, выбрали объекты исследования настоящего исследования.

Реализация низкоразмерной кристаллической структуры, однако, не означает автоматически обязательное формирование магнитной низкоразмерности. В этой связи в качестве первичного, чисто качественного критерия оценки перспективности обнаружения в анализируемой фазе искомых магнитных свойств мы использовали оценку величин расстояний между ионами М–М переходных металлов в структурах. Справедливость прогноза тестировали экспериментальной диагностикой магнитных характеристик синтезированных фаз.

Полученный экспериментальный материал позволяет сделать некоторые общие выводы. Прежде всего предложенный подход к поиску фаз заданного типа позволяет получить магнетики различной размерности: от нульмерных димеров, как в $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, и одномерных цепочек, как в $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$, до двумерных, как в $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$ и $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ (A = Na, K, Rb, Cs и X = Cl, Br).

Получение газотранспортным способом и характеристика монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ дает возможность в сопоставлении с известным соединением $\text{PbCu}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ [42] предположить влияние изменения состава на конечные свойства

фазы. Близость структур этих производных и подробно охарактеризованные нами магнитные свойства первого из них позволяют ожидать проявления низкоразмерных магнитных свойств и у второго.

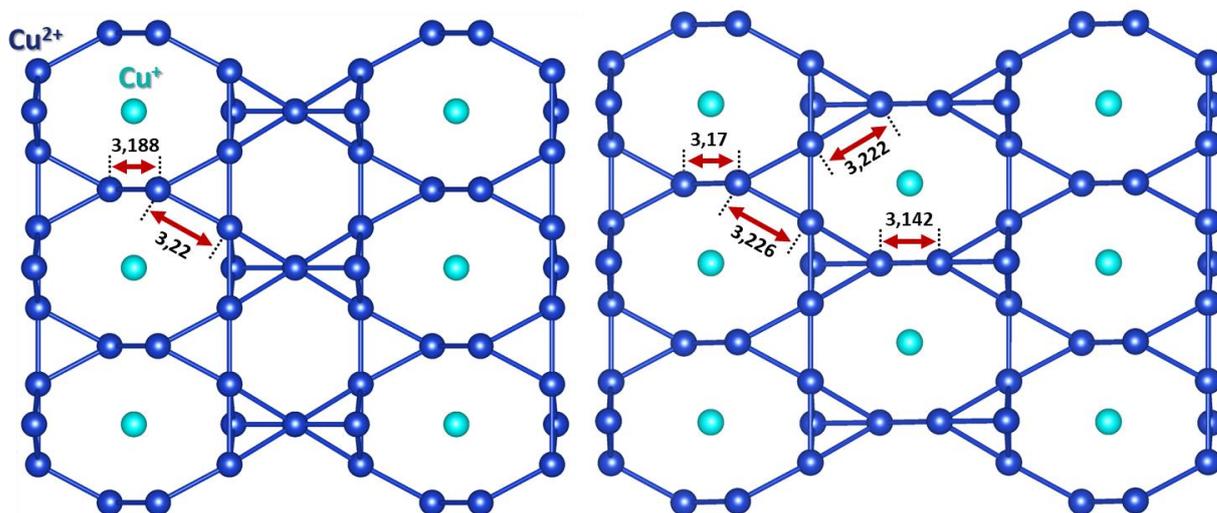


Рис. 79. Подрешетка из атомов меди в структуре (слева) $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$ и (справа) $PbCu_6O_2(SeO_3)_2Cl_5$. На рисунках изображены некоторые расстояния Cu-Cu в Å.

Состав $PbCu_6O_2(SeO_3)_2Cl_5$ отличается от $Pb_2Cu_{10}O_4(SeO_3)_4Cl_7$ включением в него дополнительного $CuCl_2^-$, который формирует в магнитной подрешетке 8-угольные фрагменты в отличие от 6-угольных в $Pb_2Cu_{10}O_{4etc}(SeO_3)_4Cl_7$ (рис. 79). Это изменение, вероятно, приведет к образованию новой пары димеров Cu – Cu с коротким расстоянием 3.142 Å во фрагментах, изолированных от остальной части магнитной подсистемы, где расстояния Cu – Cu = 3.222 Å. В результате такого изменения в магнитной подструктуре $PbCu_6O_2(SeO_3)_2Cl_5$ весьма вероятно ожидать, что основной магнитный вклад будет осуществляется цепочками, построенными из треугольников. Тогда взаимодействие между треугольниками и будет задавать характер магнитного упорядочения в системе.

Сравнение магнитных свойств $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ и $Co_3(SeO_3)(SO_4)(OH)_2$ [55] демонстрирует существенность замены типа халькогена. Для $Co_3(SeO_3)(SO_4)(OH)_2$ наблюдается один температурно-зависимый магнитный переход с тремя метамгнитными переходами, в то время как $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ претерпевает три последовательных температурно-зависимых магнитных перехода. Эти расхождения связаны с изменением расстояния между богатыми кобальтом слоями за счет замены серы на селен. Сложная система межслоевых обменных взаимодействий приводит к формированию четырех спиновых состояний в веществе.

Наиболее показательно интересующая нас закономерность прослеживается в рядах соединений структурного типа набокоита общего состава $ACu_7TeO_4(SO_4)_5X$ ($A = Na - Cs$; $X = Cl$ и Br). Здесь, во-первых, четко прослеживается увеличение параметров элементарной ячейки с изменением атома щелочного металла или галогена. Значительнее всего изменения касаются параметра c , что связано с расположением атомов щелочного металла и галогена в структуре. Во-вторых, здесь ясно сказывается геометрический фактор – хлоридные производные получены для $A = Na - Cs$, а бромидные - лишь для крупных ЩМ; частичная замена меди на цинк возможна только в очень ограниченном интервале концентраций. Последнее вероятно связано с тем, что ионы цинка замещают медь лишь в строго определенных кристаллографических позициях, что приводит к точечному «выключению» узла КРК в структуре набокоита. Ситуация с щелочными катионами и галогенид ионами в этих кристаллах связывается нами с изменением координационных чисел ЩМ в данной структуре, обусловленном ростом их ионных радиусов. Кристаллохимические особенности $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ обуславливают образование в нем спиновой жидкости в КРК из ионов Cu^{2+} . Натриевый и рубидиевый аналоги демонстрируют магнитное поведение, схожее с калиевым, в то время как магнитные свойства цезиевого представителя заметно отличается от наблюдаемого у его аналогов. Очевидно, что такая особенность магнитных свойств фаз этого семейства связана с изменением расстояний $Cu - Cu$ в их структуре. Вероятно, для $CsCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ пройден определенный критический предел расстояний $Cu - Cu$, который приводит к сильному изменению физических свойств. В свою очередь, увеличение расстояния между гетерополиэдрическими слоями приводит к смещению температуры T_N в более низкотемпературную область для случаев $A = Na, K$ и предположительно для Rb . Для $CsCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ изменение параметров становится критическим для магнитных свойств, которые становятся более похожи на состояние спинового стекла.

Исходя из группы известных соединений с магнитной подрешеткой в виде КРК ($KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$, $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$ [104], $PbCu_6BiO_4(SeO_3)_4(OH) \cdot H_2O$ [105], $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$ [64], $KCu_6FeBiO_4(SO_4)_5Cl$ [62], $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4Cl_{2.23}(OH)_{0.77}$ [106]) можно сделать вывод, что для формирования такого рода фрагмента необходим определенный химический состав. В этот состав должны входить магнитные ионы с явно выраженным эффектом Ян-Теллера, которое формирует координационное окружение по типу искаженного октаэдра $4 + 2$. Таких кристаллографически независимых ионов в структуре должно быть как минимум два. При формировании такой подрешетки необходимы ещё два структурных блока. Для первого необходимо, чтобы он был

хиральным и через него проходила ось четвертого порядка, а для второго инверсионная ось четвертого порядка. В качестве первого блока хорошо подходят Te^{4+} и Bi^{3+} , которые благодаря неподеленной электронной паре формируют хиральное координационное окружение. А в качестве второго хорошо подходят тетраэдрические SO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Эти составляющие способны формировать гетерополиэдрический слой с подрешеткой по типу КРК, которые могут соединяться между собой различными способами.

В семействе $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ и Yb ; $x = 1.63 - 1.7$) наряду с уменьшением объема элементарной ячейки при переходе от производных Eu к Yb имеется суперпозиция селенитной и селенатной группировки, а для ранее известных $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ и Er) наблюдается разупорядочение селенатной группировки на две близлежащие позиции. Аналогично у $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{ChO}_4)(\text{OH})_2$ ($\text{Ch} = \text{S}$ и Se) имеет место подобного же рода разупорядочение селенатной группировки у селенатного аналога, а у обоих селенит-халькогенатов - разупорядочение селенитной группы на два близлежащих эквивалентных положения. Согласно недавно опубликованной работе, не вошедшей в обзор литературы, в структуре очень близкого по составу и параметрам элементарной ячейки соединения $\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ [103] нет разупорядочения халькогенитных группировок, но при этом в пустотах каркаса находятся слабо связанные молекулы воды с заселённостью в 75%. Эти факты дают основание утверждать, что в семействе халькогенит-халькогенатов из-за наличия в структуре большого количества полостей и каналов высок шанс разупорядочения атомов халькогена на близлежащие положения, либо заселение этих пустот частично другими нейтральными молекулами.

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 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 Å. 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 $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$, по отношению к которому изначально выдвигалась гипотеза о возможном двумерном магнетизме, но наличие сильных обменных взаимодействий в димере $\text{Cu}_3 - \text{Cu}_3$ (1071.4/951.5 К) изолировала его

от остальной части кристалла. Таким образом двумерная подрешетка по типу сот оказалась разорванной на отдельные цепочки лестничного типа. Подобный же эффект наблюдается в $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$, где имеется димер $\text{Cu1} - \text{Cu1}$ со значением $J_1 = 438 \text{ K}$, а остальные взаимодействия с димером значительно слабее, что приводит этот димер в изолированное состояние. Такие «несостыковки» вполне понятны: предложенный нами критерий носит качественный характер, и 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.

5. 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 искомым 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 Cu^{2+} . В то же время ионы 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 Cu^{2+} при 3.8 К, но для $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ (где А = Rb и Cs) такого упорядочения не наблюдается при температурах выше 2 К.

Список литературы

1. Christy A., Mills S., Kampf A. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. // *Mineralogical Magazine*. 2016. V. 80. P. 415-545.
2. Mao J.-G., Jiang H.-L., Kong F. Structures and Properties of Functional Metal Selenites and Tellurites. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8498-8510.
3. Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. Transition Metal Selenite Halides: A Fascinating Family of Magnetic Compounds. // *Crystals* 2018 V. 8. P. 159.
4. Gillespie R.J., Nyholm R.S. Inorganic Stereochemistry. // *Quart. Rev.* 1957. V. 11. P. 339-380.
5. Andersson S., Åström A. The stereochemistry of the inert pair in some solid oxides or oxide fluorides of Sb^{3+} , Bi^{3+} and Pb^{2+} . // *Solid State Chem., Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* 1972. V. 364. P. 3-14.
6. Кондратюк И.П., Мурадян Л.А. Писаревский Ю.В., Симонов В.И. Прецизионное рентгеноструктурное исследование акустооптических монокристаллов $\alpha\text{-TeO}_2$. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. С. 609-617.
7. Galy J., Meunier G., Andersson S., Åström A. Stéréochimie des éléments comportant des paires non liées: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), et Bi(III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures). // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 13. P. 142-159.
8. Hamani D., Masson O., Thomas P. Localization and steric effect of the lone electron pair of the tellurium Te^{4+} cation and other cations of the p-block elements. A systematic study // *J. Appl. Crystallogr.* 2020. V. 53. P. 1243-1251.
9. Becke A.D., Edgecombe K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 5397-5403.
10. Leciejewicz J. The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. // *Z. Kristallogr.* 1961. Bd. 116. S. 345-353.
11. Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P., Mirgorodsky A., Merle-Méjean T., Frit B. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma\text{-TeO}_2$. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. V. 61. P. 1499-1507.
12. Loopstra O.B., Goubitz K. The Structures of Four Caesium Tellurates // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42. P. 520-523.
13. Mishra K.K., Achary S.N., Chandra S., Ravindran T.R., Sinha A.K., Manavendra N. Singh M.N., Tyagi A.K. Structural and Thermal Properties of BaTe_2O_6 : Combined Variable-

- Temperature Synchrotron X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy, and ab Initio Calculations. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 8994-9005.
14. Hamani D., Mirgorodsky A., Masson O., Merle-Méjean T., Colas M., Smirnov M., Thomas P. Crystal chemistry peculiarities of $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 637-643.
 15. Chi E.O., Ok K.M., Porter Y., Halasyamani P.S. $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16}$: A New Molybdenum Tellurite with Second-Harmonic Generating and Pyroelectric Properties // *Chem. Mater.* 2006. V.18. P. 2070–2074.
 16. Mayer H., Pupp G. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ // *Z. Kristallogr.* 1977. Bd. 149. S. 321-333.
 17. Kholodkovskaya L.N., Dolgikh V.A., Popovkin B.A. The Crystal Structure of the New Pyroelectric Phase $\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{O}_9\text{Br}_2$ // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 116 P. 406-408.
 18. Anderson P.W. Resonating valence bonds: a new kind of insulator? // *Mater. Res. Bull.* 1973. V. 8. P. 153-160.
 19. Savary L., Balents L. Quantum spin liquids: a review // *Rep. Prog. Phys.* 2017. V. 80. P. 016502.
 20. Hess C. Heat conduction in low-dimensional quantum magnets // *Eur. Phys. J. Special Topics* 2007. V. 151. P. 73-83.
 21. Zorko A., Gomilšek M., Pregelj M., Ozerov M., Zvyagin S.A., Ozarowski A., Tsurkan V., Loidl A., Zaharko O. Electron spin resonance insight into broadband absorption of the $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ metamagnet. // *AIP Advances* 2016. V. 6. P. 056210.
 22. Semeghini G., Levine H., Keesling A., Ebadi S., Wang T.T., Bluvstein D., Verresen R., Pichler H., Kalinowski M., Samajdar R., Omran A., Sachdev S., Vishwanath A., Greiner M., Vuletic V., Lukin M. D. Probing topological spin liquids on a programmable quantum simulator. // *Science* 2021. V. 374. P. 1242-1247.
 23. Charkin D.O., Kayukov R.A., Zagidullin K.A., Siidra O.I. Chemical vapor transport and solid-state exchange synthesis of new copper selenite bromides. // *Solid State Sci.* 2017. V. 64. P. 109-113.
 24. Kovrugin. V.M., Colmont M., Mentré O., Siidra O.I. Dimers of oxocentred $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in two novel copper selenite chlorides, $\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{Na}_2[\text{Cu}_7\text{O}_2](\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, and related minerals and inorganic compounds. // *Miner. Mag.* 2016. V. 80. P. 227-238.
 25. Becker R., Berger H., Johnsson M. Monoclinic $\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$: An oxohalide with an unusual CuO_4Cl trigonal–bipyramidal coordination. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2007. V. 63. P. i4–i6.

26. Millet P., Bastide B., Johnsson M. $\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$: a new oxochloride of copper(II) and selenium(IV). // *Solid State Commun.* 2000. V. 113. P. 719-723.
27. Krivovichev S.V., Shuvalov R.R., Semenova T.F., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedral III. Crystal structure of georgbokiite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. // *Z. Kristallogr.* 1999. Bd. 214. S. 135-138.
28. Galy J., Bonnet J.J., Andersson S. The Crystal Structure of a New Oxide Chloride of Copper (II) and Selenium (IV): $\text{Cu}_5\text{Se}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$. // *Acta Chem. Scand.* 1979. V. A33. P. 383-389.
29. Vergasova L.P., Semenova T.F., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Zolotarev A.A.Jr., Ananiev V.V. Nicksobolevite, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$, a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia. // *Eur. J. Mineral.* 2014. V. 26. P. 439-449.
30. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F., Rozhdestvenskaya L.V. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedral, I. Crystal structure of chloromenite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$. // *Z. Kristallogr.* 1998. Bd. 213. S. 645-649.
31. Bastide B., Millet P., Johnsson M., Galy J. Synthesis of copper(II) and selenium(IV) oxochlorides by chemical transport reaction: Crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$. // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. P. 847-855.
32. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Armbruster T., Pankratova O.Y. Crystal Structure of $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$, a New Heterovalent Copper Compound. // *Dokl. Chem.* 2004. V. 399. P. 226-228.
33. Rabbani F., Svengren H., Zimmermann I., Hu S., Laine T., Hao W., Åkermark B., Åkermark T., Johnsson M. Cobalt selenium oxohalides: Catalysts for water oxidation. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 3984-3989.
34. Johnston M.G., Harrison W.T.A. Barium cobalt chloride selenite, $\text{Ba}_2\text{CoCl}_2(\text{SeO}_3)_2$. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2002. V. 58. P. i49-i51.
35. Hu S., Johnsson M., Synthesis and crystal structure of $\text{Fe}_6\text{Ca}_2(\text{SeO}_3)_9\text{Cl}_4$ —A porous oxohalide. *Dalton Trans.* 2013, 42, 7859–7862.
36. Hamida M.B., Wickleder M.S. $\{[\text{CoCl}_{2/2}\text{O}_{4/1}]\}$ -Dimere in der Kristallstruktur von $\text{CoNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$. // *Z. Kristallogr.* 2005. Bd. 22. S. 141.
37. Wickleder M.S., Hamida M.B. $\text{CoSm}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CuGd}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, $\text{MnSm}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, $\text{CuGd}_2(\text{SeO}_3)_4$ und $\text{CuSm}_2(\text{SeO}_3)_4$: Übergangsmetallhaltige Selenite von Samarium und Gadolinium. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. Bd. 629. S. 556-562.
38. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C., Vergasova L.P. The Crystal Structure of Allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, A Mineral With Well-Defined Cu^+ And Cu^{2+} Positions. // *Can. Miner.* 2006. V. 44. P. 507-514.

39. Burns P.C., Krivovichev S.V., Filatov S.K. New Cu^{2+} coordination polyhedra in the crystal structure of burnsite, $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$. // *Can. Miner.* 2002. V. 40. P. 1587-1595.
40. Shuvalov R.R., Vegasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra, O.I., Rudashevsky, N.S. Prewittite, $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$, a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: Description and crystal structure. // *Am. Miner.* 2013. V. 98 P. 463-469.
41. Kovrugin V.M., Siidra O.I., Mentré O., Krivovichev S.V. Structural variety of novel Pb and Bi selenites. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2013. V. 69. P. s134.
42. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Mentré O., Al-Shuray A., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Oxocentered Cu (II) lead selenite honeycomb lattices hosting Cu (I) Cl 2 groups obtained by chemical vapor transport reactions. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 9563-9566.
43. Cao X.-L., Kong F., Hu C.-L., Xu X., Mao J.-G. $\text{Pb}_4\text{V}_6\text{O}_{16}(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pb}_2\text{VO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, and $\text{PbVO}_2(\text{SeO}_3)\text{F}$: New Lead(II)–Vanadium(V) Mixed-Metal Selenites Featuring Novel Anionic Skeletons. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 8816-8824.
44. Gemmi M., Campostrini I., Demartin F., Gorelik T.E., Gramaccioli C.M. Structure of the new mineral sarrabusite, $\text{Pb}_5\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4$, solved by manual electron diffraction tomography. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2012. V. 68. P. 15-23.
45. Wu H.C., Denisova K.N., Menzel D., Chandrasekhar Kakarla D., Maximova O.V., Kuo T.W., Yang Z.H., Lee C.H., Li W. H., Berger H., Wang C.W., Chang C.K., Chuang Y.C., Lin J.-Y., Gooch M., Chu C.W., Vasiliev A.N., Yang N.D. Antiferroelectric antiferromagnetic type-I multiferroic $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2019. V. 100. P. 245119.
46. Apostolova I.N., Apostolov A.T., Wesselinowa J.M. Multiferroic properties of the antiferroelectric-antiferromagnetic $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ // *Phys. Lett. A.* 2021. V. 407. P. 127480.
47. Вергасова Л.П., Кривовичев С.В., Бритвин С.Н., Филатов С.К., Бернс П.К., Ананьев В.В. Аллохалькоселит $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ - новый минерал из вулканических эксгаляций (Камчатка, Россия). // *Зап. Всер. Минерал. Общест.* 2005. Т. 134. С. 70-74.
48. Zangen M., Cohen A. Studies on alkaline earth sulfites. VII. Hydrogen bonding and the location of hydrogen atoms in the crystal structure of $\text{CaSO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$ // *Chem. Lett.* 1984. V. 1. P. 797-800.
49. Mangio R., Langer V., Johansson L.G. Structure and properties of calcium sulfate sulfite dodecahydrate. // *Acta Chem. Scand.* 1991. V. 45. P. 572-577.
50. Buchmeier W., Engelen B., Lutz H.D. Kristallstruktur von Bariumsulfitsulfat, $\text{Ba}(\text{SO}_3)_{0.3}(\text{SO}_4)_{0.7}$ Bzw. $\text{BaSO}_{3.7}$ // *Z. Kristallogr.* 1988. Bd. 183. S. 43-49.

51. Rastsvetaeva R.K., Ivanova A.G., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of alloriite. // *Doklady Earth Sciences*. 2007. V. 415. P. 815-819.
52. Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Y.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., A. E. Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. The sulfite anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{SO}_3)\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, and the thaumasite-hielscherite solid-solution series. // *Mineralogical Magazine*. 2012. V. 76. P. 1133-1152.
53. Zhang Z.-C., Wanga J.-H., Zhao P.-S. $\text{Dy}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$: the first lanthanide mixed sulfate–sulfite inorganic compound. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* V. 67. P. i27-i29.
54. Missen O.P., Mills S.J., Rumsey M.S., Spratt J., Najorka J., Kampf A.R., Thorne B. The new mineral tomiolloite, $\text{Al}_{12}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_5[(\text{SO}_3)_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5}](\text{OH})_{24}$: A unique microporous tellurite structure // *Am. Mineral.* 2022. V. 107. P. 2167-2175.
55. Zhang M., Song Y., Zhao Z., Li J., Zhang W., Xie Y., Huang X., Huang X., He Z. $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$: A Selenite-Sulfate Compound with a Distorted Kagomé Lattice // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 8054-8060.
56. Oyeka E.E., Winiarski M.J., Świątek H., Balliew W, McMillen C.D., Liang M., Sorolla II M., Tran T.T. $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln = Sm, Dy, Yb): A Mixed-Ligand Pathway to New Lanthanide(III) Multifunctional Materials Featuring Nonlinear Optical and Magnetic Anisotropy Properties. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 134. P. e202213499.
57. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. // *J. App. Phys.* 1968. V. 39. P. 3798–3813.
58. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G., Marks L. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 074101.
59. Lin J., Diefenbach K., Kikugawa N., Baumbach R.E., Albrecht-Schmitt T.E. Dimensional and Coordination Number Reductions in a Large Family of Lanthanide Tellurite Sulfates. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 8555-8564.
60. Lin J., Cross J.N., Diwu J., Meredith N.A., Albrecht-Schmitt T.E. Comparisons of Plutonium, Thorium, and Cerium Tellurite Sulfates. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 4277-4281.
61. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751-767.
62. Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С., Главатских С.Ф., Поляков В.О., Бушмакин А.Ф. Набокоит $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\cdot\text{KCl}$ и атласовит $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\cdot\text{KCl}$ – новые минералы вулканических эксгальций // *Зап. ВМО*. 1987. Т. 116. С. 358-367.

63. Pertlik F., Zemann J. The Crystal Structure of Nabokoite, $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\cdot\text{KCl}$: The First Example of a Te(IV)O_4 Pyramid with Exactly Tetragonal Symmetry. // *Mineral. Petrol.* 1988. V. 38. P. 291-298.
64. Fujihala M., Morita K., Mole R., Mitsuda S., Tohyama T., Yano S., Yu D., Sota S., Kuwai T., Koda A., Okabe H., Lee H., Itoh S., Hawaii T., Masuda T., Sagayama H., Matsuo A., Kindo K., Ohira-Kawamura S., Nakajima K. Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet. // *Nature Communications.* 2020. V. 11. P. 3429.
65. Morris R.E., Wilkinson A.P., Cheetham A.K. A Novel Mixed-Valence Selenium(IV)/Selenium(VI) Oxo Compound Crystal Structure Determination and X-ray Absorption Near Edge Structure Study of Erbium Selenite(IV) Selenate(VI) Hydrate, $\text{Er}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 4174-4717.
66. Feng M.-L., Mao J.-G. Synthesis and crystal structure of a new neodymium(III) selenate-selenite: $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. P. 23-27.
67. Berdonosov P.S., Schmidt P., Dityat'yev A.O., Dolgikh V.A., Lightfoot P., Ruck M. $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a Mixed-Valence Compound containing Selenium in the Oxidation States +IV and +VI // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. Bd. 630. S. 1395-1400.
68. Berdonosov P.S., Olenev A.V., Dolgikh V.A., Lightfoot P. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides $\text{MNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$ (M = Ca and Sr). // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 3019-3025.
69. El-Houte S., El-Sayed M.A., Sørensen O.T. Dehydration of $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ studied by conventional and advanced thermal analysis techniques. // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 138. P. 107-114.
70. Straszko J., Olszak-Humienik M., Mozejko J. Kinetics of thermal decomposition of $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 292. P. 145-150.
71. Hevroni L., Shamish Z., Danon A. Thermal dehydration and decomposition of copper selenate pentahydrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 98. P. 367.
72. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 2. // М.: Мир. 1985. С. 475.
73. Petricek V., Dusek M., Palatinus L.Z. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. // *Z. Kristallogr.* 2014. Bd. 229(5). S. 345-352.
74. Toby B.H., Von Dreele R.B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. V. 46(2). P. 544-549.
75. SAINT, Version 8.40B; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2017.
76. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M Sheldrick, D. Stalke. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3-10.

77. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2015. V. A71. P. 3-8.
78. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2015. V. C71. P. 3-8.
79. Xiang H., Lee C., Koo H.-J., Gong X., Whangbo M.-H. Magnetic properties and energy-mapping analysis. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 823.
80. Whangbo M.-H., Xiang H. *J. Handbook in Solid State Chemistry.* ed. Dronskowski R., Kikkawa S., Stein A., // Wiley. 2017. V. 5. P. 285-343.
81. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.
82. Kresse G. Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1999. V. 59. P. 1758.
83. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
84. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1998. V. 57. P. 1505.
85. Tsetseris L., Jepsen O. Relativistic N_{th} order muffin-tin orbital theory. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2005. V. 71. P. 195115.
86. Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A., Czyżyk M.T., Sawatzky G.A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1993. V. 48. P. 16929.
87. Zhang M., Cui M., Zhao Z., Huang X. He Z. A spin-1/2 gapped compound $CdCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ with a ladder structure. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 6923-6926.
88. Berdonosov P.S., Olenov A.V., Kuznetsov A.N., Dolgikh V.A. A group of new selenite-chlorides of strontium and d -metals (Co,Ni): synthesis, thermal behavior and crystal chemistry. // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 77-82.
89. Stoger B., Weil M., Silich K.A., Olenov A.V., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A. Synthesis and structural characterization of new phases in the cubic $M_3Te_2O_6X_2$ ($M = Sr, Ba; X = Cl, Br$) structure family. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011. Bd. 637. S. 1322-1329.
90. Tauc J., Grigorovici R., Vanc A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. // *Phys. Stat. Sol.* 1966. V. 15. P. 627.
91. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1991. V. 44. P. 943-954.

92. Xiang H.J., Kan E.J., Wei S.-H., Whangbo M.-H., Gong X.G. Predicting the spinlattice order of frustrated systems from first principles. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2011. V. 84. P. 224429.
93. Prishchenko D.A., Tsirlin A.A., Tsurkan V., Loidl A., Jesche A., Mazurenko V.G. Antiferroelectric instability in the kagome francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2017. V. 95. P. 064102.
94. Goetsch R.J., Anand V.K., Pandey A., Johnston D.C. Structural, thermal, magnetic, and electronic transport properties of the $\text{LaNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ system. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2012. V. 85. P. 054517.
95. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. // Imperial College Press. 2003. P. 348.
96. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.
97. Tomczak P., Richter J. Specific heat of the spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on squagome lattice. // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2003. V. 36. P. 5399.
98. Morita K., Tohyama T. Magnetic phase diagrams and magnetization plateaus of the spin- $\frac{1}{2}$ antiferromagnetic Heisenberg model on a square-kagom'e lattice with three nonequivalent exchange interactions. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2018. V. 87. 043704.
99. Richter J., Derzhko O., Schnack J., Thermodynamics of the spin-half square- kagom'e lattice antiferromagnet. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2022. V. 105. P. 144427.
100. Wolter A.U.B., Lipps F., Schapers M., Drechsler S.-L., Nishimoto S., Vogel R., Kataev V., Buchner B., Rosner H., Schmitt M., Uhlarz M., Skourski Y., Wosnitza J., Sullow S., Rule K.C. Magnetic properties and exchange integrals of the frustrated chain cuprate linarite $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2012. V. 85. P. 0144107.
101. Gotovko S.K., Svistov L.E., Kuzmenko A.M., Pimenov A., Zhitomirsky M.E. Electron spin resonance in spiral antiferromagnet linarite: Theory and experiment. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2019. V. 100. P. 174412.
102. Rousochatzakis I., Moessner R., van den Brink J. Frustrated magnetism and resonating valence bond physics in two-dimensional kagome-like magnets. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2013. V. 88. P. 195109.
103. Li P.-F., Hu C.-L., Li B.-X., Kong F., Mao J.-G. $\text{Y}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Y}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.75}$: Two yttrium selenites with a short UV cut-off edge explored from pure selenite compounds.

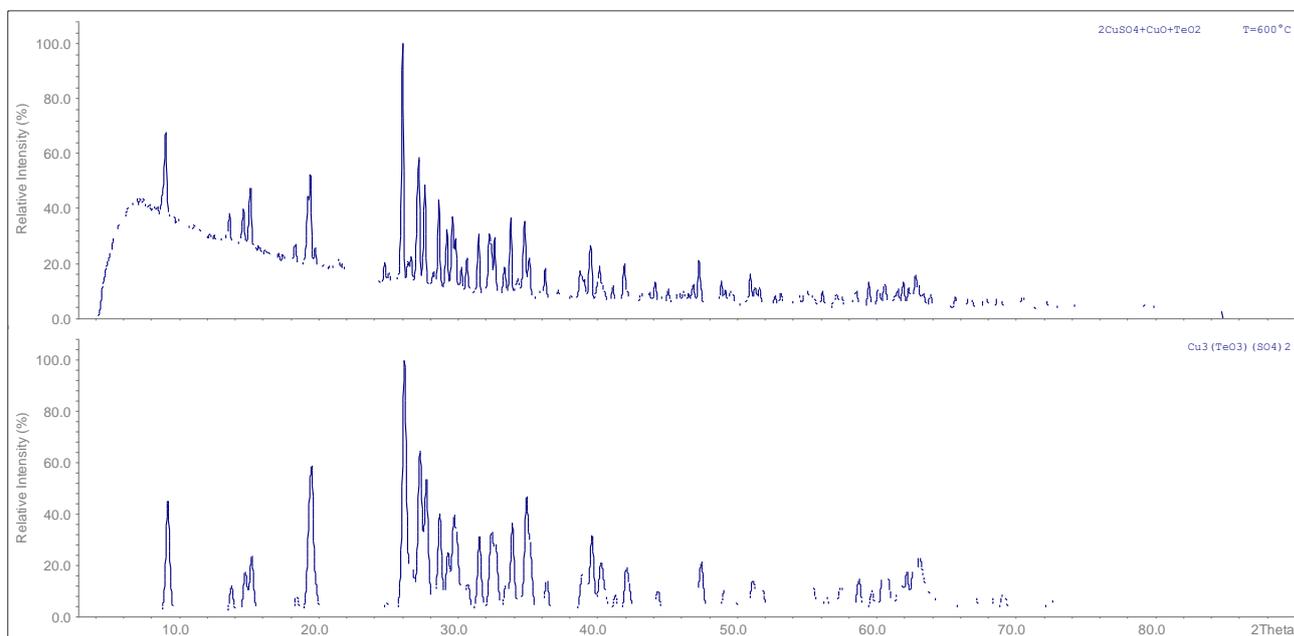
104. Pekov I.V., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Viggasina M.F., Sidorov E.G. Elasmochloite, $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. // *Eur. J. Miner.* 2019. V. 31. P. 1025.
105. Mills S.J., Kampf A.R., Christy A.G., Housley R.M., Thorne B., Chen Y.S., Steele I.M. Favreaute, a new selenite mineral from El Dragon mine, Bolivia. // *Eur. J. Miner.* 2014. V. 26. P. 771.
106. Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V., Kiriukhina G.V., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Vasiliev A.N. Hydrothermal synthesis and a composite crystal structure of $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ as a candidate for quantum spin liquid. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 11450.

Приложения

Приложение 1. Координаты атомов ($x 10^{-4}$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$.

Атом	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	3076(1)	7121(1)	6405(1)	8(1)
Cu(1)	8456(1)	8242(1)	5393(1)	9(1)
Cu(2)	5882(1)	8482(1)	3040(1)	10(1)
Cu(3)	2891(1)	7701(1)	-510(1)	9(1)
S(1)	1781(1)	6178(1)	2912(1)	9(1)
S(2)	7484(1)	7370(1)	186(1)	8(1)
O(1)	3663(4)	8685(3)	7453(2)	10(1)
O(2)	1287(4)	8945(3)	5527(2)	11(1)
O(3)	5690(3)	7958(3)	4989(2)	10(1)
O(4)	3579(4)	6453(3)	3546(2)	11(1)
O(5)	1726(4)	4067(3)	2992(2)	12(1)
O(6)	-343(4)	6753(3)	3691(2)	13(1)
O(7)	2261(4)	7344(3)	1472(2)	11(1)
O(8)	6850(4)	5355(3)	998(2)	12(1)
O(9)	7240(4)	8665(3)	1137(2)	11(1)
O(10)	9807(4)	7546(3)	-649(2)	13(1)
O(11)	6073(4)	8122(3)	-773(2)	12(1)

Приложение 2. Сравнение дифрактограмм для синтетически полученного (верхняя картинка) и теоретической дифрактограммы (нижняя картинка) $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$.

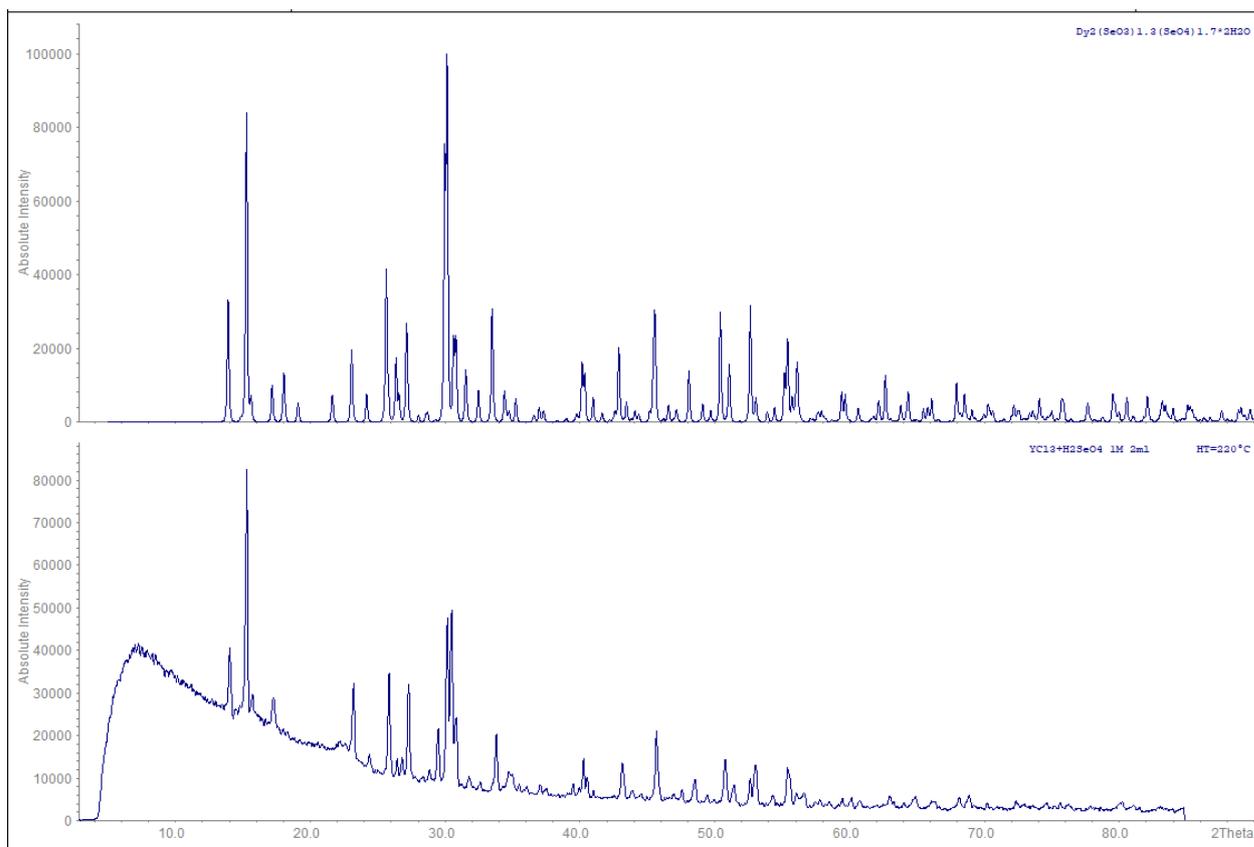


Приложение 3. Длины связей и сумма валентных усилий для $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$.

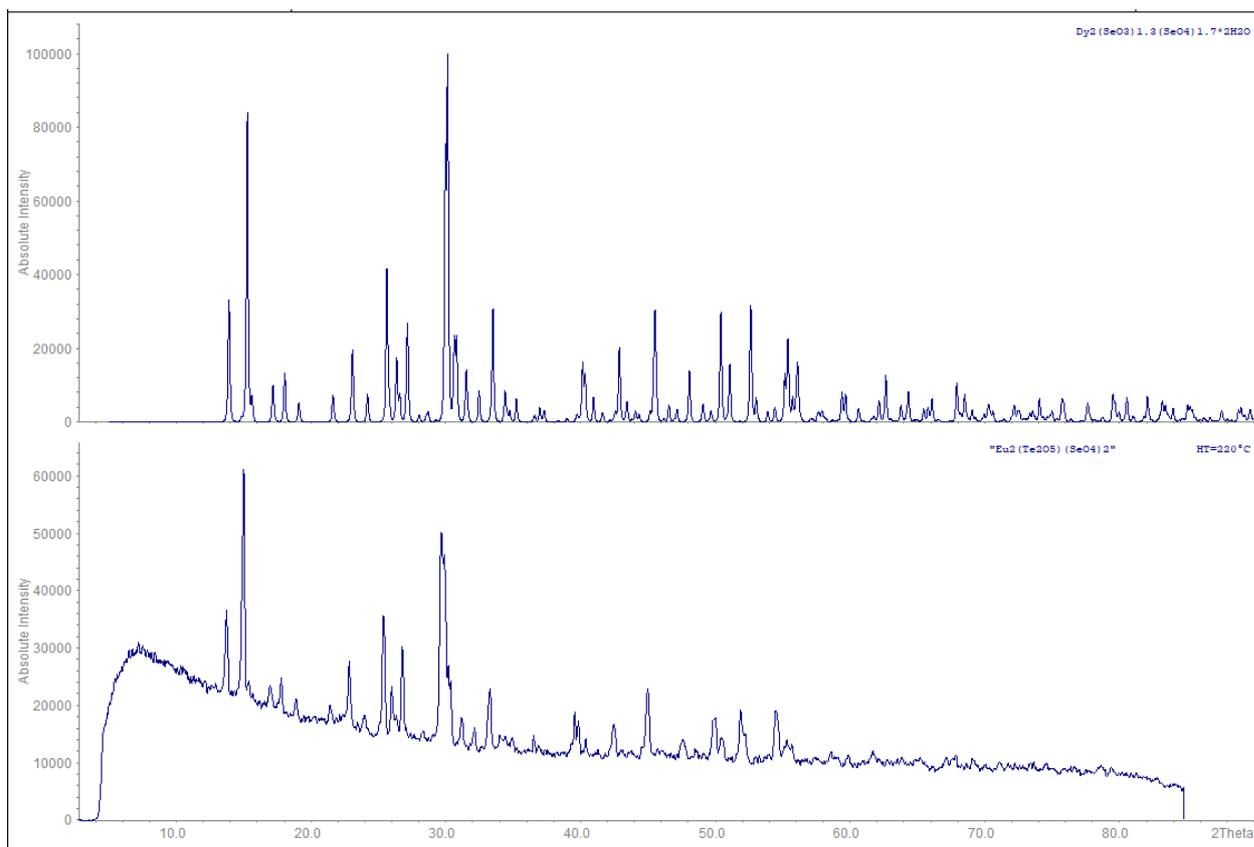
Связь	Длина связи (\AA)	Валентное усилие
Cu1–O2	1.914(3)	0.53
Cu1–O3	1.916(3)	0.53
Cu1–O2	1.955(2)	0.47

Связь	Длина связи (Å)	Валентное усилие
Cu1–O5	1.979(2)	0.44
Cu1–O6	2.244(3)	0.22
Сумма валентных усилий для Cu1		2.21
Cu2–O9	1.904(2)	0.55
Cu2–O3	1.927(2)	0.51
Cu2–O1	1.950(2)	0.48
Cu2–O4	1.960(2)	0.47
Сумма валентных усилий для Cu2		2.06
Cu3–O7	1.937(3)	0.50
Cu3–O11	1.962(3)	0.47
Cu3–O1	1.970(2)	0.46
Cu3–O10	1.980(3)	0.44
Cu3–O8	2.345(3)	0.17
Cu3–O9	2.480(3)	0.11
Сумма валентных усилий для Cu3		2.14
Te1–O1	1.864(3)	1.36
Te1–O2	1.864(3)	1.36
Te1–O3	1.881(2)	1.30
Сумма валентных усилий для Te1		4.30
S2–O8	1.461(2)	1.55
S2–O10	1.471(3)	1.51
S2–O11	1.473(3)	1.50
S2–O9	1.499(3)	1.40
Сумма валентных усилий для S1		5.97
S1–O7	1.456(2)	1.57
S1–O6	1.458(3)	1.56
S1–O5	1.478(3)	1.48
S1–O4	1.490(3)	1.44
Сумма валентных усилий для S2		6.06

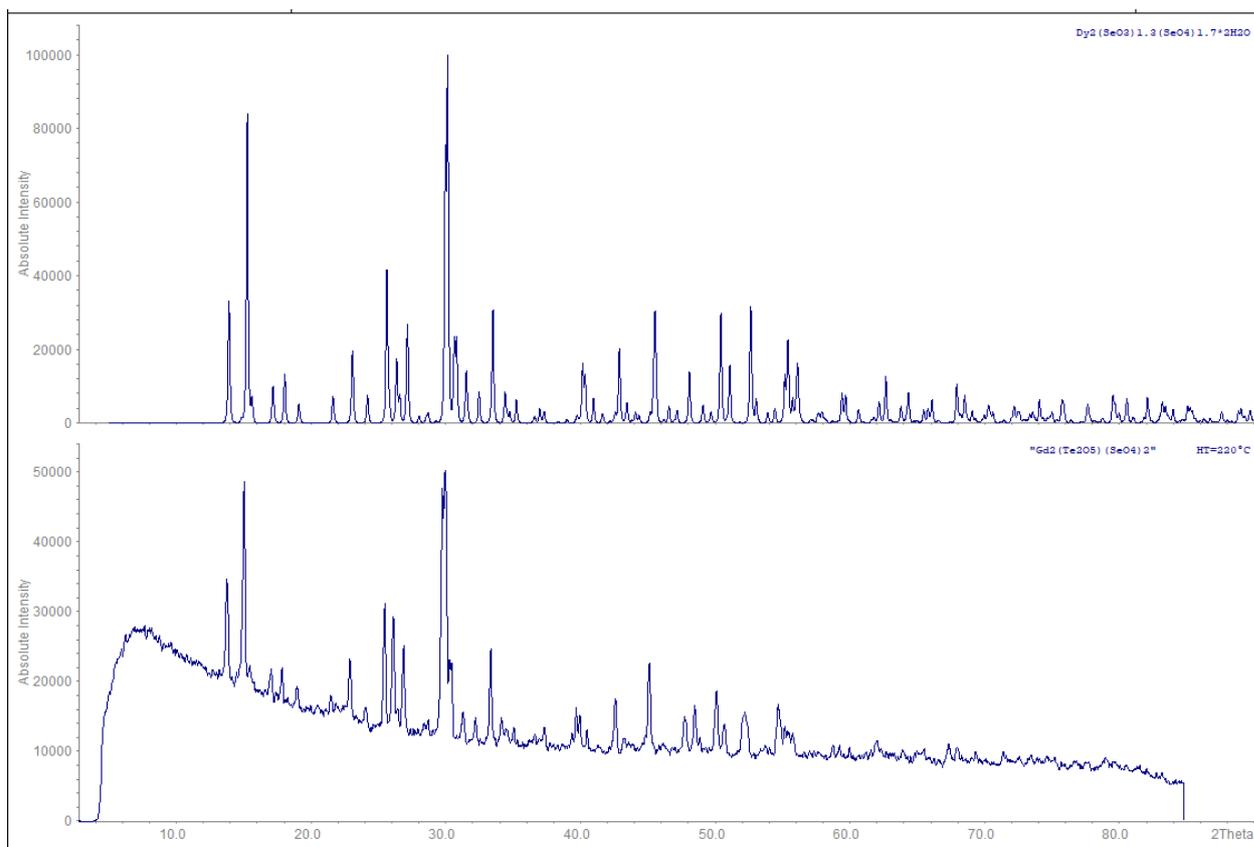
Приложение 4. Сравнение рентгенограмм $Y_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



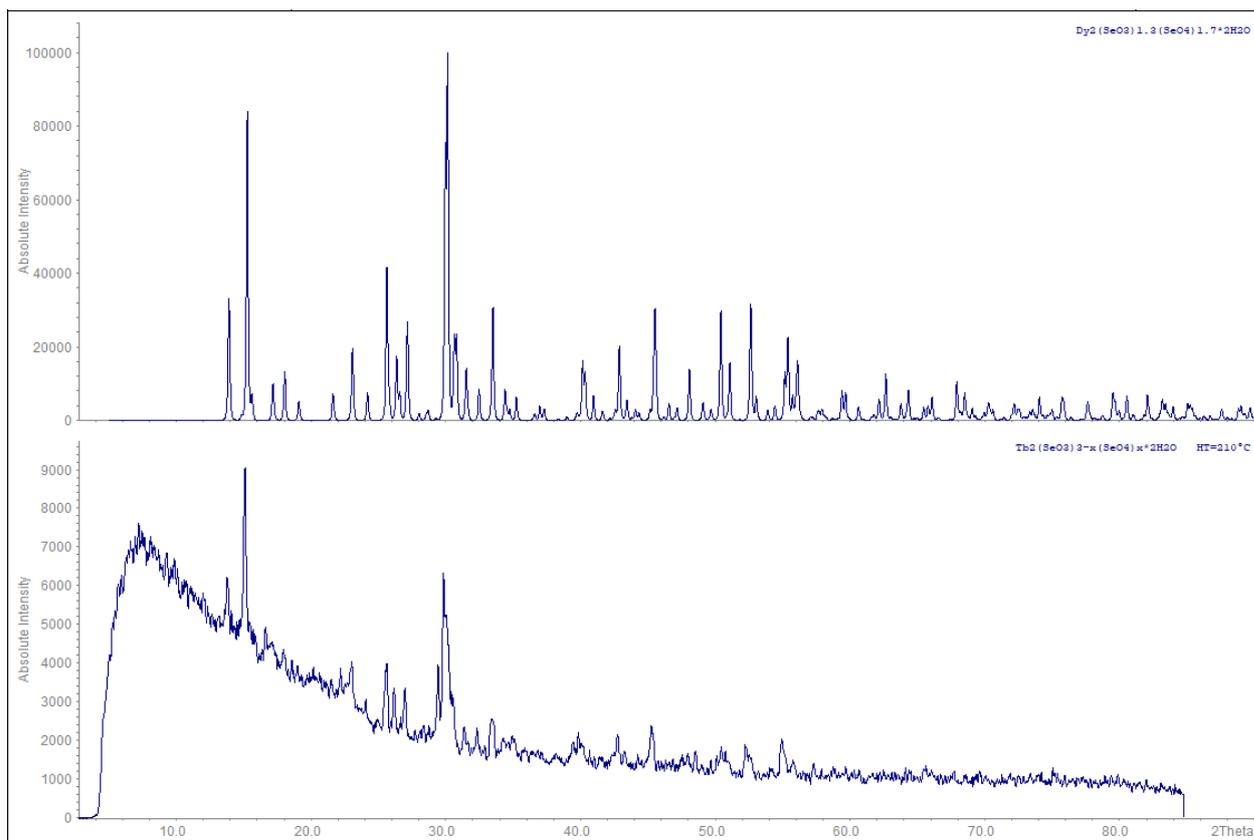
Приложение 5. Сравнение рентгенограмм $\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_{1.37}(\text{SeO}_4)_{1.63} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с теоретической рентгенограммой $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_{1.3}(\text{SeO}_4)_{1.7} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



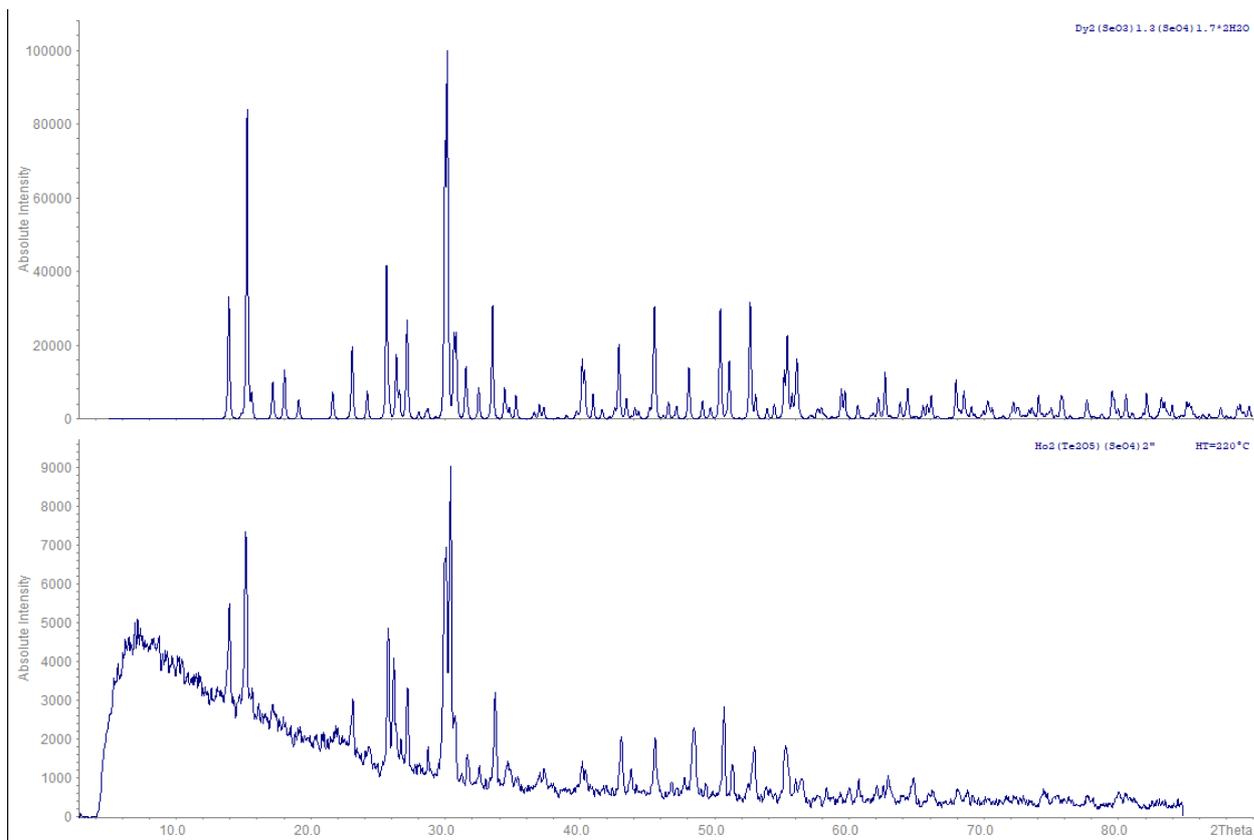
Приложение 6. Сравнение рентгенограмм $Gd_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



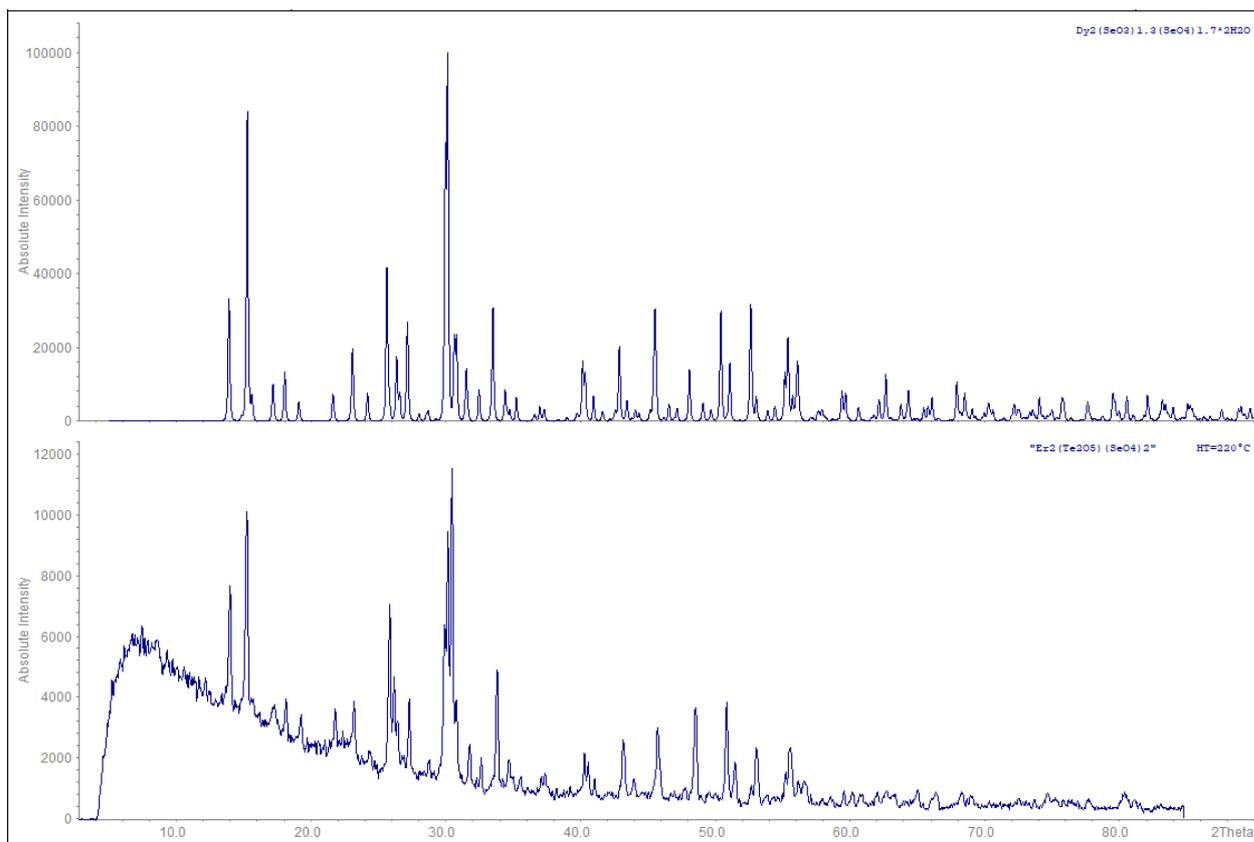
Приложение 7. Сравнение рентгенограмм $Tb_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



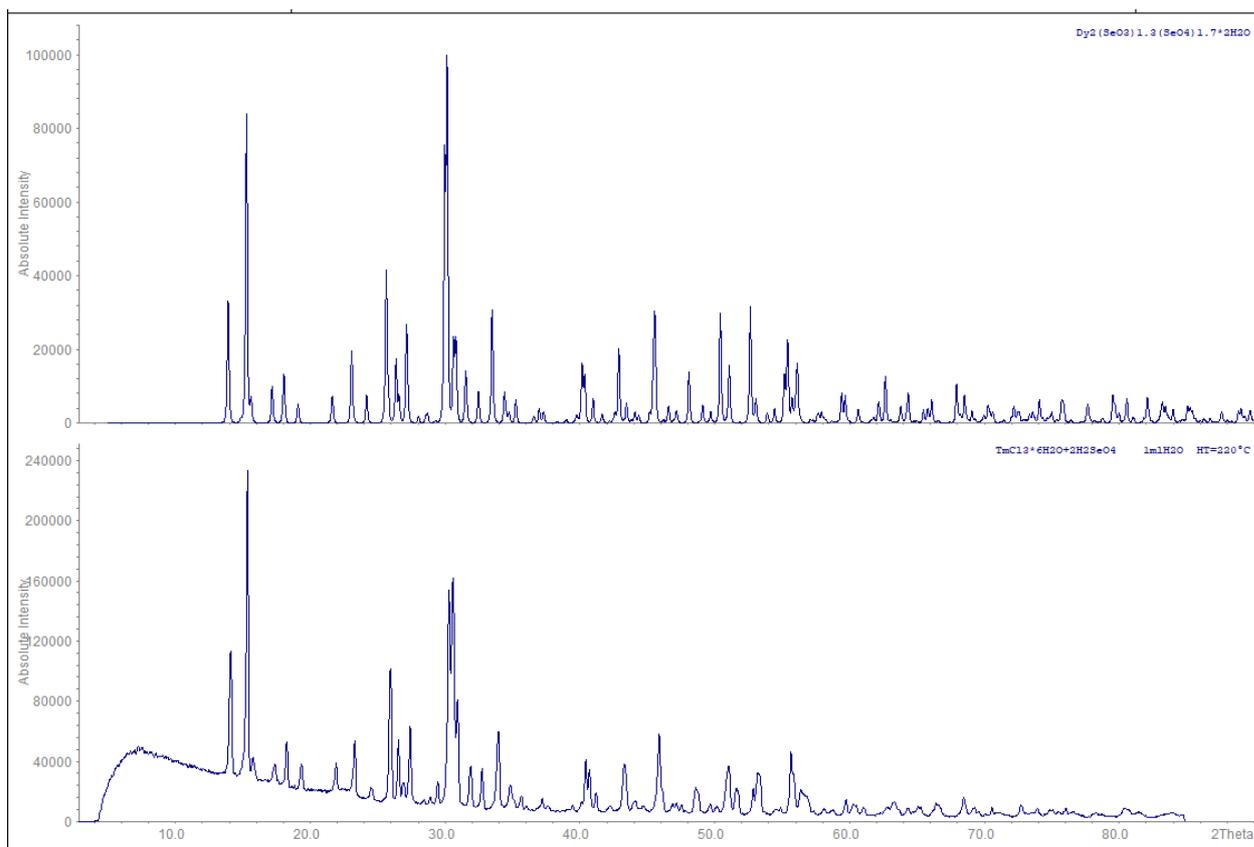
Приложение 8. Сравнение рентгенограмм $\text{Ho}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с теоретической рентгенограммой $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_{1.3}(\text{SeO}_4)_{1.7} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



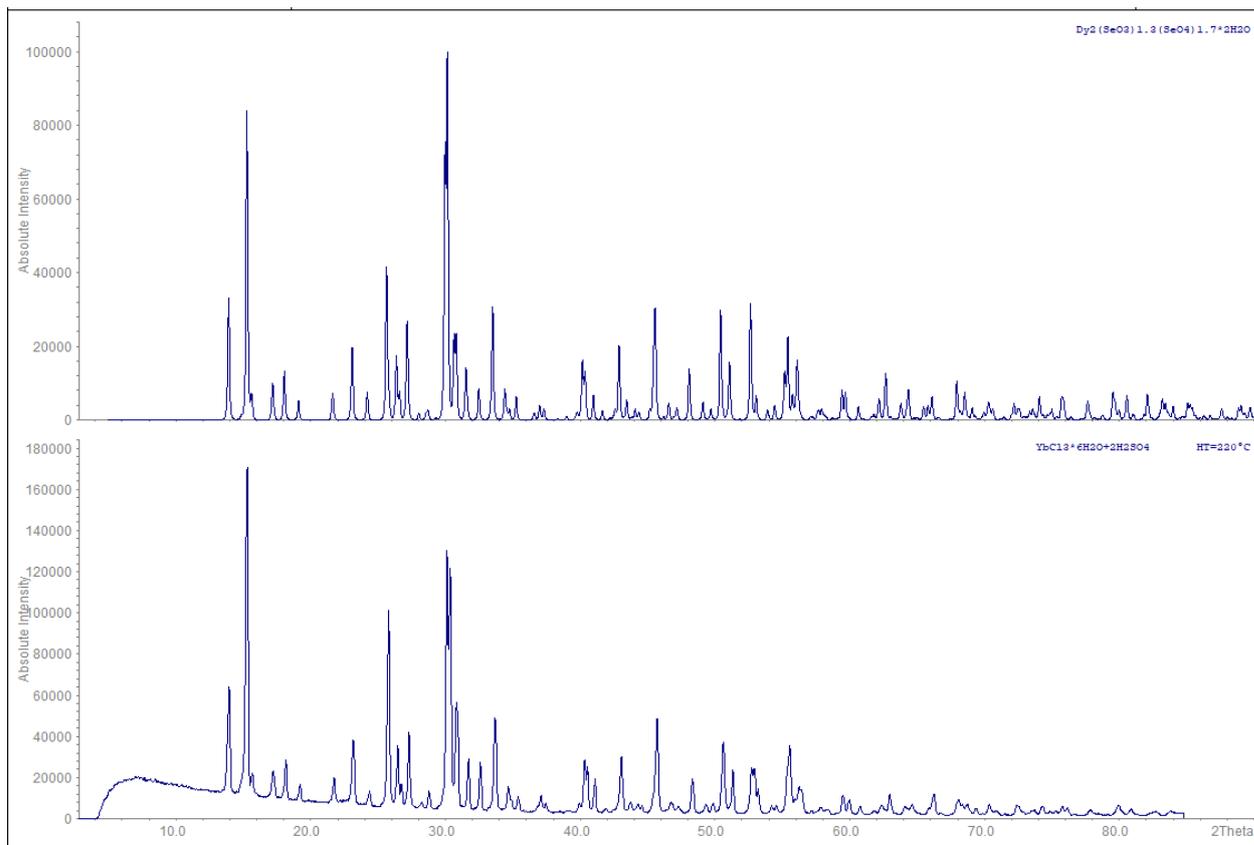
Приложение 9. Сравнение рентгенограмм $Er_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



Приложение 10. Сравнение рентгенограмм $Tm_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



Приложение 11. Сравнение рентгенограмм $Yb_2(SeO_3)_{1.36}(SeO_4)_{1.64} \cdot 2H_2O$ с теоретической рентгенограммой $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7} \cdot 2H_2O$.



Приложение 12. Координаты атомов ($\cdot 10^{-4}$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Eu_2(SeO_3)_{1.37}(SeO_4)_{1.63} \cdot H_2O$.

Атомы	x	y	z	U(eq)	Заселённость
Eu1	1967.7(3)	4918.5(4)	6754.5(3)	7.06(14)	1
Se2	5000	3370.2(13)	7500	9.0(2)	1
Se1	2853.6(6)	5171.9(9)	4291.6(6)	8.21(18)	1
O1	2339(4)	6875(7)	3400(4)	9.1(9)	1
O4	1853(5)	5084(6)	4972(4)	11.0(10)	1
O6	3961(5)	4794(6)	6940(5)	15.2(11)	1
O2	2535(4)	3333(7)	3438(4)	10.7(9)	1
O1W	179(5)	3247(8)	6210(5)	27.2(14)	1
O5	5382(5)	2022(8)	6634(5)	20.1(12)	1
O3	4197(5)	5200(20)	4931(14)	20.1(12)	0.315(16)

Приложение 13. Длины связей для $Eu_2(SeO_3)_{1.37}(SeO_4)_{1.63} \cdot H_2O$ в [Å].

Связь	Число связей	Расстояние
Eu(1)-O(4)		2.332(5)
Eu(1)-O(6)		2.362(6)
Eu(1)-O(2)#1		2.387(5)
Eu(1)-O(5)#2		2.392(5)

Связь	Число связей	Расстояние
Eu(1)-O(1W)		2.409(6)
Eu(1)-O(1)#3		2.426(5)
Eu(1)-O(1)#4		2.460(5)
Eu(1)-O(2)#4		2.488(5)
Se(2)-O(6)	x2	1.633(5)
Se(2)-O(5)	x2	1.637(5)
Se(1)-O(3)		1.637(3)
Se(1)-O(4)		1.676(6)
Se(1)-O(1)		1.687(5)
Se(1)-O(2)		1.696(5)

#1 -x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 x-1/2,y+1/2,z #3 -x+1/2,-y+3/2,-z+1

#4 x,-y+1,z+1/2 #5 -x+1/2,y-1/2,-z+3/2 #6 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2

#7 -x+1,y,-z+3/2 #8 x,-y+1,z-1/2 #9 x+1/2,y-1/2,z

Приложение 14. Параметры анизотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_{1.37}(\text{SeO}_4)_{1.63} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2\rho^2 [h^2a^*2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Eu(1)	6(1)	6(1)	9(1)	0(1)	1(1)	1(1)
Se(2)	5(1)	6(1)	16(1)	0	1(1)	0
Se(1)	11(1)	6(1)	7(1)	1(1)	2(1)	1(1)
O(1)	10(2)	7(2)	10(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
O(4)	12(3)	10(2)	10(3)	2(2)	2(2)	0(2)
O(6)	13(3)	6(2)	27(3)	3(2)	4(2)	2(2)
O(2)	17(2)	8(2)	6(2)	2(2)	0(2)	2(2)
O(1W)	17(3)	12(3)	46(4)	-6(3)	-4(3)	0(2)
O(5)	13(2)	19(3)	29(3)	-6(2)	7(2)	9(2)
O(3)	13(2)	19(3)	29(3)	-6(2)	7(2)	9(2)

Приложение 15. Координаты атомов ($\cdot 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_{1.3}(\text{SeO}_4)_{1.7} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Атомы	x	y	z	U(eq)	Заселённость
Dy1	1982.1(3)	4927.2(4)	6760.7(3)	5.79(12)	1
Se2	5000	3352.7(14)	7500	8.9(2)	1
Se1	2839.1(7)	5164.4(10)	4286.8(6)	7.84(17)	1
O1	2329(4)	6874(7)	3385(4)	7.1(9)	1
O4	1846(5)	5080(7)	4988(4)	8.7(10)	1
O6	3950(5)	4818(7)	6951(5)	13.7(12)	1
O2	2512(4)	3326(7)	3437(4)	9.0(10)	1
O1W	230(5)	3250(9)	6210(6)	28.3(16)	1
O5	5390(5)	1993(9)	6625(5)	21.5(13)	1
O3	4208(5)	5180(20)	4884(14)	21.5(13)	0.348(16)

Приложение 16. Длины связей для $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7}\cdot H_2O$ в [Å].

Связь	Число связей	Расстояние
Dy(1)-O(4)		2.293(5)
Dy(1)-O(6)		2.307(5)
Dy(1)-O(1W)		2.353(6)
Dy(1)-O(5)#1		2.356(5)
Dy(1)-O(2)#2		2.369(5)
Dy(1)-O(1)#3		2.393(5)
Dy(1)-O(1)#4		2.418(5)
Dy(1)-O(2)#4		2.457(5)
Se(2)-O(5)	x2	1.638(6)
Se(2)-O(6)	x2	1.642(5)
Se(1)-O(3)		1.636(3)
Se(1)-O(4)		1.667(5)
Se(1)-O(2)		1.678(5)
Se(1)-O(1)		1.683(5)

#1 $x-1/2, y+1/2, z$ #2 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #3 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$

#4 $x, -y+1, z+1/2$ #5 $-x+1, y, -z+3/2$ #6 $x, -y+1, z-1/2$

#7 $x+1/2, y-1/2, z$

Приложение 17. Параметры анизотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Dy_2(SeO_3)_{1.3}(SeO_4)_{1.7}\cdot H_2O$. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид:
 $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2hka^* b^* U^{12}]$.

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Dy(1)	4(1)	7(1)	7(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Se(2)	3(1)	8(1)	16(1)	0	2(1)	0
Se(1)	11(1)	8(1)	6(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(1)	9(2)	6(2)	7(2)	0(2)	3(2)	2(2)
O(4)	10(3)	14(3)	2(2)	2(2)	2(2)	2(2)
O(6)	5(2)	11(3)	26(3)	4(2)	6(2)	5(2)
O(2)	13(2)	10(2)	5(2)	-2(2)	3(2)	1(2)
O(1W)	10(3)	18(3)	50(5)	-2(3)	-5(3)	4(2)
O(5)	11(3)	26(3)	27(3)	-14(3)	3(2)	3(2)
O(3)	11(3)	26(3)	27(3)	-14(3)	3(2)	3(2)

Приложение 18. Координаты атомов ($\cdot 10^{-4}$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Yb_2(SeO_3)_{1.36}(SeO_4)_{1.64}\cdot H_2O$.

Атомы	x	y	z	U(eq)	Заселённость
Yb1	1987.6(2)	4934.8(4)	6768.0(3)	9.29(11)	1
Se2	5000	3359.0(14)	7500	9.2(2)	1
Se1	2840.7(6)	5162.9(10)	4293.8(6)	8.56(16)	1
O1	2324(4)	6883(7)	3382(4)	9.2(9)	1
O4	1841(4)	5121(7)	5003(4)	9.5(10)	1
O6	3963(4)	4831(7)	6956(5)	14.4(11)	1
O2	2494(4)	3319(7)	3429(4)	10.6(10)	1
O1W	243(4)	3243(8)	6227(5)	24.8(14)	1
O5	5397(4)	2002(8)	6624(5)	20.2(12)	1
O3	4220(5)	5190(20)	4879(14)	20.2(12)	0.337(16)

Приложение 19. Длины связей для $Yb_2(SeO_3)_{1.36}(SeO_4)_{1.64}\cdot H_2O$ в [Å].

Связь	Число связей	Расстояние
Yb(1)-O(4)		2.265(5)
Yb(1)-O(6)		2.305(5)
Yb(1)-O(1W)		2.339(5)
Yb(1)-O(5)#1		2.342(5)
Yb(1)-O(2)#2		2.361(5)
Yb(1)-O(1)#3		2.370(5)
Yb(1)-O(1)#4		2.397(5)
Yb(1)-O(2)#4		2.422(5)
Se(2)-O(6)	X2	1.625(5)
Se(2)-O(5)	X2	1.630(5)
Se(1)-O(3)		1.636(3)
Se(1)-O(4)		1.671(5)
Se(1)-O(2)		1.684(5)
Se(1)-O(1)		1.688(5)

#1 $x-1/2, y+1/2, z$ #2 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #3 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$
 #4 $x, -y+1, z+1/2$ #5 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #6 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$
 #7 $-x+1, y, -z+3/2$ #8 $x, -y+1, z-1/2$ #9 $x+1/2, y-1/2, z$

Приложение 20. Параметры анизотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Yb_2(SeO_3)_{1.36}(SeO_4)_{1.64}\cdot H_2O$. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2 [h^2 a^*2 U^{11} + \dots + 2hka^*b^* U^{12}]$.

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Yb(1)	9(1)	8(1)	11(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Se(2)	6(1)	6(1)	17(1)	0	4(1)	0
Se(1)	12(1)	6(1)	8(1)	1(1)	5(1)	1(1)
O(1)	15(2)	5(2)	10(2)	3(2)	7(2)	-1(2)
O(4)	9(2)	14(3)	6(2)	3(2)	4(2)	0(2)
O(6)	9(2)	7(3)	27(3)	2(2)	5(2)	2(2)
O(2)	17(2)	9(3)	7(2)	-1(2)	4(2)	3(2)
O(1W)	11(2)	14(3)	45(4)	-1(3)	-1(2)	-3(2)
O(5)	13(2)	19(3)	27(3)	-14(2)	2(2)	5(2)
O(3)	13(2)	19(3)	27(3)	-14(2)	2(2)	5(2)

Приложение 21. Координаты атомов ($\cdot 10^4$) и эквивалентные параметры изотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$

Атом	x	y	z	U(eq)	Заселённость
Co1	4507.4(18)	2500	2866.8(16)	12.4(4)	1
Co2	5000	5000	0	10.7(4)	1
Co3	5000	5000	5000	9.7(4)	1
Se1	2602.8(12)	2500	813.3(12)	11.8(4)	0.979(3)
Se2	4144.6(14)	7500	2437.6(14)	10.8(4)	0.856(3)
Se2'	5601(8)	7500	2516(6)	10.8(4)	0.144(3)
O1	1156(7)	2500	534(9)	15(2)	1
O2	3164(6)	381(9)	223(6)	14.5(15)	1
O3	2766(9)	2500	2261(8)	16(2)	0,979(3)
O4	4805(6)	5511(10)	3189(6)	14.8(15)	1

Atom	x	y	z	U(eq)	Заселённость
O5	4943(6)	7500	1181(7)	11.4(19)	1
O6	5289(9)	2500	1223(8)	14(2)	1
O7	6021(8)	7500	5347(8)	9.6(18)	1
Se1'	2448(7)	2500	-146(11)	11.8(4)	0.021(3)
O3'	2223(19)	2500	-1587(10)	16(2)	0.021(3)

Приложение 22. Длины связей для $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$.

Атом 1	Атом 2	Расстояние /Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние /Å
Co1	O3	2.072(10)	Co3	O7 ³	2.018(5)
Co1	O4 ²	2.006(6)	Co3	O7	2.018(5)
Co1	O4	2.006(6)	Se1	O1	1.656(8)
Co1	O6	2.038(9)	Se1	O2	1.645(6)
Co1	O7 ³	2.085(9)	Se1	O2 ²	1.645(6)
Co2	O2 ⁴	2.094(6)	Se1	O3	1.630(9)
Co2	O2 ²	2.094(6)	Se2	O4	1.705(7)
Co2	O5	2.087(5)	Se2	O4 ⁸	1.705(7)
Co2	O5 ⁵	2.087(5)	Se2	O5	1.668(8)
Co2	O6	2.140(6)	Se2'	O4	1.737(9)
Co2	O6 ⁵	2.140(6)	Se2'	O4 ⁸	1.737(9)
Co3	O1 ⁶	2.157(6)	Se2'	O5	1.667(8)
Co3	O1 ⁷	2.157(6)	O1	Se1'	1.6400(11)
Co3	O4 ³	2.064(7)	O2	Se1'	1.6400(11)
Co3	O4	2.064(7)	Se1'	O3'	1.632(9)

¹1-X,-1/2+Y,1-Z; ²+X,1/2-Y,+Z; ³1-X,1-Y,1-Z; ⁴1-X,1/2+Y,-Z; ⁵1-X,1-Y,-Z; ⁶1/2-X,1-Y,1/2+Z; ⁷1/2+X,+Y,1/2-Z; ⁸+X,3/2-Y,+Z

Приложение 23. Параметры анизотропного смещения ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) для $Yb_2(SeO_3)_{1.36}(SeO_4)_{1.64} \cdot H_2O$. Показатель коэффициента анизотропного смещения имеет вид: $-2p^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2hka^* b^* U^{12}]$.

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Co1	18.2(10)	11.4(9)	7.7(9)	0	3.4(7)	0
Co2	14.2(9)	10.5(9)	7.5(10)	-0.7(6)	2.1(7)	-1.6(7)
Co3	11.7(9)	10.7(9)	6.7(10)	-0.2(6)	0.5(7)	0.1(7)
Se1	10.8(7)	13.5(7)	11.1(7)	0	-1.3(5)	0
Se2	14.2(7)	10.7(7)	7.4(7)	0	0.3(6)	0
Se2'	14.2(7)	10.7(7)	7.4(7)	0	0.3(6)	0
O1	10(4)	15(5)	21(5)	0	-9(4)	0
O2	13(3)	10(3)	20(4)	1(3)	-4(3)	1(3)
O3	14(5)	21(5)	13(5)	0	4(4)	0
O4	29(4)	6(3)	9(4)	2(2)	-2(3)	0(3)
O5	15(5)	10(5)	9(5)	0	-4(4)	0
O6	19(5)	15(5)	6(5)	0	2(4)	0
O7	6(4)	14(5)	9(4)	0	4(4)	0
Se1'	10.8(7)	13.5(7)	11.1(7)	0	-1.3(5)	0
O3'	14(5)	21(5)	13(5)	0	4(4)	0

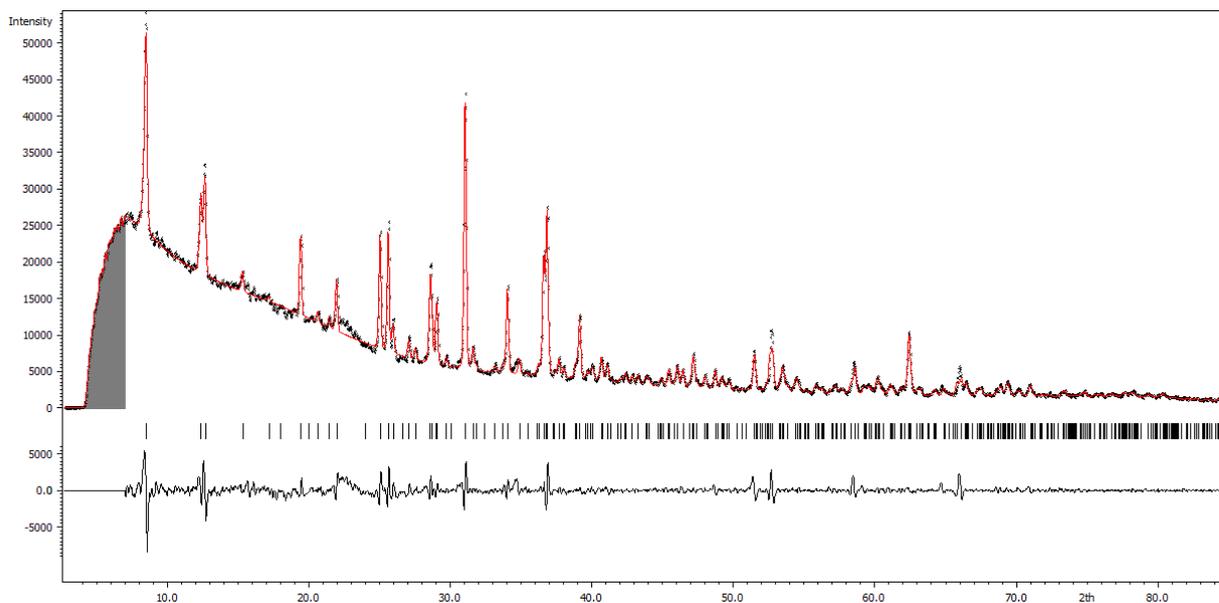
Приложение 24. Данные PCA методом Ритвельда для $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$

A	Na	K	Rb	Cs
Молекулярная масса	1175.1	1191.2	1237.6	1285.1
Температура (К)	293			
Излучение	Cu K α			
Длина волны (Å)	1.54187			
Сингония	Tetragonal			
Пр. гр.	P4/ncc			
Z	4			
a (Å)	9.75912(8)	9.79668(7)	9.82430(5)	9.84805(10)
c (Å)	20.1837(2)	20.5185(2)	20.75881(15)	21.1652(3)
V (Å ³)	1922.30(3)	1969.26(3)	2003.58(2)	2052.69(3)
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	4.0605	4.018	4.103	4.1582
2 θ (°)	5.000 - 89.997			
Количество точек	7008			
Программа	Jana2006 [68]			
Количество уточняемых/фиксированных параметров	59/1	58/1	63	58/1
R-факторы (%)	R _p = 2.48, R _{wp} = 3.36, R _{exp} = 1.81	R _p = 3.09, R _{wp} = 4.05, R _{exp} = 2.65	R _p = 2.24, R _{wp} = 2.96, R _{exp} = 1.67	R _p = 2.36, R _{wp} = 3.10, R _{exp} = 1.74
GOOF	1.86	1.53	1.77	1.78

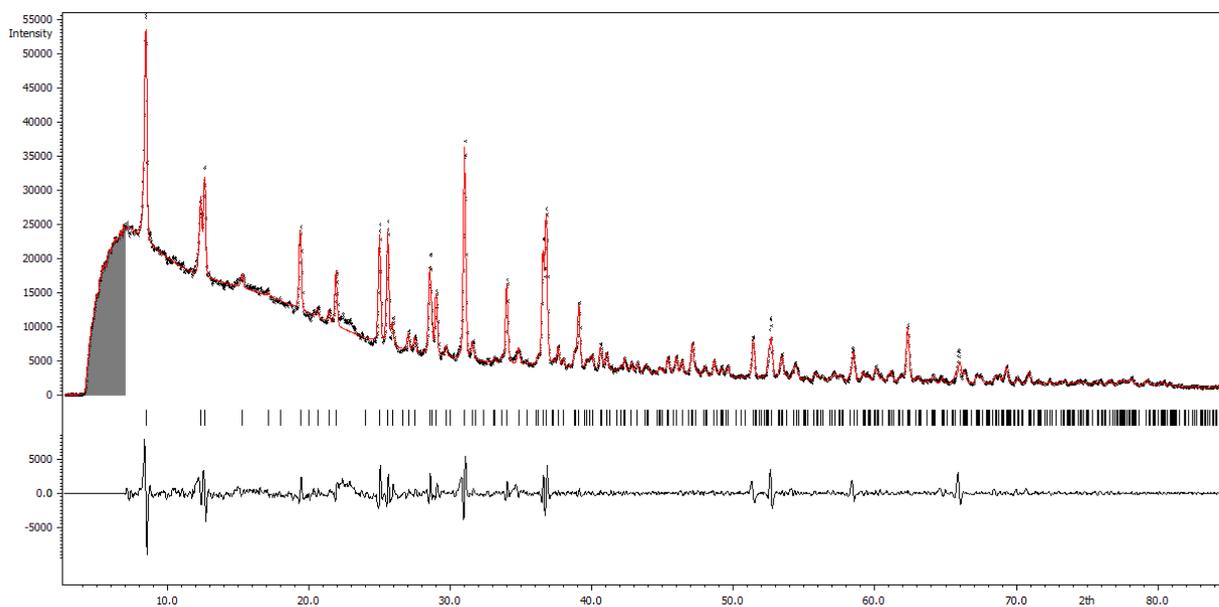
Приложение 25. Данные PCA методом Ритвельда для $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Br$.

A	K	Rb
Молекулярная масса	1235.7	1282.1
Температура (К)	293	
Излучение	Cu K α	
Длина волны (Å)	1.54187	
Сингония	Tetragonal	
Пр. гр.	P4/ncc	
Z	4	
a (Å)	9.79973(6)	9.81744(10)
c (Å)	20.9389(2)	21.1854(2)
V (Å ³)	2010.87(2)	2041.89(4)
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	4.0817	4.1705
2 θ (°)	5.000 - 89.997	
Количество точек	7008	
Программа	Jana2006 [68]	
Количество уточняемых/фиксированных параметров	64/1	64/1
R-факторы (%)	R _p = 2.16, R _{wp} = 2.84, R _{exp} = 1.56	R _p = 2.28, R _{wp} = 3.76, R _{exp} = 1.4
GOOF	1.82	2.69

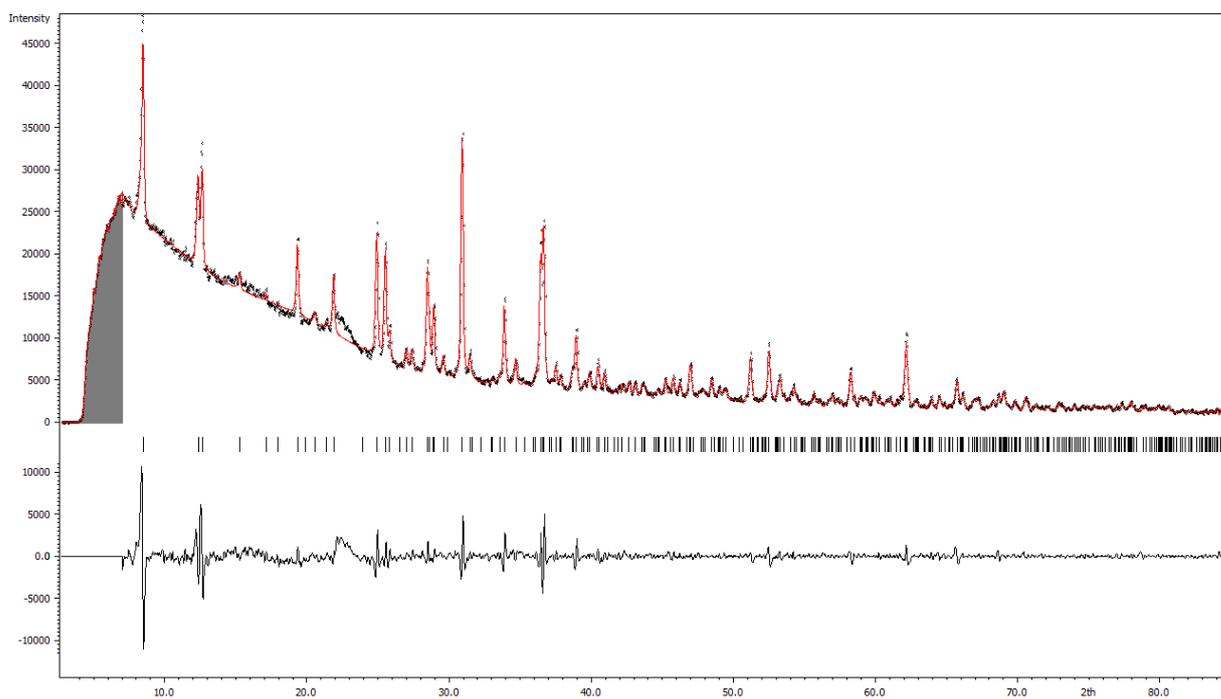
Приложение 26. Результаты индцирования методом Ле Бейля образца состава $KZn_{1,5}Cu_3TeO_4(SO_4)_5Cl$.



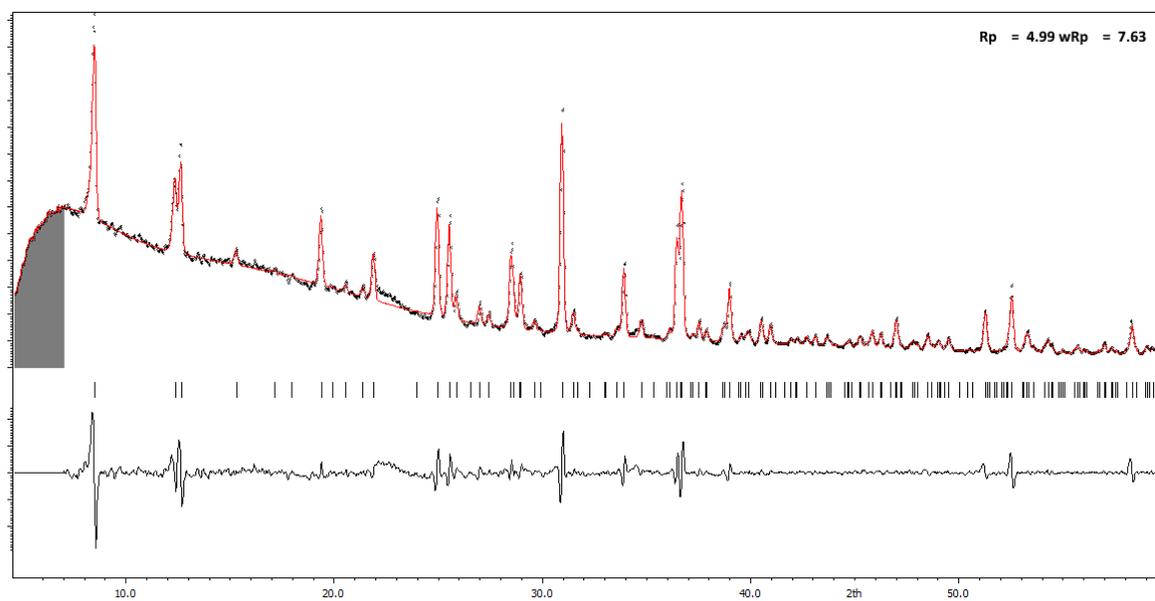
Приложение 27. Результаты индцирования методом Ле Бейля образца состава $KZn_2Cu_3TeO_4(SO_4)_5Cl$.



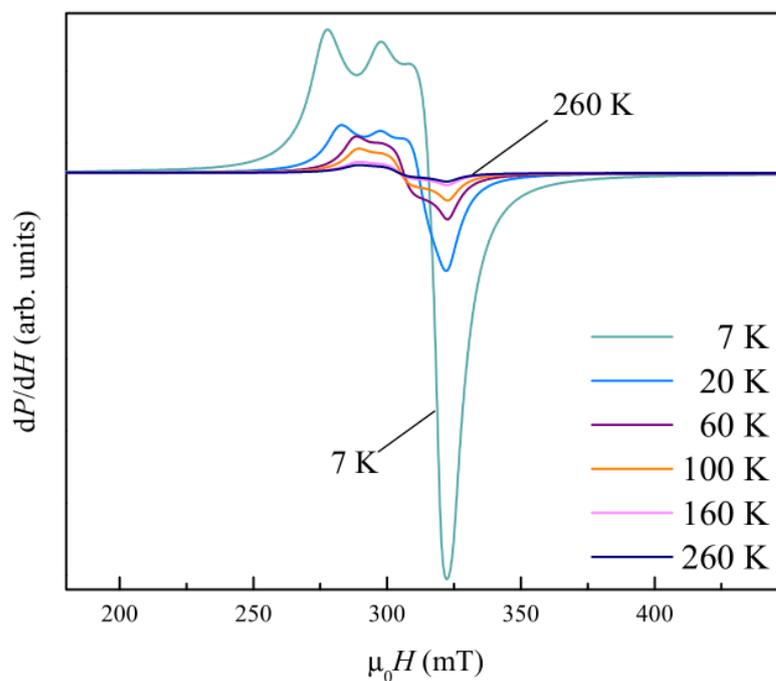
Приложение 27. Результаты индцирования методом Ле Бейля образца состава $KZn_3Cu_3TeO_4(SO_4)_5Cl$.



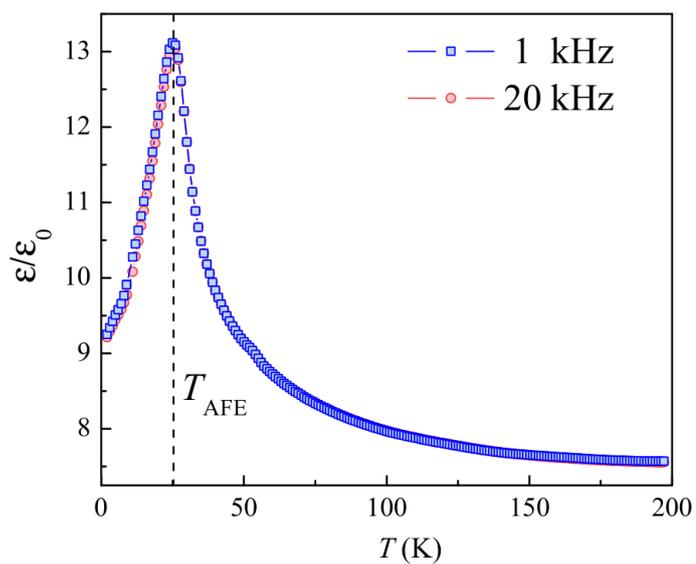
Приложение 28. Результаты индцирования методом Ле Бейля образца состава $KZn_4Cu_3TeO_4(SO_4)_5Cl$.



Приложение 29. Спектр ЭПР для $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$.



Приложение 30. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ на различных частотах.



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. Бердоносову 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.