

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

ЗЫКИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ 3d-  
МЕТАЛЛОВ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КАНАЛАХ, КАК НОВЫЕ  
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Казин П.Е.

Москва – 2015

## Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
2. Соединения со структурой апатита.....	9
2.1. Кристаллическая структура.....	9
2.2. Замещения в структуре апатита $A_{10}(RO_4)_6X_2$ .....	12
2.2.1. Замещения в позиции А.....	13
2.2.2. Замещения в позиции $RO_4$ .....	13
2.2.3. Силикаты и германаты РЗЭ со структурой апатита.....	14
2.2.4. Встраивание карбонат- и борат-ионов в структуру апатита.....	15
2.2.5. Замещения в позиции X.....	17
2.3. Встраивание ионов переходных металлов в гексагональные каналы соединений со структурой апатита.....	19
2.3.1. Фосфаты со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы меди.....	20
2.3.2. Другие соединения со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы d-металлов.....	25
3. Мономолекулярные магниты.....	26
3.1. Условия возникновения медленной релаксации спина.....	26
3.2. Механизмы релаксации намагниченности.....	29
3.2.1. Классическая релаксация: механизм Орбаха.....	30
3.2.2. Квантовое туннелирование намагниченности.....	31
3.3. Свойства мономолекулярных магнитов.....	33
3.3.1. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля.....	34
3.3.2. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры.....	37
3.3.3. Магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле.....	39
3.3.4. Зависимость времени релаксации намагниченности от температуры.....	42
3.3.5. Релаксация намагниченности мономолекулярных магнитов во времени.....	42
3.4. Обзор известных мономолекулярных магнитов.....	43
3.4.1. Многоядерные мономолекулярные магниты на основе переходных металлов.....	44
3.4.2. Одноядерные мономолекулярные магниты на основе f-элементов.....	46
3.4.3. Многоядерные SMM на основе лантанидов.....	50
3.4.4. Одноядерные мономолекулярные магниты (SIM) на основе d-элементов.....	51
3.4.4.1. SIM на основе кобальта.....	51
3.4.4.2. SIM на основе железа.....	56
3.4.4.3. SIM на основе никеля.....	61

3.4.4.4. SIM на основе марганца .....	61
3.5. Выводы по получению SIM.....	62
Выводы из литературного обзора.....	65
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	68
4.1. Синтез образцов.....	69
4.2. Термообработка образцов.....	71
4.3. Получение и термообработка образцов, не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах.....	71
4.4. Методы исследования .....	72
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	76
5. Исследование образцов, не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах .....	76
5.1. Влияние условий отжига на содержание пероксид-ионов .....	76
5.2. Спектры диффузного отражения .....	77
5.3. Влияние пероксид-ионов на кристаллическую структуру апатита .....	78
5.4. Спектры комбинационного рассеяния .....	84
6. Фосфаты стронция со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах .....	86
6.1. Встраивание меди в гексагональные каналы.....	86
6.1.1. Возникновение окраски и парамагнетизма при введение ионов меди.....	86
6.1.2. Кристаллическая структура фосфата стронция, содержащего в гексагональных каналах ионы меди.....	88
6.1.3. Колебательные спектры .....	89
6.1.3.1. Спектры комбинационного рассеяния порошкообразных образцов .....	89
6.1.3.2. Спектры комбинационного рассеяния монокристаллического образца .....	91
6.1.3.3. ИК-спектры.....	92
6.2. Влияние условий отжига на интенсивность окраски и концентрацию парамагнитных центров.....	92
6.2.1. Оценка степени окисления меди для образца, содержащего минимальное количество пероксид-ионов .....	95
6.3. Кристаллическая структура образцов, отожженных в токе кислорода и в токе аргона.....	96
6.4. Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди .....	99
6.4.1. Спектры XANES .....	99
6.4.1.1. Предкраевые особенности в спектрах XANES, характерные для меди в различной степени окисления.....	99

6.4.1.2. Влияние условий отжига на XANES-спектры .....	102
6.4.2. Спектры EXAFS .....	104
6.5. Зависимость намагниченности от величины внешнего поля.....	104
6.6. Электронная структура иона [O-Cu-O] .....	107
6.7. Анизотропия магнитных свойств.....	109
6.7.1. Гистерезис на кривой $M(H)$ в первом цикле намагничивания .....	109
6.7.2. Расхождение зависимостей $M(H/T)$ , измеренных при различных температурах .....	110
6.7.3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры частично ориентированного и полностью разориентированного порошка .....	112
6.7.4. Концентрация парамагнитных центров.....	114
6.8. Измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.....	115
6.8.1. Зависимость магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля.....	115
6.8.2. Зависимость магнетодинамических свойств от величины постоянного внешнего магнитного поля.....	117
6.8.3. Зависимость времени релаксации намагниченности от температуры .....	123
6.8.4. Влияние разбавления парамагнитных центров на магнетодинамические свойства..	127
7. Кальциевые и бариевые фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах .....	132
7.1. Рентгенофазовый анализ, спектры диффузного отражения, КР-спектры, спектры XANES, концентрация парамагнитных центров .....	132
7.2. Измерения в постоянном внешнем магнитном поле .....	135
7.3. Измерения в переменном внешнем магнитном поле.....	136
8. Фосфаты стронция со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы кобальта и никеля.....	142
8.1. Уточнение структуры образца, содержащего в гексагональных каналах ионы кобальта	142
8.2. Измерения в постоянном внешнем магнитном поле .....	144
8.3. Измерения в переменном внешнем магнитном поле.....	146
9. ВЫВОДЫ.....	149
10. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
11. ПРИЛОЖЕНИЕ .....	164

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Мономолекулярные магниты (или *single-molecule magnets*, SMM), история которых начинается с исследования магнитных свойств кластера  $\{Mn_{12}\}$  в 1993 году [1], представляют собой объекты молекулярного масштаба, демонстрирующие свойства, характерные для трехмерных магнитных материалов: они могут быть намагничены прикладываемым внешним полем и способны сохранять намагниченность в течение существенного времени после снятия поля ниже определенной температуры. Такие объекты представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, поскольку позволяют наблюдать в макроскопическом масштабе чисто квантовые эффекты (например, ступеньки на петле гистерезиса, связанные с квантовым туннелированием намагниченности), так и в практическом плане, поскольку могут лечь в основу магнитного носителя информации беспрецедентно высокой плотности. Кроме того, возможность управлять спином магнитного центра, состоящего из одного или нескольких атомов, находит спрос в активно развиваемой сейчас области спиновой электроники (спинтронике). Так, мономолекулярные магниты рассматриваются в качестве регулятора проводимости в спиновом вентиле – основном элементе магнитной памяти с произвольным доступом [2-6], а также бита информации для квантовой электроники [7-9].

В настоящий момент акцент в поиске новых мономолекулярных магнитов сместился с получения комплексов ферромагнитно связанных атомов с большим спином в сторону стабилизации одноядерных магнитов (*single-ion magnets*, SIM), в которых магнитным центром является единичный атом d- или f-элемента. В одноядерных магнитах удается добиваться больших значений параметра расщепления в нулевом поле  $D$ , определяющего высоту энергетического барьера перемагничивания и, соответственно, практическую значимость магнита. Оптимальным окружением магнитного атома является линейное с координационным числом, равным 2, что трудно реализуемо в твердом теле. Поэтому практически все известные на данный момент SIM представляют собой неустойчивые на воздухе комплексы магнитных ионов с объемными органическими лигандами. Получено всего два примера стабильных неорганических соединений, демонстрирующих свойства SIM: допированный железом нитрид лития и допированный гольмием  $LiYF_4$  [10-12]. Таким образом, актуальной задачей представляется поиск новых стабильных неорганических матриц, позволяющих стабилизировать магнитные ионы d-металлов в линейной координации.

Соединения со структурой апатита хорошо известны и широко распространены. Для иллюстрации этого факта достаточно привести лишь два примера: фтороапатит кальция, являющийся важным фосфатным минералом, и гидроксоапатит кальция – основной неорганический компонент костной ткани человека. Характерной особенностью данной структуры является наличие в ней одномерных гексагональных каналов, в которые, как было

показано в 1999-2007 годах [13-16], могут встраиваться линейные ионы  $[O-M-O]^n$ , где центральный атом может быть представлен 3d-металлом. Встраивание ионов меди, кобальта и никеля в гексагональные каналы сопровождается появлением интенсивной окраски и парамагнитного отклика. Однако если в случае никеля и кобальта магнетизм соответствует двухвалентному состоянию переходных металлов, то для меди характерна смешанная степень окисления в исследованных образцах: частично она встраивается в степени окисления +1, а частично в более высокой степени окисления.

Исследование валентного состояния меди затруднено наличием ионов в различной степени окисления. При этом имеющиеся сведения о степени окисления меди противоречивы. Так, в работе [17] по результатам фотоэлектронной спектроскопии сделан вывод о преимущественной степени окисления меди +2 в исследуемых веществах с небольшой примесью +3. Однако данные результаты противоречат заниженному значению парамагнитного отклика. Кроме того, в спектре ЭПР не наблюдается сигнала, характерного для двухвалентной меди. На данный момент вопрос о степени окисления меди в таких соединениях остается открытым.

Таким образом, соединения со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах парамагнитные ионы d-металлов в линейном или близком к линейному окружении, удовлетворяют необходимым требованиям, предъявляемым к мономолекулярным магнитам (парамагнитные ионы находятся в них в окружении с ярко выраженной аксиальной симметрией), и потенциально могут проявлять свойства медленной релаксации спина. Однако, до сих пор их магнитодинамические свойства изучены не были.

Целью настоящей работы является определение взаимосвязи состав – структура – магнитные и спектроскопические свойства фосфатов со структурой апатита, содержащих ионы меди, кобальта и никеля, с позиции выявления новых мономолекулярных магнитов.

В работе были поставлены следующие задачи:

- синтез фосфатов кальция, стронция и бария, содержащих ионы меди, кобальта или никеля в гексагональных каналах;
- определение окислительного состояния меди, а также возможности влияния на него путем варьирования условий отжига;
- определение влияния природы катиона щелочноземельного металла и концентрации магнитных ионов на магнитные свойства полученных соединений;
- исследование магнитных свойств соединений со структурой апатита, содержащих в гексагональных каналах ионы кобальта или никеля.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

- показано, что при частичном окислении внутриканальной меди в соединениях со структурой апатита образуются линейные парамагнитные группировки [O-Cu-O] с магнитными характеристиками, описываемыми моделью со спином  $S = 1$ , что формально соответствует степени окисления меди +3, а также характеризующиеся сильно анизотропными магнитными свойствами и большим по модулю отрицательным значением параметра расщепления в нулевом поле  $D$ ;
- впервые обнаружено проявление свойств одноядерных магнитов для соединений, содержащих ионы меди в качестве магнитных центров. Исследованные соединения являются первым примером одноядерных магнитов, для которых характерен спин, равный 1;
- показано, что модуль параметра  $D$  и высота энергетического барьера перемагничивания  $U$  в фосфатах щелочноземельных металлов со структурой апатита, допированных ионами меди, растет в ряду барий-стронций-кальций;
- впервые продемонстрирована медленная релаксация спина в апатите стронция, содержащем ионы кобальта в гексагональных каналах, характеризующаяся высотой энергетического барьера, близкой к измеренному значению  $2|D|$ , что полностью соответствует теоретическим представлениям;
- показано, что линейные ионы никеля (II) в апатитной матрице характеризуются положительным значением  $D$  и не проявляют свойств одноядерных магнитов.

Практическая значимость работы.

Исследованные фосфаты со структурой апатита, допированные ионами меди и кобальта, расширяют семейство одноядерных мономолекулярных магнитов, рассматриваемых в качестве перспективных регуляторов проводимости в ячейках магнитной памяти с произвольным доступом, а также кубитов для квантовой электроники. Кроме того, они могут потенциально рассматриваться как основные элементы магнитных носителей информации с беспрецедентно высокой плотностью записи. Термическая и химическая стабильность апатитной матрицы выгодно отличает исследованные соединения от других аналогов SIM на основе d-металлов и позволяет существенно продвинуться к практическому применению таких соединений.

Личный вклад автора в данную работу состоит в:

1. Критическом анализе литературных данных.
2. Синтезе всех исследованных образцов, отработке методик и проведении дополнительных отжигов на воздухе, в токе аргона и токе кислорода при различных температурах; получении монокристаллических образцов.

3. Самостоятельном исследовании образцов методами титрования и спектроскопии диффузного отражения; непосредственном участии в исследовании образцов методом КР-спектроскопии; осуществлении пробоподготовки для других исследований.
4. Анализе и обработке экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю Павлу Евгеньевичу Казину за научное руководство и воспитание.

Автор благодарит за помощь в проведении ряда рентгенографических исследований Филиппову Татьяну Викторовну и Гаршева Алексея Викторовича, спектроскопии КР – Елисеева Андрея Анатольевича, ИК спектроскопии – Колесник Ирину Валерьевну. Автор выражает благодарность Яну Витаутасовичу Зубавичусу за характеризацию образцов методами XAFS-спектроскопии, Александра Васильевича Яценко и Виктора Александровича Тафеенко за рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов, Дмитрия Михайловича Цымбаренко за проведение квантово-химических расчетов для иона [O-Cu-O].



## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2. Соединения со структурой апатита

#### 2.1. Кристаллическая структура

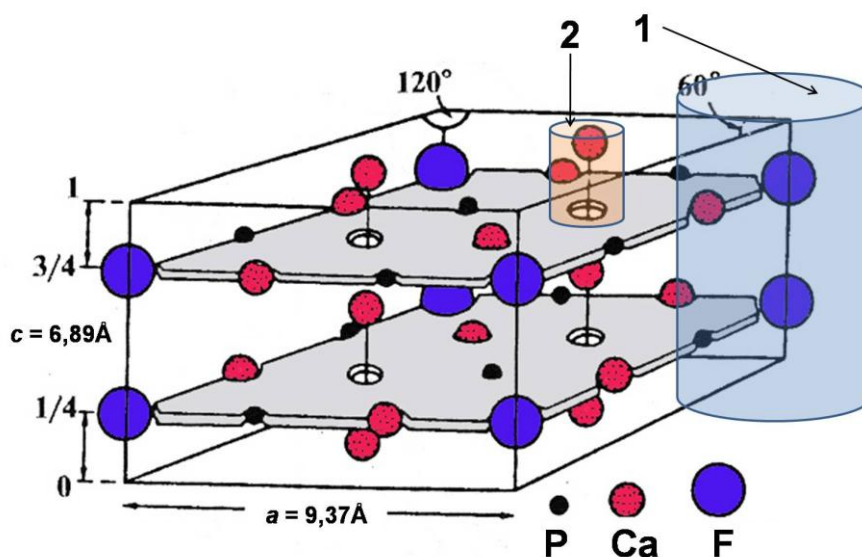
Кристаллическая структура природного фтороapatита кальция впервые была установлена еще в 1930 году [18, 19]. Спустя почти 30 лет, в 1958 году были проведены детальные исследования структуры синтезированного монокристалла гидроксоapatита кальция [20], а чуть позже изучено расположение гидроксид-ионов в гексагональных каналах по результатам нейтронных исследований [21].

Кристаллическая структура апатита принадлежит к пространственной группе  $R\bar{6}_3/m$  [22]. Рассмотрим особенности данной структуры на примере ее наиболее распространенного в природе представителя – фтороapatита кальция. В кристаллической ячейке имеются две неравноценные позиции кальция, в связи с чем общую формулу таких соединений имеет смысл записывать в виде  $[A(1)]_4[A(2)]_6(RO_4)_6X_2$ , где  $A = Ca$ ,  $R = P$ ,  $X = F$  для фтороapatита кальция. Упрощенный вид элементарной ячейки фтороapatита, подчеркивающий наличие двух плоскостей, в которых расположены катионы кальция(2), представлен на рисунке 2.1 (гексагональные каналы на этом рисунке представляют собой вертикальные ребра, атомы кислорода фосфатных групп во избежание загромождения рисунка не показаны). Проекция  $[001]$  кристаллической ячейки фтороapatита кальция, подчеркивающая гексагональность структуры, представлена на рисунке 2.2.

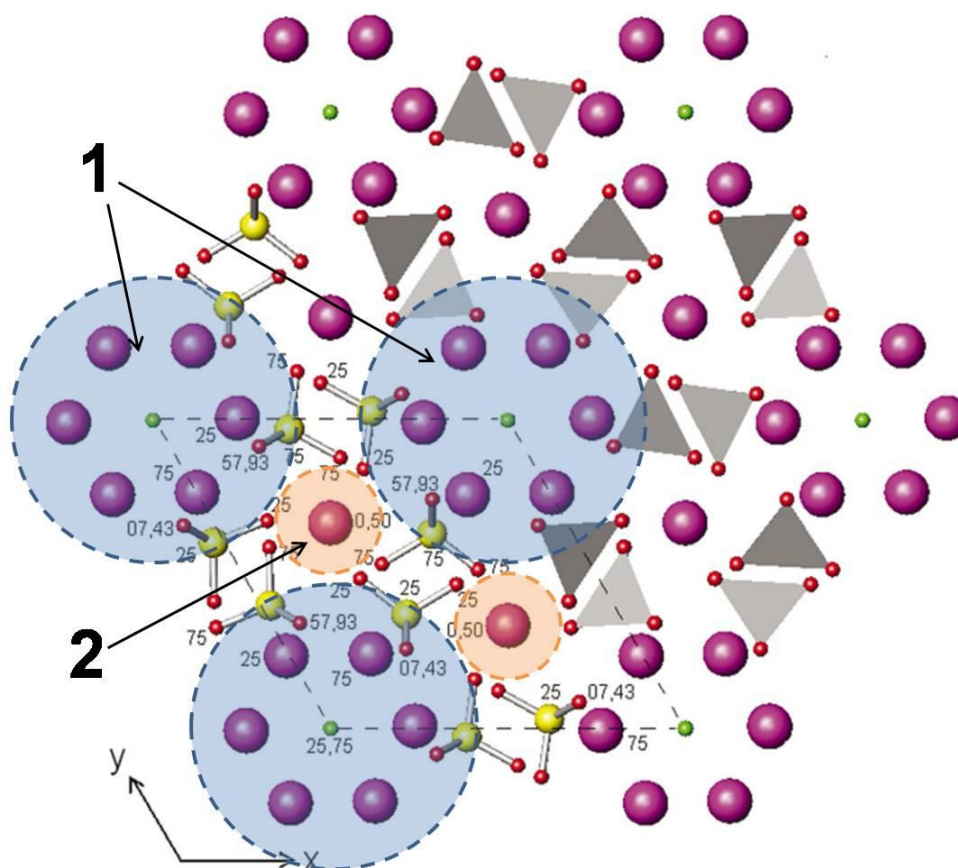
Катионы  $A(2)$  образуют треугольники, лежащие друг над другом в плоскостях  $z = 0,25$  и  $z = 0,75$ , причем треугольники соседних плоскостей повернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ . Таким образом, катионы  $A(2)$  образуют стенки гексагональных каналов (отмечены цифрой 1 на рисунках 2.1, 2.2). В этих же плоскостях расположены атом фосфора и по два атома кислорода каждой фосфатной группы, два других атома кислорода находятся выше и ниже данных плоскостей симметрично друг другу ( $\Delta z = \pm 0,18$  для фтороapatита кальция). Катионы  $A(1)$  находятся в плоскостях  $z = 0$  и  $z = 0,5$  и образуют колонки, параллельные оси  $c$  (обозначены цифрой 2 на рисунках 2.1, 2.2).

Анионы  $X$  располагаются в центрах гексагональных каналов (отмечены цифрой 1), однако их положение по оси  $z$  существенно зависит от размера анионов. Так, фторид-ионы располагаются точно в центрах треугольников  $[A(2)]_3$  в одной плоскости с ними, бóльшие по размеру гидроксид-ионы немного смещаются из данной плоскости (приблизительно на  $0,3 \text{ \AA}$  для гидроксоapatита кальция), а хлорид-ионы занимают позицию с  $z = 0$  и  $z = 0,5$  между плоскостями кальциевых треугольников.

Кроме только что рассмотренного наиболее распространенного способа описания данной структуры существуют и альтернативные варианты [23, 24]. Так, можно рассматривать

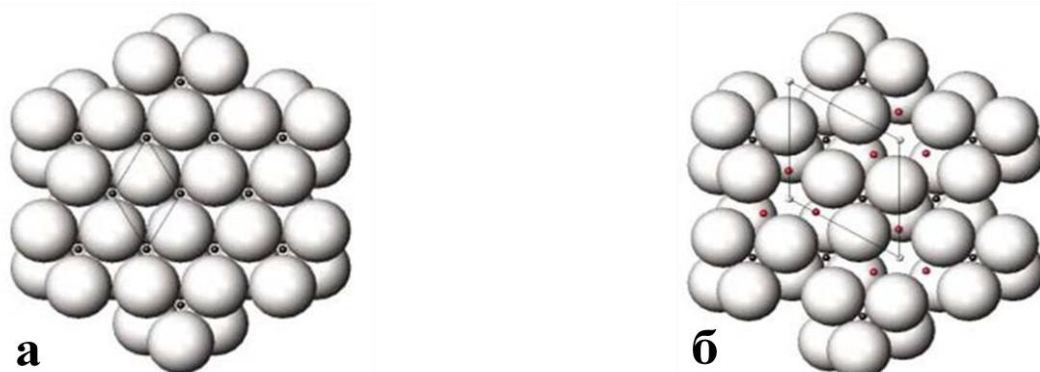


**Рис. 2.1.** Упрощенный вид элементарной ячейки фторапатита кальция [22]. Цифрой 1 отмечены гексагональные каналы, заполненные фторид-ионами (позиции X), цифрой 2 – колонки из атомов Ca(1).



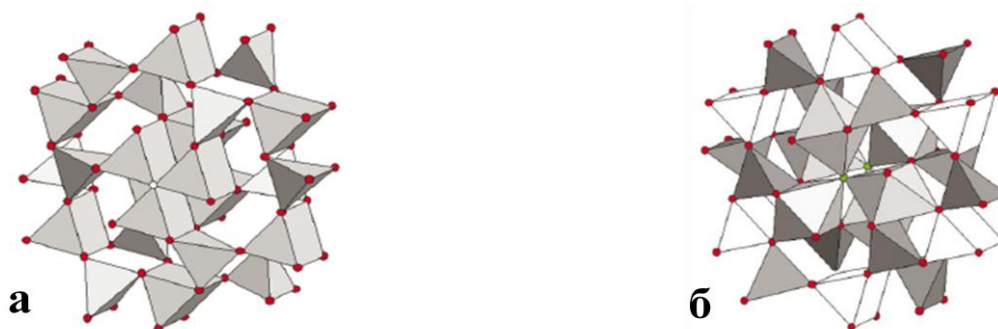
**Рис. 2.2.** Проекция [001] кристаллической ячейки фторапатита кальция [23]. Катионы кальция (фиолетовые шарики) образуют гексагональные каналы (позиция А(2),  $z = 0,25$ ,  $z = 0,75$ ) и колонки (отмечены цифрой 2) атомов вдоль оси  $c$  (позиция А(1),  $z = 0$ ,  $z = 0,50$ ). В центрах гексагональных каналов (отмечены цифрой 1) располагаются фторид-ионы (зеленые шарики). Фосфатные группы показаны в виде тетраэдров, а также в виде «ball-and-stick». Числа соответствуют домноженным на 100 координатам атомов по оси  $z$ .

структуру апатита как плотную упаковку групп  $\text{RO}_4$ , которые при этом аппроксимируются сферами (с радиусом  $2,4 \text{ \AA}$  для фосфатных групп). Основанием для такого подхода служит тот факт, что в гексагональной плотнейшей упаковке присутствуют каналы, как и в структуре апатита. Данные каналы могут заполняться катионами  $A(1)$  или группами  $[A(2)]_3X$  (рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** а) Представление структуры апатита как плотной упаковки фосфатных групп, в пустотах которой располагаются фрагменты  $A(2)_3X$  и  $A(1)$  [25]. б) Фрагменты  $A(2)_3X$  слишком велики и вызывают «разрыхление» структуры.

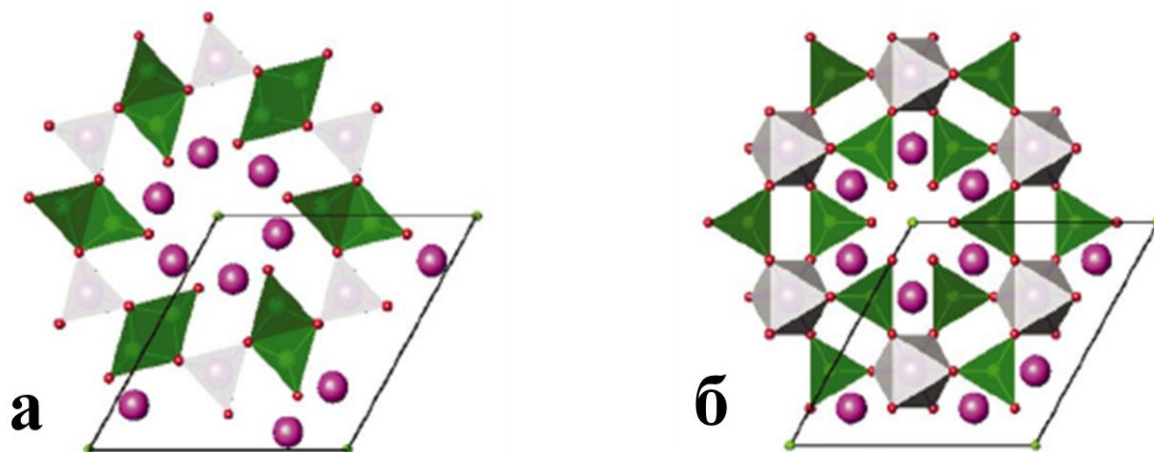
Правда если катионы  $A(1)$  еще относительно хорошо подходят по размеру для заполнения октаэдрических пустот, то места для треугольников  $[A(2)]_3$  в каналах не хватает. В связи с этим упаковка слегка разрыхляется и перестает быть плотнейшей. При таком рассмотрении становится ясным, что размер параметра  $a$  определяется величиной ионов  $A(2)$  и, соответственно, «разрыхлением» плотнейшей упаковки, в то время как параметр  $c$  сильно зависит от размера аниона  $X$ . Часто удобно рассматривать структуру апатита как производную от трехмерной сетки анионов. При таком подходе из атомов кислорода фосфатной группы и атомов  $X$  конструируются полиэдры, в центрах которых располагаются атомы  $A$  и  $R$  (рис. 2.4). Структура хлороапатита (рис. 2.4а) при таком рассмотрении будет строиться из изолированных колонок сочлененных друг с другом гранями призм  $A(1)O_6$ . Кроме них существуют изолированные колонки соединенных друг с другом ребрами призм  $A(2)O_4Cl_2$  (в центре рисунка). Связь между двумя типами колонок осуществляется посредством тетраэдров  $\text{RO}_4$ .



**Рис. 2.4.** а) Структура хлороапатита, составленная из призм  $O_6$  (расположены на периферии рисунка) и  $O_4Cl_2$  (в центре рисунка), а также тетраэдров  $O_4$ . В центрах полиэдров располагаются атомы  $Ca$  и  $P$ . б) Во фтороапатите фторид-ион смещается по оси  $z$ , что вызывает трансформацию призмы  $O_4X_2$  в октаэдр  $O_5X$  [23].

В случае смещения аниона X в одну плоскость с атомом A(2), как это происходит во фтороапатите (рис. 2.4б), сохраняются тетраэдры  $RO_4$  и колонки призм  $A(1)O_6$ , однако атомы A(2) находятся уже не в центрах призм, а в центрах октаэдров  $A(2)O_5X$ .

На рисунке 2.4 представлены идеализированные схемы структуры апатита, при которых кислороды вокруг атомов A(1) образуют правильные треугольные призмы. Однако в реальных соединениях противоположные треугольные грани призм разориентированы друг относительно друга на некоторый угол  $\varphi$ . Теоретически, угол  $\varphi$  может меняться от  $0^\circ$  (правильная призма, рис. 2.5а) до  $60^\circ$  (антипризма, рис. 2.5б).



**Рис. 2.5.** Изменение структуры апатита с изменением угла  $\varphi$ : а)  $\varphi = 0^\circ$ , атом A(1) расположен в центре правильной треугольной призмы; б)  $\varphi = 60^\circ$ , полиэдр вокруг A(1) трансформируется в антипризму, что сопровождается существенным уменьшением свободного места в гексагональном канале [23].

Интересно отметить, что при увеличении угла  $\varphi$ , как видно из рисунка, существенно уменьшается пространство внутри гексагонального канала. Для соединений, построенных одинаковыми атомами A, наблюдается практически линейная зависимость между углом  $\varphi$  и средним радиусом атомов. При внедрении больших атомов X внутрь гексагонального канала, угол  $\varphi$  уменьшается, чтобы освободить место для крупного аниона. Таким образом, данный угол, который можно посчитать из структурных данных, служит удобным параметром, позволяющим судить, например, о степени замещения в твердом растворе. В реальных соединениях угол  $\varphi$  меняется от  $5,2$  до  $27,3^\circ$ .

## 2.2. Замещения в структуре апатита $A_{10}(RO_4)_6X_2$

Одной из важнейших особенностей апатитов является их способность к замещению одних ионов на другие без изменения структуры. Это обеспечивает достаточно большое разнообразие ионов, которые можно обнаружить в составе соединений с данной структурой [25]. Общую формулу апатитов можно представить в виде  $A_{10}(RO_4)_6X_2$ , где ионом A обычно

являются катионы щелочноземельных металлов,  $RO_4$  – фосфатная группа, X – галогенид- или гидроксид-ион. Однако все эти ионы могут претерпевать различные замещения.

### 2.2.1. Замещения в позиции А

Хорошо известны и очень разнообразны (по составу других ионов: например, фосфаты, хроматы, арсенаты, ванадаты данных металлов) соединения со структурой апатита на основе двухзарядных катионов кальция, стронция, бария и свинца [22, 25]. Труднее, но возможно получить некоторые апатиты на основе кадмия и марганца (охарактеризованы, например, фосфатные хлороapatиты) [26]. Небольшие по размеру двухвалентные катионы, хотя и не образуют самостоятельных соединений со структурой апатита, тем не менее, способны замещать катионы кальция, стронция, бария или свинца в позиции А. Так, существуют апатиты, в которых позиции А частично заняты ионами цинка [27], олова [28, 29], меди [30], магния, никеля или кобальта [26, 31]. Исследование замещений в позиции А представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения замещения катионов кальция в костной ткани человека. Однако некоторые из полученных соединений находят себе применение и в других областях. Так, гидроксоapatит свинца может применяться в качестве катализатора [32, 33].

В рассмотренных выше примерах замещение в позиции А происходит без изменения заряда, т.е. двухзарядный катион замещается на двухзарядный. Однако нередко замещения на катионы с другим зарядом. Так, в позицию А могут встраиваться однозарядные катионы калия или натрия [25]. Сохранение зарядового баланса при этом обеспечивается путем одновременного замещения еще одного двухзарядного катиона на трехзарядный ион редкоземельного элемента или висмута. Также возможна компенсация заряда путем замещения части фосфатных групп на менее заряженные сульфатные или селенатные.

Компенсация заряда при замещении части двухзарядных катионов А на катионы с бóльшим или меньшим зарядом может также обеспечиваться за счет одновременных замещений или образования вакансий в позиции X в гексагональном канале. Известен пример замещения части катионов кальция в фосфатном гидроксоapatите на однозарядные ионы серебра [34]. Недостаток положительных зарядов при этом компенсируется образованием вакансий в позиции гидроксид-ионов. Другим примером служит замещение части катионов кальция на ионы  $Bi^{3+}$ , при этом часть гидроксид-ионов замещается на оксид-ионы  $O^{2-}$  [35].

### 2.2.2. Замещения в позиции $RO_4$

Фосфатная группа может замещаться, например, на трехзарядные группы  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{3-}$ . Заместить фосфатную группу на более крупные ионы  $MnO_4^{3-}$  и  $SbO_4^{3-}$  труднее. Полностью замещенные апатиты, содержащие только манганат-ионы в позиции  $RO_4$ , удалось

только для бария, для остальных катионов возможно получить твердые растворы, в которых часть атомов R представлена Mn, а часть P или V [36, 37].

Как уже упоминалось в разделе 2.2.1., возможно замещение фосфатных групп на менее заряженные сульфатные или селенатные при одновременном введении щелочных металлов в позиции A. Кроме того, компенсация заряда при введении сульфатных групп возможна за счет одновременного введения более заряженных силикатных или германатных групп в позиции  $RO_4$  [25].

Известен пример встраивания в позицию  $RO_4$  иона, не содержащего кислород: получено соединение  $Na_3Pb_2(BeF_4)_3F$  со структурой апатита [38].

В компенсации заряда при замещении фосфатной группы на ионы с бóльшим или меньшим зарядом также могут участвовать и позиции X. Особого внимания заслуживают активно исследуемые силикаты и германаты редкоземельных элементов со структурой апатита, в которых в позиции X находятся оксид-ионы  $O^{2-}$ , обычно в недостатке или избытке по сравнению со стехиометрией.

### 2.2.3. Силикаты и германаты РЗЭ со структурой апатита

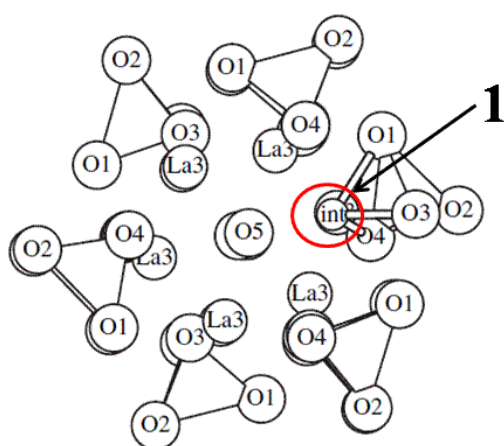
Интерес к силикатам редкоземельных элементов  $Ln_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  со структурой апатита обусловлен их существенной ионной проводимостью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных твердых электролитов [39]. В данных соединениях наблюдается неполная заселенность позиций A, а позиции X заняты оксид-ионами  $O^{2-}$ . Несмотря на то, что содержание кислорода в них соответствует стехиометрии, наблюдается неполная заселенность кислородных позиций (до 10% позиций остаются пустыми). Оказывается, что эти 10% атомов кислорода смещаются на периферию канала (рис. 2.6, 2.7) и именно они обеспечивают проводимость вдоль оси *c*. Для возникновения проводимости необходимо также искажение силикатной подрешетки, которое возможно только при наличии вакансий в катионной подрешетке [40]. Введение дополнительных кислородов (с образованием  $Ln_{9,33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ ) обеспечивает существенное увеличение проводимости [41, 42].

Таким образом, для высокой проводимости необходимо наличие избыточных атомов кислорода либо катионных вакансий, при этом более существенным является первый фактор. Правда, было получено соединение состава  $Na_{4/3}Ce_{26/3}(SiO_4)_6O_2$ , стехиометричное как по кислороду, так и по катионному составу, однако демонстрирующее высокую ионную проводимость [43]. В данном веществе, полученном в восстановительных условиях, ионы церия находятся в степени окисления +3. Тем не менее, по-видимому, небольшая часть ионов находится все же в степени окисления +4, что и обеспечивает хорошие проводящие свойства.

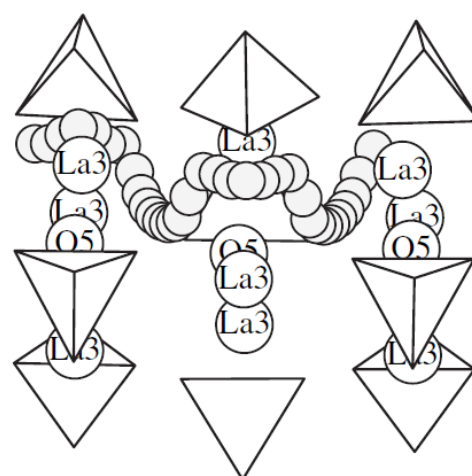
Частичное замещение редкоземельных металлов на щелочноземельные влечет за собой снижение проводимости, поскольку уменьшается количество катионных вакансий [44]. Аналогичный эффект наблюдается при замещении атомов кремния на атомы алюминия или железа [45].

Основным недостатком силикатов редкоземельных элементов, ограничивающим их использование, является то, что для получения плотного материала, необходимого для практического применения, требуются очень высокие температуры (обычно порядка 1600°C).

Аналогичные силикатам германаты редкоземельных элементов демонстрируют даже большие значения ионной проводимости [46, 47], однако их получение усложняется еще и высокой летучестью оксида германия.



**Рис. 2.6.** Смещение кислорода проводимости (отмечен цифрой 1) на периферию гексагонального канала в силикате лантана со структурой апатита [39].



**Рис. 2.7.** Миграция сверхстехиометричного кислорода вдоль гексагонального канала в соединениях  $\text{Ln}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [41].

#### 2.2.4. Встраивание карбонат- и борат-ионов в структуру апатита

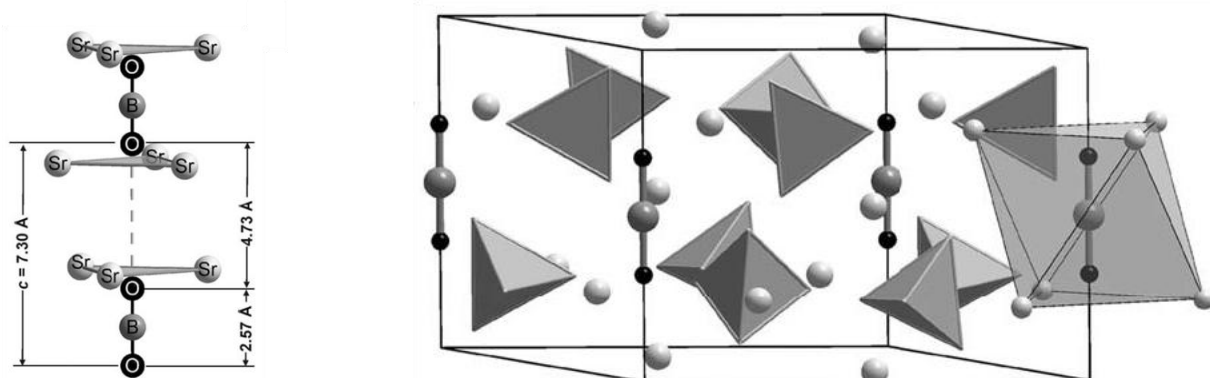
Большое значение имеет внедрение в апатит карбонат-ионов, поскольку в гидроксоапатите кальция, входящем в состав костной ткани человека, содержание карбонат-ионов может достигать 4% по весу. Кроме того, карбонатные ионы практически всегда обнаруживаются в апатитах, полученных из водных растворов, и удаление этих ионов из структуры может быть трудноосуществимым [48].

Интересно, что карбонатные ионы могут замещать как фосфатную группу (образуется так называемый карбонат-замещенный апатит В-типа), так и гидроксид-ионы в гексагональных каналах (А-тип). Карбонат-замещенный гидроксоапатит В-типа удастся получить путем одновременного замещения части катионов кальция на однозарядные ионы натрия. В этом случае карбонат-ион встраивается в позицию фосфатной группы для соблюдения зарядового

баланса. Было показано, что при этом позиции кислорода фосфатной группы, лежащих в плоскости  $z = 0,25$  полностью заселены, а кислорода, лежащих выше и ниже этой плоскости, заселены частично. Таким образом, карбонат-ион, замещая фосфатную группу, статистически располагается на "наклонных" по отношению к плоскости  $z = 0,25$  гранях тетраэдра фосфатной группы [49, 50]. Получить карбонат-замещенный гидроксоапатит А-типа можно, например, проведением контролируемого отжига в атмосфере  $\text{CO}_2$  при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$ . Установлено, что карбонат-ион размещается в гексагональном канале между плоскостями кальциевых треугольников таким образом, что два из трех его кислорода располагаются параллельно оси  $z$  [51-53].

Стоит отметить, что замещением гидроксид-ионов в гексагональных каналах управлять гораздо проще, чем замещением фосфатных групп. Так, обратное замещение карбонат-ионов на гидроксид-ионы в карбонат-замещенном апатите А-типа легко осуществить путем отжига во влажной атмосфере при повышенной температуре. Извлечение же карбонат-ионов из апатита В-типа гораздо труднее.

Различные борсодержащие ионы, аналогично карбонат-ионам, также могут замещать как фосфатные группы, так и гидроксид-ионы в гексагональных каналах. Так, треугольные ионы  $\text{BO}_3^{3-}$  и тетраэдрические  $\text{BO}_4^{5-}$  способны замещать фосфатные группы [54, 55]. В последнем случае для соблюдения зарядового баланса в позициях X образуются вакансии: полученное соединение характеризуется составом  $\text{Sr}_{10}\{(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{BO}_4)_{0,5}\}\{(\text{BO}_2)_1\Box_1\}$ . Гидроксид-ионы, в свою очередь, могут замещаться на ионы  $[\text{O-B-O}]^-$ . Эти линейные ионы располагаются на оси  $z$  в центре гексагонального канала, при этом атом бора находится между плоскостями кальциевых (стронциевых) треугольников в позиции  $z = 0,5$ , а кислороды очень близки к плоскостям  $z = 0,25$  и  $z = 0,75$  (рис. 2.8).



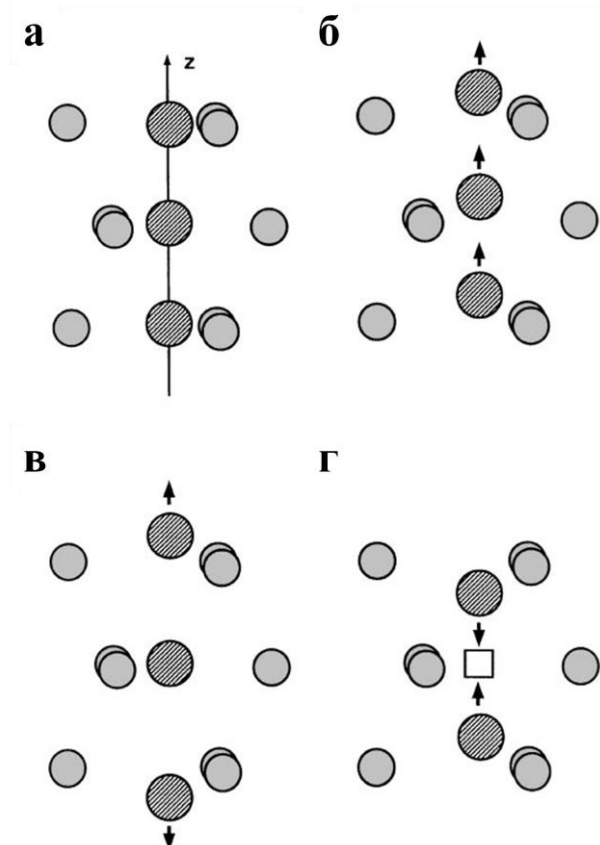
**Рис. 2.8.** Встраивание линейного иона  $[\text{O-B-O}]^-$  в гексагональные каналы соединений со структурой апатита [55].



### 2.2.5. Замещения в позиции X

Анионы X, занимающие позиции в гексагональных каналах, обычно представлены фторид-, хлорид- или гидроксид-ионами. Более крупные бромид- и иодид- ионы также могут занимать позиции X, однако, например, иодид-ионы из-за своего размера не могут встраиваться в фосфатные апатиты. Получены ванадаты кадмия [56, 57] и свинца [58] со структурой апатита с иодид-ионами в позиции X. Как уже было упомянуто в предыдущем разделе, в этих позициях также могут находиться, например, карбонат-ионы или ионы  $\text{VO}_2^-$ . Замещение гидроксид-ионов на фторид- и карбонат-ионы может происходить в костной ткани человека и существенно влиять на ее свойства. Так, введение фторид-иона понижает растворимость гидроксоапатита кальция [59], а введение карбонат-ионов, наоборот, повышает. Варьирование совместного содержания фторид- и карбонат-ионов в гидроксоапатите кальция позволяет изменять его растворимость, что может представлять интерес для медицинского применения подобных соединений [60].

Анионы X располагаются на оси в центре гексагонального канала, однако координата по оси  $z$  может быть различной. Так, в кальциевых фосфатных апатитах фторид-иону приписывают положение точно в центре треугольника  $[\text{Ca}(2)]_3$  ( $z = 0,25$ ), гидроксид-ион приподнимается над этой плоскостью ( $z \approx 0,3$ ), а хлорид-ион располагается между плоскостями кальциевых треугольников (т.е. в центре октаэдра,  $z = 0,5$ ) [22, 25]. В то же время в фосфате свинца со структурой апатита не только крупные бромид- и хлорид-ионы выходят из плоскости треугольника  $[\text{Pb}(2)]_3$ , но и фторид-ион также занимает позицию  $z = 0,5$ , что связывают со стереоактивными  $6s^2$  электронными парами ионов свинца, отталкивающими галогенид-анионы [61]. В кадмиевом же апатите, например, позицию хлорид-иона считают аналогичной фторид-иону: в центре треугольника  $z = 0,25$  [62]. Однако, стоит отметить, что практически всегда тепловые параметры иона X вдоль оси  $z$  аномально велики, что может свидетельствовать о некотором статистическом расположении анионов вдоль канала. В случае больших бромид- и иодид-ионов, встраивающихся в гексагональные каналы апатита кадмия, вообще наблюдается ситуация, когда расстояние  $c/2$  между соседними позициями галогенид-ионов меньше суммы их ионных радиусов. Такое несоответствие объясняется упорядоченным сдвигом галогенид-ионов из определенной позиции: каждый следующий ион вдоль канала все сильнее отклоняется от "приписываемой" координаты по  $z$  до тех пор, пока не потребуются возникновение вакансии (рис. 2.9) [57]. Действительно, заселенность позиции X в таких апатитах может быть около 80%. Сохранение зарядового баланса при этом достигается, по-видимому, возникновением вакансий в позициях кадмия. То есть в этом случае гексагональный канал фактически просто плотно заполнен галогенид-ионами.



**Рис. 2.9.** Плотное заполнение гексагонального канала крупными галогенид-ионами: а) стехиометрическое расположение галогенид-ионов в решетке; б) крупные галогенид-ионы вынуждены смещаться из своей позиции из-за слишком большой величины ионного радиуса; в) отклонение ионов от исходной позиции (расстояние между соседними ионами соответствует сумме ионных радиусов); г) образование вакансии (расстояние между соседними ионами опять же близко к сумме ионных радиусов) [57].

Как уже было замечено выше (см. раздел 2.2.3.), известно множество соединений со структурой апатита, содержащих оксид-ионы  $O^{2-}$  в позиции X. Часто наблюдается замещение гидроксид-ионов на оксид-ионы при одновременном замещении части двухзарядных щелочноземельных катионов на трехзарядные ионы висмута или редкоземельных элементов [35]. Также выше были упомянуты силикаты и германаты РЗЭ со структурой апатита, содержащие в позиции X оксид-ионы. Однако возникновение оксид-ионов возможно и в апатитах более привычного состава. Так, давно известно существование оксоapatита свинца  $Pb_{10}(PO_4)_6O$ , в котором половина позиций X занята ионами  $O^{2-}$ , а половина остается пустыми. Получить аналогичный стехиометричный оксоapatит кальция или стронция, видимо, невозможно, однако замещение части гидроксид-ионов на оксид-ионы происходит при нагревании гидроксоapatита кальция (стронция) на воздухе [63] за счет протекания реакции:



где □ – вакансия. Удавалось получить апатит кальция с 75% замещением гидроксид-ионов на оксид-ионы. Для стронциевого аналога этот показатель достигает 90%. Стоит отметить, что этот процесс чувствителен к содержанию водяных паров в атмосфере и даже относительно небольшая их концентрация сдвигает равновесие реакции (2.1) влево.

Образовавшиеся оксид-ионы могут взаимодействовать с кислородом:



с образованием пероксид-ионов [64]. Образующиеся пероксид-ионы могут обратно диспропорционировать на оксид-ионы и молекулярный кислород, который частично может задерживаться в гексагональных каналах до температуры порядка 600°C [65]. Конечно, концентрация пероксид-ионов становится велика после проведения отжига в токе кислорода, однако существенное количество пероксид-ионов образуется в том числе при отжиге на воздухе при повышенных (порядка 1200°C) температурах [66, 67].

Частичное замещение гидроксид-ионов на пероксид-ионы в гидроксоапатите кальция сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , а также появлением слабой полосы при 750 см<sup>-1</sup> в спектре комбинационного рассеяния [66].

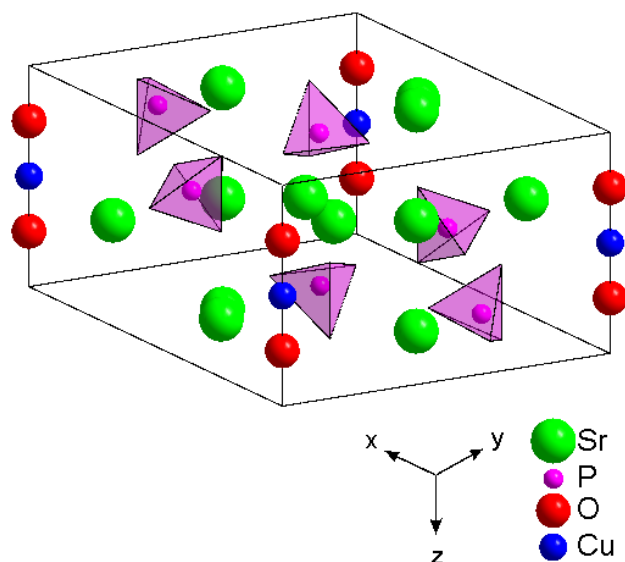
Полностью пустые гексагональные каналы удается получить только в соединениях свинца [68, 69]. Стабильность таких веществ связана, по-видимому, с наличием неподеленной электронной пары на атомах свинца.

### 2.3. Встраивание ионов переходных металлов в гексагональные каналы соединений со структурой апатита

Пожалуй, самым необычным возможным замещением в структуре апатита является замещение гидроксид-ионов в позиции X на ионы, содержащие переходные металлы. Впервые подобное соединение было получено в 1998 году как примесь при допировании ванадием высокотемпературного сверхпроводника (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и представляло собой ванадат стронция, содержащий в гексагональных каналах ионы меди [70]. Чуть позже был получен монокристалл данного вещества Sr<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CuO и решена его структура [13]. Было показано, что для него характерна структура апатита, а в гексагональных каналах располагаются бесконечные линейные цепочки ...-Cu-O-Cu-O-..., в которые входит медь в степени окисления +1. Медь занимает позиции  $z = 0,5$  между плоскостями стронциевых треугольников, а кислороды находятся в этих плоскостях ( $z = 0,25$ ), при этом примерно 10% позиций меди вакантны.

### 2.3.1. Фосфаты со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы меди

Фосфатные апатиты стронция состава  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_y$ , где  $x$  мог принимать значения от 0,01 до 0,62, впервые были получены в 2002 году [14]. Образцы были получены методом твердофазного синтеза при температуре  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе. Полученные соединения обладали интенсивной окраской, связанной, очевидно, с введением ионов меди. Согласно данным рентгеновской дифракции, медь встраивается в гексагональные каналы (рис. 2.10), занимая положение между плоскостями стронциевых треугольников ( $z = 0,5$ ), находясь при этом в линейной координации атомами кислорода. При небольшом содержании меди она, в основном, находится в каналах в виде изолированных ионов  $[\text{O}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{O}]^{3-}$ , соседствующих с вакансиями и гидроксид-ионами. Увеличение концентрации меди сопровождается ростом параметров  $a$  и  $c$ , однако после  $x = 0,5$  наблюдается, наоборот, уменьшение параметра  $c$ , что может быть связано с образованием цепочек  $[-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-]$  аналогично ванадату стронция (табл. 2.1).



**Рис. 2.10.** Структура  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_2)_{1/3}$ , составленная из ионов стронция (зеленые сферы), фосфатных групп (тетраэдры) и ионов  $\text{CuO}_2^{3-}$ , располагающихся в гексагональных каналах [14]. На рисунке все позиции купрат-ионов заселены, однако в соединении, как следует из формулы, статистически заселена лишь треть позиций.

Интересно проследить за изменением координаты  $z$  атома кислорода  $\text{O}(4)$ , расположенного в гексагональном канале (табл. 2.1). При низком содержании меди практически все атомы  $\text{O}(4)$  относятся к гидроксид-ионам, поэтому координата близка к аналогичной для соединения  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , однако с увеличением содержания меди координата постепенно уменьшается до величины, близкой к  $z = 0,25$ . Кроме того, стоит отметить, что положение меди не изменяется после проведения дополнительных отжигов в токе кислорода или аргона.

**Таблица 2.1.** Параметры  $a$ ,  $c$ , объем решетки  $V$ , заселенность позиции меди  $x$  (Cu) в образцах  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_y$  с содержанием меди (заложенным по стехиометрии в процессе получения) от 0,01 до 0,8, полученных отжигом при 1100°C на воздухе, и образце  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,8}\text{OH}_y$ , подвергнутого дополнительному отжигу в токе аргона при 950°C, а также координата  $z$  атома кислорода O(4), находящегося в гексагональном канале, для этих образцов.

номинальное содержание меди	$x$ (Cu)	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	координата $z$ атома O(4)
0,01	0,022(3)	9,763	7,279	600,9	0,319(1)
0,1	0,097(3)	9,770	7,286	602,3	0,312(2)
0,2	0,191(9)	9,774	7,290	603,1	0,304(3)
0,3	0,282(6)	9,779	7,294	604,1	0,297(3)
0,4	0,393(7)	9,786	7,298	605,3	0,291(3)
0,5	0,468(5)	9,794	7,300	606,4	0,284(3)
0,6	0,534(6)	9,802	7,300	607,4	0,275(5)
0,7	0,602(6)	9,810	7,296	608,1	0,281(3)
0,8	0,624(5)	9,813	7,297	608,5	0,276(3)
1 (отжиг в токе аргона)	0,845(6)	9,841	7,285	610,9	0,260(10)

Согласно зависимостям магнитной восприимчивости от температуры, полученные образцы демонстрировали слабый парамагнетизм, подчиняющийся закону Кюри-Вейса, что было отнесено к частичному окислению меди в гексагональных каналах до степени окисления +2. При этом константа Вейса очень слабо отличалась от 0, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между парамагнитными центрами.

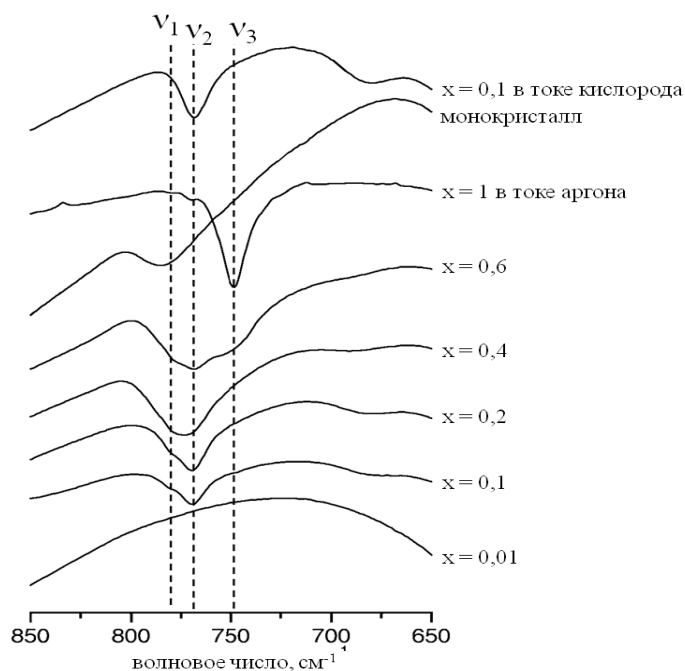
Из константы Кюри была рассчитана доля меди в степени окисления +2 по отношению ко всей меди, содержащейся в каждом образце (табл. 2.2). Как видно из таблицы, с повышением содержания меди доля окисленных ионов падает. В то же время, после отжига в токе кислорода при 800°C, как и следовало ожидать, доля окисленной меди существенно возрастает, что сопровождается увеличением интенсивности окраски. Образец, подвергавшийся отжигу в токе аргона, оказался практически диамагнитным, что свидетельствует о полном восстановлении меди до степени окисления +1. Восстановление меди и потеря парамагнетизма сопровождалась резким ухудшением окраски образца.

В ИК спектрах полученных образцов, кроме пиков, характерных для фосфатных групп, наблюдали возникновение трех пиков в области 750-800 см<sup>-1</sup> (рис. 2.11), отнесенных к колебаниям Cu-O. Пик  $\nu_1$  был отнесен к колебаниям медь-кислород в мономерных ионах O-Cu-O, пики  $\nu_2$  и  $\nu_3$  к колебаниям олигомерных цепочек ...-O-Cu-O-Cu-..., содержащих медь в степени окисления +1 ( $\nu_3$ ) и +2 ( $\nu_2$ ). Так, в спектре монокристалла, в котором ионы меди находятся практически исключительно в виде мономерных структур O-Cu-O, наблюдается единственный пик  $\nu_1$ , в то время как в остальных образцах, в которых медь присутствует как в

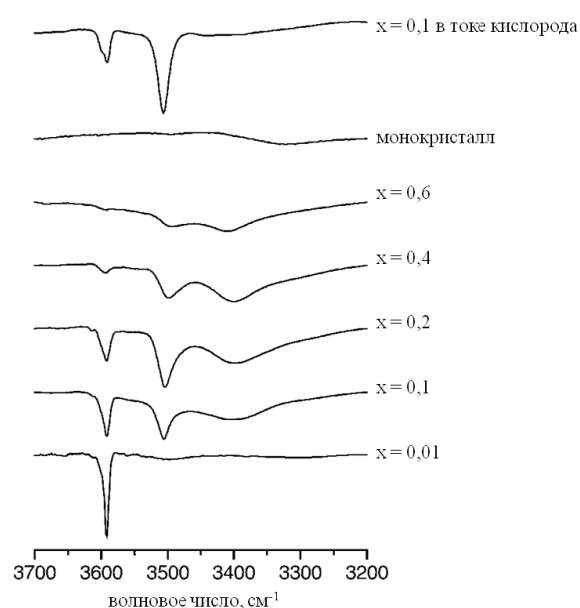
виде структур O-Cu-O, так и в виде олигомерных цепочек, появляются и другие пики. Пик  $\nu_2$  исчезает после отжига в аргоне, а после отжига в кислороде исчезает пик  $\nu_3$ , приписанный меди (I). В образце с содержанием меди, близким к 1, в котором практически исключена вероятность существования мономерных структур O-Cu-O, исчезает пик  $\nu_1$ .

**Таблица 2.2.** Доля двухвалентной меди, рассчитанная из константы Кюри, по отношению ко всей содержащейся в гексагональных каналах меди для образцов  $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$  с содержанием меди  $x$  от 0,01 до 0,8, полученных отжигом при 1100°C на воздухе, образца  $Sr_5(PO_4)_3Cu_{0,8}OH_y$ , подвергнутого дополнительному отжигу в токе аргона при 950°C, и образцов  $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$  с  $x = 0,1$  и 0,3, подвергнутых дополнительному отжигу в токе кислорода при 800°C.

содержание меди $x$	доля меди (+2) по отношению ко всей содержащейся в гексагональных каналах меди
0,01	0,70
0,1	0,42
0,2	0,30
0,3	0,26
0,4	0,18
0,5	0,13
0,6	0,09
0,7	0,06
0,8	0,05
1 (отжиг в токе аргона)	0,004
0,1 (отжиг в токе кислорода)	0,90
0,3 (отжиг в токе кислорода)	0,56



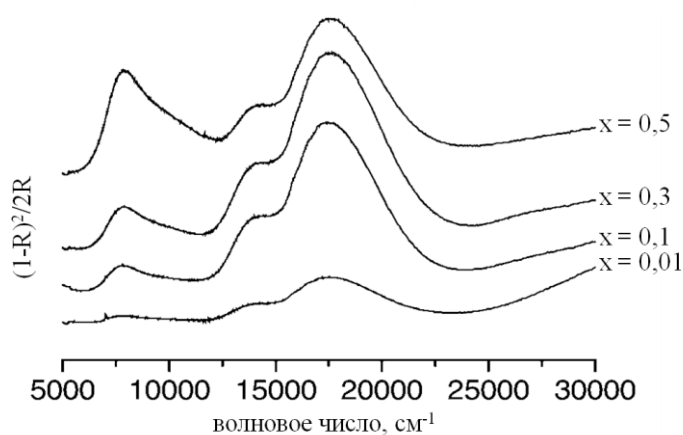
**Рис. 2.11.** ИК спектр  $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$  в интервале волновых чисел 650-850  $cm^{-1}$  [14].



**Рис. 2.12.** ИК спектр  $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$  в интервале волновых чисел 3200-3700  $cm^{-1}$  [14].

Кроме того, наблюдали изменения спектра в области больших волновых чисел (рис. 2.12). В интервале  $3200\text{-}3700\text{ см}^{-1}$  для образца с содержанием меди  $x = 0,01$  наблюдается единственный пик при  $3592\text{ см}^{-1}$ , который присутствует также в ИК спектре соединения  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и соответствует валентному колебанию гидроксильной группы. С увеличением содержания меди интенсивность этого пика падает, однако появляются два новых пика в области  $3495\text{-}3506\text{ см}^{-1}$  и  $3400\text{-}3412\text{ см}^{-1}$ , которые были отнесены к валентным колебаниям гидроксильных групп, соседствующих с ионами меди в гексагональных каналах. Поскольку после отжига в кислороде второй пик исчезает, он был отнесен к колебаниям гидроксильной группы в присутствии  $\text{Cu}(\text{I})$ , в то время как первый пик появляется в присутствии  $\text{Cu}(\text{II})$ . На ИК спектре монокристалла  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_2)_{1/3}$  пики в данной области не наблюдаются, что соотносится с отсутствием гидроксогрупп в гексагональных каналах.

В спектрах диффузного отражения полученных образцов (рис. 2.13) наблюдается появление трех интенсивных пиков. Два пика, соотношение интенсивности которых слабо меняется с увеличением содержания меди, были отнесены к d-d электронным переходам двухвалентной меди в линейной координации, в то время как третий пик, относительная интенсивность которого увеличивается с ростом содержания меди, был приписан электронным переходам во фрагменте  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ .



**Рис. 2.13.** Спектр диффузного отражения соединений  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_x$  с различным содержанием меди  $x$  [14].

Позднее были получены кальциевый и бариевый фосфаты со структурой апатита, содержащие медь в гексагональных каналах [15]. Все данные соединения обладают интенсивной окраской, меняющейся от красно-фиолетовой (кальциевый образец) через сине-фиолетовую (стронциевый) к синей (бариевый). Образцы кальциевого и бариевого апатита были получены твердофазной реакцией при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Для получения монокристаллов использовали плавкую добавку  $\text{Vi}_2\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ , где  $\text{M}$  соответствует  $\text{Ca}$  или  $\text{Ba}$ .

Состав полученных монокристаллов соответствовал формуле  $M_5(PO_4)_3(Cu^I O_2)_{1/3}$ . Таким образом, медь входит в гексагональные каналы в виде мономерных ионов  $O-Cu^I-O$ , занимая 1/3 возможных позиций, чтобы соединение оставалось электронейтральным. В то же время, образование сверхструктуры не наблюдается. Следовательно, ионы меди и вакансии располагаются в монокристалле апатита разупорядоченно.

В работе [17] кальциевый, стронциевый и бариевый фосфат со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы меди, были исследованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции, а также фотоэлектронной спектроскопии. По результатам последней, авторы сделали вывод о том, что медь в данных соединениях присутствует в основном в степени окисления +2. Кроме того, возможно наличие небольшого количества меди в степени окисления +3. Тем не менее, этот результат противоречит данным магнитных измерений, поскольку парамагнитный отклик гораздо слабее ожидаемого для полного окисления встраиваемой меди до степени окисления +2 (и, тем более, +3).

Впоследствии были синтезированы кальциевые фосфаты со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах одновременно ионы меди, галогенид- и гидроксид-ионы [71]. Было показано, что интенсивность полос поглощения в спектрах диффузного отражения коррелирует с парамагнитным откликом, приписанным меди (II). При этом введение фторид-ионов увеличивает долю парамагнитной меди (и, соответственно, интенсивность окраски), в то время как введение хлорид-ионов, наоборот, уменьшает парамагнетизм образцов. Также было обнаружено наличие дополнительных полос поглощения в спектре, отнесенных к ионам меди, встраиваемым в другие кристаллические позиции (предположительно вместо ионов щелочноземельного металла).

Появление таких дополнительных полос поглощения в видимом диапазоне, особенно свойственное для кальциевых соединений, портит окраску медьсодержащих твердых растворов щелочноземельных металлов  $M_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$ , где  $M = Ba_{1-x}Sr_x, Sr_{1-y}Ca_y, Ba_{0,5}Ca_{0,5}, Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}$  [72]. По всей видимости, преимущественное встраивание меди в позиции щелочноземельного металла, а не в гексагональные каналы в этих соединениях связано с локальными искажениями решетки, связанными с существенной разницей в размере ионов щелочноземельных металлов.

В работах [73-75] проводили частичное замещение катионов кальция в гидроксоапатите, содержащем ионы меди в гексагональных каналах, на ионы лития [73], иттрия [74], висмута [75]. Было показано, что катионы замещают кальций, образующий стенки гексагональных каналов (т.е.  $Ca(2)$ ). При этом процесс замещения на ион иттрия с большим зарядом сопровождается резким ухудшением окраски, тогда как замещение на однозарядный литий оказывает скорее обратный эффект. Такое влияние авторы объясняют тем, что введение иттрия



стабилизирует более низкую степень окисления меди в канале (+1) (что необходимо для сохранения зарядового баланса), а введение лития, наоборот, более высокую. Аналогичный эффект наблюдается и при введении трехзарядного висмута.

### **2.3.2. Другие соединения со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы d-металлов**

Также были получены стронциевые фосфаты со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы кобальта, никеля и цинка [16]. Образцы были получены твердофазной реакцией при 1400°C, при этом содержание меди не превышало 0,3, в противном случае наблюдали образование примесных фаз, в частности, оксидов переходных металлов. Параметры решетки и объем элементарной ячейки увеличивались при введении ионов переходных металлов в гексагональные каналы, как и в случае с медьсодержащими апатитами. Полученные образцы обладали окраской, правда интенсивность ее существенно уступала образцам, содержащим медь. Цинксодержащие образцы были диамагнитны. Для соединений, содержащих кобальт и никель, был характерен парамагнитный отклик, при этом магнитный момент соответствовал двухвалентному состоянию переходных металлов. Более подробных магнитных исследований (в том числе в переменном магнитном поле) не проводили.

Позже был получен аналогичный гидроксоапатит кальция, в котором гидроксид-ионы были частично замещены на ионы цинка [76]. Данное соединение вызвало большой интерес с точки зрения исследования процессов, происходящих с костной тканью в организме человека [77-79].

Кроме уже упомянутых фосфатов и ванадатов со структурой апатита, были синтезированы силикаты состава  $La_6M_4(SiO_4)_6(CuO)(OH)$  и  $La_7M_3(SiO_4)_6(CuO)_{0,5}(OH)_{1,5}$ , где  $M = Ca$  или  $Sr$  [80]. Данные соединения, в отличие от фосфатных аналогов, диамагнитны и не обладают интенсивной окраской. Хромат стронция, содержащий в гексагональных каналах ионы меди, был упомянут еще в работе [13], однако никаких сведений о нем приведено не было. Повторный синтез и подробное кристаллографическое исследование этого соединения было проведено в 2012 году [81].

Таким образом, соединения со структурой апатита – это большое семейство довольно разнообразных соединений. Важной отличительной чертой данной структуры является то, что она может быть построена из широкого ряда ионов, а реакции замещения одного иона на другой могут протекать по многим позициям, в том числе одновременно и без сохранения заряда каждой позиции, а лишь с сохранением общего зарядового баланса. Это позволяет

получать новые классы соединений с такой структурой, обладающие порой совершенно новыми практически важными свойствами (ярким примером являются силикаты и германаты редкоземельных элементов, демонстрирующие высокую ионную проводимость).

Еще одной особенностью структуры апатита является наличие в ней одномерных гексагональных каналов, в которые, в частности, могут встраиваться различные линейные ионы:  $\{O\}^-$  [54, 55],  $\{NCN\}^{2-}$  [82] и даже ионы переходных металлов  $\{MO\}^n$ . При этом возможность одновременного замещения в другие позиции отличающихся по заряду ионов, а также возможность введения в гексагональные каналы еще и различных кислородсодержащих ионов (гидроксид-, оксид-, пероксид-ионов) позволяет влиять на степень окисления встраиваемого металла (при наличии у него нескольких степеней окисления, как, например, в случае меди). Наряду с возможными преимуществами это, однако, создает и свои трудности. Так, вопрос о степени окисления меди в данных соединениях остается открытым.

Реализуемая в соединениях со структурой апатита стабилизация линейных магнитных ионов переходных металлов (находящихся, соответственно, в линейной координации и имеющих  $KЧ = 2$ ) является крайне редкой для неорганических соединений и представляется очень выгодной с точки зрения возможного частичного размораживания орбитального момента и возникновения свойств, характерных для мономолекулярных магнитов.

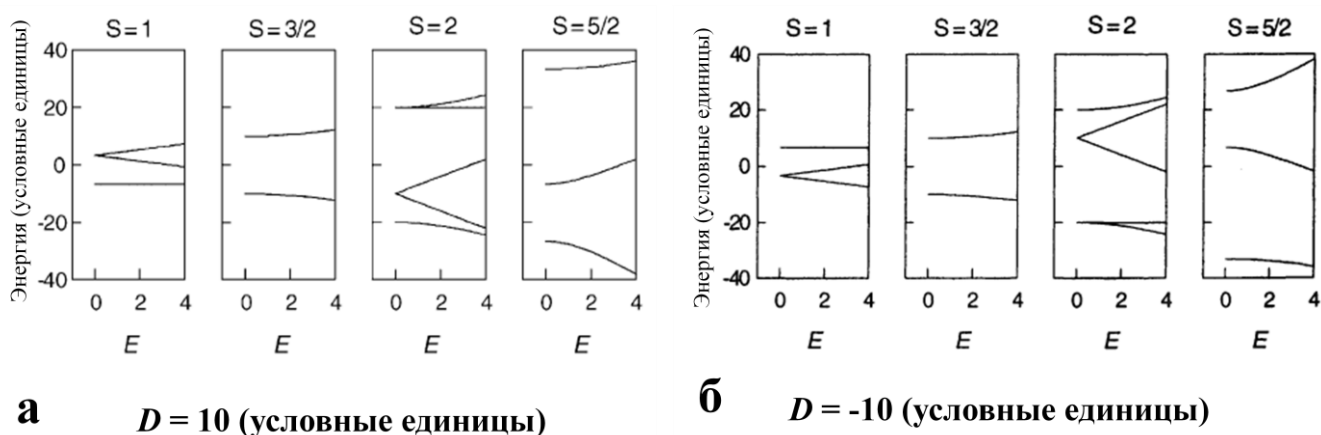
### **3. Мономолекулярные магниты**

#### **3.1. Условия возникновения медленной релаксации спина**

Мономолекулярные магниты (single molecule magnets – SMM) представляют собой объекты молекулярного масштаба, для которых характерно наличие двух предпочтительных направлений спина, т.е. существует ось легкого намагничивания. При этом для перемагничивания (перехода из первого предпочтительного состояния во второе) необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер. Ниже определенной температуры мономолекулярные магниты будут сохранять намагниченность в заданном направлении в течение определенного времени, а в магнитном поле будет наблюдаться гистерезис. Таким образом, подобные объекты демонстрируют свойства, характерные для классических ферромагнетиков. Ключевым аспектом явления гистерезиса в таких нульмерных магнетиках является то, что он возникает не вследствие кооперативного эффекта взаимодействия большого числа частиц, как в классических объемных магнитных материалах, а в силу внутренних свойств электронной структуры самой молекулы, т.е. является чисто квантовым эффектом. Этот магнитный гистерезис (то есть устойчивость намагниченности в определенном направлении) является наиболее привлекательной особенностью мономолекулярных магнитов,

поскольку, по крайней мере в принципе, позволяет применять их в качестве магнитного носителя информации беспрецедентно высокой плотности, ведь размер бита определяется не величиной домена, а, фактически, размером молекулы [1].

Определяющей практическую ценность мономолекулярного магнита характеристикой является температура блокировки, ниже которой время релаксации намагниченности  $\tau$  (характеризует время сохранения информации на таком магнитном носителе) существенно. Время релаксации зависит от высоты энергетического барьера  $U$ , которая, в свою очередь, определяется величиной спина  $S$  магнитного центра и параметрами расщепления в нулевом поле  $D$  и  $E$ , характеризующими предпочтительность ориентации спина вдоль/перпендикулярно выделенной магнитной оси (будем называть ее  $z$ ) и в перпендикулярной ей плоскости ( $xy$ ) соответственно. Положительное значение  $D$  означает предпочтительную ориентацию спина перпендикулярно оси  $z$  (возникновение плоскости легкого намагничивания), т.е. ниже по энергии располагаются уровни с меньшим по модулю значением  $M_S$  (рис. 3.1а), тогда как отрицательное значение  $D$  соответствует появлению оси легкого намагничивания (рис. 3.1б). Величина  $E$  характеризует неравноценность осей  $x$  и  $y$ . В случае  $E = 0$  система характеризуется аксиальной магнитной симметрией с осью бесконечного порядка. При нулевом значении  $E$  уровни  $\pm M_S$  обладают одинаковой энергией (рис. 3.1а, б), по мере роста  $E$  эти уровни начинают расходиться, однако только для систем с целым спином (так называемые некрамерсовские ионы).



**Рис. 3.1.** Расщепление уровней с различным  $M_S$  в нулевом поле при различных значениях параметра  $E$ . а)  $D > 0$ , возникновение плоскости легкого намагничивания, предпочтительно состояние с  $M_S = 0$ ; б)  $D < 0$ , возникновение оси легкого намагничивания, предпочтительно состояние с  $M_S \neq 0$  [83].

Величина энергетического барьера (для простоты будем считать  $E = 0$ ), теоретически, определяется выражением [84]:

$$U \sim |D| \cdot S^2. \quad (3.1)$$

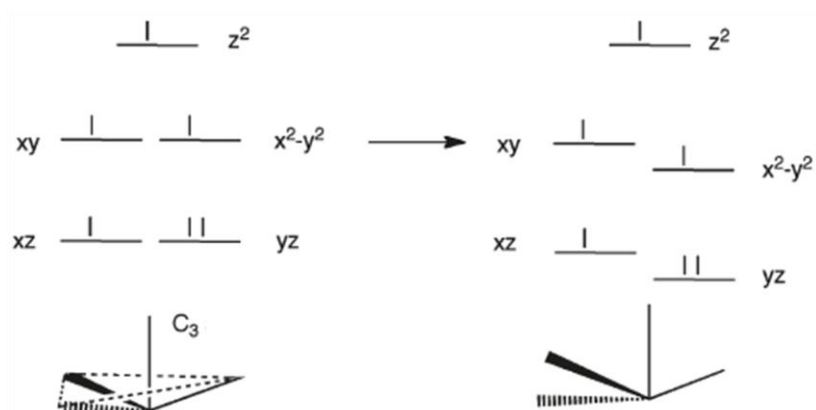
Таким образом, для получения мономолекулярных магнитов с наибольшим временем релаксации (а значит, с более высокой возможной температурой применения) необходимо добиваться увеличения спина или параметра  $D$ . Первое возможно путем использования в качестве магнитных центров кластеров из большого числа ферромагнитно связанных ионов. Так, был получен магнитный центр, содержащий 19 атомов марганца, обладающий суммарным спином  $83/2$  [85]. Однако, параметр  $D$  для подобных комплексов невелик, и величина барьера составляет всего от 40 до 60  $\text{см}^{-1}$  [86-88], в то время как для одноядерных центров уже достигнуты величины в сотни обратных сантиметров [89-92]. Например, для многоядерных кластеров марганца величина  $D$  составляет около 0,45  $\text{см}^{-1}$  [86, 93-95], а для аксиальносимметричного одноядерного иона  $\text{Mn(III)}$  она на порядок выше ( $\sim 4,5 \text{ см}^{-1}$ ) [96].

Существует, по крайней мере, две причины невысокого энергетического барьера в многоядерных комплексах. Во-первых, легкие оси намагничивания для каждого иона в кластере существенно разориентированы, что приводит к резкому уменьшению общего параметра  $D$ . Получить кластер, в котором магнитные оси каждого иона совпадали бы или были близки к сонаправленным, крайне трудно. Второй, менее очевидной, причиной является тот факт, что выражение (3.1) не отражает действительной зависимости барьера от спина. Так, спин в неявном виде присутствует и в параметре  $D$ , зависимость которого от величины спина близка к обратно квадратичной, что существенно уменьшает зависимость  $U$  от  $S$ . Таким образом, более важным представляется получение магнитных центров (в том числе одноядерных, т.н. SIM – single ion magnets) с высоким значением  $D$  [97, 98]. К недостаткам этого "интенсивного" пути можно отнести неполное понимание факторов, влияющих на величину  $D$ , что превращает работу по поиску новых магнитов в отчасти интуитивное занятие.

В качестве магнитных центров в одноядерных молекулярных магнитах могут быть использованы магнитные ионы  $d$  и  $f$  ряда. Поскольку энергетическое расщепление уровней в нулевом поле определяется слабым взаимодействием спинов посредством спин-орбитального взаимодействия [83], для большого значения  $D$  необходима частичная размороженность орбитального момента. Кроме того, необходимым условием является ярко выраженная аксиальная симметрия окружения иона. Этого возможно добиться в комплексах магнитных ионов с низким координационным числом. Идеальной является линейная координация. Однако, получение комплексов (особенно лантанидов) с низкими координационными числами является довольно трудной задачей.

Вторым требованием для повышения величины  $D$  является орбитально вырожденное основное электронное состояние. Так, например в комплексах железа (II), исследованных в [99], по мере искажения тригонально-пирамидального окружения железа и снятия вырождения между орбиталями  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  (рис. 3.2) величина параметра  $D$  уменьшилась на порядок. При этом

было показано, что  $D$  обратно пропорционален энергетическому зазору между этими орбиталями.



**Рис. 3.2.** Переход от орбитально вырожденного к невырожденному состоянию из-за искажения геометрии комплекса сопровождается резким уменьшением параметра  $D$  [99].

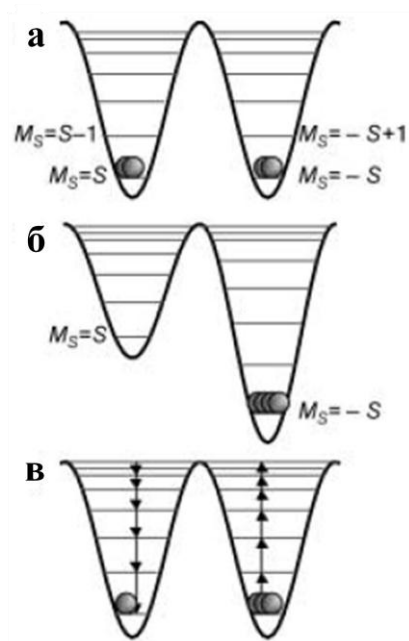
### 3.2. Механизмы релаксации намагниченности

Рассмотрим механизмы релаксации мономолекулярного магнита с отрицательным значением  $D$  (ось легкого намагничивания) и  $E = 0$  из намагниченного состояния, когда спины всех имеющихся в образце магнитных центров сонаправлены, в состояние с произвольным направлением спина ("вверх" или "вниз" по оси  $z$ ) у каждого центра и, соответственно, нулевым объемным магнитным моментом. Энергетические уровни такой системы удовлетворяют выражению:

$$E(M_S) = D(M_S^2 - S(S+1)/3) + g\mu_B M_S H_z, \quad (3.2)$$

где  $M_S$  – магнитное спиновое квантовое число системы,  $S$  – максимальный спин [1]. Таким образом, в нулевом магнитном поле энергетические уровни представляют собой вырожденные пары, кроме уровня с  $M_S = 0$ . Поскольку  $D$  отрицательно, минимальной энергией обладают два состояния с  $M_S = +S$  и  $M_S = -S$  (рис. 3.3а). Разница в энергии соседних уровней с  $M_S = \pm n$  и  $M_S = \pm(n-1)$  составит величину  $D(2n-1)$ , а общая глубина потенциальной ямы (то есть разница в энергии между уровнями с  $M_S = 0$  и  $M_S = \pm S$ ) составит  $|D/S^2|$ . Заселенность уровней определяется распределением Больцмана. В условиях низких температур (то есть когда тепловая энергия существенно меньше величины энергетического барьера) и в отсутствие внешнего магнитного поля преимущественно и в равной степени будут заселены 2 нижних уровня, что обеспечивает нулевой суммарный магнитный момент объемного материала.

При приложении внешнего магнитного поля вырождение между уровнями с одинаковыми абсолютными значениями  $M_S$  в силу уравнения (3.2) снимается (рис.3.3б), и материал намагничивается в одном направлении.



**Рис. 3.3.** Процесс возникновения макроскопической намагниченности образца и релаксации намагниченности по механизму Орбаха: а) в отсутствие внешнего поля уровни с  $M_S = \pm S$  заселены одинаково, макроскопическая намагниченность нулевая; б) при приложении внешнего поля уровни смещаются, возникает макроскопическая намагниченность; в) для релаксации к равновесному ненамагниченному состоянию после снятия внешнего поля необходимо преодоление энергетического барьера [1].

После снятия магнитного поля картина распределения энергетических уровней снова становится симметричной, однако для выравнивания заселенностей необходим перескок половины молекул из правой энергетической ямы в левую, что, в свою очередь, требует преодоление энергетического барьера, равного  $|D/S^2|$ . Таким образом, у материала сохраняется намагниченность после снятия внешнего магнитного поля длительное время, если температура не слишком высока (т.е. тепловая энергия мала по сравнению с высотой энергетического барьера).

### 3.2.1. Классическая релаксация: механизм Орбаха

Релаксация к исходному ненамагниченному состоянию возможна за счет спин-фононного взаимодействия (механизм Орбаха). При этом возможны переходы только с  $\Delta S = \pm 1$ , т.е. молекулы должны постепенно подняться из состояния с  $M_S = -S$  в состояние с  $M_S = 0$ , откуда они попадут в левую или правую потенциальную яму с равной вероятностью (рис. 3.3в).

Экспериментально релаксацию можно наблюдать, измеряя намагниченность материала после снятия внешнего магнитного поля как функцию времени. Для простых систем релаксация происходит по экспоненциальному закону:

$$M_z(t) = M_z(t=0) \cdot \exp(-t/\tau), \quad (3.3)$$

где  $\tau$  – характерное время релаксации.

Скорость релаксации определяется вероятностью перехода с одного энергетического уровня на другой, которая зависит от разницы в энергии этих уровней, величины спин-фононного взаимодействия и различия в заселенностях уровней. Отметим, что для системы со спином  $S$  необходимо  $S$  таких переходов. Зависимость времени релаксации от температуры подчиняется закону Аррениуса [84]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E/kT), \quad (3.4)$$

где  $\Delta E$  – суммарная величина энергетического барьера (глубина потенциальной ямы), равная  $|D/S^2|$  для систем с целым спином и  $|D/(S^2-1/4)|$  для систем с полуцелым спином. Величина  $\tau_0$  равна:

$$\tau_0 = \frac{2\pi\hbar^2\rho c^5}{3|V_{10}|} \left[ \frac{S^2}{\Delta E} \right]^3, \quad (3.5)$$

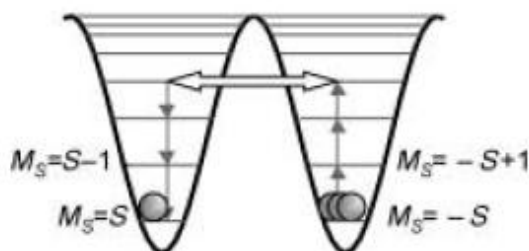
где  $\rho$  – плотность,  $c$  – скорость звука,  $V_{10}$  – величина спин-фононного взаимодействия для перехода из состояния с  $M_S = \pm 1$  в состояние с  $M_S = 0$ . В итоговом выражении участвует только одна из всех констант спин-фононного взаимодействия  $V_{n(n-1)}$ , поскольку именно эта стадия является наиболее медленной, несмотря на наименьшую разницу в энергии между этими уровнями. Причина медленного перескока из состояния с  $M_S = \pm 1$  в состояние с  $M_S = 0$  связана с очень близкой заселенностью этих уровней и высокой вероятностью обратного перехода.

### 3.2.2. Квантовое туннелирование намагниченности

Однако, кроме рассмотренного выше механизма, возможна релаксация намагниченности за счет квантового туннелирования с уровня с  $M_S = -S$  на уровень с  $M_S = +S$  без преодоления частицей барьера. Необходимым условием туннелирования между уровнями является их совпадение по энергии [1]. В отсутствие внешнего магнитного поля уровни с одинаковым значением  $M_S$  должны обладать одинаковой энергией, однако в действительности взаимодействие магнитных центров с окружением снимает вырождение, и туннелирование затрудняется. Однако, возможен ряд механизмов, уширяющих уровни и за счет этого возвращающих вырождение.

Так, туннелирование может становиться существенным, если нарушается строгая аксиальность симметрии, т.е. появляется асимметрия и в плоскости тяжелого намагничивания  $xz$ . Таким образом, ненулевое значение  $E$  способствует возникновению туннелирования. При этом происходит смешивание уровней с  $\Delta S = \pm 1$ , за счет чего могут смешиваться и нижние уровни. Стоит, однако, заметить, что смешивание (а, значит, и вероятность туннелирования) нижних уровней с  $M_S = \pm S$  существенно меньше, чем верхних. Тем не менее, в силу большого различия в заселенности, наиболее существенно туннелирование именно между ними. Туннелирование между вышележащими уровнями  $M_S = \pm(S-n)$  тоже может происходить, однако

для этого необходимо повышение заселенности за счет спин-фононного взаимодействия (рис. 3.4).



**Рис. 3.4.** Туннелирование с участием фононов [1].

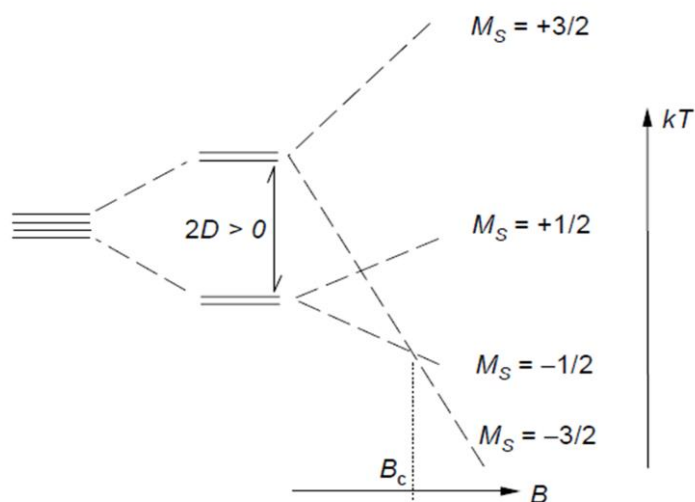
Стоит заметить, что, туннелирование по этому механизму невозможно в системах с полуцелым спином.

Еще одним механизмом туннелирования является сверхтонкое взаимодействие. Для реализации туннелирования в этом случае уширение уровней за счет взаимодействия с ядерным спином должно быть больше, чем флуктуации поля, связанные с окружением. Поэтому этот механизм характерен для магнитных центров с большим ядерным спином.

Третьим механизмом туннелирования является дипольное взаимодействие между соседними магнитными центрами.

При туннелировании время релаксации становится практически независимым от температуры, и зависимость  $\tau(T)$  выходит на насыщение, существенно отклоняясь от аррениусовской в сторону быстрых времён.

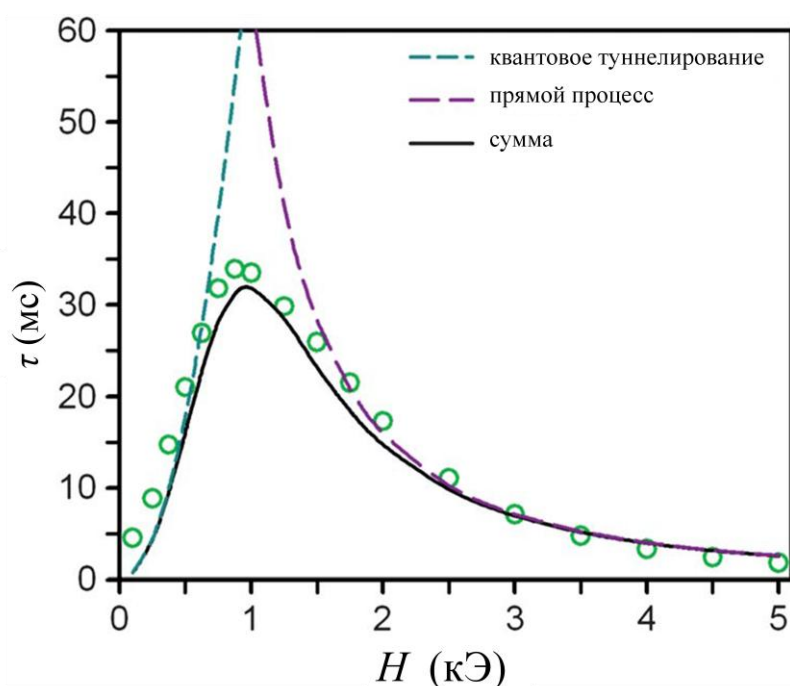
Приложение магнитного поля, согласно уравнению (3.2), существенно сдвигает уровни по энергии (рис. 3.3б), что должно делать туннелирование невозможным. Действительно, туннелирование в магнитном поле подавляется, однако становится снова возможным в случае, если по энергии начинают совпадать уровни с разным значением  $M_S$  (рис. 3.5), то есть при



**Рис. 3.5.** Резонансное туннелирование (в резонансном внешнем поле  $B_c$ ) возникает при совпадении по энергии уровней с различным значением  $M_S$  [83].



определенных значениях внешнего магнитного поля. Этот процесс называется резонансным туннелированием, и именно с ним связано появление ступенек на гистерезисных кривых (см. рис. 3.10б) [1]. По мере повышения величины внешнего "перемагничивающего" поля квантовое туннелирование подавляется, однако существенно повышается вероятность так называемого прямого процесса релаксации [92, 100, 101], сопровождающегося излучением фонона с энергией, соответствующей энергетическому зазору между уровнями. Поскольку только для этого процесса вероятность напрямую зависит от поля, именно он становится определяющим в больших полях. Таким образом, нередко наблюдается некоторый оптимальный интервал внешних магнитных полей (рис. 3.6), в которых туннелирование уже значительно подавлено, а прямой процесс релаксации еще не так существенен. В таких полях время релаксации намагниченности будет максимальным.



**Рис. 3.6.** Типичная зависимость времени релаксации от внешнего поля: при малых полях время релаксации определяется туннелированием, при больших – прямым процессом туннелирования с излучением фонона, в результате максимальное время релаксации наблюдается при некотором оптимальном значении внешнего поля [92].

### 3.3. Свойства мономолекулярных магнитов

Обсудим некоторые свойства мономолекулярных магнитов, а также измерения, позволяющие получать информацию о важных параметрах SMM. Сначала коснемся классических измерений, характеризующих магнитные материалы: измерение магнитного отклика образца (намагниченности, магнитной восприимчивости) при приложении постоянного внешнего магнитного поля, а также зависимость этих величин от внешнего поля.

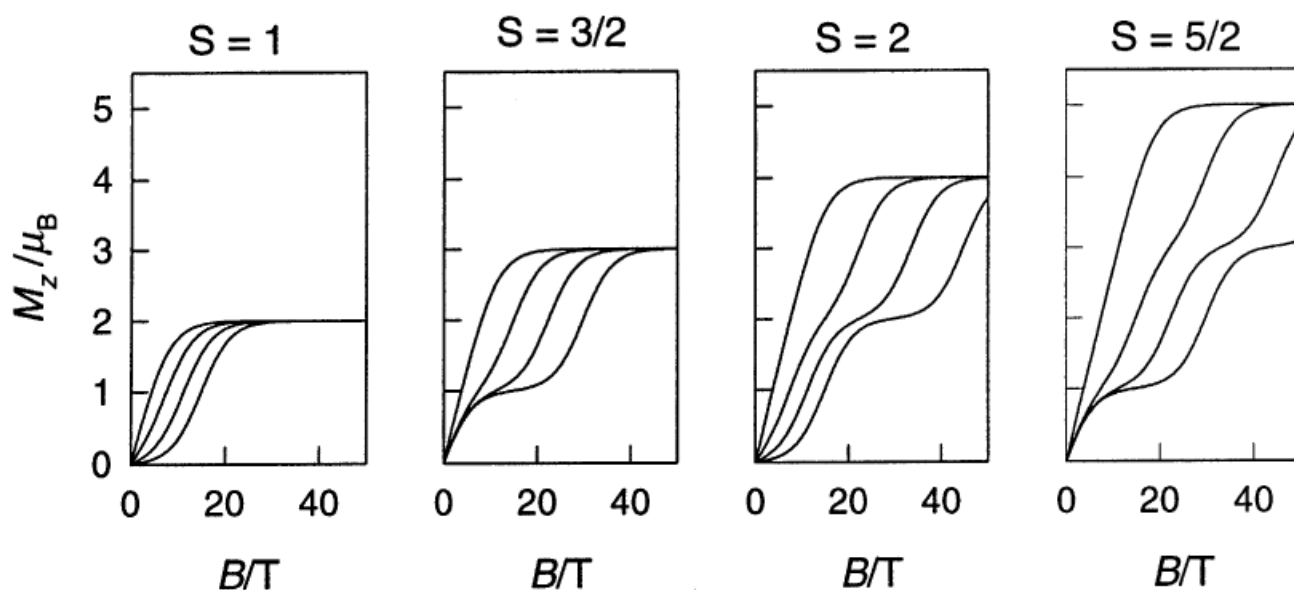
### 3.3.1. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля

Для обычного парамагнетика зависимость намагниченности от магнитного поля представляет собой функцию Бриллюэна:

$$M = M_S \left[ \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \alpha\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{\alpha}{2S}\right) \right], \quad (3.6)$$

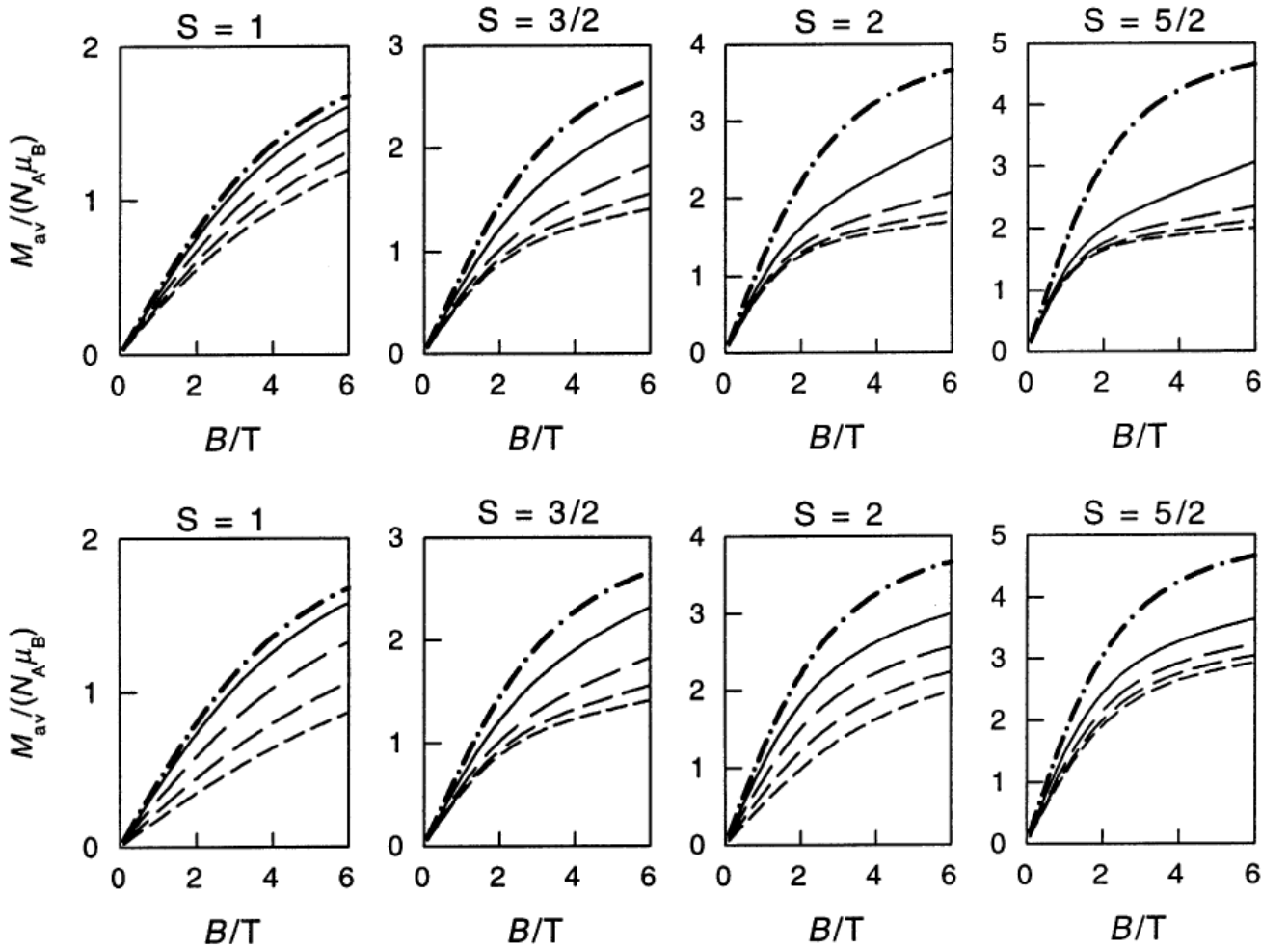
где намагниченность насыщения определяется выражением  $M_S = NgS\mu_B$ , а  $\alpha = \frac{Sg\mu_B H}{kT}$  ( $S$  – спин,  $g$  – гиромагнитное соотношение,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $H$  – магнитное поле,  $N$  – количество парамагнитных центров). Поскольку в аргумент всегда входит соотношение  $H/T$ , то при переходе к координатам  $M(H/T)$  кривые, полученные для одного и того же образца при разных температурах или полях, будут в точности совпадать.

В случае возникновения существенной магнитной анизотропии, характеризуемой параметрами расщепления  $D$  и  $E$ , зависимость намагниченности от поля будет удовлетворять более сложным выражениям [83]. На рисунках 3.7 и 3.8 приведены модельные графики намагниченности  $M_z$  и средней намагниченности  $M_{cp}(H/T) = \frac{M_z + 2M_x}{3}$  от внешнего поля для случая  $E = 0$ .



**Рис. 3.7.** Модельные зависимости  $M_z$  от  $B$  для систем с  $E = 0$  и  $D = 5, 10, 15, 20$  К при температуре 4,2 К [83].

Ступеньки на зависимости  $M_z(H/T)$  связаны с пересечением уровней из-за зеемановского расщепления (см. рис. 3.5) [1, 83]. Из рисунка 3.8 видно, что по мере увеличения модуля  $D$  отклонение от функции Бриллюэна становится все более значительным, при этом занижение намагниченности более существенно для отрицательных  $D$  (кроме случая  $S = 1$ ).



**Рис. 3.8.** Модельные зависимости средней намагниченности от поля для систем с  $E = 0$  и  $D = 5$  (сплошная линия), 10, 15, 20 К при температуре 4,2 К. Точка с тире соответствует функции Бриллюэна, характерной для обычного парамагнетика. Вверху  $D$  отрицательно, внизу – положительно [83].

Рассмотрим более подробно случай с  $S = 1$ . Для него

$$M_z = \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B g_z}{Z_z} \left[ \left( \frac{-2G_z}{\sqrt{E^2 + G_z^2}} \right) \exp \left\{ -\frac{D + \sqrt{E^2 + G_z^2}}{kT} \right\} + \left( \frac{2G_z}{\sqrt{E^2 + G_z^2}} \right) \exp \left\{ -\frac{D - \sqrt{E^2 + G_z^2}}{kT} \right\} \right], \quad (3.7)$$

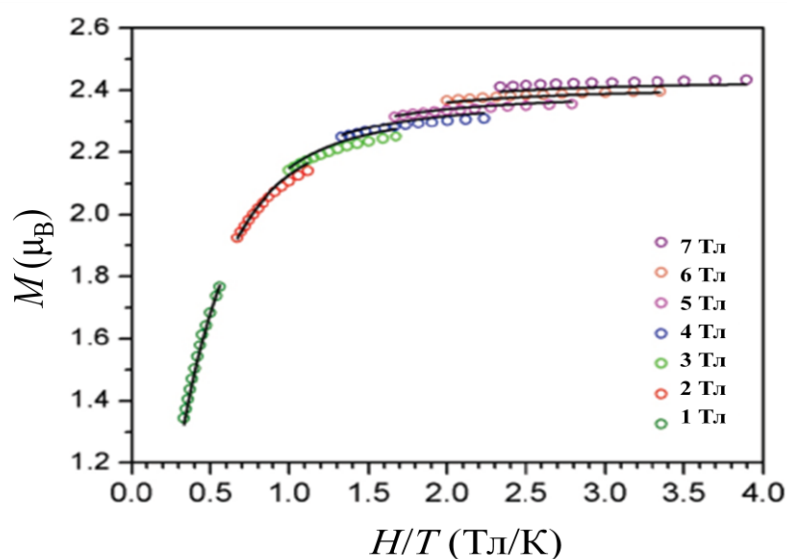
$$M_x = \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B g_x}{Z_x} \left[ \left( \frac{2G_x}{\sqrt{(D-E)^2/4 + G_x^2}} \right) \exp \left\{ -\frac{(D-E)/2 - \sqrt{(D-E)^2/4 + G_x^2}}{kT} \right\} + \right. \\ \left. -2G_x D - E^2 + G_x^2 \exp \left\{ -\frac{(D-E)/2 + \sqrt{(D-E)^2/4 + G_x^2}}{kT} \right\} \right], \quad (3.8)$$

где  $G_a = g_a \mu_B H_a$ , а  $Z_z$  и  $Z_x$  определяются выражениями:

$$Z_z = 1 + \exp\left\{-\frac{D + \sqrt{E^2 + G_z^2}}{kT}\right\} + \exp\left\{-\frac{D - \sqrt{E^2 + G_z^2}}{kT}\right\}, \quad (3.9)$$

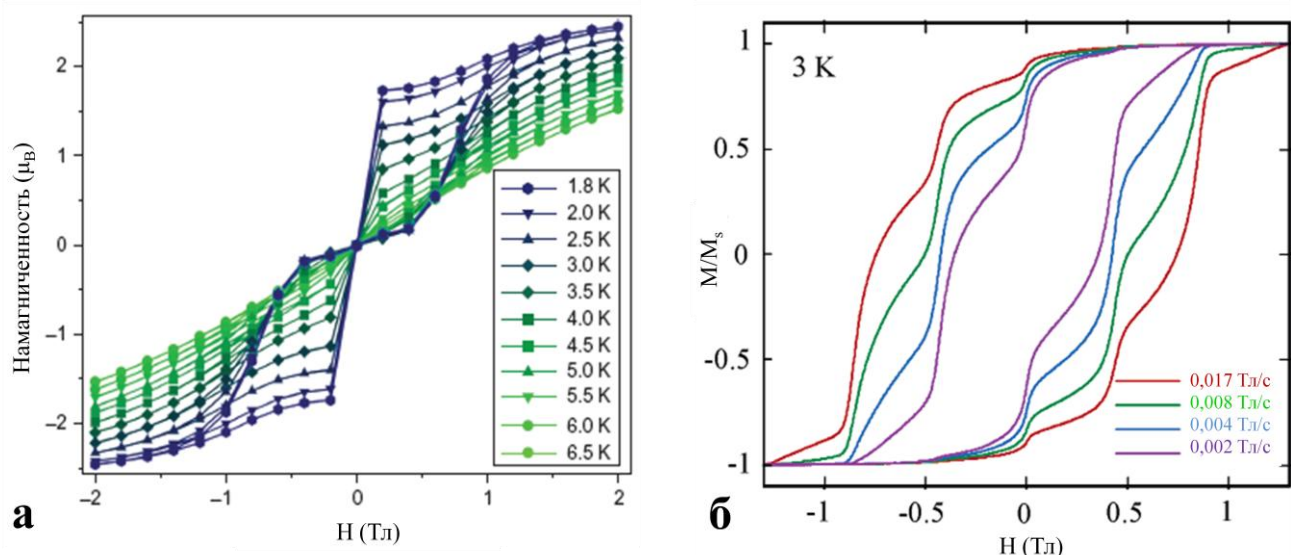
$$Z_x = \exp\left\{-\frac{D+E}{kT}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D-E)/2 - \sqrt{(D-E)^2/4 + G_x^2}}{kT}\right\} + \exp\left\{-\frac{(D-E)/2 + \sqrt{(D-E)^2/4 + G_x^2}}{kT}\right\}. \quad (3.10)$$

В этих выражениях в аргумент уже входят более сложные комбинации поля и температуры, чем  $H/T$ , поэтому будет наблюдаться расхождение кривых, построенных для одного и того же образца при различных температурах или полях (один из примеров приведен на рис. 3.9). Этот факт часто используют в качестве маркера на наличие магнитной анизотропии [101-104].



**Рис. 3.9.** Пример расхождения зависимостей намагниченности от  $H/T$ , полученных при различных полях, для комплекса Fe (II) [102].

Зафиксировать гистерезис на кривых  $M(H)$ , как правило, труднее, однако, иногда это удается [86, 91, 105, 106]. Трудности заключаются в необходимости получения монокристалла, а гистерезис на кривых для поликристаллических образцов удается зарегистрировать только для образцов с очень большими значениями  $D$  (например, в [91]). В любом случае, необходимы измерения при низких (ниже 4 К) температурах. На рисунке 3.10 приведены для примера зависимости  $M(H)$  для одноядерного комплекса железа (I) с огромным барьером  $U = 226 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.10а, [91]) и для многоядерного комплекса, содержащего 12 атомов Mn и характеризующегося суммарным спином  $S = 10$  (рис. 3.10б, [86]). Во втором случае хорошо видны ступеньки, связанные с пересечением уровней, что характерно для систем с большим спином (и большим количеством уровней соответственно).



**Рис. 3.10.** Примеры гистерезиса на зависимостях  $M(H)$  для мономолекулярных магнитов: а) для одноядерного комплекса на основе Fe(I) [91]; б) для многоядерного комплекса семейства  $\{Mn_{12}\}$  [86].

### 3.3.2. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для обычного парамагнетика (при условии отсутствия магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами) в малых полях подчиняется закону Кюри  $\chi = C/T$ . Действительно, при небольших значениях  $H/T$  функцию Бриллюэна можно аппроксимировать линейной зависимостью, при этом константа  $C$  будет определяться выражением:

$$C = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k}, \quad (3.11)$$

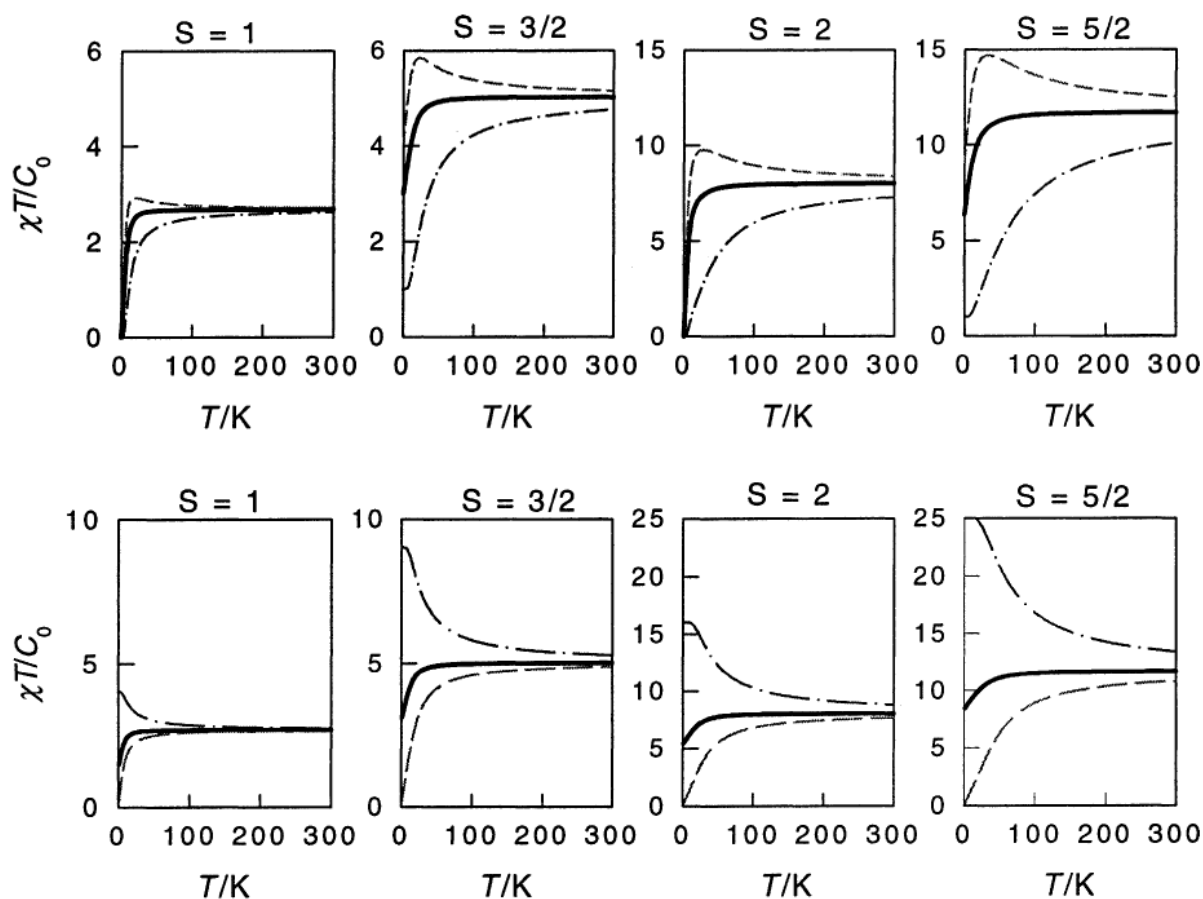
Тогда зависимость  $\chi T(T)$  будет представлять собой просто постоянную величину.

В случае возникновения существенной магнитной анизотропии восприимчивость вдоль оси  $z$  и перпендикулярно ей будет определяться выражениями (для  $S = 1$ ) [83]:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2\mu_B^2}{kT} \frac{\exp\left\{\frac{D}{kT}\right\}}{1+2\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}, \quad (3.12)$$

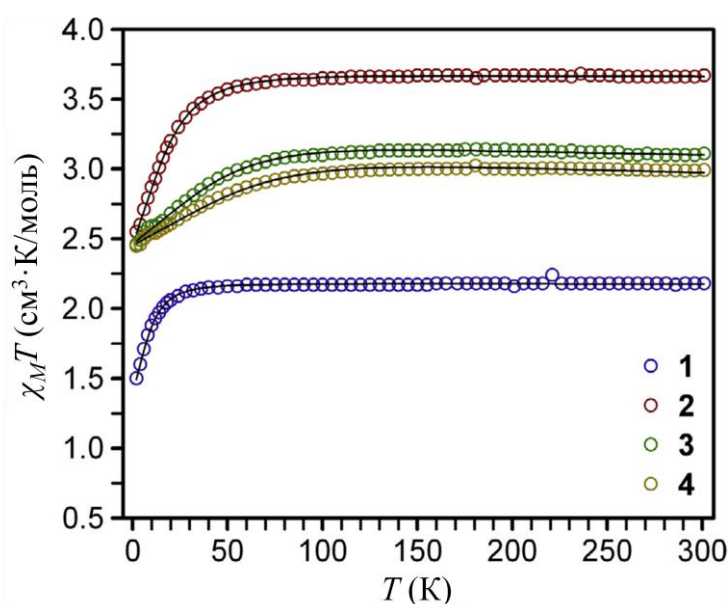
$$\chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\mu_B^2}{D} \frac{1-\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}{1+2\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}. \quad (3.13)$$

Тогда зависимость средней восприимчивости от температуры должна отклоняться от закона Кюри, а  $\chi T(T)$  будет отклоняться от константы. Аналогичное поведение будет наблюдаться и для систем с другим спином. На рисунке 3.11 приведены модельные графики  $\chi T(T)$ , построенные для случая  $E = 0$ . Произведение  $\chi_{cp}T$  отклоняется от константы в сторону уменьшения с понижением температуры, что связано с низкой заселенностью вышележащих по энергии уровней, зависящих от  $D$ .



**Рис. 3.11.** Модельные зависимости  $\chi T(T)$  для систем с  $E = 0$  и  $D = 20$  К. Точка с пунктиром соответствует  $\chi_{\parallel}$ , пунктир –  $\chi_{\perp}$ , сплошная линия –  $\chi_{sp}$ . Вверху  $D$  положительно, внизу – отрицательно [83].

Этот факт также используют как свидетельство возникновения магнитной анизотропии [103, 107-109]. В качестве примера на рисунке 3.12 приведен экспериментальный график  $\chi T(T)$  для некоторых комплексов Co(II), демонстрирующих свойства SIM.



**Рис. 3.12.** Пример отклонения зависимостей  $\chi T(T)$  для четырех комплексов Co(II), проявляющих свойства SIM [109].

### 3.3.3. Магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле

Поскольку одной из важнейших характеристик мономолекулярных магнитов является время релаксации, информативными будут измерения в переменном магнитном поле. Внешнее магнитное поле задается как  $H = H_0 \cos(\omega t)$ , при этом измеряемая намагниченность образца будет соответствовать  $M_{AC} = M_0 \cos(\omega t)$  только в случае мгновенного отклика, иначе будет возникать сдвиг по фазе:  $M_{AC} = M_0 \cos(\omega t - \theta)$ . Это выражение можно представить как  $M_{AC} = \chi' H_0 \cos(\omega t) + \chi'' H_0 \sin(\omega t)$ , где  $\chi' = (M_0/H_0) \cos\theta$ ,  $\chi'' = (M_0/H_0) \sin\theta$ . Таким образом, магнитная восприимчивость становится комплексной величиной  $\chi = \chi' + i\chi''$ , компоненты которой зависят от частоты приложенного поля.

Если частота мала, намагниченность "успевает" отреагировать на изменения внешнего поля, т.е. низкочастотный предел будет соответствовать изотермической восприимчивости (сравнимой по величине с восприимчивостью в постоянном поле):

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi = \left( \frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_T = \chi_T.$$

По мере повышения частоты система не будет успевать за изменением поля, восприимчивость будет падать, и противоположный предел будет соответствовать адиабатической восприимчивости:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi = \left( \frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_S = \chi_S.$$

Изотермическая, адиабатическая и АС-восприимчивости связаны между собой соотношением

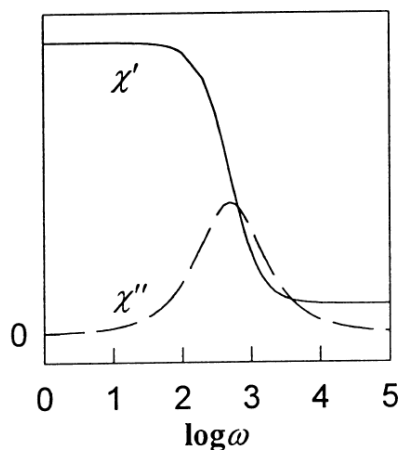
$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} + \chi_S \quad (3.14)$$

и для отдельных компонентов:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} + \chi_S, \quad (3.15)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau(\chi_T - \chi_S)}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.16)$$

Типичный вид зависимостей  $\chi'(\omega)$  и  $\chi''(\omega)$  приведен на рисунке 3.13 [83].



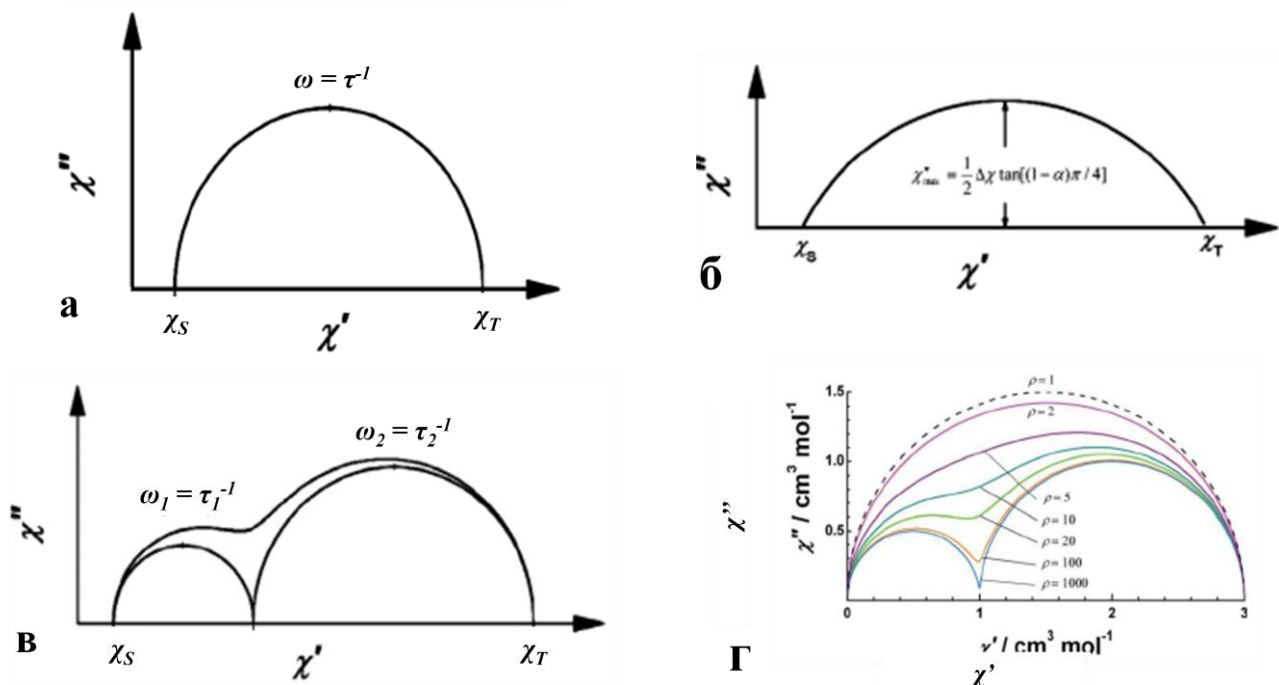
**Рис. 3.13.** Типичный вид зависимостей  $\chi'(\omega)$  и  $\chi''(\omega)$  для систем с медленной релаксацией спина [83].

При  $\omega \ll \tau^{-1}$  действительная составляющая будет совпадать с изотермической восприимчивостью, а мнимая равняться нулю, при  $\omega \gg \tau^{-1}$  действительная компонента будет равна адиабатической восприимчивости, а мнимая – снова нулю. Максимальное значение мнимая компонента будет принимать при  $\omega = \tau^{-1}$ , принимая при этом значение  $\chi'' = (\chi_T - \chi_S)/2$ . Таким образом, положение пика на зависимости мнимой компоненты восприимчивости в переменном магнитном поле от частоты напрямую говорит о времени релаксации (определяемом 3.3) такой системы.

Часто эти данные перестраивают в координаты  $\chi''(\chi')$  – так называемый график Коула-Коула [110]. В простейшем случае, соответствующем уравнению Дебая (3.14-3.16), этот график будет представлять из себя полуокружность (рис. 3.14а). В случае, если механизм релаксации все еще один, но наблюдается не одно точное время релаксации, а какое-то распределение времен, пик на зависимости  $\chi''(\omega)$  уширяется, а график Коула-Коула превращается в сплюснутую полуокружность, представляя собой суперпозицию большого числа полуокружностей (рис. 3.14б, [111]). Распределение времен релаксации можно учесть, вводя в уравнение Дебая параметр  $\alpha$ :

$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \chi_S, \quad (3.17)$$

где параметр  $\alpha$  может принимать значения от 0 до 1 (0 соответствует единственному времени релаксации).



**Рис. 3.14.** Типичный вид зависимостей Коула-Коула: а) для системы с одним механизмом релаксации и узким распределением времен ( $\alpha = 0$ ); б) для системы с одним механизмом релаксации и широким распределением времен; в) для системы с двумя механизмами релаксации (с разными характерными временами релаксации); г) модельные графики Коула-Коула для систем с двумя механизмами релаксации с различным соотношением времен релаксации  $\rho$  [111].

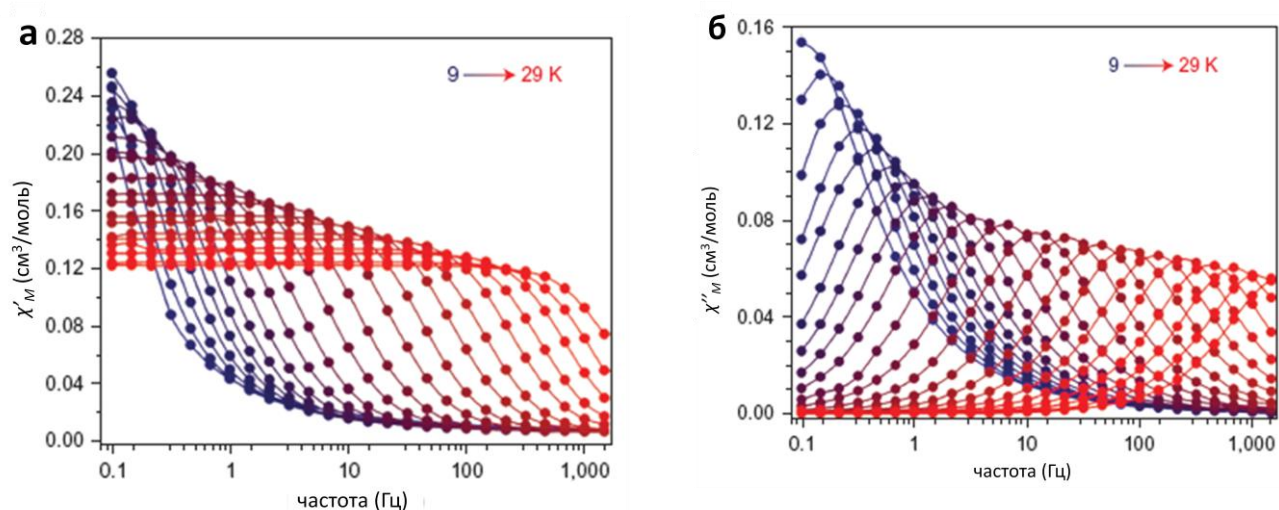


В случае реализации двух существенно различающихся по времени релаксации механизмов придется вводить две тригонометрические функции:

$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1} + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} + \chi_S, \quad (3.18)$$

при этом каждому процессу будет соответствовать свое время релаксации и свой параметр распределения  $\alpha$ . На зависимости мнимой восприимчивости от частоты это отразится в виде появления двух разрешаемых пиков, а график Коула-Коула будет представлять собой сумму двух пересекающихся полуокружностей (рис. 3.14в). Степень выраженности двух окружностей на графике будет зависеть от соотношения времен релаксации, характерных для двух механизмов. Это соотношение можно характеризовать параметром  $\rho = \tau_1/\tau_2$ . На рисунке 3.14г приведены модельные графики Коула-Коула для различных  $\rho$ .

Таким образом, зависимости действительной и мнимой компонент восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля в случае мономолекулярных магнитов имеют характерные особенности: зависимость действительной компоненты имеет S-образную форму, а зависимость мнимой восприимчивости – ярко выраженный пик (возможно, несколько). При этом перегиб на первой зависимости лежит в области частот, соответствующих положению пика на второй зависимости. Удобным является также построение зависимости  $\chi''(\chi')$  (график Коула-Коула). Из данных измерений, напрямую подтверждающих наличие свойств SMM, возможно получить информацию о наличии одного или нескольких механизмов релаксации с приписыванием каждому из механизмов своего времени релаксации с той или иной шириной распределения. На рисунке 3.15 показаны типичные примеры зависимостей, полученных из измерений в переменном магнитном поле.



**Рис. 3.15.** Пример зависимостей действительной ( $\chi'$ , а) и мнимой ( $\chi''$ , б) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля, полученных при различных температурах для комплекса Fe (I), проявляющего свойства SIM [91].

### 3.3.4. Зависимость времени релаксации намагниченности от температуры

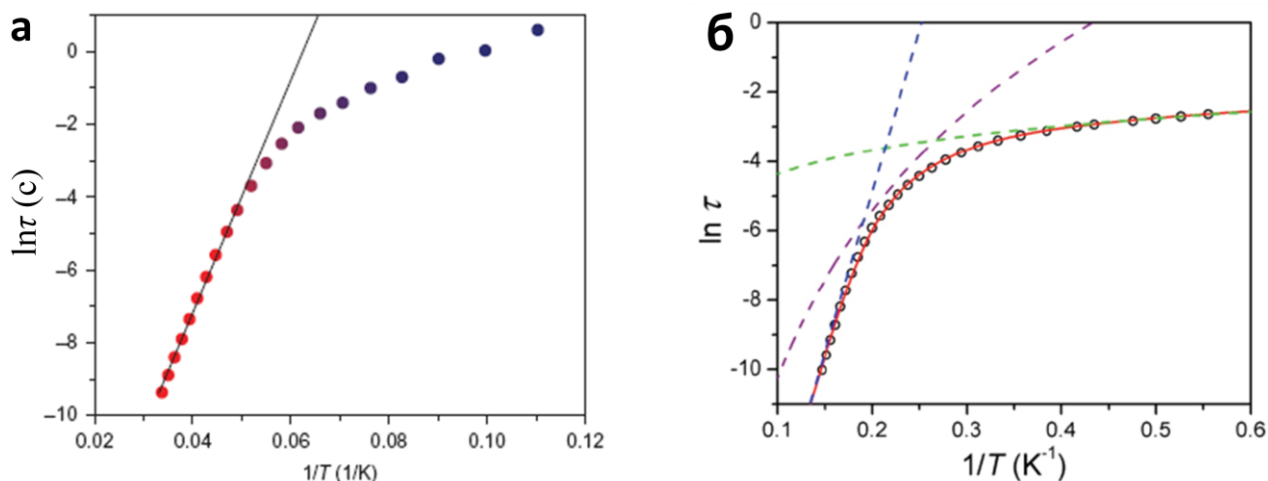
Как видно из рисунка 3.15, с повышением температуры наблюдается отчетливый сдвиг пика мнимой восприимчивости по оси частот (и, соответственно, сдвиг перегиба действительной компоненты), поскольку время релаксации подчиняется уравнению Аррениуса (3.4). Анализ зависимости времени релаксации от температуры позволяет получить высоту энергетического барьера  $U$ . Для этого необходимо построить зависимость  $\ln\tau(1/T)$ , которая должна быть линейной в случае выполнения аррениусовского закона, а угол наклона будет свидетельствовать о высоте барьера. На рисунке 3.16а построена типичная зависимость  $\ln\tau(1/T)$ , полученная для данных, изображенных ранее на рисунке 3.15. Видно, что при более высоких температурах экспериментальные точки действительно хорошо ложатся на прямую, что свидетельствует в пользу реализации механизма Орбаха. Однако при более низких температурах наблюдается существенное отклонение от прямолинейной зависимости в сторону уменьшения времени релаксации. Это возникает практически во всех случаях и связано с возникновением конкурирующих механизмов релаксации при низких температурах.

Так, на рисунке 3.16б приведен пример моделирования экспериментальных данных тремя процессами: при высоких температурах преобладает релаксация по механизму Орбаха, при низких – квантовое туннелирование между двумя нижними уровнями без преодоления энергетического барьера; при промежуточных температурах преобладает Рамановский процесс, сопровождающийся поглощением и излучением фонона [102].

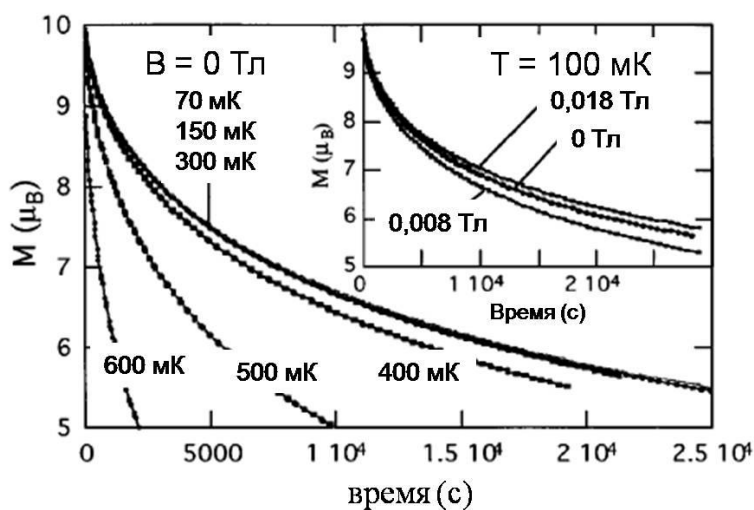
В отсутствие внешнего магнитного поля практически всегда при понижении температуры преобладающим становится квантовое туннелирование намагниченности, что ведет к резкому снижению времени релаксации, которое перестает зависеть от температуры. На графике  $\ln\tau(1/T)$  это проявляется в виде отклонения точек от линейной зависимости и выхода на плато (рис. 3.16).

### 3.3.5. Релаксация намагниченности мономолекулярных магнитов во времени

Конечно, наиболее прямым методом детектирования медленной намагниченности является измерение намагниченности образца в зависимости от времени (в простейшем случае – экспоненциальной, см. (3.3)). Однако, времена релаксации становятся существенными (порядка секунд) для современных мономолекулярных магнитов при очень низких температурах (порядка 1-2 К) и в присутствии магнитного поля, что затрудняет проведение подобных измерений и получение из них количественной информации. На рисунке 3.17 показан пример такого измерения, проведенного в нулевом поле при температурах в десятые доли кельвина.



**Рис. 3.16.** а) Типичный вид зависимости  $\ln \tau(1/T)$  для мономолекулярного магнита (на примере комплекса Fe (I) [91]): при более высоких температурах зависимость времени релаксации от температуры подчиняется уравнению Аррениуса (соответствует линейной зависимости в данных координатах), при более низких температурах наблюдается отклонение от прямой в сторону меньших времен. б) Моделирование экспериментальной зависимости  $\ln \tau(1/T)$  для комплекса Fe (II) тремя процессами: синий пунктир соответствует релаксации по механизму Орбаха, фиолетовый – рамановскому процессу, зеленый – прямому процессу релаксации с испусканием фонона [102].



**Рис. 3.17.** Пример прямого наблюдения релаксации намагниченности в мономолекулярном магните семейства  $\{Fe_8\}$  [112].

### 3.4. Обзор известных мономолекулярных магнитов

Все современные мономолекулярные магниты (SMM) можно разделить на несколько категорий. Исторически первыми появились многоядерные SMM, в которых магнитный центр представляет собой несколько ферромагнитно (или антиферромагнитно) связанных магнитных атомов, что позволяет значительно повысить общий спин системы. В таких магнетиках энергетический барьер может быть вполне ощутимым даже при небольшом по модулю

значении  $D$ . Однако, контролировать величину  $D$  в многоядерных магнитах очень трудно и зачастую увеличение спина или количества магнитных атомов негативно сказывается на общем энергетическом барьере.

В последнее время все большее значение приобретают одноядерные мономолекулярные магниты (single ion magnets – SIM), в которых магнитный центр представляет собой всего один атом. Для таких систем спин, естественно, не очень велик, зато удается добиваться все бóльших по модулю значений  $D$ . По-видимому, это очень перспективное направление развития мономолекулярных магнитов.

Также можно классифицировать SMM по природе входящих в него магнитных атомов: это могут быть как d-элементы (как правило, 3d, но известны и 5d-ряда [113, 114]), так и f-элементы.

На данный момент область мономолекулярных магнитов активно развивается, и различные направления конкурируют друг с другом. Для каждой категории SMM характерны свои плюсы и минусы, в каждой предлагаются свои новые пути для достижения одинаковой для всех цели: повышения времени релаксации намагниченности, а точнее, в силу аррениусовской зависимости времени релаксации от температуры (3.4), достижения достаточно высоких с практической точки зрения температур, при которых время релаксации будет еще удовлетворительно большим.

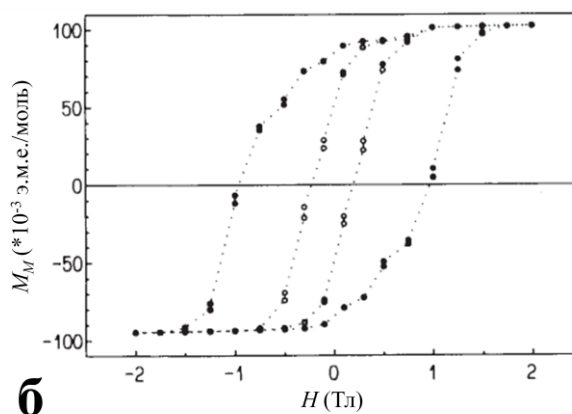
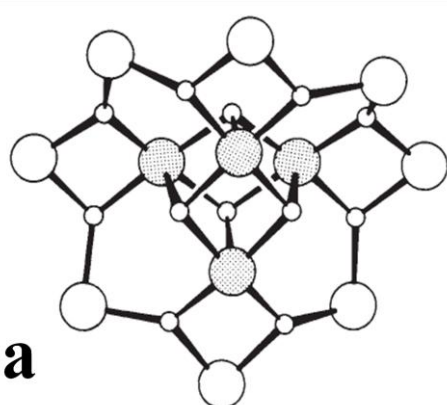
Для сравнения разных SMM будем использовать параметр  $T_{B100}$  – температуру блокировки данного магнетика, при которой время релаксации его намагниченности будет достигать 100 с. Важный параметр, за которым также будем следить – высота энергетического барьера  $U$ . Температуру блокировки, как правило, рассчитывали из аррениусовской зависимости экстраполяцией на низкие температуры. Однако, при низких температурах часто существенным становится квантовое туннелирование, и время релаксации, соответствующее этому процессу, может стать определяющим.

### 3.4.1. Многоядерные мономолекулярные магниты на основе переходных металлов

История мономолекулярных магнитов началась в 1993 году, когда Сезолли и Гаттечи зарегистрировали гистерезис (рис. 3.18б) на кривой  $M(H)$  для соединения  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{MeCOOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , магнитный центр которого состоит из 12 атомов марганца: четырех атомов Mn(IV), спины которых сонаправлены, и восьми атомов Mn(III), спины которых также сонаправлены, но, при этом, направлены противоположно спинам четырехвалентных марганцев [1, 93]. Таким образом, вся система характеризуется суммарным спином  $S = 10$ . Строение магнитного центра в данном соединении можно описать как центральное ядро из четырехвалентных марганцев в виде кубана  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{8+}$ , окруженное

восемью трехвалентными марганцами (рис. 3.18а). Для данного комплекса высота энергетического барьера  $U = 43 \text{ см}^{-1}$ , температура блокировки  $T_{B100} = 3,1 \text{ К}$ , туннелирование же становится существенным только ниже  $2 \text{ К}$ , то есть при температуре  $3 \text{ К}$  данный комплекс действительно будет сохранять намагниченность в заданном направлении в течение сотен секунд.

В последующие годы был получен ряд комплексов с аналогичным центром, которые отличались заместителями и магнитными свойствами, однако принципиально повысить энергетический барьер не удалось. Рекордное значение для комплексов из данного семейства на данный момент:  $U = 51,6 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 3,1 \text{ К}$  [86].



**Рис. 3.18.** Схематическое изображение ядра первого комплекса со свойствами мономолекулярного магнита  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{MeCOOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а): крупные белые круги соответствуют ионам  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S = 2$ ), заштрихованные круги – ионам  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $S = 3/2$ ), малые круги – мостиковым кислородом. Все спины трехвалентных марганцев направлены в одну сторону, а четырехвалентных – в противоположную, т.о. суммарный спин магнитного центра составляет 10. б) Зарегистрированный для данного комплекса гистерезис на зависимости  $M(H)$ : широкая петля получена при температуре  $2,2 \text{ К}$ , узкая –  $2,8 \text{ К}$  [94].

Позже был получен ряд других многоядерных SMM, магнитным центром в которых были, например, 4 атома марганца [95], восемь атомов железа(III) [112, 115, 116], шесть атомов марганца [88]. Параметры наиболее выдающихся представителей этих семейств приведены в таблице 3.6 (раздел 3.5). Стоит отметить, что хотя и для всех комплексов  $|D|$  не превышает  $1 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий энергетический барьер достаточно высок и составляет десятки  $\text{см}^{-1}$ , что обеспечивается большим спином.

Усилия многих групп были направлены на получение SMM с магнитным ядром из возможно большего числа атомов, поскольку повышение общего спина способствует и повышению  $U$ . Однако трудность состоит в том, что требуется не только получить систему из большого числа атомов, но еще и обеспечить ферромагнитное взаимодействие между ними. Так, наибольший полученный магнитный центр [87] состоит из 84 атомов марганца, однако

суммарный спин в таком соединении составляет всего 6, а  $U$  всего порядка  $12,5 \text{ см}^{-1}$ . Тем не менее, большой спин также не гарантирует выдающихся магнитных свойств. Например, в комплексе, содержащем 19 атомов марганца, и характеризующимся рекордным спином  $83/2$ , свойств SMM вообще не обнаружено [85], а  $D = 0,004 \text{ см}^{-1}$  очень мал по модулю и вообще положителен [117]. Рекордное значение энергетического барьера для многоядерных комплексов на основе переходных металлов принадлежит на данный момент комплексу, содержащему 6 атомов марганца [88], для которого  $U = 60 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 3,2 \text{ К}$ .

### 3.4.2. Одноядерные мономолекулярные магниты на основе f-элементов

Лантаниды в качестве магнитных центров SMM по сравнению с d-элементами имеют как свои достоинства, так и недостатки. Гораздо более компактные f-орбитали слабее взаимодействуют с электронной плотностью окружения, и условие размороженности орбитального момента для f-элементов выполняется всегда. В то же время для f-элементов гораздо слабее обменное магнитное взаимодействие, поэтому собирать многоядерные SMM на их основе труднее. Неудивительно, что первый одноядерный SMM был получен на основе лантанидов [89].

В силу относительной изолированности лантанидов от окружения уместно будет начать с анализа собственно f-оболочек, которые во многом определяют свойства лантанидов, проведенного Райнхартом [118]. Существенной особенностью f-орбиталей является их сильная угловая зависимость: они могут быть сильно вытянуты или, наоборот, сплюснуты. Как следствие, электронную плотность f-металлов тоже можно разделить по форме на близкую к сферической, «вытянутую» и «сплюснутую» (рис. 3.19).

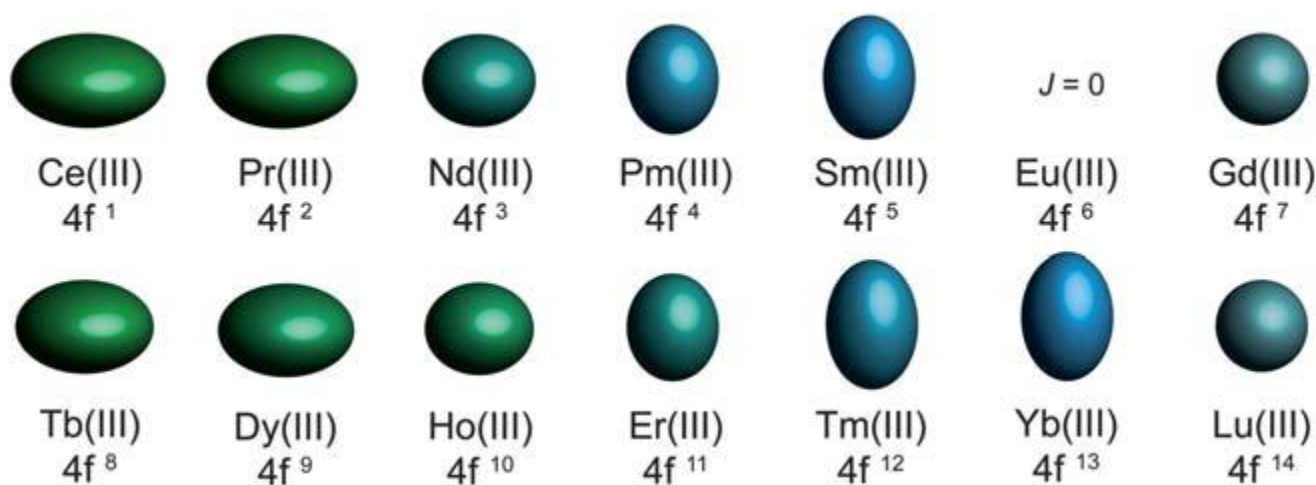
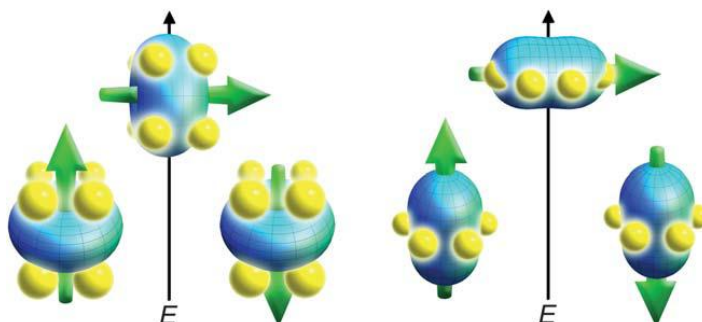


Рис. 3.19. Форма электронной плотности ионов f-элементов по Райнхарту [118].

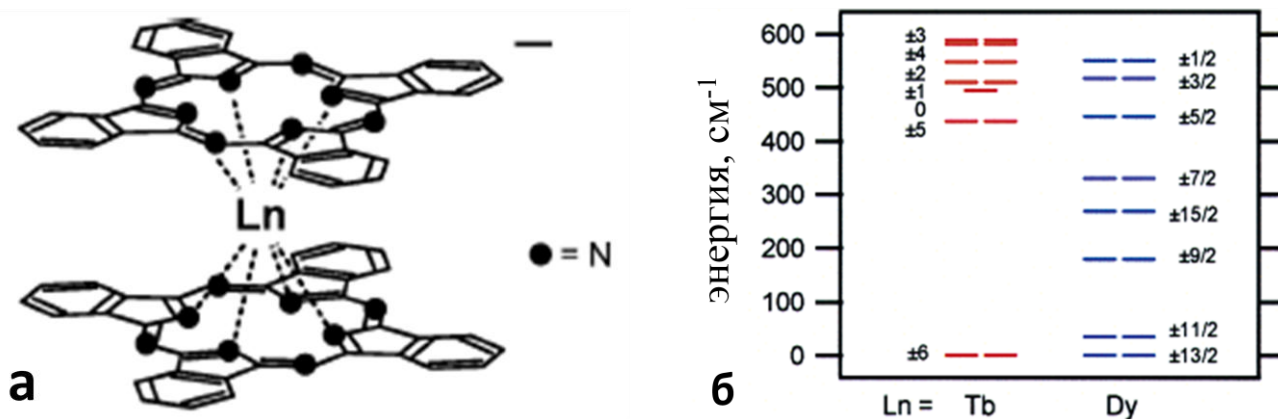
Для достижения наибольшей анизотропии «сплюснутые» ионы стоит помещать в кристаллическое поле, создаваемое электронной плотностью, сконцентрированной над и под плоскостью  $xz$ , как, например, в сэндвичевых структурах. Для «вытянутых» ионов, наоборот, предпочтительна координация в экваториальной плоскости (рис. 3.20).



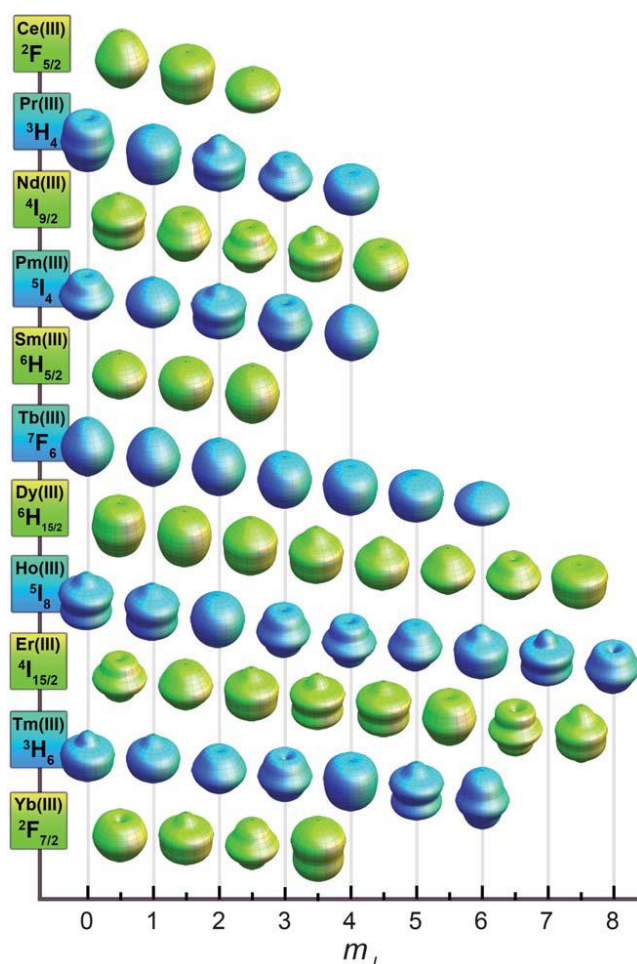
**Рис. 3.20.** Высокоэнергетичные и низкоэнергетичные конфигурации для ионов f-элементов со "сплюснутой" и "вытянутой" формой электронной плотности [118].

Такая простая модель позволяет конструировать наиболее выгодные для свойств SIM структуры. Так, хороших свойств SIM можно ожидать от ионов тербия и диспрозия, помещенных в "сэндвичевые" геометрии, а также от ионов тулия и иттербия в плоском окружении. Внутри этих пар также есть разница: по меньшей мере потому, что один из двух ионов обладает целым спином, а другой – полуцелым. Менее требовательны к симметрии окружения (не требуют строгой аксиальности) ионы с полуцелым спином (т.е. диспрозий и иттербий). Важность этого момента можно подтвердить таким примером: в идентичных комплексах с разными лантанидами, изученных Сугитой [119], были обнаружены свойства SIM для крамерсовских Dy, Er и Yb, в то время как для некрамерсовских Tb, Ho, Tm аналогичных свойств не наблюдали.

Первые SIM на основе лантанидов были получены Ишикавой в 2003 году [89]. Комплексы представляли собой ион лантанида, зажатый между двумя молекулами фталоцианина (Pc) (рис. 3.21а). Свойства SIM были обнаружены только для тербия и диспрозия, что подтверждает обсуждение выше. Энергетический барьер для тербия  $U = 230 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 15,6 \text{ К}$ , для диспрозия  $U = 28 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 2,4 \text{ К}$ . Такое различие в энергетических барьерах удивительно (тем более, что полуцелым спином обладает диспрозий), однако может быть объяснено из схожего анализа формы f-оболочек (рис. 3.22). Так, нижний уровень для тербия с  $m_J = \pm 6$  характеризуется гораздо более плоской формой электронной плотности, чем следующий по энергии с  $m_J = \pm 5$ , разница же в форме электронной плотности соседних уровней диспрозия не так значительна, что и находит свое отражение в различных энергетических зазорах (рис. 3.21б).



**Рис. 3.21.** Схематическое изображение (а) первых одноядерных магнитов на основе f-элементов  $[\text{LnPc}_2]$ , полученных Ишикавой в 2003 году, и расщепление основного энергетического уровня (б) в нулевом поле для тербия и диспрозия в таком комплексе [89].



**Рис. 3.22.** Угловое распределение электронной плотности для состояний с различным значением  $m_J$  основного энергетического уровня f-ионов; в отсутствие кристаллического поля все состояния вырождены [118].

На данный момент семейство на основе  $\text{Ln}(\text{Pc})_2$  (где Ln, в первую очередь, представлен тербием) сильно разрослось. Введением различных заместителей во фталоцианиновые молекулы можно влиять как на геометрию всего комплекса, так и на распределение



электронной плотности внутри молекулы фталоцианина, что может существенно менять величину поля, в котором находится магнитный ион, что, в свою очередь, заметно влияет на расщепление энергетических уровней и высоту барьера  $U$ . Рекордное значение барьера для представителей данного семейства составляет на данный момент  $652 \text{ см}^{-1}$  [90]. Кроме молекул фталоцианина возможно успешное применение и ряда других плоских органических молекул [120-122].

Подходящим окружением для лантанидов после гольмия оказались полиоксометаллаты [123, 124]: были получены комплексы  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  и  $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ , в первом из них хорошие свойства SIM продемонстрировал гольмий и эрбий, во втором – эрбий и иттербий. Никаких соответствующих свойств не было обнаружено для тербия или диспрозия ни в одном из случаев. Лучшие показатели продемонстрировал комплекс  $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ :  $U = 38,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 2,5 \text{ К}$ . В этой области также сделано на данный момент довольно много работ.

Интересной иллюстрацией возможности "подстройки" магнитных свойств при помощи влияния на геометрию окружения магнитного иона является работа [125], в которой получали полиоксовольфраматы, содержащие два атома лантанида (рис. 3.23):  $\{[\text{Ln}(\mu_2\text{-OH})_2\text{Ln}'](\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\}$ . Для данной структуры Кеггина характерно наличие двух пустот, которые могут быть заняты ионами лантанидов. В присутствии некоторого количества воды оказывается возможным сначала поместить в одну полость первый ион лантанида, оставив пустой вторую полость (рис. 3.23а), а затем селективно заполнить оставшуюся полость другим ионом лантанида (рис. 3.23б). Некоторые из полученных комплексов с различными лантанидами ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ;  $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) демонстрировали свойства SIM, при этом в качестве магнитного центра выступала не связанная пара атомов, а каждый магнитный ион по отдельности. Так, наилучшими характеристиками  $U = 51 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 3,6 \text{ К}$ , обладало соединение, содержащее Dy и немагнитный Eu. При этом магнитные свойства диспрозия зависели от размеров второго иона, который, в свою очередь, определял удаленность от диспрозия окружающей электронной плотности. Таким образом, варьируя размер "соседа", оказалось возможным управлять магнитными свойствами центрального иона. На данный момент этот энергетический барьер является рекордным для SIM на основе полиоксометаллатов.

SIM на основе актинидов также известны, хотя и сделано всего несколько работ по получению таких соединений. Так, зарегистрированы свойства SIM для нескольких комплексов U(III) [126-128]. Правда, высота энергетического барьера в этих соединениях составляет величину всего порядка  $20 \text{ см}^{-1}$ , что обеспечивает  $T_{B100}$  около 1 К. Реально же достижимые времена релаксации из-за туннелирования не превышают сотых долей секунды. Вторым представителем актинидов является нептуний(IV): для нептуноцена ( $\text{Np}(\text{COT})_2$ , где COT = циклооктатетраенил), продемонстрирована медленная релаксация спина с  $U = 28,5 \text{ см}^{-1}$  [129].

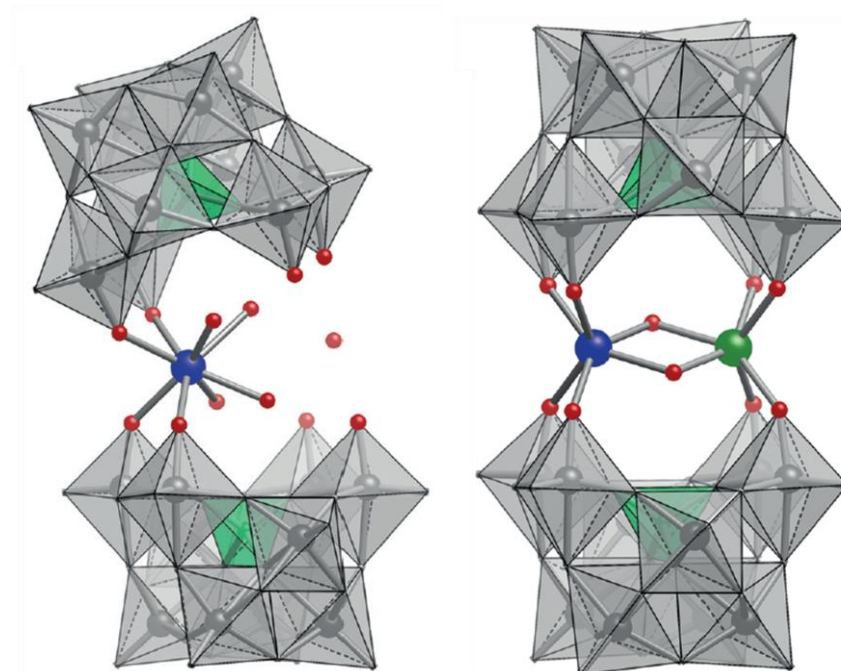


Рис. 3.23. Последовательное встраивание двух лантанид-ионов в полиоксовольфрамат [125].

### 3.4.3. Многоядерные SMM на основе лантанидов

На данный момент уже получен ряд многоядерных SMM на основе лантанидов, однако, как правило, свойства SIM демонстрируют при этом каждый атом лантанида по отдельности, а не ферромагнитно связанная система, как в комплексах d-элементов. Примером может служить комплекс, содержащий четыре атома диспрозия, распределенных по двум неэквивалентным позициям [130]. Релаксация намагниченности этого комплекса происходит по двум механизмам, которые относятся к двум разным позициям диспрозиев. На зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты при этом появляются два пика (рис. 3.24а), а график Коула-Коула представляет собой две хорошо разрешенные пересекающиеся полуокружности (рис. 3.24б). Высота энергетического барьера составляет  $13,7 \text{ см}^{-1}$  для одного механизма и  $120 \text{ см}^{-1}$  для другого.

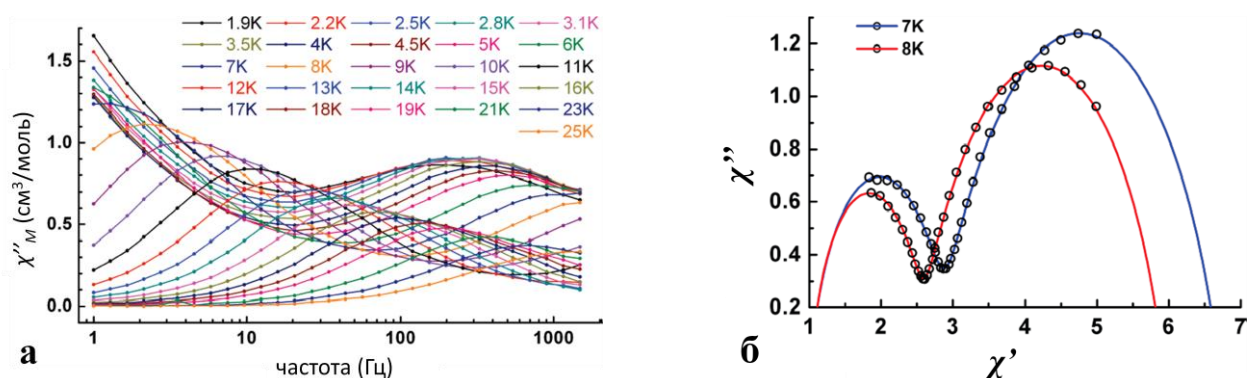


Рис. 3.24. Зависимость  $\chi''(\nu)$  (а) и график Коула-Коула (б) для комплекса  $\{Dy_4\}$  [130].

Более того, наличие нескольких атомов лантанида рядом, как правило, негативно сказывается на свойствах мономолекулярного магнита. Так, в работе [131] в магнетике, содержащем пять диспрозиев, наблюдали два механизма релаксации с разными барьерами, а после разбавления немагнитным иттрием до состояния  $Y_4Du$ , остается только один механизм, причем с бóльшим барьером.

Существенным минусом многоядерных комплексов лантанидов является их склонность к туннелированию, что существенно понижает реальные времена релаксации (см. табл. 3.6).

Очень редким примером действительно многоядерного лантанидного SMM является соединение, содержащее два атома диспрозия лантанида, связанные через  $N_2^{3-}$ -радикал [132, 133]. Наибольший барьер наблюдается для такого тербиевого комплекса:  $U = 227 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 14,1 \text{ К}$ . Туннелирование наблюдается ниже 14 К, но экспериментально достижимое время релаксации, тем не менее, составляет часы.

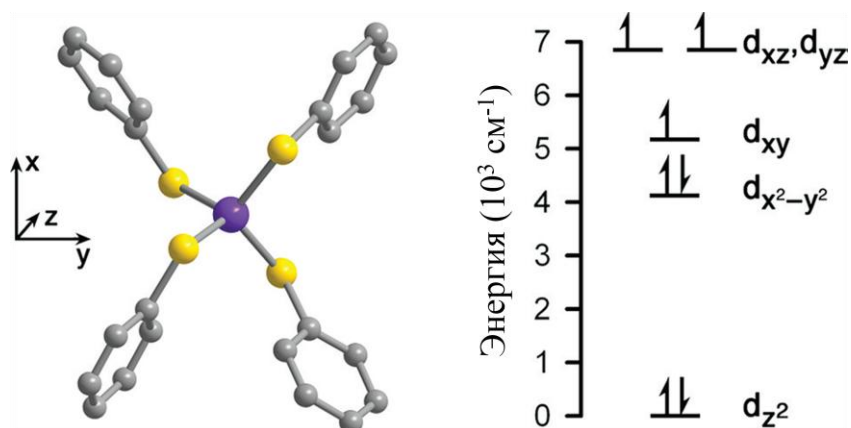
### 3.4.4. Одноядерные мономолекулярные магниты (SIM) на основе d-элементов

#### 3.4.4.1. SIM на основе кобальта

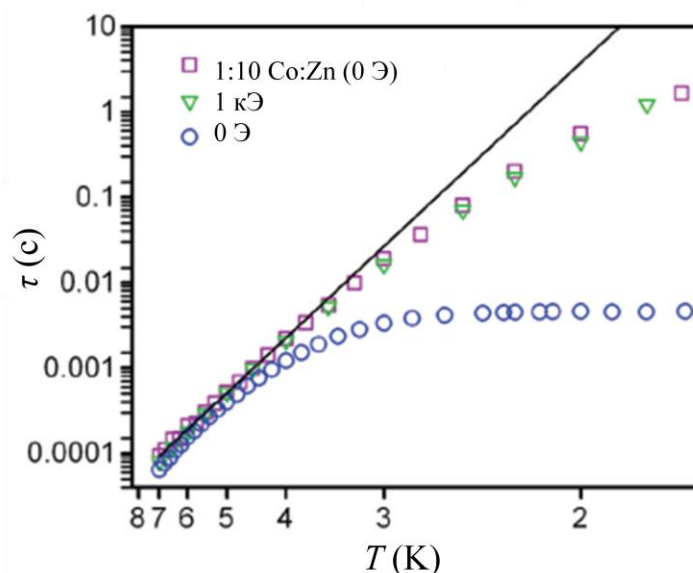
Кобальт(II) обладает электронной конфигурацией внешнего уровня  $d^7$  и при определенной электронной структуре может проявлять свойства SIM. К его преимуществам можно отнести полужельный спин (крамерсовский ион), что исключает возможность туннелирования за счет появления  $E$ . Кроме того, орбитальный вклад в магнитный момент для ионов кобальта(II) часто имеет место. Так, значение  $\chi T$  для иона с конфигурацией  $d^7$  ( $S = 3/2$ ) в случае полностью замороженного орбитального момента должен быть равно  $1,875 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$ . Однако для ионов кобальта(II) эта величина часто оказывается равной около  $2,9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$ . Это различие наибольшее среди всех 3d-металлов.

Первые примеры наличия свойств SIM у комплексов кобальта были продемонстрированы в 2011 году ([134], [135]). Так, в работе [135] были получены комплексы, содержащие кобальт в квадратно-пирамидальном окружении. Стоит отметить, что, хотя кобальт (II) и является крамерсовским ионом, для мономолекулярных магнитов на его основе характерно квантовое туннелирование намагниченности, которое может происходить за счет дипольного взаимодействия между соседними магнитными центрами и за счет сверхтонкого взаимодействия с ядерным спином. Так, задетектировать характерный для SIM сигнал удалось только после приложения внешнего магнитного поля в 2 кЭ. Кроме того, эффективный энергетический барьер существенно уступает теоретическому значению  $2|D|$ . Интересно, что при диамагнитном разбавлении кобальтовых центров (что приводит к увеличению расстояния между ними в объемном материале) происходит осязаемое увеличение эффективного энергетического барьера, что свидетельствует в пользу дипольного механизма туннелирования.

В работе [134] получили искаженный тетраэдрический комплекс кобальта (II) (рис. 3.25), Орбитальное вырождение, по мнению авторов статьи, становится возможным за счет очень малой разницы в энергии между орбиталями  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Данный комплекс демонстрирует свойства, аналогичные обсуждаемым выше. Так, при низких температурах в отсутствие внешнего магнитного поле существенно туннелирование, которое удается значительно погасить как при помощи приложения внешнего магнитного поля, так и при помощи разбавления (рис. 3.26).



**Рис. 3.25.** Схематическое изображение первого комплекса со свойствами SIM на основе кобальта  $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$  и электронная конфигурация внешнего уровня кобальта в этом комплексе [134].



**Рис. 3.26.** Подавление туннелирования в комплексе кобальта путем прикладывания внешнего поля в 1 кЭ и диамагнитного разбавления (в результате чего увеличивается расстояние между магнитными центрами) [134].

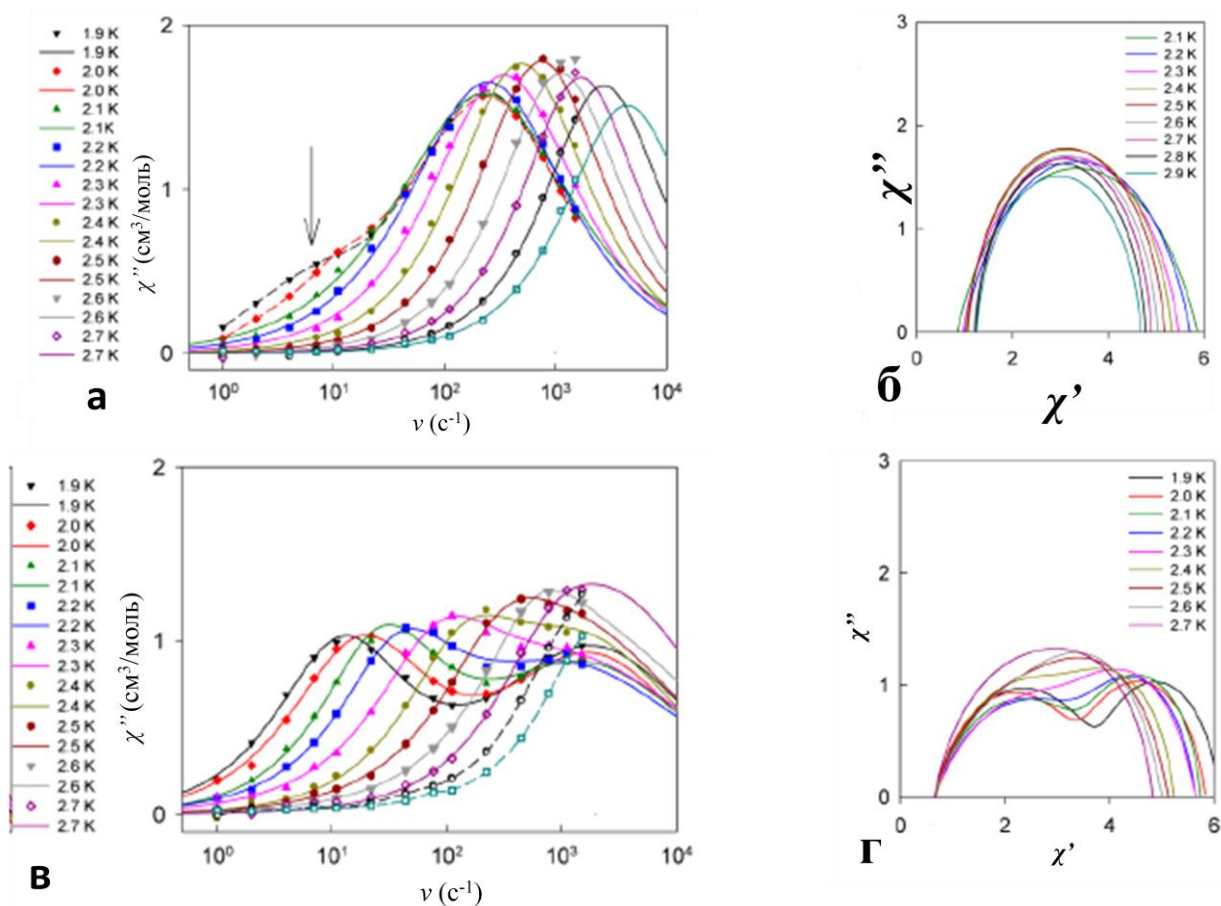
Однако стоит отметить, что в этом комплексе, в отличие от предыдущего примера, свойства SIM наблюдаются даже без приложения внешнего поля. По-видимому, это связано с

большим значением  $D = -71 \text{ см}^{-1}$ . В то же время, эффективный энергетический барьер гораздо ниже теоретического значения  $2|D|$  ( $U_{\text{eff}} = 21 \text{ см}^{-1}$ ).

К особенностям комплексов кобальта (II) стоит отнести тот факт, что иногда для них наблюдается два механизма релаксации, что довольно редко для мономолекулярных магнетиков с 3d-металлами в качестве магнитного центра. Эти механизмы проявляют себя либо при разных полях [136], либо при разных температурах ([137, 138]) и, как правило, существенно различаются временем релаксации. Так, для искаженно-тетраэдрического комплекса кобальта, исследуемого в [138], во внешнем поле 1 кЭ на зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты наблюдается только 1 пик (рис. 3.27а), что соответствует одному механизму релаксации (по крайней мере, одному времени релаксации). Это же видно и на кривой Коула-Коула, которая представляет собой полуокружность (рис. 3.27б). Однако при температуре 2 К и меньше на графике  $\chi''(\nu)$  появляется, помимо основного пика, плечо (отмечено на рис. 3.27а стрелкой), что говорит об активизации второго механизма с большим временем релаксации. При проведении измерений в поле 2 кЭ эти два пика уже отчетливо разрешаются ниже 2,3 К (рис. 3.27в), а кривая Коула-Коула преобразуется в две расходящиеся полуокружности (рис. 3.27г).

Интересной особенностью комплексов на основе кобальта является то, что среди них встречаются мономолекулярные магниты с положительным значением  $D$ , то есть когда ось  $z$  является осью тяжелого намагничивания, а плоскость  $xу$  – плоскостью легкого намагничивания. Для возникновения двух выделенных направлений спина в этом случае должен быть ненулевым (и существенным) ромбический параметр расщепления в нулевом поле  $E$ . В этом случае эффективные барьер перемагничивания будет определяться значением  $E$ , а не  $D$ . Так, в [106] наблюдались свойства SIM в искаженно-октаэдрическом комплексе кобальта с положительным значением  $D$ . При этом величина эффективного энергетического барьера ( $18 \text{ см}^{-1}$ ) была близка к теоретическому значению  $2|E|$  ( $2 \cdot 8,4 \text{ см}^{-1}$ ).

Однако, как показано в [139], возможна медленная релаксация спина даже в комплексах кобальта с положительным значением  $D$  и небольшим значением  $E$ . Так, в исследованном комплексе кобальта, находящегося в искаженном тетраэдрическом окружении, было определено положительное значение  $D$  ( $11,4 \text{ см}^{-1}$ ) и небольшое значение  $E$  ( $1,2 \text{ см}^{-1}$ ). При этом наблюдали медленную релаксацию спина с энергетическим барьером  $24 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим  $2D$ , а не  $2E$ . Авторы статьи объясняют это отсутствием фононов подходящей энергии, посредством которых переворачивание спина могло бы происходить в плоскости легкого намагничивания. При этом спин вынужден переворачиваться через ось  $z$ , что и объясняет наблюдаемую величину энергетического барьера.



**Рис. 3.27.** Пример реализации одного механизма релаксации в поле 1 кЭ (а, б) и двух механизмов релаксации в поле 2 кЭ (в, г) в комплексе кобальта со свойствами SIM [138].

В прошлом году была опубликована статья [140], в которой комплексы кобальта с положительным значением  $D$  уже демонстрируют характеристики, сравнимые с аналогами для отрицательного значения  $D$  (эффективный энергетический барьер  $60 \text{ cm}^{-1}$ ). Известные данные для комплексов кобальта с положительным  $D$  суммированы в таблице 3.1.

Рекордные значения эффективного энергетического барьера сообщаются для комплекса кобальта, находящегося в искаженном тригонально-призматическом окружении [141], для которого  $U = 76 \text{ cm}^{-1}$ . Однако из-за туннелирования максимальное время релаксации, которое удалось достичь, составляет  $10^{-3} \text{ c}$ . Этот пример иллюстрирует важность анизотропной симметрии с выделенной осью. Так, окружение шестью кислородами в призматической геометрии позволяет получить ощутимо большие времена релаксации, чем октаэдрические примеры. Максимальное измеренное время релаксации сообщается для комплекса кобальта в искаженном тетраэдрическом окружении [109, 134]. В последнем примере время релаксации порядка секунды удалось получить даже в нулевом поле, хотя для подавления туннелирования за счет дипольного взаимодействия соседних центров требовалось диамагнитное разбавление.

Магнитные параметры для описанных выше, а также некоторых других комплексов кобальта (II), суммированы в таблице 3.2.

**Таблица 3.1.** Параметры расщепления в нулевом поле  $D$  и  $E$ , измеренная высота энергетического барьера перемангничивания  $U_{eff}$ , рассчитанная из аррениусовской зависимости температура блокировки  $T_{B100}$ , максимальное измеренное время релаксации  $\tau$  и величина внешнего магнитного поля  $H$ , в котором проводились измерения, для наиболее выдающихся комплексов кобальта с положительным значением  $D$ .

окружение	КЧ	геометрия	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{см}^{-1}$	$T_{B100}, \text{К}$	$\tau, \text{с}$	$H, \text{Э}$	[--]
3N + Cl	4	иск. тетраэдр	11,4	1,2	24	1,3	0,007	1500	[139]
6N	6	иск. октаэдр	98	8,4	18	1,3	1,3	1000	[106]
3O + 2N + C	6	иск. октаэдр	45	2	16	1,2	0,001	1000	[105]
6N	6	иск. октаэдр	48	13	60	3,5	0,002	3000	[140]

**Таблица 3.2.** Параметр расщепления в нулевом поле  $D$ , измеренная высота энергетического барьера перемангничивания  $U_{eff}$ , рассчитанная из аррениусовской зависимости температура блокировки  $T_{B100}$ , максимальное измеренное время релаксации  $\tau$  и величина внешнего магнитного поля  $H$ , в котором проводились измерения, для наиболее выдающихся комплексов кобальта с отрицательным значением  $D$ .

окружение	КЧ	геометрия	$D, \text{см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{см}^{-1}$	$T_{B100}, \text{К}$	$\tau, \text{с}$	$H, \text{Э}$	[--]
3O + Cl + 2O	6	иск. октаэдр	-7,4	7,9	0,7	0,002	1000	[103]
3O + Br + 2O	6	иск. октаэдр	-9,7	14,5	1,1	0,0003	1000	[103]
3O + 3O	6	триг. призма	-115	76	5,3	0,0015	0	[141]
4N + N	5	квадр. пирамида	-28,1	11,1	0,9	0,001	2000	[135]
		разб*		17,3	1,4	0,001	2000	[135]
4N + N	5	квадр. пирамида	-28,2	16,7	1,25	0,001	2000	[135]
3N + Cl + Cl	5	квадр. пирамида		2,8	0,6	0,6	5600	[136]
				19,4**	1,5	0,02	600	[136]
3N + 2 Cl	5	триг. бипирамида		2,1	0,4	0,4	5600	[136]
				11,8	1	0,001	600	[136]
4S	4	иск. тетраэдр	-71	21	1,5	0,001	0	[134]
		разб				1	0	[134]
4O	4	иск. тетраэдр	-11,1	21	1,2	1,2	1400	[109]
4O	4	иск. тетраэдр	-23,8			0,0001	1400	[109]
		разб		34	1,9	1	1400	[109]
4Se	4	иск. тетраэдр	-83	19	1,6	0,05	1400	[109]
2N + 2O	4	иск. тетраэдр	-41	62	3,2	0,1	1000	[108]
2N + 2O	4	иск. тетраэдр	-35	44	2,6	0,007	1000	[108]
2N + 2O	4	иск. тетраэдр		39,3	2,5	***	2000	[137]
				29,6	2,2	0,14	2000	[137]
				10,5	1	0,002	2000	[137]
2P + 2Cl	4	иск. тетраэдр	-16,2	25,7	1,5	1,5	1000	[104]
2P + 2Cl	4	иск. тетраэдр	-14,4	24,3	1,3	1,3	1000	[104]
2P + 2Cl	4	иск. тетраэдр	-15,4	20,8	1,3	1,3	1000	[104]
2P + 2Br	4	иск. тетраэдр	-13	26	1,4	0,001	1000	[138]
					1,4	***	2000	[138]
						0,0001	2000	[138]

\*характеристики этого же образца после диамагнитного разбавления (параметр  $D$  не изменяется)

\*\*несколько механизмов релаксации

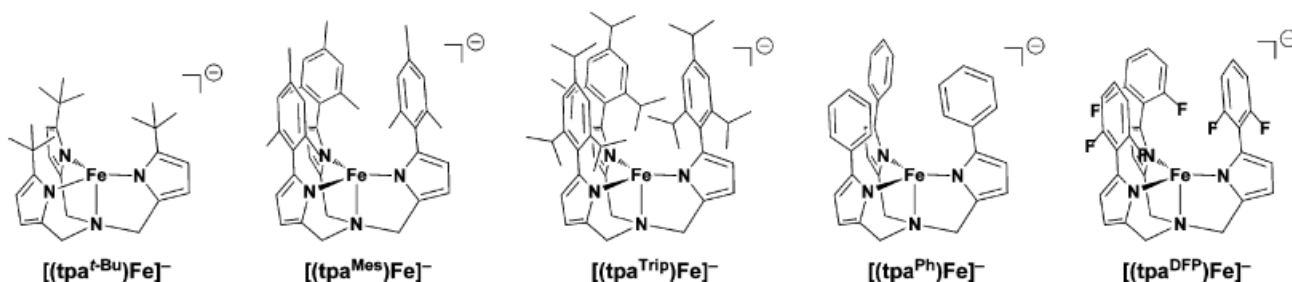
\*\*\*при понижении температуры возникает более быстрый механизм релаксации

### 3.4.4.2. SIM на основе железа

#### Железо (II)

Для иона железа (II) характерна конфигурация  $d^6$  (спин равен 2 для высокоспиновой конфигурации), которой должно соответствовать значение  $\chi T = 3,00 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$  в случае полного замораживания орбитального момента. Однако зачастую эта величина для ионов железа несколько завышена и равна около  $3,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$ . Стоит отметить, что данный ион не является крамерсовским (спин целый), что должно способствовать туннелированию намагниченности в случае  $E \neq 0$  и, следовательно, уменьшению времени релаксации при низких температурах. Таким образом, наблюдение свойств SIM в отсутствие внешнего поля может быть маловероятно. Величина энергетического барьера перемагничивания  $U$  должна соответствовать величине  $|D|S^2$ , т.е.  $4|D|$  в данном случае.

Первыми мономолекулярные магниты с ионами железа (II) в качестве магнитных центров получили Фридман и Харман [101, 102] в 2010 году. В полученных ими комплексах железо находилось в тригонально-пирамидальном окружении с КЧ = 4 (рис. 3.28).



**Рис. 3.28.** Схематическое изображение первых мономолекулярные магниты с ионами железа (II) в качестве магнитных центров [102].

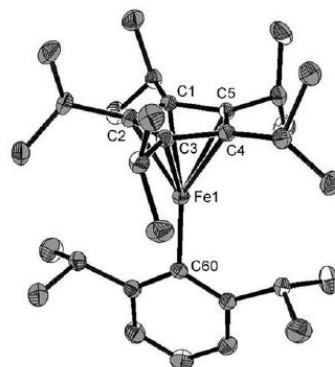
Согласно данным магнитных измерений, соединения не демонстрируют никаких свойств SIM в нулевом магнитном поле, однако при приложении наиболее оптимального внешнего магнитного поля, равного 1,5 кЭ, наблюдаются характерные пики в зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты переменного магнитного поля вплоть до 6 К. Отсутствие сигнала в отсутствие внешнего поля связано с туннелированием за счет нарушения аксиальной симметрии ( $E \neq 0$ , хотя и отношение  $E/D$  всего  $\approx 0,01$ ).

Для лучшего из полученных по характеристикам комплекса получили значение эффективного барьера для аррениусовского участка  $U_{eff} = 65 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ , что позволяет получить значение  $T_{B100} = 3,1 \text{ К}$ . Однако, из-за туннелирования время релаксации при данной температуре существенно меньше и составляет величину порядка 0,02 с.

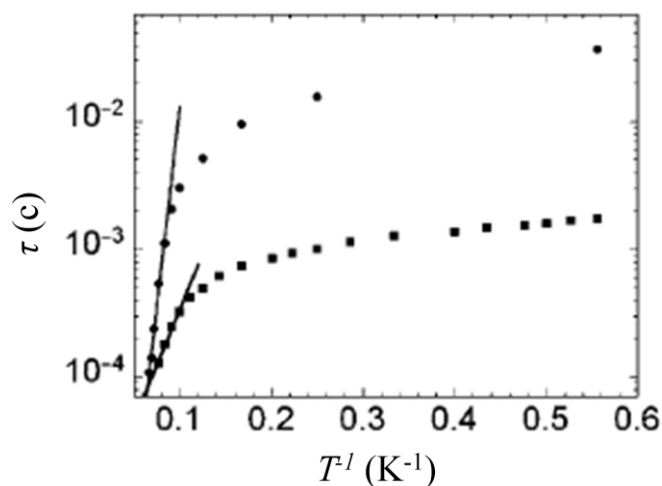
Позже удалось получить комплексы с железом (II) сначала в квазилинейной координации, а потом и в линейной координации. Так, для комплекса (рис. 3.29), полученного



Вайсманом [142], наблюдались свойства SIM с характерными значениями  $D = -51,36 \text{ см}^{-1}$  и  $E = -0,32 \text{ см}^{-1}$ . Интересно, что в данном комплексе наблюдалось два механизма релаксации (рис. 3.30): медленный и быстрый, для каждого из которых было характерно свое оптимальное внешнее поле (т.е. поле с наибольшим временем релаксации).



**Рис. 3.29.** Комплекс Fe (II) в квазилинейном окружении со свойствами SIM из [142].



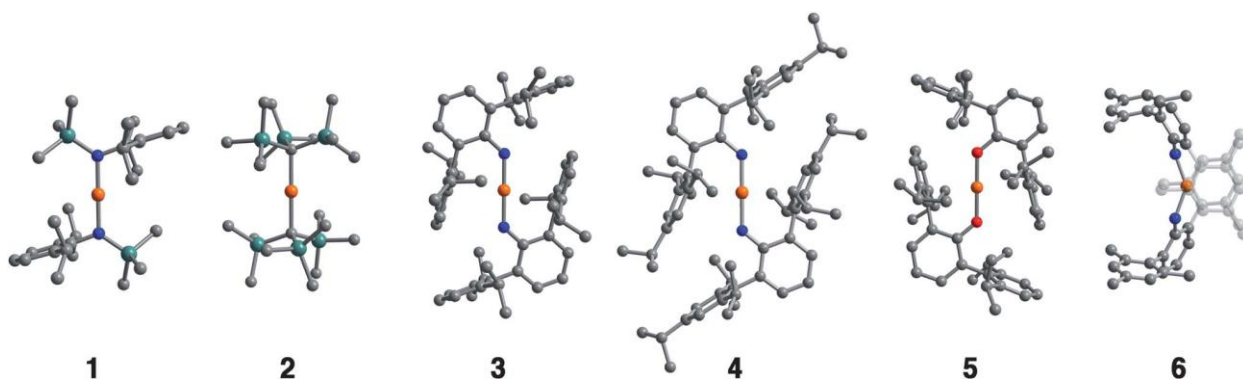
**Рис. 3.30.** Два механизма релаксации в комплексе Fe (II) из [142].

**Таблица 3.3.** Характеристики быстрого и медленного пути релаксации для комплекса Fe (II) из [142].

процесс	Н, Э	$U_{eff}, \text{ см}^{-1}$	$T_{B100}$	$\tau$
быстрый	750	28	2,4 К	$10^{-3}$ с
медленный	2500	100	6 К	$10^{-2}$ с

В 2013 году были исследованы линейные комплексы железа (II) [92]. Надо отметить, что хотя угол L-Fe-L (где L соответствует атому азота или углерода) в пяти из шести комплексов (рис. 3.31) равен согласно рентгеноструктурным исследованиям  $180^\circ$ , тем не менее, эллипсоид тепловых колебаний железа сильно вытянут в плоскости, перпендикулярной оси L-Fe-L, что

может соответствовать либо смещению железа с данной оси, либо колебаниям атома железа в этой плоскости.



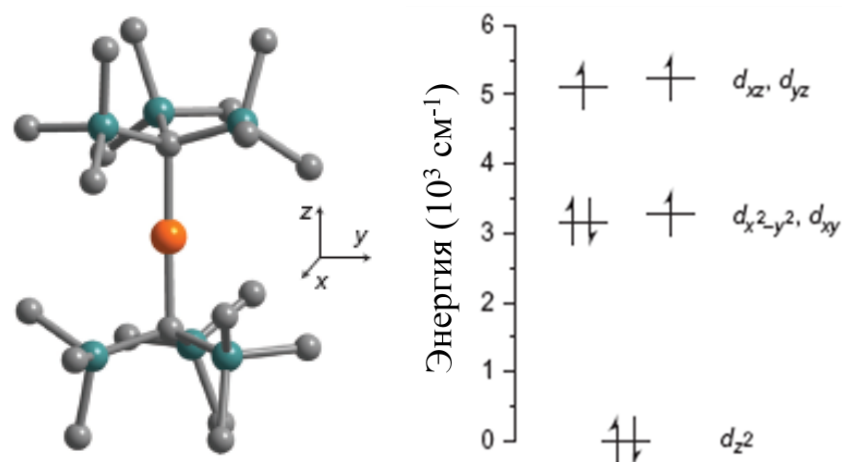
**Рис. 3.31.** Комплексы Fe (II) в линейном окружении со свойствами SIM из [92].

Значение энергетического барьера для изученных комплексов существенно выше, чем в предыдущих примерах, и достигает значения  $181 \text{ см}^{-1}$  для лучшего комплекса **1**. Для данного комплекса параметр  $T_{B100} = 8,7 \text{ К}$ , хотя из-за туннелирования максимальное время релаксации, которое удалось получить, 1 с при 2 К. Интересен пример комплекса **6** (рис. 3.31) с угловой (угол L-Fe-L  $140,9^\circ$ ), а не линейной геометрией. Из-за такого искажения (что характеризуется появлением существенного  $E$ ) снимается вырождение между орбиталями  $d_{xy}$  и  $d_{xz}$ . Как следствие, для данного комплекса свойства SIM не наблюдаются.

### Железо (I)

Для иона железа (I) характерна конфигурация  $d^7$  (спин равен  $3/2$  для высокоспиновой конфигурации). Трудно ожидать размораживания орбитального момента (и, соответственно, свойств SIM) для иона железа (I) в линейной координации, поскольку в основном состоянии должны быть полностью заселены вырожденные по энергии орбитали  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , в то время как на следующих по энергии орбиталях  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  должно располагаться по одному электрону. Однако если самой нижней по энергии орбиталью окажется  $d_{z^2}$ , то на вырожденных орбиталях  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  окажется три электрона, что будет служить предпосылкой возникновения свойств SIM. Такие системы, в случае их существования, вызывают огромный интерес, поскольку обладают полуцелым спином и, соответственно, для них невозможно туннелирование за счет появления  $E$ .

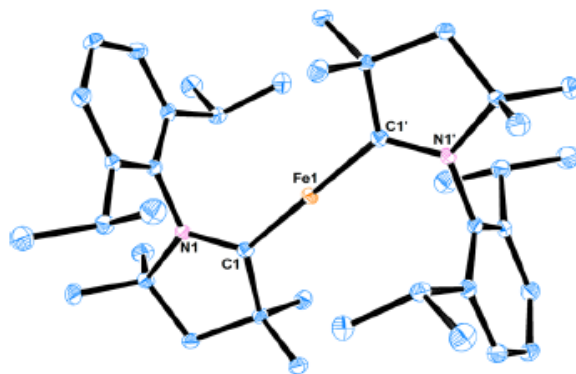
Совсем недавно удалось получить линейный комплекс железа(I) (рис. 3.32а, [91]), для которого  $d_{z^2}$ -орбиталь является низшей по энергии за счет смешивания с 4s-орбиталью железа, т.е. реализуется как раз вышеописанный случай (рис. 3.32б).



**Рис. 3.32.** Линейный комплекс Fe (I) со свойствами SIM из [91] и электронная конфигурация внешнего уровня железа в этом комплексе.

Для данного комплекса наблюдается рекордный энергетический барьер в  $226 \text{ см}^{-1}$ , что обеспечивает  $T_{B100} = 13 \text{ К}$ . Правда, в действительности из-за туннелирования (реализуемого, по-видимому, за счет других механизмов) удастся достичь времени релаксации 1 с при 10 К. Однако стоит подчеркнуть, что это время было зарегистрировано в нулевом внешнем поле. Кроме того, температура в 10 К является большой по сравнению с аналогами Fe (II) и других d-металлов. Гистерезиса на зависимости  $M(H)$  в нулевом поле наблюдать не удалось, однако во внешнем поле 1 кЭ был зарегистрирован гистерезис при температурах до 3,5 К (рис. 3.10а)!

Интересен другой пример линейного комплекса железа (I) (рис. 3.33), полученный в прошлом году [143].



**Рис. 3.33.** Линейный комплекс Fe (I) из [143].

В данном комплексе также можно было бы ожидать рекордных магнитных свойств, аналогичных предыдущему примеру. Однако измерения показали, что энергетический барьер для перемагничивания спина в данном комплексе не превышает  $20 \text{ см}^{-1}$ . Причина такого резкого ухудшения свойств состоит в том, что атомы углерода, линейно координирующие железо, находятся в  $sp^2$ -гибридизации, в результате чего добавляется  $\pi$ -связывание, что крайне негативно сказывается на аксиальности симметрии.

### Железо (III)

Ион железа (III) обладает 5 электронами на внешнем энергетическом уровне, что должно исключать возможность орбитального момента и возникновения свойств, характерных для SIM, в высокоспиновом состоянии. Тем не менее, для состояния со спином, равным 3/2, возможно поведение SIM при реализации определенной электронной структуры. Так, в работе [144] был получен, комплекс железа (III) в тригонально-бипирамидальной координации со спином 3/2, для которого наблюдали характерные для SIM свойства. Кроме того, для данного комплекса характерен переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние около 125 К. Из результатов измерений магнитных свойств получили значение  $D = -11 \text{ см}^{-1}$ . Комплекс характеризуется энергетическим барьером в  $32 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 2,1 \text{ К}$ . Поскольку спин данного магнитного центра имеет полуцелое значение, туннелирование затруднено. И действительно, для данного комплекса наблюдалась аррениусовская зависимость времени релаксации от температуры вплоть до 2,2 К. Интересно, что энергетический барьер в данном случае превышает теоретическое значение  $2|D|$ , что авторы статьи объясняют частичным смешиванием высокоспинового и низкоспинового состояния.

Магнитные параметры для различных комплексов железа суммированы в таблице 3.4.

**Таблица 3.4.** Параметр расщепления в нулевом поле  $D$ , измеренная высота энергетического барьера перемагничивания  $U_{eff}$ , рассчитанная из аррениусовской зависимости температура блокировки  $T_{B100}$ , максимальное измеренное время релаксации  $\tau$  и величина внешнего магнитного поля  $H$ , в котором проводились измерения, для наиболее выдающихся комплексов железа.

окружение	КЧ	геометрия	$D, \text{ см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{ см}^{-1}$	$T_{B100}, \text{ К}$	$\tau, \text{ с}$	$H, \text{ Э}$	[--]
Fe (II), $d^6, S = 2$								
3N + N	4	триг. пирамида	-39,6	42	2,5	0,007	1500	[101]
3N + N	4	триг. пирамида	-48	65	3,1	0,02	1500	[102]
N + N + P	3	треугольник	-7,56	29	2,2	0,05	600	[145]
5C + C	5+1	“линейная” (177°)	-51,4	28*	2,4	0,001	750	[142]
				100*	6	0,01	2500	[142]
O + O	2	линейная (“180°”)		43	3,2	0,001	600	[92]
N + N	2	линейная (“180°”)		104	6,9	0,02	600	[92]
N + N	2	линейная (“180°”)		109	6,6	0,02	600	[92]
C + C	2	линейная (“180°”)		146	8,8	0,4	600	[92]
N + N	2	линейная (“180°”)		181	8,7	1	600	[92]
N + N	2	линейная (141°)		-			600	[92]
Fe (I), $d^7, S = 3/2$								
C + C	2	линейная (179°)		226	13	1	0	[91]
C + C + Cl	3	треугольник	20,4	22,4	1,5	0,007	600	[143]
C + C	2	линейная (180°)	-22	< 20			3000	[143]
Fe (III), $d^5, S = 3/2$								
Cl + PNP + Cl	5	триг. бипирамида	-11	32	2,1	2,1	0	[144]

\*есть два разных механизма релаксации

### 3.4.4.3. SIM на основе никеля

Ион никеля (II) является, пожалуй, последним из наиболее очевидных кандидатов на свойства мономолекулярных магнитов среди 3d-металлов. Для него так же, как и для железа и кобальта, характерно частичное размораживание орбитального момента, правда, в меньшей степени. Произведение  $\chi T$ , которое для  $d^8$  конфигурации со спином  $S = 1$  в случае полного замораживания орбитального момента должно быть равно  $1,00 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$ , для ионов никеля (II) часто завышено и составляет величину порядка  $1,3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$  (что, правда, существенно меньше случая полностью «размороженного» орбитального момента, для которого  $\chi T = 3,9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль/К}$ ). Однако для ионов с целым спином существенным становится туннелирование за счет  $E$ , поэтому получение строго аксиальной симметрии важно.

Косвенные подтверждения существования свойств SIM были получены для комплекса никеля (II) в тригонально-бипирамидальном окружении [146] (оценено значение  $D$  порядка  $-100 \text{ см}^{-1}$  из зависимостей  $M(H)$  и  $\chi T(T)$ ) и в квадратно-пирамидальном окружении [107] (получено положительное значение  $D$  около  $16 \text{ см}^{-1}$  для двух комплексов), однако нет сообщений об измерении магнитных свойств в переменном магнитном поле или регистрации прямых эффектов перемангничивания/релаксации для комплексов никеля (II).

В отличие от комплексов никеля (II), для никеля (I) известен пример получения мономолекулярного магнита на его основе [147]. В этой работе был получен комплекс никеля (I) в практически линейной (угол составил  $179,3^\circ$ ) координации двумя атомами углерода. Малое координационное число удалось реализовать благодаря использованию очень объемных заместителей. Для обычного распределения d-орбиталей по энергии в линейной координации нельзя ожидать орбитального момента для конфигурации  $d^9$ , однако в данном примере энергия  $d_{z^2}$ -орбитали понижается за счет взаимодействия с 4s-орбиталью никеля (аналогично примеру с ионами железа (I)). При приложении внешнего поля в  $600 \text{ Э}$  исследуемый комплекс демонстрировал свойства SIM с эффективным энергетическим барьером  $11,8 \text{ см}^{-1}$ . При низких температурах наблюдалось туннелирование, из-за чего наибольшее наблюдаемое время релаксации составило  $0,007 \text{ с}$ .

### 3.4.4.4. SIM на основе марганца

Ионы марганца (II) с электронной конфигурацией  $d^5$  не должны демонстрировать свойств мономолекулярного магнита и обладать орбитальным моментом. Однако, в работе [148] сообщают о регистрации значения  $D$  по результатам измерения магнитной восприимчивости в постоянном поле для почти линейного комплекса марганца (II) в пределах  $2 \text{ см}^{-1}$ . Определить знак  $D$  при таком абсолютном значении практически не удалось.

Для комплексов марганца (III) трудно ожидать свойств SIM, однако они были зарегистрированы для иона марганца (III), находящегося в искаженно-октаэдрическом окружении [149]. Для этого комплекса было определено  $D = -3,3 \text{ см}^{-1}$  и зафиксированы слабые, но несомненные свойства мономолекулярного магнита, проявляющиеся, правда, при очень низких температурах: в пределах возможных измерений удалось зафиксировать лишь «хвост» пика в зависимости  $\chi''(T)$ . Схожие свойства были получены в работе [96] для искаженно-октаэдрического комплекса марганца (III). Измерения магнитных свойств в переменном поле (при одновременном наложении постоянного внешнего поля 1 кЭ) при низких температурах (до десятков мК) позволили определить эффективный энергетический барьер ( $12,6 \text{ см}^{-1}$ ) и даже зарегистрировать гистерезис на зависимости намагниченности от поля при 0,5 К.

Таким образом, комплексы никеля (II), никеля (I) и марганца (III) также способны проявлять свойства SIM, хотя они сильно уступают по количественным показателям комплексам железа и кобальта. По-видимому, этими четырьмя металлами ограничивается спектр мономолекулярных магнитов среди 3d-металлов. Все известные автору на момент написания обзора комплексы никеля и марганца со свойствами SIM обобщены в таблице 3.5.

**Таблица 3.5.** Параметр расщепления в нулевом поле  $D$ , измеренная высота энергетического барьера перемагничивания  $U_{eff}$ , рассчитанная из аррениусовской зависимости температура блокировки  $T_{B100}$ , максимальное измеренное время релаксации  $\tau$  и величина внешнего магнитного поля  $H$ , в котором проводились измерения, для комплексов никеля и марганца.

окружение	КЧ	геометрия	$D, \text{ см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{ см}^{-1}$	$T_{B100}, \text{ К}$	$\tau, \text{ с}$	$H, \text{ Э}$	[*]
Ni (II), $d^8, S = 1$								
4N + O	5	квадр. пирамида	16	?*				[107]
3N + N + Cl	5	триг. бипирамида	-100	?				[146]
Ni (I), $d^9, S = 1/2$								
2C	2	линейная ( $179,3^\circ$ )		11,8	1	0,007	600	[147]
Mn (III), $d^4, S = 2$								
3N + 3O	6	иск. октаэдр	-3,3					[149]
2N + 2O + 2N	6	иск. октаэдр	-3,3	12,6	0,9	0,9?	1000	[96]

\*измерения в переменном магнитном поле не проводили

### 3.5. Выводы по получению SIM

Таким образом, большими временами релаксации будут характеризоваться одноядерные магниты с большим по модулю отрицательным значением параметра  $D$ , что может достигаться в низкокоординационных комплексах магнитных металлов d и f ряда с ярко выраженной осью симметрии. Для d-металлов оптимальной представляется линейная координация с КЧ = 2.

В отсутствие внешнего магнитного поля существенными становятся процессы туннелирования намагниченности, что резко снижает времена релаксации. Это приводит к тому, что для применения тех или иных одноядерных магнитов, как правило, существует

некоторое оптимальное внешнее поле, а в нулевом поле свойства SIM зафиксировать зачастую вообще не удается.

Туннелирование намагниченности может происходить за счет трех механизмов: за счет появления  $E$ , сверхтонкого взаимодействия электронов с ядром и диполь-дипольного взаимодействия соседних магнитных центров в образце. Для уменьшения фактора туннелирования можно предложить следующие выходы: работа с системами с полужелтым спином (крамерсовские ионы), которые даже в случае большого значения  $E$  не подвержены туннелированию по этому механизму; минимизация значения  $E$  (максимальная аксиальность симметрии); использование в качестве магнитных центров ядер с нулевым спином (для 3d-ионов это могут быть ионы Cr, Ni, Fe) [150]; разбавление полученных материалов для увеличения расстояния между магнитными центрами и снижения взаимодействия между ними.

Рекордным энергетическим барьером в  $650 \text{ см}^{-1}$  (и временем релаксации 100 с при 31 К) на данный момент обладает соединение тербия  $\text{Tb}(\text{Pc})_2$ , схожий по величине барьер демонстрирует разбавленный комплекс диспрозия. Однако барьеры в сотни обратных сантиметров зарегистрированы уже и для одноядерных молекулярных магнитов на основе железа. Среди SIM на основе кобальта рекордный барьер на данный момент составляет  $76 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее выдающиеся результаты представителей различных семейств SMM суммированы в таблице 3.6.

Стоит отметить, что все обсуждаемые примеры представляют собой ионы d и f металлов (как единичные в случае SIM, так и в виде небольших конгломератов), помещенные в органическую матрицу. При этом, как правило, важным становится диамагнитное разбавление, т.е. расстояние между магнитными центрами должно быть существенным. Весь спектр стабильных неорганических соединений, проявляющих свойства SMM, на данный момент ограничивается двумя примерами. Первым примером является  $\text{LiYF}_4$ , допированный Ho (например, состава  $\text{LiY}_{0,998}\text{Ho}_{0,002}\text{F}_4$ ) [10, 11]. Основной неорганический компонент играет в данном случае двойную роль: создает поле вокруг магнитных центров Ho(III), способствующее возникновению сильной магнитной анизотропии, и является диамагнитной матрицей, противодействующей магнитному взаимодействию между соседними ионами гольмия. Энергетический барьер  $U$  в этом соединении составляет величину порядка  $7 \text{ см}^{-1}$ .

Гораздо более впечатляющими свойствами ( $U = 300 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_{B100} = 16,2 \text{ К}$ ) обладает второе неорганическое соединение со свойствами SMM: допированный железом нитрид лития  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$  [12]. Показатели этого соединения являются рекордными для SMM на основе d-элементов.

**Таблица 3.6.** Параметр расщепления в нулевом поле  $D$ , измеренная высота энергетического барьера перемагничивания  $U_{eff}$ , рассчитанная из аррениусовской зависимости температура блокировки  $T_{B100}$  для представителей различных классов мономолекулярных магнитов с рекордными характеристиками.

комплекс	$S$	$D, \text{см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{см}^{-1}$	$T_{B100}, \text{К}$	[--]	год
Многоядерные SMM на основе d-металлов						
Mn <sub>12</sub>	10	-0,5	43	3,1	[93, 94]	1993
Mn <sub>12</sub>	10	-0,5	51,6	3,1	[86]	2006
Mn <sub>4</sub>	9/2	-0,3	13	0,8	[95]	1996
Fe <sub>8</sub>	10	-0,5	17	1,1	[112, 115, 116]	1993
Mn <sub>84</sub>	6	-0,5	12,5	0,5	[87]	2004
Mn <sub>19</sub>	83/2	+0,004	-	-	[85]	2006
Mn <sub>6</sub>	12	-0,43	60	3,2	[88]	2007
SIM на основе лантанидов						
Tb(Pc) <sub>2</sub>			230	15,6 (?**)*	[89, 151]	2003
Tb(Pc) <sub>2</sub>			652	31,5 (0,05 с)	[90]	2013
[Er(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup>			38,3	2,5 (?)	[123, 124]	2008
[{Dy( $\mu_2$ -OH) <sub>2</sub> Eu}( $\gamma$ -SiW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ) <sub>2</sub> ]			51	3,6 (0,02 с)	[125]	2013
Многоядерные SMM на основе лантанидов						
Dy <sub>3</sub>			42,8	2,8 (10 <sup>-4</sup> с)	[152]	2006
Dy <sub>4</sub>			120	8,4 (10 <sup>-3</sup> с)	[130]	2010
Dy <sub>5</sub>			366	20,3 (0,15 с)	[153]	2011
Y <sub>4</sub> Dy			558	30 (0,05 с)	[131]	2013
Dy <sub>2</sub> N <sub>2</sub>			123	7,6	[132]	2011
Tb <sub>2</sub> N <sub>2</sub>			227	14,1	[133]	2011
SIM на основе d-элементов						
Fe(II)	2		181	8,7 (1 с)	[92]	2013
Fe(I)	3/2		226	13 (1 с)	[91]	2013
Fe(III)	3/2	-11	32	2,1	[144]	2012
Co(II)	3/2	-115	76	5,3 (0,0015 с)	[141]	2013
Co(II)	3/2		34	1,9 (1 с)	[109]	2013
Co(II)	3/2	+48	60	3,5 (0,002 с)	[140]	2014
Ni(I)	3/2		11,8	1 (0,007 с)	[147]	2013
Mn(III)	2	-3,3	12,6	0,9	[96]	2013
Неорганические SMM						
LiY <sub>1-x</sub> Ho <sub>x</sub> F <sub>4</sub>			7		[10, 11]	2001
Li <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> )N			300	16,2	[12]	2014

\*В скобках приведены максимальные измеренные времена релаксации, которые сильно занижены из-за туннелирования. Соответственно, время в 100 с достигнуто быть не может без каких-либо дополнительных условий. Если времени в скобках нет – то достигается время релаксации 100 с при  $T_{B100}$ .

\*\*Измерения проведены при относительно высоких температурах, поэтому сделать вывод о влиянии туннелирования невозможно.



## Выводы из литературного обзора

Анализ литературных данных позволил сделать следующие выводы:

- 1) Поиск и исследование соединений, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов, является активно развивающейся областью науки. Подобные соединения представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, поскольку их магнитные свойства обусловлены не кооперативным взаимодействием частиц, а являются, фактически, квантовым эффектом, так и с практической точки зрения. Их использование может существенно повысить плотность записи информации на магнитных носителях, так как размер бита ограничивается в данном случае не величиной домена, а размером магнитного центра, который может представлять собой всего один ион.
- 2) Важной задачей является получение мономолекулярных магнитов с большим энергетическим барьером перемагничивания, что позволит повысить время стабильности определенного направления намагниченности и, соответственно, температуру возможного использования. Для повышения барьера необходимо добиваться получения магнитных центров с большим значением спина и параметра расщепления в нулевом поле  $D$ . Повысить величину спина можно за счет получения магнитного центра, состоящего из ферромагнитно связанных магнитных атомов. Однако в этом случае зачастую очень трудно контролировать сонаправленность осей легкого намагничивания каждого атома, что резко ухудшает магнитные свойства из-за падения величины  $D$ . По этой причине акцент в поиске новых мономолекулярных магнитов сдвинулся в сторону получения магнитных центров, состоящих из одного магнитного иона, характеризующегося возможно большим значением  $D$ , – одноядерных мономолекулярных магнитов (SIM).
- 3) Оптимальным магнитным центром для таких соединений является линейно координированный ион  $d$  или  $f$  элемента с  $KЧ = 2$ . Однако реализация такого низкого координационного числа в твердом соединении крайне трудноосуществима. Полученные на данный момент одноядерные магниты на основе  $d$ -элементов представляют собой комплексы атома металла с объемными органическими заместителями, которые позволяют реализовать низкое координационное число. Стоит отметить, что практически все известные одноядерные магниты являются нестабильными на воздухе соединениями. На данный момент получено всего два примера стабильных неорганических соединений, демонстрирующих свойства SIM: допированный железом нитрид лития и допированный гольмием  $LiYF_4$ . Таким образом, поиск новых стабильных неорганических матриц, позволяющих получать изолированные линейные магнитные ионы  $d$ -металлов, является перспективным направлением для получения

однойдерных магнитов с рекордными значениями высоты энергетического барьера перемагничивания.

4) В качестве центральных магнитных атомов в SIM на основе d-элементов, полученных на данный момент, используются атомы железа или кобальта. При этом характерная величина энергетического барьера составляет десятки обратных сантиметров, достигая сотен обратных сантиметров для единичных примеров (рекордное значение  $300 \text{ см}^{-1}$ , см. табл. 3.6).

5) Структура апатита объединяет довольно широкий класс соединений, которые могут быть построены из самых разнообразных ионов. При этом в каждой позиции возможны реакции замещения одних ионов на другие с образованием новых веществ и возникновением новых свойств, но с сохранением структуры.

6) Важной особенностью структуры апатита является присутствие в ней линейных гексагональных каналов, в которых обычно располагаются гидроксид- или галогенид-ионы. Однако оказалось возможным получение соединений со структурой апатита, в которых подобные анионы частично замещены на ионы, содержащие переходные металлы. Так, были получены фосфаты кальция, стронция и бария со структурой апатита, содержащие линейные ионы  $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$ ,  $[\text{O-Ni-O}]^{2-}$ ,  $[\text{O-Zn-O}]^{2-}$  или угловой ион  $[\text{O-Co-O}]^{2-}$ .

7) Введение ионов меди, никеля, кобальта в соединения со структурой апатита сопровождается возникновением окраски (особенно интенсивной в случае ионов меди) и появлением парамагнитного отклика. Для ионов никеля и кобальта парамагнитный отклик соответствует двухвалентному состоянию металлов, в то время как значительная часть ионов меди, согласно магнитным исследованиям, находится в изучаемых соединениях в диамагнитном одновалентном состоянии, хотя некоторый парамагнитный отклик присутствует, что говорит о частичном окислении меди.

8) Исследование валентного состояния меди затруднено наличием ионов в различной степени окисления. При этом имеющиеся сведения о степени окисления меди противоречивы. Так, результаты фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о преимущественной степени окисления меди +2 в исследуемых веществах с небольшой примесью +3. Однако данные результаты противоречат заниженному значению парамагнитного отклика. Кроме того, в спектре ЭПР не наблюдается сигнала, характерного для двухвалентной меди. Таким образом, вопрос о степени окисления меди в таких соединениях остается открытым.

9) Соединения со структурой апатита представляют собой удобную стабильную на воздухе неорганическую матрицу, в которой могут быть стабилизированы линейные (или угловые для кобальта) ионы переходных металлов, что открывает перспективы для получения однойдерных мономолекулярных магнитов на их основе.

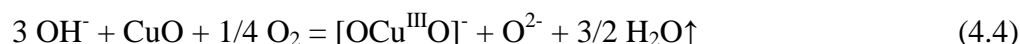
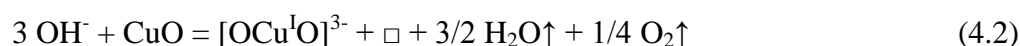
В этой связи целесообразно поставить следующие задачи:

- 1) Исследование степени окисления меди, встраивающейся в гексагональные каналы соединений со структурой апатита в виде линейных ионов. Изучение влияния условий отжига на окислительное состояние меди и магнитные свойства получаемых образцов. Так, если одновалентная медь диамагнитна и не представляет интереса с точки зрения SIM, а двухвалентная медь характеризуется спином  $1/2$  и не должна обладать расщеплением в нулевом поле, то трехвалентная медь в высокоспиновом состоянии потенциально может выступать в качестве магнитного центра с минимально возможным для этого значением спина. Отметим, что до сих пор неизвестно одноядерных магнитов, содержащих в качестве магнитного центра ионы трехвалентной меди. Также неизвестны SIM с магнитными центрами, характеризующихся единичным спином.
- 2) Изучение влияния природы щелочноземельного катиона в структуре апатита (кальция, стронция или бария) на магнитные свойства получаемых соединений.
- 3) Исследование магнитных свойств соединений со структурой апатита, содержащих в гексагональных каналах ионы кобальта или никеля, с точки зрения поиска новых одноядерных магнитов на их основе.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе выполнения данной работы были получены кальциевые, стронциевые и бариевые фосфатные апатиты, содержащие в гексагональных каналах ионы меди, кобальта или никеля. Состав данных соединений можно условно представить в виде формулы  $A_{10}(PO_4)_6M_xO_{2-a}H_{2-2x-b}$ , где А соответствует иону щелочноземельного элемента (Ca, Sr или Ba), М – иону переходного металла (Cu, Co или Ni). Значение x (0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6) задавали соотношением исходных реагентов и в дальнейшем контролировали по заселенности позиции переходного металла в процессе уточнения структуры методом Ритвельда. Также были получены образцы сравнения, не содержащие в гексагональных каналах ионов переходных металлов (x = 0, серия SrMO).

Необходимость получения таких образцов была обусловлена тем, что в процессе твердофазного синтеза в гексагональные каналы наряду с ионами  $[O-M-O]^{n-}$  (где М соответствует меди, кобальту или никелю, а n зависит от степени окисления центрального атома М) могут встраиваться также и пероксид-ионы. Таким образом, состав гексагонального канала лишь условно можно отразить в виде  $[M_xO_{2-a}H_{2-2x-b}]$ . Если в обычном гидроксоапатите канал заполнен гидроксид-ионами  $OH^-$ , то в исследуемых соединениях в нем могут располагаться ионы  $OH^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $[O-M-O]^{n-}$ . Кроме того, в гексагональных каналах могут возникать вакансии (будем обозначать их символом  $\square$ ) для сохранения зарядового баланса. Возможные процессы замещения гидроксид-ионов можно описать реакциями (для примера возьмем ионы меди):



Как видно из реакций (4.1-4.4), количество атомов кислорода в гексагональных каналах не изменяется, например, при встраивании пероксид-ионов или ионов меди в степени окисления, большей, чем +1. Однако их количество может уменьшиться при введении ионов одновалентной меди, что отражено индексом *a* в общей формуле. Количество атомов водорода может уменьшаться в процессах встраивания пероксид-ионов, а также ионов переходных металлов в любой степени окисления. Исследование образцов сравнения серии SrMO, не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах и полученных в условиях, аналогичных условиям получения остальных образцов, позволило изучить закономерности встраивания пероксид-ионов в гексагональные каналы.

Маркировка, используемая в дальнейшем для обозначения полученных образцов, приведена в таблице 4.1.

**Таблица 4.1.** Обозначения образцов  $A_{10}(PO_4)_6M_xO_{2-a}H_{2-2x-b}$ , полученных в ходе выполнения данной работы; X в названии образца соответствует мольной доле x переходного металла M, домноженной на 10 для удобства.

	A = Cu	A = Co	A = Ni
M = Ca	CaCuX		
M = Sr	SrCuX	SrCoX	SrNiX
M = Ba	BaCuX		

#### 4.1. Синтез образцов

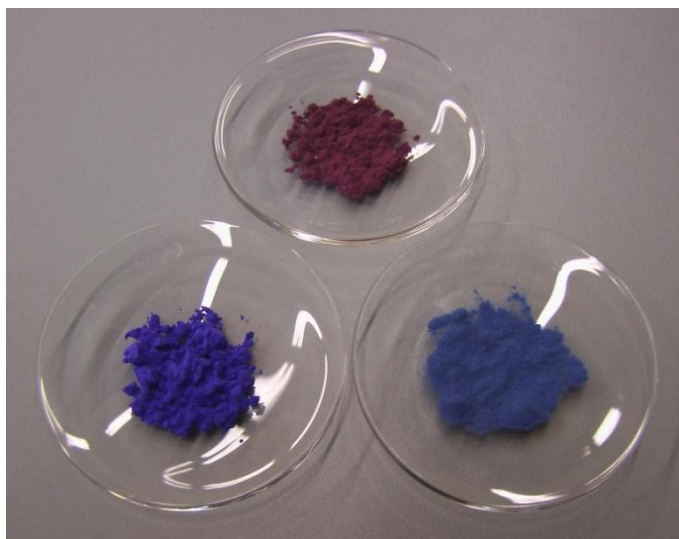
В качестве исходных соединений для получения образцов серий CaCuX, SrCuX, BaCuX были использованы  $(NH_4)_2HPO_4$ , карбонаты  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$  и оксид меди(II) CuO. Все образцы были получены методом твердофазного синтеза, который можно описать (на примере серии SrCuX) комбинацией реакции:



и реакций (4.1-4.4). Для этого исходные реагенты смешивали в мольном соотношении Sr:P:Cu = 10,1:6:x, перетирали в агатовой ступке и подвергали предварительному ступенчатому отжигу на воздухе при температурах 400, 600 и 800°C. Время нагрева печи до 400°C и каждой следующей температуры, а также время выдержки при температурах 400 и 600°C составляло 1 ч. При температуре 800°C образцы выдерживали в течение 5 ч с дальнейшим охлаждением до комнатной температуры с печью. Небольшой избыток щелочноземельного элемента брали для минимизации образования примесей в конечном продукте (для кальциевых образцов брали 10,05 молей карбоната на 1 моль продукта, для бариевых – 10,2).

После предварительного отжига образцы перетирали в агатовой ступке и подвергали высокотемпературному отжигу при 1100°C с последующей закалкой на воздух. Время отжига составляло не менее 8 ч. Высокотемпературный отжиг повторяли не менее 4 раз для достижения полноты протекания реакции. Образцы перетирали в агатовой ступке между каждыми отжигами.

После получения гомогенного продукта ярко окрашенные порошки прессовали в таблетки при давлении 2 т и отжигали на воздухе при 1100°C в течение 8 ч с закалкой на воздух. Интенсивность окраски коррелировала с содержанием ионов меди, цвет зависел от металла A (кальциевые образцы обладали малиновым цветом, стронциевые – сиреневым, бариевые – синим (рис. 4.1)).



**Рис.4.1.** Образцы  $A_{10}(PO_4)_6Cu_{0,2}O_{2-a}H_{1,6-b}$ , где A = Ca (малиновый), Sr (сиреневый), Ba (синий).

В качестве исходных соединений для образцов серий SrCoX и SrNiX использовали  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $SrCO_3$  и карбонат соответствующего металла ( $CoCO_3$  или  $NiCO_3$ ). Исходные реагенты смешивали и перетирали в соотношении 10,1:6:х, после чего подвергали ступенчатому предварительному отжигу аналогично сериям образцов с медью. Затем порошки перетирали и сразу прессовали в таблетки, после чего спекали на воздухе при температуре  $1400^\circ C$  в течение 2 ч с последующей закалкой на воздух. Для получения гомогенного продукта спекание повторяли трижды с промежуточным перетиранием и прессованием. Полученные кобальтовые соединения характеризовались темно-фиолетовым цветом (практически черным для SrCoб), никелевые – светло-зеленым.

Монокристалл стронциевого апатита, содержащего в гексагональных каналах ионы меди (образец SrCuМК), получали кристаллизацией из расплава. В качестве флюса использовали предварительно отожженную на воздухе при температуре  $800^\circ C$  смесь  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$  и  $CuO$  (мольное соотношение  $Bi:Sr:Cu = 1:1:1$ ). Подготовленную легкоплавкую добавку смешивали с порошкообразным (полученным после перетирания таблетки) образцом SrCuб в массовом соотношении 10:1, расплавляли на воздухе при температуре  $1400^\circ C$ , выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, затем в течение 6 ч охлаждали до температуры  $1100^\circ C$  и закалывали на воздух. Процесс плавления проводили в небольшом алундовом тигле, который после закалки раскалывали. На стенках и дне тигля находилась спеченная черная масса, в которой находились темные прозрачные палочкообразные кристаллы толщиной до нескольких десятков микрон и длиной до нескольких миллиметров. Кристаллы извлекали путем откалывания большей части кристалла от спёка. Аналогичным образом получали монокристалл стронциевого апатита, содержащего в гексагональных каналах ионы кобальта (образец SrCoМК), заменив в легкоплавкой добавке  $CuO$  на  $CoCO_3$  и образец SrCuб на SrCoб.

## 4.2. Термообработка образцов

В дальнейшем полученные образцы подвергали отжигам на воздухе (серии SrCuX<sub>в</sub> и аналогичные), в токе сухого аргона (SrCuX<sub>а</sub> и аналогичные) и в токе сухого кислорода (SrCuX<sub>к</sub> и аналогичные) при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C (образцы будем маркировать, например, SrCu<sub>б</sub>\_в900, SrCu<sub>б</sub>\_в1000 и т.д.). Для этого таблетки исходных образцов в алундовых лодочках помещали в кварцевую трубу, а ее в трубчатую печь. В случае проведения отжига на воздухе кварцевую трубу закрывали с обоих концов негерметичными муллитовыми заглушками, и воздух внутри трубы сообщался с атмосферой. При проведении отжигов в токе аргона или в токе кислорода кварцевая труба была закрыта резиновыми пробками, и через нее пропускали осушенный серной кислотой и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> газ.

Отжиг в токе кислорода, как правило, заканчивали закалкой образцов. Для этого резиновые пробки, закрывающие концы кварцевой трубы, меняли на муллитовые, трубу быстро доставали из печи и возвращали ток кислорода. Кварцевую трубу снаружи обдували потоком воздуха для ускорения процесса остывания. Процесс полного остывания образцов при такой схеме закалки занимал около 10 минут. При проведении отжига на воздухе закалку образцов осуществляли, просто извлекая их из кварцевой трубы на термоизолирующую подложку.

Отжиг в токе аргона, во избежание контакта с атмосферой, заканчивали медленным охлаждением образцов. После завершения отжига давали печи остыть до температуры 250-300°C, после чего ток газообразного аргона прекращали и закрывали кварцевую трубу резиновыми пробками, давая образцам остыть в атмосфере сухого аргона до комнатной температуры.

Отжиг при температурах 1100 и 1200°C проводили в следующем режиме: быстрый нагрев до конечной температуры (около 30 мин), выдержка при высокой температуре в течение 2 ч, дальнейшее охлаждение или закалка. В случае отжига при температурах 900 и 1000°C, сначала проводили нагрев до 1100°C, при этой температуре таблетки выдерживали в течение 30 мин, затем охлаждали в течение 30 мин до температуры отжига (900 или 1000°C), при которой выдерживали, как и в предыдущем случае, в течение 2 ч. Отжиг заканчивали закалкой или медленным остыванием образцов с печью (в зависимости от атмосферы, в которой производили отжиг).

## 4.3. Получение и термообработка образцов, не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах

Образцы сравнения серии SrM0, не содержащие ионов переходных металлов, были получены методом твердофазного синтеза, а затем подвергнуты различным термообработкам аналогично остальным (содержащим ионы переходных металлов) образцам. В результате было

получено 12 образцов: по 4 образца каждой серии (SrM0\_в, SrM0\_а, SrM0\_к), отожженных при 900, 1000, 1100 и 1200°C. Кроме того, отжиги на воздухе заканчивали как закалкой образцов, так и медленным охлаждением с печью до комнатной температуры. Вдобавок были проведены отжиги на воздухе при температурах 1250 и 1350°C.

Титрование всех образцов, отожженных в токе аргона и токе кислорода, а также на воздухе с последующей закалкой показало наличие в них окисляющих ионов, что согласуется с доказанной ранее [64, 66, 67] возможностью образования пероксид-ионов в гексагональных каналах в процессе отжига при высоких температурах (реакция 4.1).

Однако, согласно данным титрования, при медленном остывании на воздухе пероксид-ионы в гексагональных каналах не сохранялись, что можно объяснить протеканием реакции 4.1 в присутствии паров воды в обратном направлении и, соответственно, полным замещением пероксид-ионов на гидроксид-ионы.

#### **4.4. Методы исследования**

##### ***Рентгенографические исследования***

Фазовый состав всех полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным результатам, все образцы представляли собой практически однофазный образец апатита. В некоторых случаях наблюдали образование небольшого количества примесной фазы карбоната или гидроксида стронция (кальция, бария), содержание примеси в каждом образце не превышало 2% по весу. Рентгенограммы всех исходных образцов стронциевых фосфатов, а также некоторых образцов после проведения дополнительных отжигов приведены в приложении. Рентгенограммы для кальциевых и бариевых образцов, а также для стронциевых фосфатов, содержащих ионы кобальта и никеля, приведены в тексте в соответствующих главах.

Рентгенограммы для рутинного фазового анализа получали на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом на  $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$  излучении. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано). Интервал сканирования по  $2\Theta$  составлял 5-80° с шагом 0,02°. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения WinXPow и картотеки ICDD PDF-2. В этой же программе осуществляли профильный анализ и рассчитывали параметры решетки. Некоторые рентгенограммы были получены на дифрактометрах D8-Advance (излучение  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ) в геометрии Брегга-Брентано и STOE (излучение  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ) в геометрии Дебая-Шеррера. Рентгенограммы, использованные для уточнения структуры некоторых образцов сравнения серии SrM0 методом Ритвельда, были получены в интервале  $2\Theta$  5-135° с шагом 0,0079°.



Для двух образцов SrCu<sub>2</sub>\_a1100 и SrCu<sub>2</sub>\_k1100 с одинаковым содержанием меди, но наиболее отличающихся долей меди в окисленном состоянии, была измерена дифракция рентгеновского излучения на синхротронном источнике Diamond, канал I11 [154, 155]. Измерения проводили на дифрактометре высокого разрешения при комнатной температуре в геометрии Дебая-Шеррера. Длина волны излучения, задаваемая двухкристальным монохроматором Si111, составляла  $\lambda = 0,8264(3) \text{ \AA}$ , интервал сканирования по  $2\Theta$  5-150°, шаг сканирования 0,001°.

Уточнение структуры по данным порошковой дифракции проводили по методу Ритвельда с использованием полнопрофильного анализа в программе JANA2006 [156]. В ходе процедуры уточняли параметры решетки, координаты атомов меди и кислорода, расположенного в гексагональном канале, заселенность позиции меди, тепловые параметры. Атомы водорода из рассмотрения исключали. В случае наличия примесной фазы ее включали в процедуру уточнения с фиксированными параметрами.

Дифракцию рентгеновского излучения на монокристаллах исследовали на монокристалльном дифрактометре StadiVari Pilatus 100K на молибденовом  $K_{\alpha}$  излучении ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Решение структуры проводили с использованием программ SHELXS и SHELXL [157]. Проведение монокристалльных рентгеновских исследований было осуществлено проф. А.В. Яценко и ст.н.с. В.А. Тафеенко.

### ***Иодометрическое титрование***

Для определения общего содержания окислительных ионов (как пероксид-ионов, так и ионов меди в повышенной степени окисления) в полученных образцах проводили иодометрическое титрование. Для этого в колбу для титрования помещали точную навеску образца (порядка 200 мг), приливали к ней большой избыток раствора KI, после чего добавляли несколько капель 2М HCl. Добавление иодида калия до стадии растворения позволяло избежать возможного разложения пероксида водорода.

После полного растворения образцов (что занимало несколько минут) проводили титрование раствором тиосульфата натрия до почти полного исчезновения желтой окраски, после чего добавляли несколько капель крахмала в качестве индикатора и продолжали титрование до обесцвечивания раствора.

Концентрацию пероксид-ионов в образцах, не содержащих меди, определяли согласно уравнениям:



откуда  $\nu(\text{O}_2^{2-}) = 2\nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ . В случае образцов, содержащих ионы меди, наряду с реакцией (4.6) могут протекать реакции:



для которых  $\nu(\text{Cu}^{3+}) = 2\nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ ;  $\nu(\text{Cu}^{2+}) = \nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ . Таким образом, для образцов, содержащих медь, титрование позволяло определить лишь суммарное количество окисляющих ионов.

### ***Спектроскопия рентгеновского поглощения***

Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди снимали на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского синхротронного источника РНЦ "Курчатовский институт" [158]. Энергия электронов в накопителе составляла 2,5 ГэВ, средний ток около 70 мА. В качестве монохроматора использовали монокристалл Si111 с вырезом типа «бабочка». Энергию синхротронного излучения калибровали по медной фольге ( $E_0 = 8979$  эВ). Для повышения соотношения сигнал/шум проводили несколько независимых сканирований по энергии, суммарное время получения спектра для одного образца составляло 3-4 часа. Детектирование проходящего излучения проводили в режиме флуоресценции. Интерпретацию полученных данных проводили с использованием программного пакета IFEFFIT [159, 160].

### ***Колебательные спектры***

Спектры комбинационного рассеяния получали на Рамановском микро-спектрометре Renishaw in Via Raman Microscope. Источником возбуждения являлся лазер с длиной волны 514 нм. Интервал сканирования составлял от 100 до 1400  $\text{см}^{-1}$  или от 100 до 4000  $\text{см}^{-1}$ .

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния на монокристаллах проводили на том же приборе. Исследуемый игольчатый кристалл ориентировали параллельно плоскости поляризации возбуждающего излучения, а перед детектором помещали поляризационный фильтр, ориентирующий плоскость поляризации рассеянного излучения параллельно исходной плоскости поляризации. Таким образом регистрировали спектр в ориентации zz. Для поворота плоскости поляризации падающего или регистрируемого излучения на пути следования пучка помещали полуволновую пластину. Таким образом были сняты спектры в ориентации xx, xz и zx (направления x и y идентичны). Спектры xz и zx полностью совпадали. В случае регистрации рассеянного излучения без поляризационного фильтра получали спектр, представляющий собой сумму спектров в ориентации zz и zx, что и наблюдалось в действительности.

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в диапазоне волновых чисел 350-4000  $\text{см}^{-1}$  с шагом 1  $\text{см}^{-1}$ .

### ***Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области***

Спектры диффузного отражения образцов в видимой области получали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-950 в интервале длин волн 190-1500 нм с шагом в 1 нм и скоростью съемки около 240 нм/мин. Полученные значения зависимости коэффициента поглощения от длины волны пересчитывали в зависимость коэффициента отражения, которую подвергали преобразованию Кубелки-Мунка:

$$k = (1-R)^2/2R, \quad (4.10)$$

где  $k$  – коэффициент поглощения, а  $R$  – коэффициент диффузного отражения.

### ***Магнитные измерения***

Магнитные измерения порошкообразных и керамических (кусочки таблетки) образцов как в постоянном, так и в переменном внешнем магнитном поле проводили на СКВИД-магнетометре Quantum Design MPMS XL.

Получение зависимости намагниченности образцов от температуры проводили в постоянном внешнем поле 3 кЭ в интервале температур 3-300 К. Поскольку магнитный отклик от образцов, содержащих ионы меди, был слабым, аппроксимацию зависимости магнитной восприимчивости от температуры законом Кюри-Вейса

$$\chi(T) = C/(T-\Theta) + \chi_0 \quad (4.11)$$

проводили в интервале температур 3-60 (для образцов серий SrCu6 и SrCu2\_к), 3-40 (для образцов серий CaCu2 и BaCu2), 3-20 (для образцов серии SrCu2\_в) или 3-10 К (для образцов серии SrCu2\_а).

Получение зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля проводили при разных температурах (2-5 К) в интервале полей от 0 до 70 кЭ.

Измерения в переменном магнитном поле проводили при различных температурах (2-10 К) в интервале частот 0,1-1488 Гц. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 4 Э. Прикладываемое внешнее постоянное магнитное поле могло составлять величину от 0 ( $\pm 2$  Э) до 20 кЭ.

### ***Квантово-химические расчеты***

Квантово-химические расчеты для иона [O-Cu-O]<sup>-</sup> были проведены к.х.н. Цымбаренко Д.М. в программном пакете Firefly 8.0.0. [161] методом теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с использованием базиса Lan12dz для атома меди и 6-31G\* для атомов кислорода. Оптимизацию геометрии проводили в группе симметрии C<sub>1</sub>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 5. Исследование образцов, не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах

Поскольку, как уже упоминалось (см. разд. 2.2.5., (4.1)), в гексагональных каналах исследуемых соединений в процессе твердофазного синтеза могут образовываться пероксид-ионы, были получены, а затем исследованы образцы сравнения серии SrM0, не содержащие ионов переходных металлов. Иодометрическое титрование подтвердило образование пероксид-ионов во всех образцах (отожженных на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при температурах 900-1350°C), за исключением образцов, медленно остывавших на воздухе вместе с печью. Исследование образцов сравнения серии SrM0 позволило определить закономерности встраивания пероксид-ионов в гексагональные каналы при различных условиях отжига.

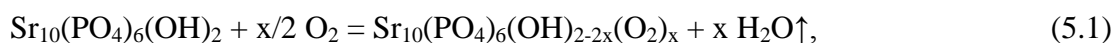
#### 5.1. Влияние условий отжига на содержание пероксид-ионов

Мольная доля пероксид-ионов в образцах  $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , отоженных в токе сухого кислорода при различных температурах, рассчитанная по результатам титрования, приведена в таблице 5.1.

**Таблица 5.1.** Мольная доля  $x$  пероксид-ионов в образцах  $Sr_{10}(PO_4)_6(O_2)_x(OH)_{2-2x}$ , отоженных в токе кислорода при различных температурах, рассчитанная по результатам титрования.

температура отжига, °C	мольная доля пероксид-ионов в образце
900	0,27
1000	0,34
1100	0,49
1200	0,61

Как видно из данных таблицы, с повышением температуры отжига содержание пероксид-ионов существенно растет. Этот достаточно необычный факт можно объяснить протеканием реакции



в ходе которой в гексагональных каналах происходит процесс



В данной реакции количество газообразных продуктов превышает количество газообразных исходных веществ, и сдвиг равновесия при повышении температуры в сторону образования пероксид-ионов объясняется энтропийным фактором.

Аналогичные тенденции наблюдаются и при анализе образцов, отоженных при различных температурах на воздухе и в токе аргона (табл. 5.2). Отметим, что образцы были

получены твердофазным синтезом на воздухе при 1100°C и лишь затем подвергнуты отжигам на воздухе и в токе аргона, т.е. изначально содержали некоторое количество пероксид-ионов.

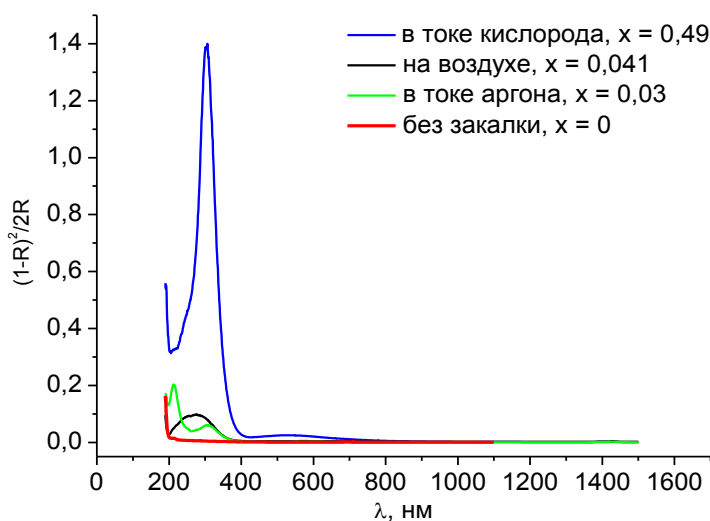
**Таблица 5.2.** Мольная доля  $x$  пероксид-ионов в образцах  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , отожженных в токе сухого аргона и на воздухе при различных температурах, рассчитанная по результатам титрования. Исходные образцы были отожжены на воздухе.

температура отжига, °С	в токе аргона	на воздухе
900	0,008	0,006
1000	0,032	0,020
1100	0,030	0,041
1200	0,047	0,14

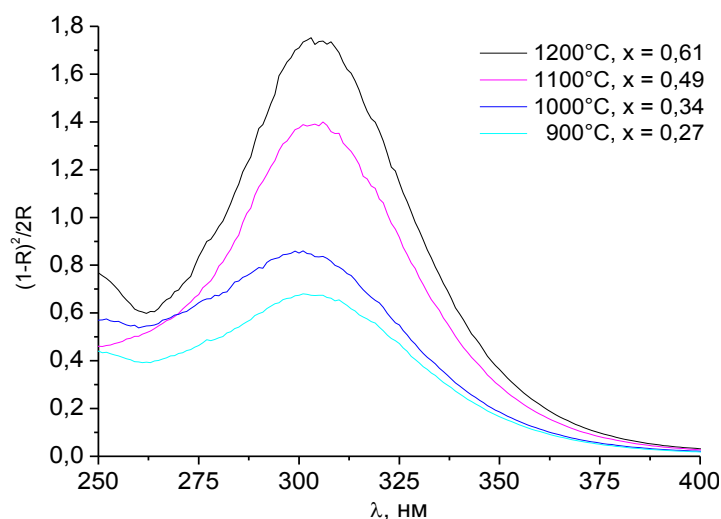
Следует отметить, что, как и следовало ожидать, проведение отжига в токе кислорода сопровождается значительным увеличением содержания пероксид-ионов, в то время как для образцов, отожженных на воздухе и в токе сухого аргона их концентрация близка. Существенно различие лишь при 1200°C, когда на воздухе продолжается образование пероксид-ионов, а в токе аргона их концентрация вырасти не может.

## 5.2. Спектры диффузного отражения

Образование в исследуемых соединениях пероксид-ионов сопровождается появлением пиков в спектре диффузного отражения в области 200-400 нм (рис. 5.1). Более того, наблюдается отчетливая связь интенсивности пика около 300 нм с содержанием пероксид-ионов. Так, интенсивность данного пика для образца, отожженного в токе кислорода при 1100°C, на порядок превышает интенсивность аналогичного пика для двух других образцов (отожженных на воздухе и в токе аргона). Для образцов, отожженных в токе кислорода, интенсивность пика около 300 нм растет с повышением температуры отжига (рис. 5.2).

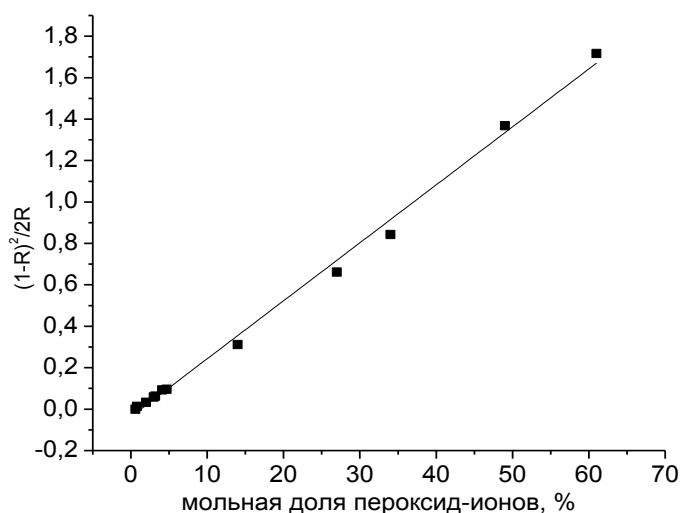


**Рис. 5.1.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , отожженных в токе сухого кислорода, токе сухого аргона и на воздухе с закалкой и без закалки при температуре 1100°C.



**Рис. 5.2.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , отожженных в токе сухого кислорода при различных температурах. Мольная доля  $x$  пероксид-ионов определена титрованием.

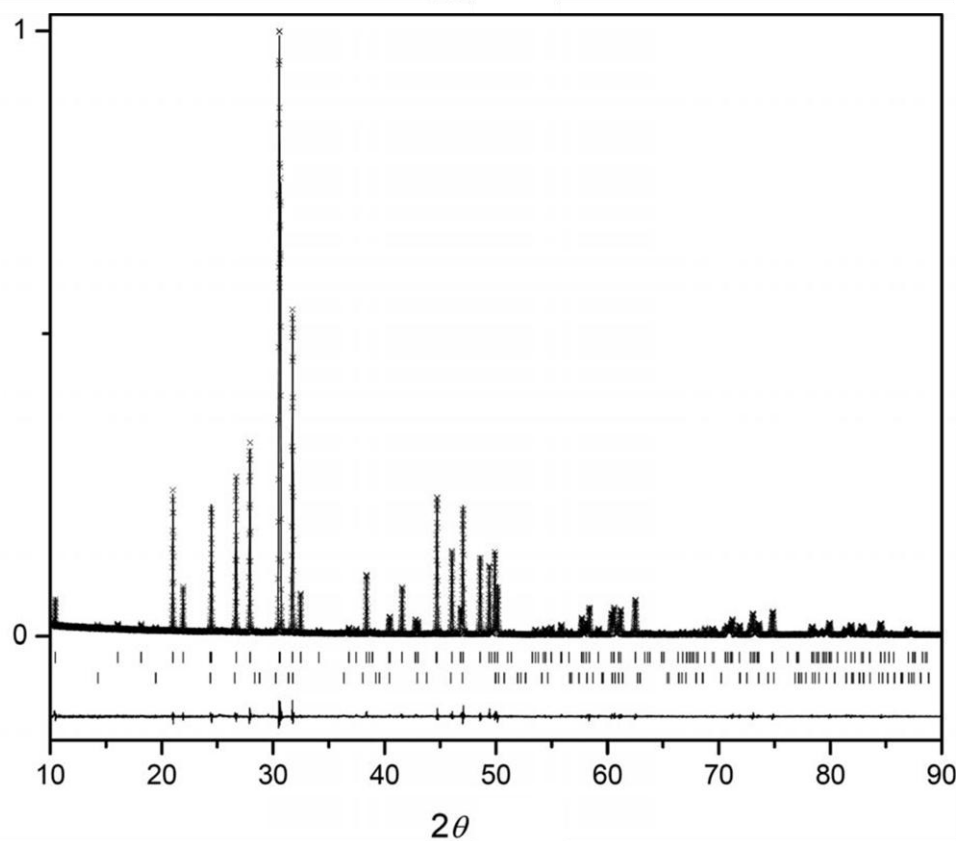
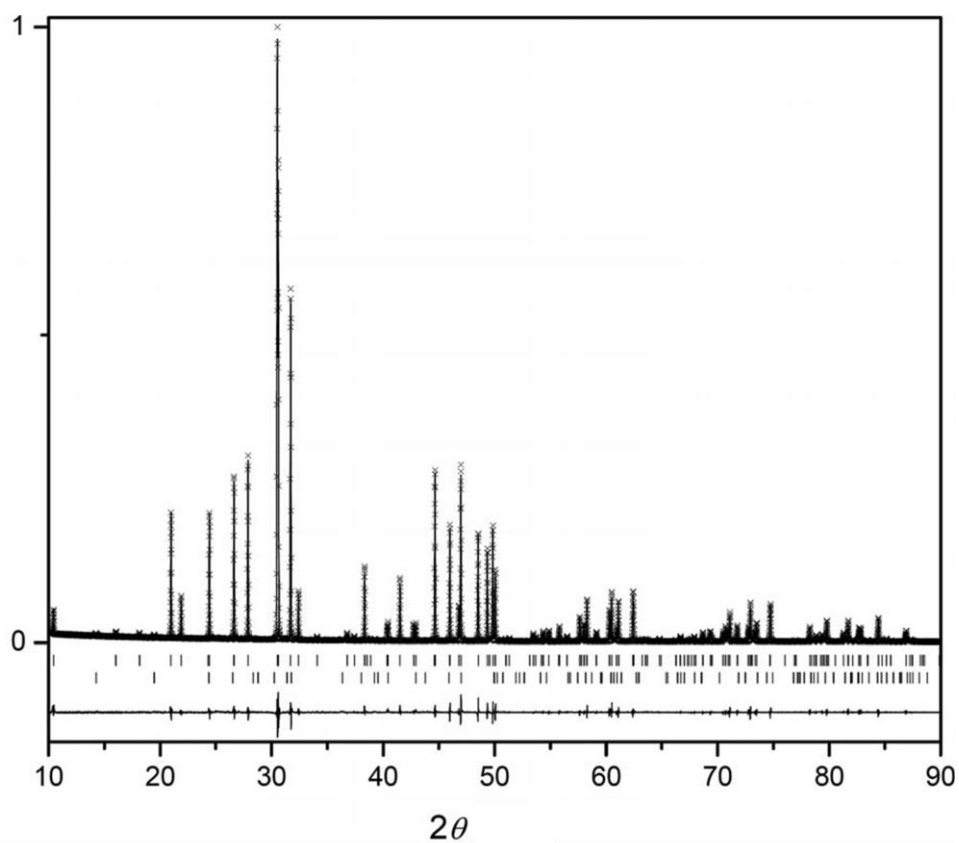
Как оказалось, интенсивность пика при 300 нм в спектре диффузного отражения линейно зависит от содержания пероксид-ионов в исследуемых образцах (рис. 5.3), что позволяет использовать данный пик как маркер на присутствие пероксид-ионов в структуре апатита. Возникновение аналогичного пика наблюдали при гидротермальном синтезе пероксогидроксиапатита стронция в присутствии пероксида водорода [162].



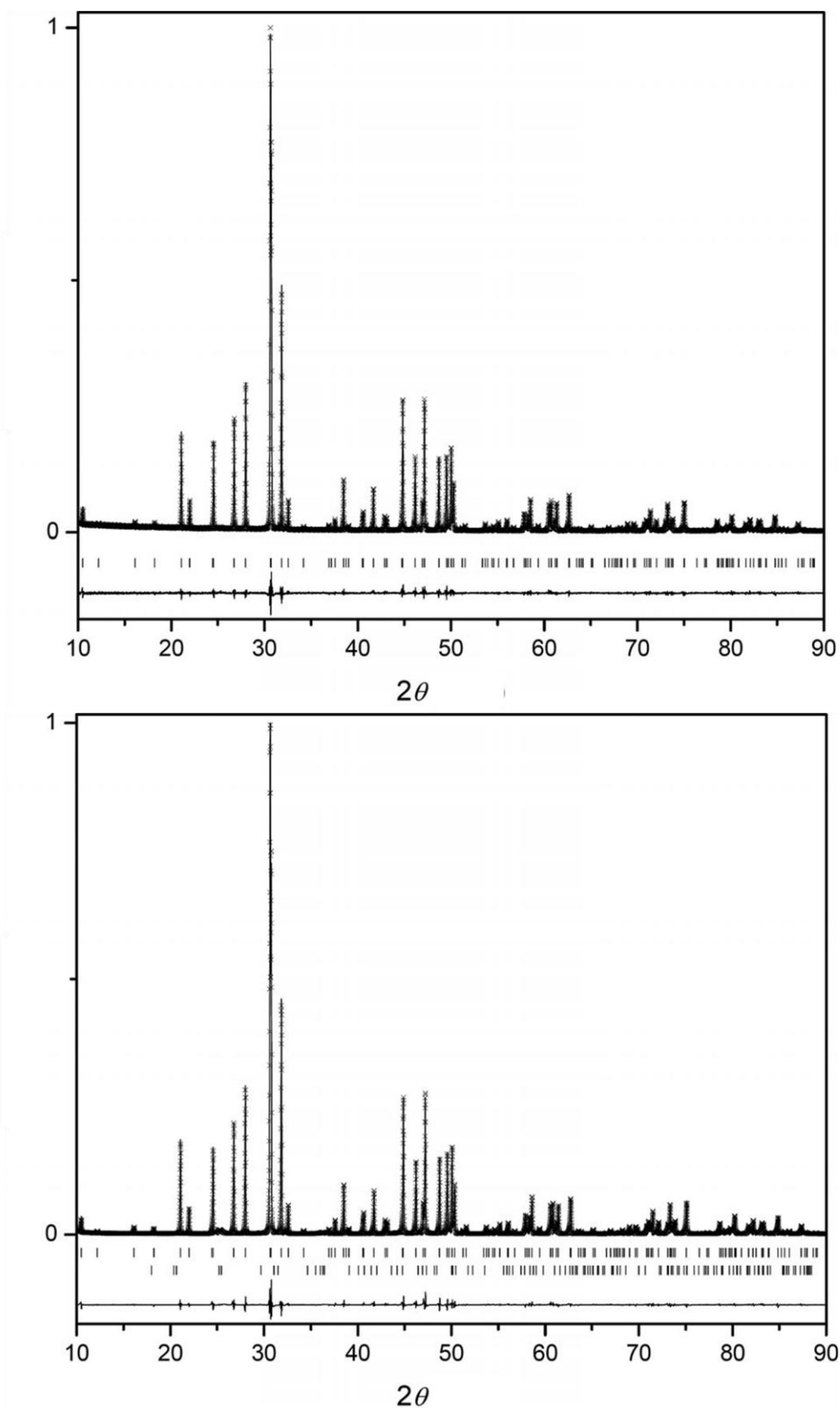
**Рис. 5.3.** Зависимость интенсивности пика при 300 нм от содержания пероксид-ионов.

### 5.3. Влияние пероксид-ионов на кристаллическую структуру апатита

Структура образцов с наименьшим и наибольшим содержанием пероксид-ионов, а также двух образцов с промежуточным содержанием была уточнена методом Ритвельда. Параметры решетки и объем элементарной ячейки, полученные в ходе уточнения, приведены в таблице 5.4. Рентгенограммы приведены на рис. 5.4, 5.5, избранные межатомные расстояния и углы приведены в табл. 5.3.



**Рис. 5.4.** Результат уточнения структуры методом Ритвельда для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , где  $x = 0$  (вверху) и  $x = 0,27$  (внизу): наблюдаемые (крестики) и рассчитанные (сплошная линия) точки, разностная рентгенограмма. Приведены пики, соответствующие основной (апатитной, верхний ряд штрихов) и примесной ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нижний ряд штрихов) фазе (0,8 мольных %).



**Рис. 5.5.** Результат уточнения структуры методом Ритвельда для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-x}$ , где  $x = 0,51$  (вверху) и  $x = 0,68$  (внизу): наблюдаемые (крестики) и рассчитанные (сплошная линия) точки, разностная рентгенограмма. Приведены пики, соответствующие основной (апатитной) и примесной (2,4 мольных %  $\text{SrCO}_3$  во втором случае, нижний ряд штрихов на рентгенограмме) фазе.



**Таблица 5.3.** Избранные межатомные расстояния (в Å) и углы (в °) для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ .

	x = 0	x = 0,27		x = 0,51	x = 0,68
Sr1-O1	2,565 (5)	2,553 (5)	Sr1-O1	2,489 (12)	2,497 (7)
Sr1-O2	2,573 (5)	2,577 (5)	Sr1-O2	2,490 (8)	2,487 (5)
Sr1-O3	2,914 (4)	2,915 (4)	Sr1-O3	3,124 (11)	3,130 (6)
Sr2-O1	2,751 (6)	2,756 (6)	Sr2-O1	2,584 (12)	2,571 (7)
Sr2-O2	2,489 (8)	2,486 (9)	Sr2-O2	2,677 (8)	2,661 (5)
Sr2-O3	2,519 (3)	2,510 (3)	Sr2-O4	2,737 (10)	2,698 (5)
Sr2-O3	2,672 (5)	2,675 (3)	Sr3-O1	2,760 (4)	2,744 (3)
Sr2-O4	2,504 (2)	2,517 (2)	Sr3-O2	2,505 (9)	2,523 (6)
P1-O1	1,542 (7)	1,542 (7)	Sr3-O3	2,594 (9)	2,582 (6)
P1-O2	1,542 (5)	1,546 (5)	Sr3-O3	2,575 (9)	2,579 (5)
P1-O3	1,535 (3)	1,536 (3)	Sr3-O4	2,476 (9)	2,491 (6)
O1-P1-O2	110,8 (3)	110,7 (3)	Sr3-O4	2,717 (9)	2,736 (5)
O1-P1-O3	110,9 (2)	110,7 (2)	Sr3-O5	2,609 (9)	2,573 (4)
O2-P1-O3	108,1 (2)	108,0 (2)	Sr3-O6	2,460 (7)	2,421 (10)
O3-P1-O3	108,1 (2)	108,7 (2)	P1-O1	1,548 (8)	1,549 (5)
			P1-O2	1,556 (6)	1,553 (4)
			P1-O3	1,545 (11)	1,549 (7)
			P1-O4	1,530 (12)	1,527 (7)
			O5-O5	1,55 (4)*	1,66 (2)*
			O1-P1-O2	109,7 (3)	111,4 (2)
			O1-P1-O3	108,1 (7)	109,8 (2)
			O1-P1-O4	113,4 (9)	112,1 (5)
			O2-P1-O3	108,9 (6)	109,1 (4)
			O2-P1-O4	108,7 (5)	106,7 (3)
			O3-P1-O4	107,9 (5)	107,7 (3)

\*см. пояснения в тексте

**Таблица 5.4.** Параметры решетки  $a$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$  и группа симметрии для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$  с различным содержанием пероксид-ионов  $x$ .

Условия термообработки	x	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	Гр.сим.
отжиг на воздухе при 1100°C, без закалки	0	9,7643 (1)	7,2804 (1)	601,13 (2)	P6 <sub>3</sub> /m
отжиг в токе кислорода при 900°C, закалка	0,27	9,7535(1)	7,2692 (1)	598,88 (2)	P6 <sub>3</sub> /m
отжиг на воздухе при 1250°C, закалка	0,51	9,7334 (2)	7,2536 (1)	595,12 (3)	P-3
отжиг на воздухе при 1350°C, закалка	0,68	9,7253 (1)	7,2440 (1)	593,35 (2)	P-3

Введение пероксид-ионов, как видно из данных таблицы 5.4, сопровождается уменьшением параметров, что согласуется с литературными данными [66, 67].

Для образцов с малым содержанием пероксид-ионов характерна группа симметрии  $R\bar{6}_3/m$ , соответствующая структуре апатита. Однако в рентгенограммах двух последних образцов появляется запрещенный рефлекс 001 при  $2\Theta \approx 12,2^\circ$ , поэтому уточнение для них проводили с использованием группы симметрии P-3. Координаты атомов, тепловые параметры и заселенности позиций, полученные из анализа рентгенограмм методом Ритвельда, приведены в таблицах 5.5-5.8. Стоит отметить, что во всех образцах тепловые параметры для атомов кислорода, расположенных в гексагональных каналах, существенно больше, чем для остальных атомов кислорода. Кроме того, заселенность кислородных позиций внутри канала превышает 1. Это может свидетельствовать о существовании большего количества позиций внутри канала, по которым распределены атомы кислорода. Нельзя также исключать внедрение сверхстехиометричных атомов кислорода, как это происходит, например, в силикатах со структурой апатита.

**Таблица 5.5.** Координаты атомов и тепловые параметры для  $Sr_{10}(PO_4)_6(O_2)_x(OH)_{2-2x}$ , где  $x = 0$ . Интервал по  $2\Theta$  составлял  $10-135^\circ$ . Факторы достоверности:  $R_{wp} = 0,102$ ,  $R_{all} = 0,021$ . Заселенность позиции O4 = 1,09(2), для остальных позиций заселенность фиксировали 1.

атом I	позиция	x	y	z	$U_{iso}, *10^{-4} \text{ \AA}^2$
Sr1	4f	1/3	2/3	0,0002(2)	168(3)
Sr2	6h	0,2587(1)	0,0149(1)	1/4	163(3)
P1	6h	0,3682(2)	0,3995(2)	1/4	148(6)
O1	6h	0,4809(5)	0,3317(5)	1/4	154(14)
O2	6h	0,4622(6)	0,5818(5)	1/4	186(14)
O3	12i	0,2616(4)	0,3449(4)	0,0794(4)	220(10)
O4	4e	0	0	0,1834(12)	340(40)

**Таблица 5.6.** Координаты атомов и тепловые параметры для  $Sr_{10}(PO_4)_6(O_2)_x(OH)_{2-2x}$ , где  $x = 0,27$ . Интервал по  $2\Theta$  составлял  $10-135^\circ$ . Факторы достоверности:  $R_{wp} = 0,092$ ,  $R_{all} = 0,021$ . Заселенность позиции O4 = 1,072(14), для остальных позиций заселенность фиксировали 1.

атом II	позиция	x	y	z	$U_{iso}, *10^{-4} \text{ \AA}^2$
Sr1	4f	1/3	2/3	-0,0005(2)	185(2)
Sr2	6h	0,2571(1)	0,0143(1)	1/4	179(2)
P1	6h	0,3687(3)	0,3993(2)	1/4	170(6)
O1	6h	0,4816(5)	0,3315(5)	1/4	117(13)
O2	6h	0,4633(6)	0,5823(6)	1/4	217(16)
O3	12i	0,2627(4)	0,3448(4)	0,0784(4)	216(11)
O4	4e	0	0	0,1655(12)	450(50)

**Таблица 5.7.** Координаты атомов и тепловые параметры для  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , где  $x = 0,51$ . Интервал по  $2\Theta$  составлял  $10-110^\circ$ . Факторы достоверности:  $R_{wp} = 0,109$ ,  $R_{all} = 0,018$ . Заселенность позиции O5 = 0,69(3), O6 = 0,37(3), т.е. суммарная заселенность позиций кислорода в канале 1,06(6); для остальных позиций заселенность фиксировали 1.

атом III, 0,51	позиция	x	y	z	$U_{iso}, *10^{-4} \text{ \AA}^2$
Sr1	2d	1/3	2/3	-0,0110(4)	169(13)
Sr2	2d	1/3	2/3	0,4897(4)	168(13)
Sr3	6g	0,2547(1)	0,0140(2)	0,2563(3)	177(4)
P1	6g	0,3686(3)	0,3985(3)	0,2507(12)	155(7)
O1	6g	0,4832(6)	0,3314(6)	0,251(2)	125(13)
O2	6g	0,4642(6)	0,5812(6)	0,2210(12)	125(13)
O3	6g	0,2513(11)	0,3215(10)	0,0888(12)	125(11)
O4	6g	0,2716(10)	0,3635(8)	0,4282(13)	125(11)
O5	2c	0	0	0,393(3)	420(90)
O6	2c	0	0	0,191(5)	125(13)

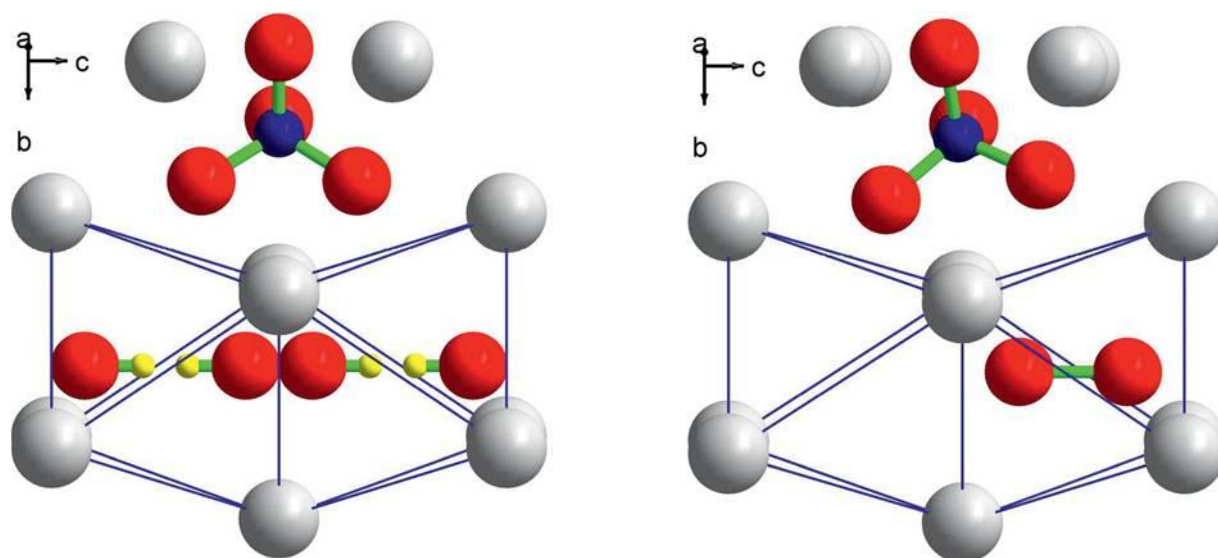
**Таблица 5.8.** Координаты атомов и тепловые параметры для  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , где  $x = 0,68$ . Интервал по  $2\Theta$  составлял  $10-110^\circ$ . Факторы достоверности:  $R_{wp} = 0,085$ ,  $R_{all} = 0,017$ . Заселенность позиции O5 = 0,91(2), O6 = 0,14(2), т.е. суммарная заселенность позиций кислорода в канале 1,07(4); для остальных позиций заселенность фиксировали 1.

атом IV, 0,68	позиция	x	y	z	$U_{iso}, *10^{-4} \text{ \AA}^2$
Sr1	2d	1/3	2/3	-0,0132(3)	125(7)
Sr2	2d	1/3	2/3	0,4867(3)	143(7)
Sr3	6g	0,2536(1)	0,0142(1)	0,2573(2)	131(3)
P1	6g	0,3698(2)	0,3987(2)	0,2488(7)	126(5)
O1	6g	0,4826(4)	0,3294(4)	0,2560(13)	99(9)
O2	6g	0,4634(4)	0,5813(4)	0,2197(7)	99(9)
O3	6g	0,2493(7)	0,3205(6)	0,0890(8)	99(9)
O4	6g	0,2754(6)	0,3685(5)	0,4272(9)	99(9)
O5	2c	0	0	0,3851(16)	370(40)
O6	2c	0	0	0,214(10)	99(9)

Наибольший интерес представляет сравнение положения кислорода в гексагональном канале. Для образцов с наименьшим и наибольшим содержанием пероксид-ионов оно существенно различается. Так, позиция кислорода внутри канала (O4) для не содержащего пероксид-ионов образца практически соответствует кислороду гидроксид-иона в гидроксоапатите стронция ( $z = 0,183$  [163]), в то время как в наиболее насыщенном пероксид-ионами образце в канале присутствуют две позиции кислорода (O5 и O6), одна из которых (O6) близка к гидроксидной, а другая (O5) сдвинута от плоскости стронциевого треугольника. Сравнивая содержание пероксид-ионов и заселенности позиций O5 и O6, можно сделать вывод, что все атомы в позиции O6 относятся к гидроксид-ионам, тогда как атомы в позиции O5 частично (в меньшей степени) относятся к гидроксид-ионам, а частично к пероксид-ионам. Расстояние O5-O5 составляет  $1,67 \text{ \AA}$ , что несколько длиннее расстояний между кислородами, характерных для пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов ( $1,54 \text{ \AA}$  в  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $1,62 \text{ \AA}$  в

$\text{Cs}_2\text{O}_2$ , 1,49 Å в  $\text{SrO}_2$ , 1,48 Å в  $\text{BaO}_2$  [164-166]). Однако, если учесть, что частично позиции O5 соответствуют гидроксид-ионам, располагающимся ближе к плоскости стронциевых треугольников (симметрично O6), то расстояние O5-O5, соответствующее пероксид-ионам, должно получиться короче наблюдаемого "усредненного".

На рисунке 5.6 приведено расположение атомов около гексагонального канала для образцов с наименьшим (нулевым) и наибольшим содержанием пероксид-ионов. Введение пероксид-ионов в гексагональный канал сопровождается появлением вакансий, при этом вакансии и пероксид-ионы располагаются в канале упорядоченно, что объясняет понижение симметрии до P-3. Расстояние между соседними плоскостями стронциевых треугольников  $\text{Sr}_3$  немного уменьшается, если между ними расположен пероксид-ион, и, наоборот, увеличивается в случае расположения вакансии между этими плоскостями. Кроме того, слегка поворачивается фосфатная группа, расположенная рядом с гексагональным каналом.

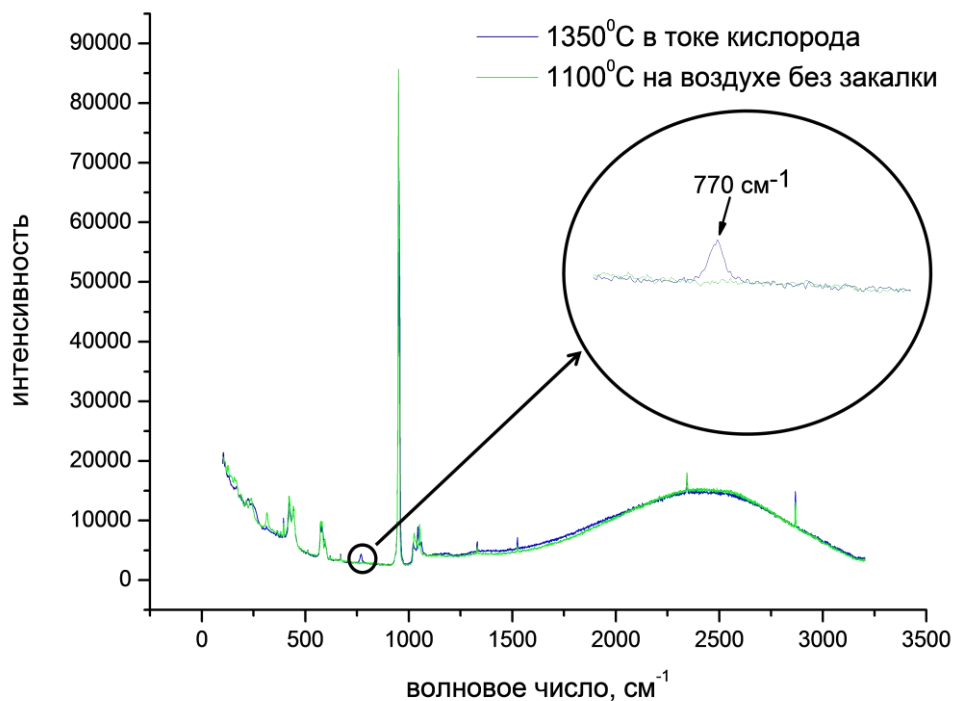


**Рис. 5.6.** Фрагмент кристаллической структуры гидроксиапатита стронция  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (слева) и пероксоапатита стронция  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)$  (справа).

#### 5.4. Спектры комбинационного рассеяния

Существование пероксид-ионов в исследуемых образцах также подтверждается колебательными спектрами. Для линейного двухатомного пероксид-иона, обладающего центром симметрии, в колебательных спектрах должно наблюдаться одно валентное колебание в спектре КР, в ИК-спектре колебаний быть не должно. Действительно, в спектре КР образца с наибольшим содержанием пероксид-ионов возникает единственный слабый пик при  $770 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.7, остальные пики относятся к колебаниям фосфат-ионов). Возникновение подобного пика ранее наблюдали для пероксидсодержащих апатитов кальция [66], однако там этот пик

располагался на  $750\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре никаких дополнительных пиков, связанных с пероксид-ионами, не обнаружено.



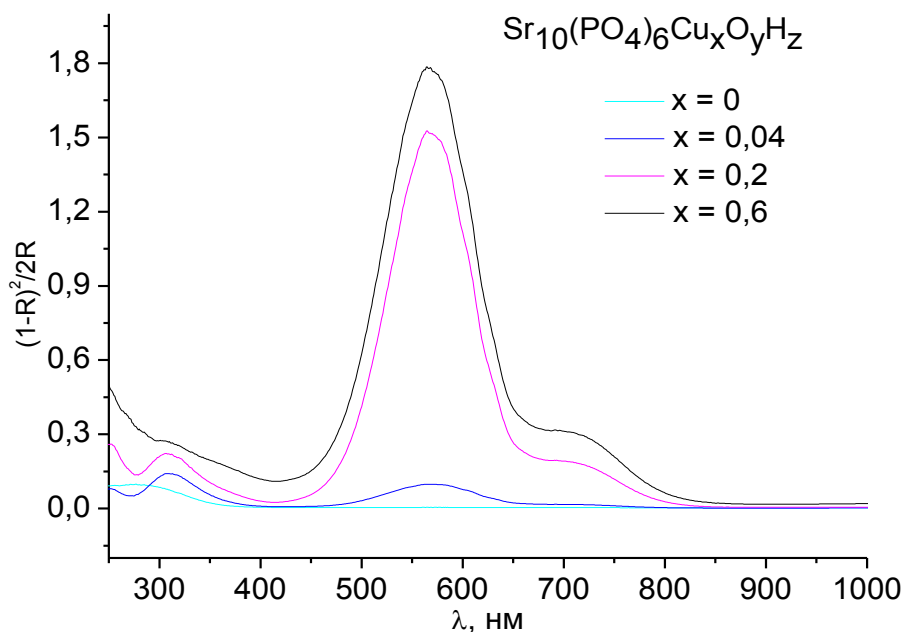
**Рис. 5.7.** Спектры КР образца SrM0, отожженного в токе кислорода при 1350<sup>0</sup>С с закалкой на воздух ( $x = 0,68$ ), и образца SrM0, отожженного при 1100<sup>0</sup>С на воздухе без закалки ( $x = 0$ ).

## 6. Фосфаты стронция со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах

### 6.1. Встраивание меди в гексагональные каналы

#### 6.1.1. Возникновение окраски и парамагнетизма при введении ионов меди

Введение меди в структуру апатита сопровождается возникновением окраски, что отражено в спектре диффузного отражения видимого и ультрафиолетового излучения. На рисунке 6.1 для примера приведены спектры образцов с различным содержанием меди ( $\text{SrMO}$ ,  $\text{SrCu}_{0,4}$ ,  $\text{SrCu}_2$ ,  $\text{SrCu}_6$ ), отожженных на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$ .



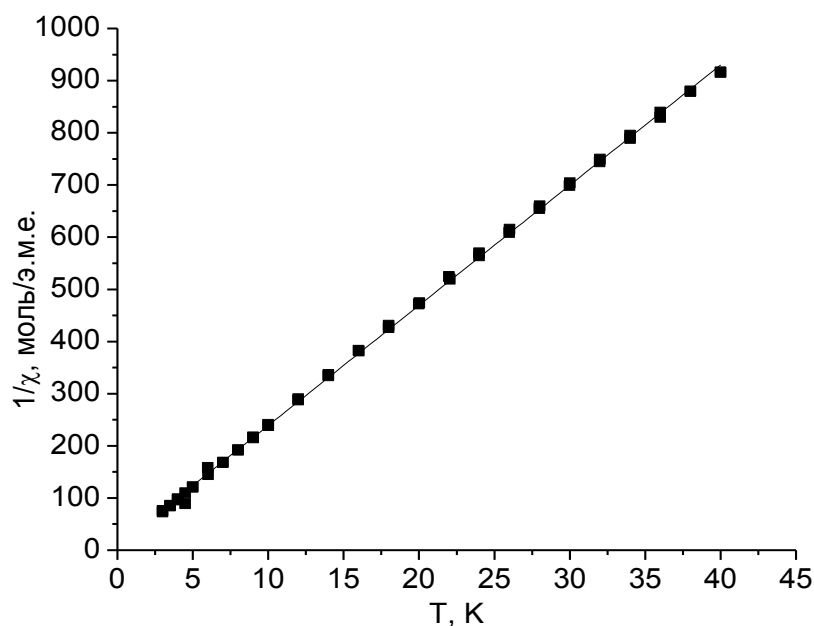
**Рис. 6.1.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_x\text{O}_{2-a}\text{H}_{2-2x-b}$  с различным содержанием меди  $x$ , отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе.

Видно, что при увеличении концентрации ионов меди в образцах растет интенсивность двух основных пиков при 565 и 700 нм, отсутствующих в образцах, не содержащих меди. Отношение интенсивностей этих двух пиков меняется слабо от образца к образцу, поэтому в дальнейшем анализировали только интенсивность основного пика около 565 нм. Стоит отметить, что нет линейной зависимости между интенсивностью пиков и концентрацией ионов меди. Кроме того, в спектрах присутствует пик около 300 нм, связанный с пероксид-ионами, располагающимися в гексагональных каналах наряду с ионами меди.

Наряду с возникающей интенсивной окраской медьсодержащие образцы характеризуются появлением парамагнитного отклика. Для определения степени окисления меди в образцах исследовали их магнитную восприимчивость, а также определяли концентрацию окисляющих ионов методом иодометрического титрования. Коснемся сначала

качественно полученных результатов, а потом рассмотрим подробно тенденции, наблюдаемые для образцов, отожженных в различных условиях.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для исследуемых образцов удовлетворяла закону Кюри-Вейса (4.11). На рисунке 6.2 для примера приведена зависимость обратной мольной восприимчивости одного из образцов от температуры, удовлетворяющая закону Кюри-Вейса, из которой были определены константы Кюри и Вейса.



**Рис. 6.2.** Типичная зависимость обратной восприимчивости от температуры для образцов серии SrCu<sub>x</sub>, удовлетворяющая закону Кюри-Вейса. Для примера выбран образец SrCu<sub>2</sub>\_к1100, отожженный при 1100°C в токе сухого кислорода.

В случае, если вся медь находится в гексагональных каналах в одной степени окисления, возможно по величине константы Кюри различить случаи степени окисления +2 и +3. Действительно, значение константы Кюри определяется выражением (3.11)

$$C = \frac{nN_A\beta^2g^2S(S+1)}{3k_B},$$

где  $n$  – молярная концентрация парамагнитных центров,  $N_A$  – число Авогадро,  $\beta$  – магнетон Бора,  $g$  – фактор Ланде,  $S$  – спин,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Подставив значения констант, а также считая  $n = 0,2$  (для образцов серии SrCu<sub>2</sub> Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>) получим:

- 1) для случая меди (I):  $C = 0$  э.м.е.·К/моль;
- 2) для случая меди (II),  $g = 2,2$ ,  $S = 1/2$ :  $C = 0,091$  э.м.е.·К/моль;
- 3) для случая меди (III),  $g = 2,1$ ,  $S = 1$ :  $C = 0,22$  э.м.е.·К/моль;
- 4) для случая меди (III),  $S = 0$ :  $C = 0$  э.м.е.·К/моль.

Однако для всех образцов значение константы Кюри (см. табл. 6.2 и обсуждение ниже) не достигает и 0,05 э.м.е.·К/моль. Таким образом, как и сообщалось ранее [14], лишь часть меди

находится в парамагнитном состоянии, и становится невозможным определить ее степень окисления из константы Кюри. Стоит отметить, что для всех образцов характерно очень низкое значение константы Вейса (см. табл. 6.2), т.е. взаимодействие между парамагнитными центрами отсутствует.

Проведение иодометрического титрования могло бы позволить различить степень окисления меди, поскольку соотношение между концентрацией двухэлектронного окислителя  $y$ , получаемого из результатов титрования, и константой Кюри различно для двухвалентной и трехвалентной меди. Действительно, если все окисляющие ионы (концентрация которых  $y$  определяется титрованием) представляют собой ионы трехвалентной меди (а ион трехвалентной меди будет выступать двухэлектронным окислителем), то  $y$  будет совпадать с концентрацией парамагнитных центров  $n$  в выражении (3.11), что дает соотношение  $y = 0,9C$ . Для двухвалентной меди (которая является одноэлектронным окислителем, поэтому  $y = n/2$ ) выполняется соотношение  $y = 1,1C$ . Однако подобный анализ в данном случае невозможен, поскольку практически во всех образцах содержится некоторое (неизвестное) количество пероксид-ионов, также вносящих вклад в концентрацию ионов-окислителей, что существенно повышает соотношение между  $y$  и  $C$ . Качественно о концентрации пероксид-ионов, как было показано на примере безмедных образцов, можно судить по величине пика при 300 нм в спектре диффузного отражения, однако количественного анализа провести не удалось.

### **6.1.2. Кристаллическая структура фосфата стронция, содержащего в гексагональных каналах ионы меди**

Данные рентгеноструктурного анализа на монокристалле, проведенного А.В. Яценко, подтверждают встраивание меди в гексагональный канал посередине между плоскостями стронциевых треугольников, что согласуется с литературными данными [14]. Полученные в ходе решения структуры координаты атомов и тепловые параметры приведены в таблице 6.1. Отметим, что монокристалл был получен из расплава с избыточным содержанием меди и потому ее содержание в гексагональных каналах близко к максимальному.

Видно, что тепловые параметры для меди практически изотропны и близки к параметрам для стронция. Этот факт подтверждает встраивание меди в позицию (0, 0, 0). Особое внимание стоит обратить на атом кислорода O4, расположенный в гексагональном канале. Для него характерен сильно завышенный тепловой параметр  $U_{33}$ , а также недостаточная заселенность. Это связано с тем, что в канале присутствуют как атомы кислорода, связанные с медью, так и атомы кислорода, относящиеся к пероксид- и гидроксид-ионам, причем все эти атомы кислорода располагаются внутри гексагонального канала, однако характеризуются



различной координатой по оси  $z$ . Также стоит отметить существенное увеличение параметров решетки при встраивании меди в гексагональный канал.

**Таблица 6.1.** Координаты атомов и тепловые параметры ( $\cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) для монокристалла  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,95}\text{O}_{2-\text{a}}\text{H}_{0,1-\text{b}}$ . Параметры ячейки:  $a = 9,7993(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2938(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 606,56(3) \text{ \AA}^3$ . Факторы достоверности:  $wR = 0,058$ ,  $R_{\text{all}} = 0,054$ . Заселенность позиций  $\text{Cu1} = 0,477(7)$ ,  $\text{O4} = 0,81(4)$ , для остальных позиций заселенность фиксировали 1.

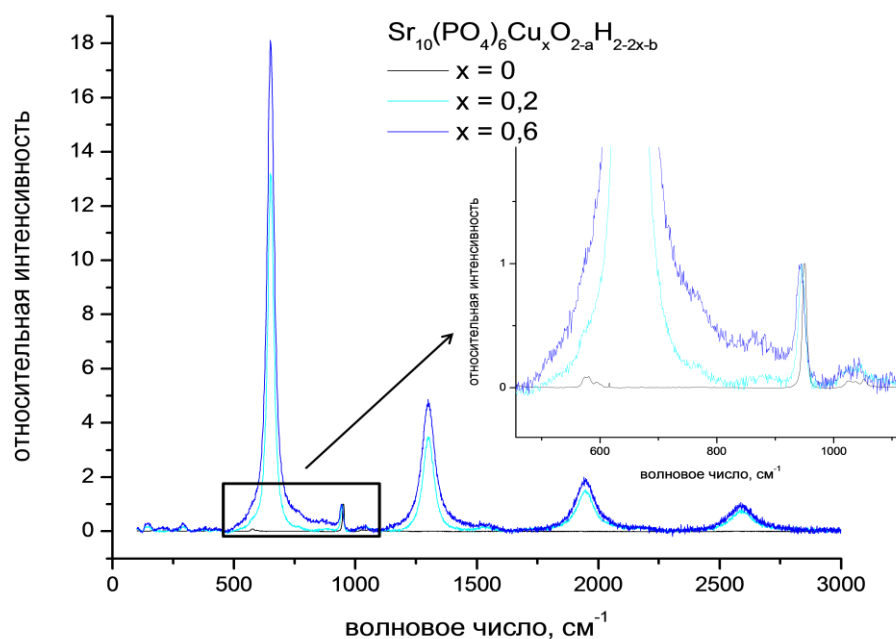
		x	y	z	$U_{\text{eq}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
Sr1	4f	1/3	2/3	0.00019(9)	117(1)	117(2)	117(2)	116(3)	59(1)
Sr2	6h	0,26120(6)	0,01423(5)	0,25	129(1)	144(2)	88(2)	147(2)	52(2)
Cu1	2b	0	0	0	128(7)	124(8)	124(8)	136(13)	62(4)
P1	6h	0,36757(15)	0,40061(16)	0,25	93(2)	77(5)	103(5)	118(6)	58(4)
O1	6h	0,4815(5)	0,3344(5)	0,25	140(7)	121(17)	177(18)	198(20)	131(15)
O2	6h	0,4618(5)	0,5821(5)	0,25	194(8)	162(19)	159(19)	311(25)	118(16)
O3	12i	0,2635(4)	0,3492(4)	0,0783(4)	196(6)	153(12)	315(16)	159(15)	146(13)
O4	2a	0	0	0,25	288(30)	147(31)	147(31)	568(83)	74(16)

### 6.1.3. Колебательные спектры

Поскольку три атома, составляющие трехатомный фрагмент [O-Cu-O], обладают 9 степенями свободы, в колебательных спектрах должно наблюдаться 9 колебательных мод, 3 из которых соответствуют поступательному перемещению фрагмента как целого, а 2 (а не 3, из-за линейности фрагмента) вращению фрагмента как целого. Таким образом, остается 4 внутренних колебательных моды, 2 из которых будут соответствовать дважды вырожденному деформационному колебанию, 1 – симметричному валентному и 1 – антисимметричному валентному. Таким образом, в ИК-спектре и спектре КР выше  $200 \text{ см}^{-1}$  можно ожидать по одному колебанию, связанному с фрагментом O-Cu-O.

#### 6.1.3.1. Спектры комбинационного рассеяния порошкообразных образцов

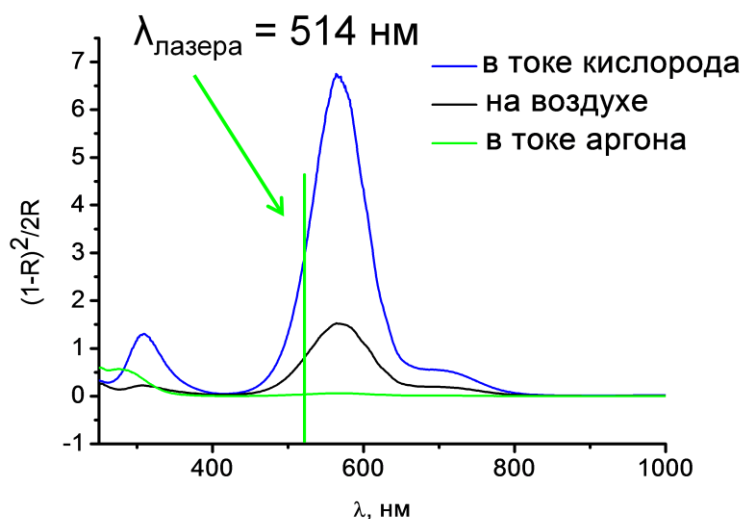
На рисунке 6.3 приведены спектры КР образцов  $\text{SrCu}_2$  и  $\text{SrCu}_6$  в сравнении с безмедным образцом  $\text{SrM}_0$ . Для удобства спектры нормированы на величину самого интенсивного фосфатного пика около  $950 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 6.3.** Спектр КР образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_x\text{O}_{2-a}\text{H}_{2-2x-b}$  с различным содержанием меди  $x$ , отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе.

Действительно, в спектре КР возникает один пик при  $650\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к симметричным валентным колебаниям группы O-Cu-O, однако его интенсивность резко усиливается и возникает несколько обертонов (на рисунке видно 4 обертона: при двойном, тройном и четверном значении волнового числа). При этом интенсивность основного пика в 18 раз превышает интенсивность самого большого фосфатного пика для образца SrCu6 и в 13 раз для образца SrCu2. В остальном спектры образцов с различным содержанием меди не различаются. Понятно, что фосфатные пики, которые, несомненно, тоже присутствуют в спектрах медьсодержащих образцов, теряются на фоне пиков, принадлежащих меди, и хорошо различим только основной фосфатный пик (который почти на порядок интенсивнее следующего фосфатного пика).

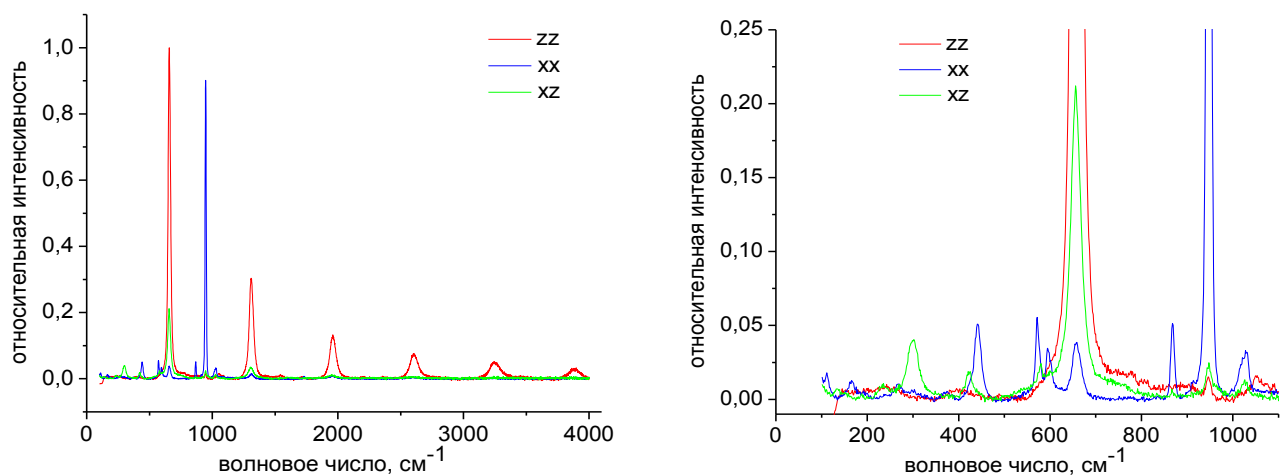
Резкое усиление интенсивности пика в спектре КР связано с тем, что длина волны возбуждающего лазера попадает в область поглощения исследуемыми образцами (см. рисунок 6.4). Таким образом, резонансное усиление сигнала меди в спектре КР подтверждает обусловленность пика при  $650\text{ см}^{-1}$  хромофорной группой (ионами меди в повышенной степени окисления).



**Рис. 6.4.** Резонансное усиление пика в спектре КР медьсодержащих образцов связано с попаданием длины волны излучения возбуждающего лазера в область поглощения исследуемыми образцами.

### 6.1.3.2. Спектры комбинационного рассеяния монокристаллического образца

Спектр комбинационного рассеяния поляризованного света монокристаллом приведен на рисунке 6.5. Палочкообразный кристалл был ориентирован параллельно плоскости поляризации возбуждающего света, при этом регистрировали рассеянное излучение с плоскостью поляризации, параллельной плоскости поляризации возбуждающего излучения (ориентация  $zz$ ). Случай, когда плоскость поляризации возбуждающего и регистрируемого излучения были перпендикулярны оси  $c$ , соответствует ориентации  $xx$ . Третьим возможным вариантом был случай, когда плоскость поляризации возбуждающего или рассеянного излучения была параллельна оси  $c$  кристалла, а другая перпендикулярна ей (ориентация  $xz$  или  $xz$ ; были получены оба спектра, они были идентичны, приведен только один из них).

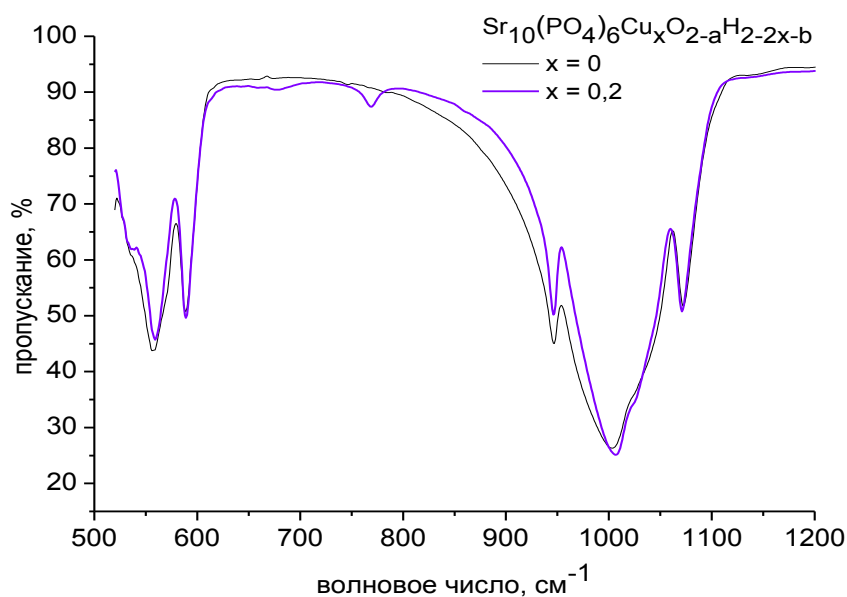


**Рис. 6.5.** Спектр КР монокристалла SrCuMK в  $zz$ ,  $xz$  и  $xx$  ориентации. Слева приведен спектр в интервале волновых числе  $0-4000 \text{ см}^{-1}$ , справа более крупно участок спектра  $0-1000 \text{ см}^{-1}$ .

Резонансный пик около  $650\text{ см}^{-1}$  с несколькими обертонами присутствует только в  $zz$ -компоненте спектра, что соответствует ориентации линейной группы O-Cu-O вдоль оси  $c$ . Ослабленный пик при этой же частоте (и даже один обертон) присутствует в компоненте  $zx$ , что может быть связано с легкой разориентацией кристалла относительно плоскости поляризации возбуждающего излучения. Остальные пики в спектрах в  $zz$  и  $zx$  ориентации соответствуют внутренним колебаниям фосфатной группы.

### 6.1.3.3. ИК-спектры

На рисунке 6.6 приведен ИК-спектр образца SrCu<sub>2</sub> в сравнении с безмедным образцом SrM<sub>0</sub>. Как видно из рисунка, спектры практически идентичны, существенным отличием является только появление пика при  $770\text{ см}^{-1}$  в медьсодержащем образце, который можно отнести к антисимметричным валентным колебаниям O-Cu-O. Как и следовало ожидать для centrosymmetric фрагмента O-Cu-O, в колебательных спектрах выше  $200\text{ см}^{-1}$  присутствуют два пика, причем пик, соответствующий симметричным колебаниям, активен в спектре КР и неактивен в спектре ИК, и, наоборот, пик, соответствующий антисимметричным колебаниям, активен только в ИК-спектре.



**Рис. 6.6.** ИК спектры образца SrCu<sub>2</sub>\_в1100 и образца сравнения SrM<sub>0</sub>, не содержащего меди.

## 6. 2. Влияние условий отжига на интенсивность окраски и концентрацию парамагнитных центров

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что медь встраивается в гексагональные каналы в виде линейной группировки [O-Cu-O], ориентированной вдоль оси  $c$ , при этом часть меди находится в диамагнитном одновалентном состоянии, а часть в

парамагнитном. С целью изменения соотношения концентраций диамагнитных и парамагнитных ионов меди образцы  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$  серии SrCu2 были отожжены в различных условиях: на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при различных температурах.

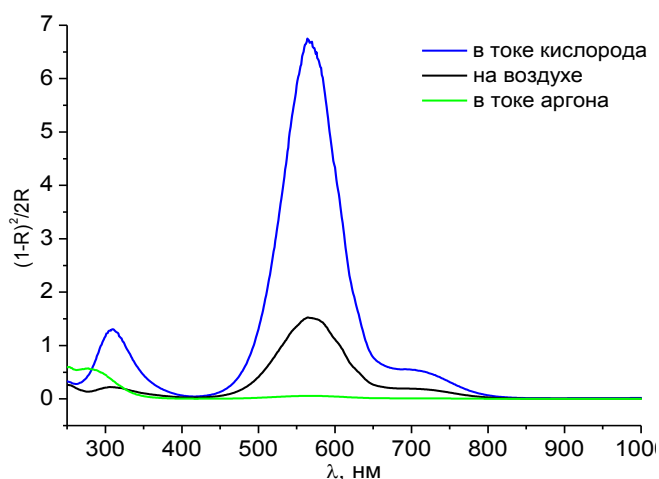
В таблице 6.2 приведены значения интенсивности  $K$  основного пика при 565 нм в спектре диффузного отражения, констант Кюри  $C$  и Вейса  $\Theta$ , а также концентрация двухэлектронного окислителя  $y$ , рассчитанная из результатов титрования, для образцов серии SrCu2, отожженных в различных условиях. Для сравнения приведена концентрация  $y^*$  пероксид-ионов в образцах сравнения SrM0, отожженных при тех же условиях.

**Таблица 6.2.** Интенсивности  $K$  основного пика при 565 нм в спектре диффузного отражения, константы Кюри  $C$  и Вейса  $\Theta$ , мольная доля двухэлектронного окислителя  $y$ , рассчитанная из результатов титрования, для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$  серии SrCu2, отожженных в различных условиях. Для сравнения приведена мольная доля  $y^*$  пероксид-ионов в образцах сравнения SrM0, отожженных в тех же условиях.

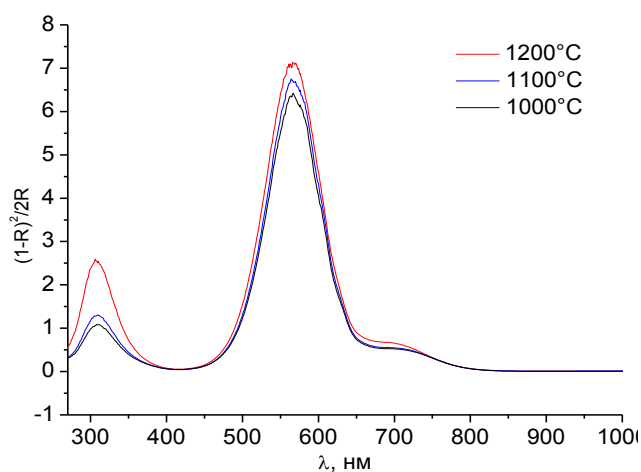
условия отжига	$T$ отжига, °С	$K$	$y$	$y^*$	$C$ , э.м.е. · К/моль	$\Theta$ , К
аргон	1000	0,04	0,02	0,03	0,005	0
	1100	0,06	0,04	0,03	0,004	0
	1200	0,02	0,04	0,04	0,002	0
воздух	1000	0,6	0,03	0,02	0,019	-0,2
	1100	1,5	0,06	0,04	0,020	0,2
	1200	0,9	0,08	0,14	0,011	0
кислород	1000	6	0,21	0,34	0,043	-0,2
	1100	7	0,26	0,49	0,040	0,1
	1200	7	0,42	0,61	0,035	0,1

На рисунках 6.7 и 6.8 сравниваются спектры диффузного отражения образцов, отожженных в различной атмосфере (для примера использованы образцы, отожженные при 1100°С) и при различной температуре (на рисунке приведены спектры образцов серии SrCu2\_к, отожженных в токе кислорода). Отметим, что содержание меди во всех образцах одинаково, при этом медь остается встроенной в гексагональные каналы при всех проводимых термообработках, что подтверждалось уточнением структуры методом Ритвельда для некоторых образцов.

Из данных таблицы и рисунков видно, что атмосфера отжига в целом существеннее влияет на свойства образцов, чем температура. Образцы, отожженные в токе аргона, характеризуются практически полным отсутствием окраски (и, соответственно, поглощения в



**Рис. 6.7.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$ , отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе, в токе сухого аргона и в токе сухого кислорода.



**Рис. 6.8.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$ , отожженных в токе сухого кислорода при различных температурах.

видимой части спектра), а также очень низкими значениями константы Кюри. В то же время, в них присутствует некоторое количество окисляющих ионов, однако их концентрация сравнима с концентрацией пероксид-ионов в безмедных образцах. Таким образом, медь в этих образцах находится практически полностью в диамагнитном и восстановленном состоянии, т.е. в степени окисления +1, а практически все окисляющие ионы представляют собой пероксид-ионы.

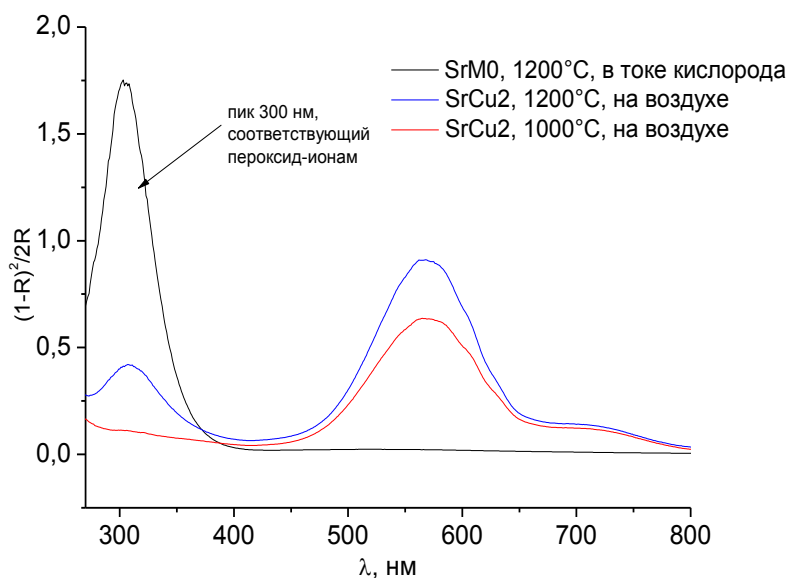
Отжиг в токе кислорода существенно повышает концентрацию как ионов-окислителей, так и парамагнитных центров, что сопровождается резким усилением окраски и интенсивности пика при 565 нм. Сравнение образцов, отожженных на воздухе и в токе аргона показывает, что при близкой концентрации в них ионов-окислителей наблюдаются существенные различия в парамагнитном отклике. Таким образом, если в образцах, отожженных в токе аргона, практически все окисляющие ионы представляют собой пероксид-ионы, то в отожженных на воздухе образцах значительная их часть – это ионы меди в повышенной степени окисления. При этом наблюдается некоторое уменьшение концентрации пероксид-ионов.

Интересно сравнить образцы, отожженные в токе кислорода при различных температурах. Из таблицы видно, что с ростом температуры отжига наблюдается существенное увеличение концентрации окисляющих ионов, при этом концентрация парамагнитных центров меняется слабо, различия в интенсивности окраски так же несущественны. Более того, количество парамагнитных центров изменяется скорее в обратном направлении: несколько уменьшается с ростом температуры отжига. Аналогичные тенденции, правда менее выраженные, наблюдаются и в двух других сериях.

Таким образом, окраска связана не с суммарной концентрацией окисляющих ионов (т.е. пероксид-ионов и ионов меди), а с концентрацией парамагнитных центров, то есть только ионов меди в повышенной степени окисления. Проведение отжига в токе кислорода позволяет повысить долю "окисленной" меди в образцах, тогда как проведение отжига в токе аргона резко уменьшает ее содержание. Повышение температуры отжига способствует резкому увеличению концентрации пероксид-ионов, при этом доля "окисленной" меди скорее снижается, правда не слишком значительно. Подчеркнем, что медь в степени окисления +1 не вызывает возникновения окраски, хотя и также встраивается в гексагональные каналы, что хорошо видно на примере образцов, отожженных в токе аргона.

### 6.2.1. Оценка степени окисления меди для образца, содержащего минимальное количество пероксид-ионов

Для оценки степени окисления меди по результатам титрования и магнитных исследований был бы удобен образец, в котором практически отсутствуют пероксид-ионы, а концентрация ионов меди в повышенной степени окисления ощутима. Из всех образцов серии SrCu<sub>2</sub> удалось выбрать лишь один, относительно удовлетворяющий этим требованиям – отожженный при 1000°C на воздухе. На рисунке 6.9 его спектр диффузного отражения приведен в сравнении со спектром образца серии SrM<sub>0</sub> с наибольшим содержанием пероксид-ионов: видно, что пик при 300 нм, соответствующий пероксид-ионам, практически отсутствует. Для всех остальных образцов с относительно большим парамагнитным откликом (т.е. отожженных на воздухе или в токе кислорода), величина этого пика значительна (на рис. 6.9



**Рис.6.9.** Спектры диффузного отражения образцов SrCu<sub>2</sub>\_в1000 с малым содержанием пероксид-ионов и SrCu<sub>2</sub>\_в1200 с существенным количеством пероксид-ионов, а также образца сравнения SrM<sub>0</sub>, отожженного в токе кислорода при 1200°C и характеризующегося большим содержанием пероксид-ионов.

для примера приведен спектр аналогичного образца SrCu<sub>2</sub>, отожженного на воздухе при 1200°C, в котором пик около 300 нм характеризуется существенной интенсивностью).

Согласно данным таблицы 6.2, соотношение между концентрацией двухэлектронного окислителя  $y$ , определяемой из титрования, и константой Кюри  $C$  для этого образца составляет  $y = 1,6C$ , что не согласуется как с вариантом двухвалентной, так и трехвалентной меди (см. параграф 6.1.1.). Объяснение этого несоответствия будет приведено ниже.

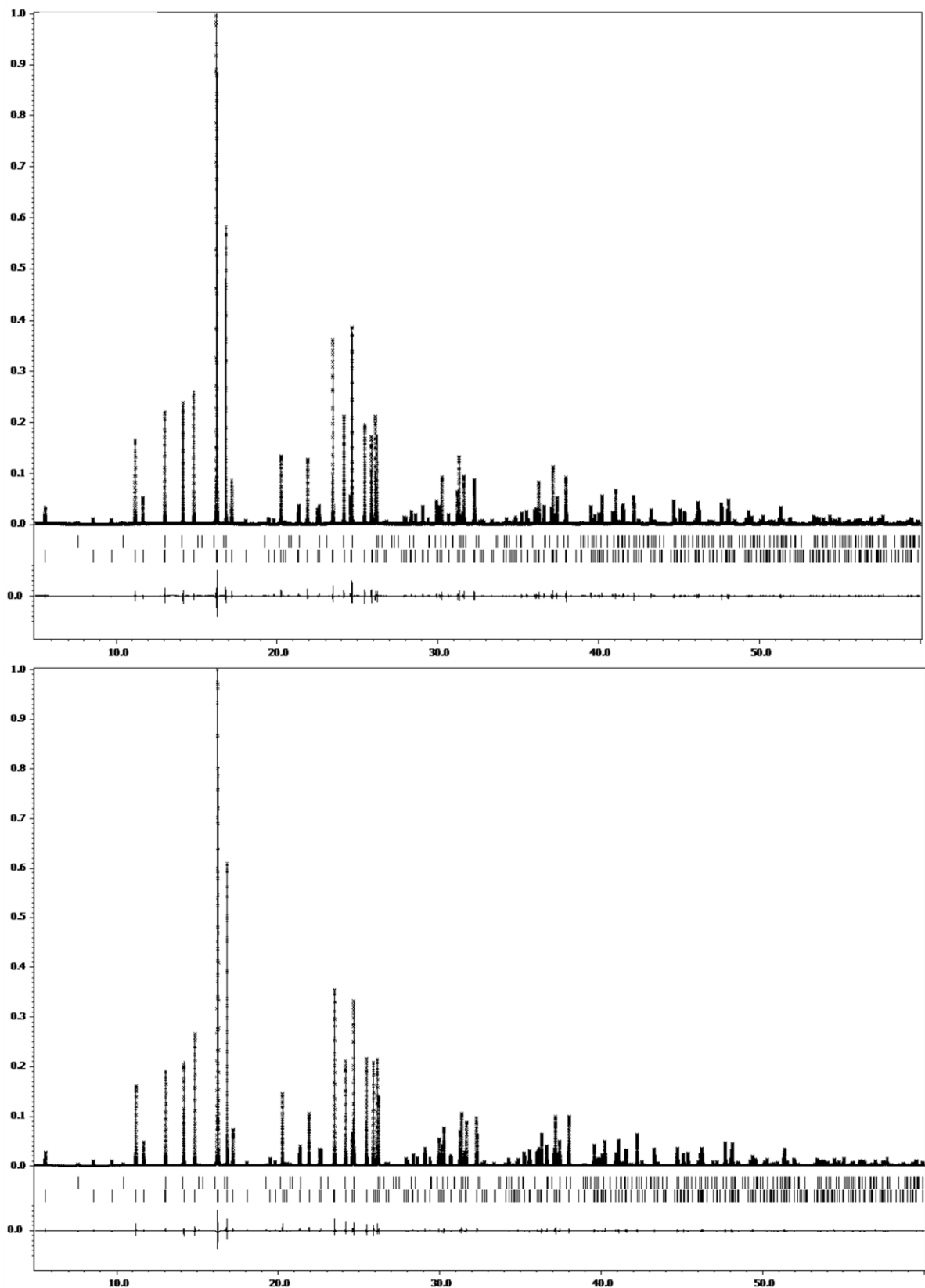
### 6.3. Кристаллическая структура образцов, отожженных в токе кислорода и в токе аргона

Интересно сравнить различия в структуре образцов, существенно отличающихся по концентрации парамагнитных ионов меди. Для этого были выбраны два образца: практически неокрашенный образец SrCu<sub>2</sub>\_a1100 с малой концентрацией парамагнитных центров и интенсивно окрашенный SrCu<sub>2</sub>\_к1100. Параметры решетки и объем элементарной ячейки для этих образцов, а также заселенность позиции меди, в сравнении со стандартными образцами, не содержащими ионов меди, с наибольшей и наименьшей концентрацией пероксид-ионов приведены в таблице 6.4. Данные являются результатом уточнения структуры методом Ритвельда по порошковым дифрактограммам, полученным на синхротронном источнике I11 Diamond. Рентгенограммы приведены на рис. 6.10, избранные межатомные расстояния и углы в табл. 6.3.

**Таблица 6.3.** Избранные межатомные расстояния (в Å) и углы (в °) для образцов SrCu<sub>2</sub>\_a1100 и SrCu<sub>2</sub>\_к1100, отожженных в токе аргона и токе кислорода при 1100°C.

образец	SrCu <sub>2</sub> _a1100	SrCu <sub>2</sub> _к1100
Sr1-O1	2,562 (1)	2,560 (1)
Sr1-O2	2,573 (1)	2,577 (1)
Sr1-O3	2,917 (1)	2,916 (1)
Sr2-O1	2,772 (1)	2,766 (1)
Sr2-O2	2,491 (2)	2,489 (1)
Sr2-O3	2,518 (1)	2,517 (1)
Sr2-O3	2,671 (1)	2,669 (1)
Sr2-O4	2,494 (1)	2,489 (1)
P1-O1	1,547 (1)	1,546 (1)
P1-O2	1,541 (1)	1,540 (1)
P1-O3	1,538 (1)	1,538 (1)
O1-P1-O2	110,3 (1)	110,3 (1)
O1-P1-O3	110,8 (1)	110,8 (1)
O2-P1-O3	108,2 (1)	108,3 (1)
O3-P1-O3	108,4 (1)	108,3 (1)





**Рис. 6.10.** Результат уточнения структуры методом Ритвельда для образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1.6-b}$ , отожженных в токе аргона (вверху) и токе кислорода (внизу) при  $1100^\circ\text{C}$ : наблюдаемые (крестики) и рассчитанные (сплошная линия) точки, разностная рентгенограмма. Приведены пики, соответствующие основной (апатитной, нижний ряд штрихов) и примесной  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , верхний ряд штрихов) фазе. Интенсивность наибольшего примесного пика не превышает 0,5% в каждом случае.

**Таблица 6.4.** Параметры решетки  $a$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$  и заселенность позиции меди  $x$  для образцов SrCu<sub>2</sub>, отожженных при 1100°C в различных условиях, полученные из уточнения структуры методом Ритвельда, а также аналогичные параметры для безмедных образцов сравнения Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>2-2y</sub> с различным содержанием пероксид-ионов  $y$ .

образец	$x$ (Cu)	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
SrM0, $y = 0,68$	0	9,7253 (1)	7,2440 (1)	593,35 (2)
SrM0, $y = 0$	0	9,7643 (1)	7,2804 (1)	601,13 (2)
SrCu2_a1100	0,100 (1)	9,7697 (1)	7,2855 (1)	602,22 (2)
SrCu2_к1100	0,103 (1)	9,7627 (1)	7,2821 (1)	601,07 (2)

Изменения в параметрах решетки связаны с двумя процессами: встраивание ионов меди, которое должно приводить к увеличению параметров (см. табл. 2.1, 6.1), и встраивание пероксид-ионов, приводящее, наоборот, к уменьшению параметров (см. табл. 5.3). Как видно из данных таблицы, существеннее оказывается скорее второй фактор, хотя для образца, отожженного в токе аргона, параметры чуть увеличены. Определить влияние степени окисления меди на параметры решетки не представляется возможным, поскольку этот фактор гораздо слабее влияния пероксид-ионов. Стоит отметить, что заселенность позиции меди не отличается для двух образцов и соответствует номинальному составу, что подтверждает идентичность позиции меди в составе как диамагнитных, так и парамагнитных ионов.

Координаты атомов, заселенности позиций и тепловые параметры, а также R-факторы, полученные в ходе уточнения, приведены в таблицах 6.5-6.6.

Все параметры для обоих образцов очень близки. Тепловые параметры для меди достаточно изотропны и близки к таковым для стронция, только параметр  $U_{33}$  вдоль оси  $z$  несколько завышен. Позиция атома кислорода O4, находящегося в гексагональном канале, также достаточно близка для обоих образцов. Для этого атома кислорода наблюдается сильно завышенный тепловой параметр вдоль оси  $z$ . Это связано с тем, что в действительности позиция атома O4 является усредненной для атомов кислорода, связанных с медью, а также относящихся к гидроксид- и пероксид-ионам. В частности, этим можно объяснить более существенное увеличение теплового параметра  $U_{33}$  для атома O4 в образце, отожженном в токе кислорода (и содержащем гораздо большее количество пероксид-ионов), чем в образце, отожженном в токе аргона.

Расстояние медь-кислород, полученное из рентгеноструктурных данных, составляет всего 1,38 и 1,40 Å для двух образцов, однако по уже упомянутым причинам оно не может быть принято за расстояние медь-кислород в ионе  $[O-Cu-O]^{n-}$ . При этом встраивание пероксид-ионов в гексагональные каналы сильно занижает эту величину до наблюдаемой в рентгеновских исследованиях, поскольку атомы кислорода пероксид-иона располагаются гораздо ближе к позиции меди, чем атомы кислорода купрат-иона.

**Таблица 6.5.** Координаты атомов и тепловые параметры ( $\cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) для образца SrCu<sub>2</sub>\_a1100. Факторы достоверности: R<sub>wp</sub> = 0,081, R<sub>all</sub> = 0,021. Заселенность позиции O4 = 0,996(4), для остальных позиций (кроме медной) заселенность фиксировали 1.

		x	y	z	U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>
Sr1	4f	1/3	2/3	-0.00029(3)	116(1)	129(1)	129(1)	89(1)	65(1)
Sr2	6h	0,25841(2)	0,01428(2)	0,25	119(1)	137(1)	95(1)	116(1)	50(1)
Cu1	2b	0	0	0	119(7)	103(8)	103(8)	152(13)	52(4)
P1	6h	0,36790(4)	0,39996(4)	0,25	86(1)	81(2)	112(2)	80(1)	60(1)
O1	6h	0,4821(1)	0,3334(1)	0,25	121(4)	111(5)	167(5)	136(5)	107(5)
O2	6h	0,4618(1)	0,5820(1)	0,25	140(4)	109(5)	77(5)	239(6)	50(4)
O3	12i	0,26155(7)	0,34482(8)	0,07886(8)	186(3)	149(4)	335(5)	114(3)	151(4)
O4	2a	0	0	0,1922(4)	363(12)	218(8)	218(8)	650(30)	109(4)

**Таблица 6.6.** Координаты атомов и тепловые параметры ( $\cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) для образца SrCu<sub>2</sub>\_к1100. Факторы достоверности: R<sub>wp</sub> = 0,068, R<sub>all</sub> = 0,020. Заселенность позиции O4 = 1,006(4), для остальных позиций (кроме медной) заселенность фиксировали 1.

		x	y	z	U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>
Sr1	4f	1/3	2/3	-0,00021(3)	142(1)	159(1)	159(1)	109(1)	79(1)
Sr2	6h	0,25777(1)	0,01425(2)	0,25	148(1)	163(1)	127(1)	140(1)	62(1)
Cu1	2b	0	0	0	173(6)	160(7)	160(7)	198(13)	80(4)
P1	6h	0,36805(3)	0,39979(3)	0,25	108(1)	108(1)	130(1)	99(1)	68(1)
O1	6h	0,4818(1)	0,3327(1)	0,25	143(3)	143(4)	183(4)	147(4)	114(4)
O2	6h	0,4625(1)	0,5819(1)	0,25	170(3)	140(4)	104(4)	263(5)	60(3)
O3	12i	0,26158(6)	0,34467(7)	0,07886(7)	218(3)	180(3)	388(4)	119(3)	168(3)
O4	2a	0	0	0,1896(4)	560(20)	242(6)	242(6)	1190(60)	121(3)

Пожалуй, основным выводом из структурных исследований является то, что медь как в диамагнитном, так и в парамагнитном состоянии встраивается в гексагональные каналы, при этом ее позиция не меняется с изменением степени окисления.

## 6.4. Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди

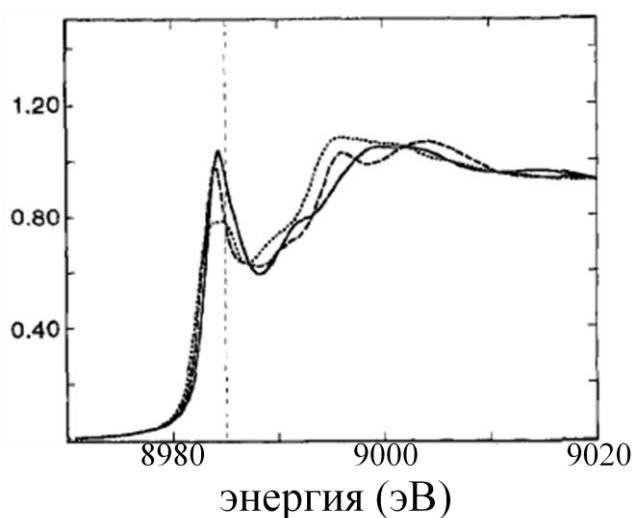
### 6.4.1. Спектры XANES

#### 6.4.1.1. Предкраевые особенности в спектрах XANES, характерные для меди в различной степени окисления

Сведения о степени окисления меди, встраивающейся в структуру апатита, а также о ее ближайшем окружении позволяет получить анализ спектров поглощения рентгеновского излучения около К-края меди. Так, известно, что положение края поглощения сдвигается на величину порядка 4 эВ в сторону бóльших энергий с повышением степени окисления меди на каждую единицу [167, 168]. Однако применить это свойство к исследуемым образцам, содержащим медь в смешанной степени окисления, не представляется возможным, поскольку спектры поглощения представляют собой суперпозицию двух спектров, и положение края

определяется как степенями окисления различных медных центров, так и соотношением их концентраций.

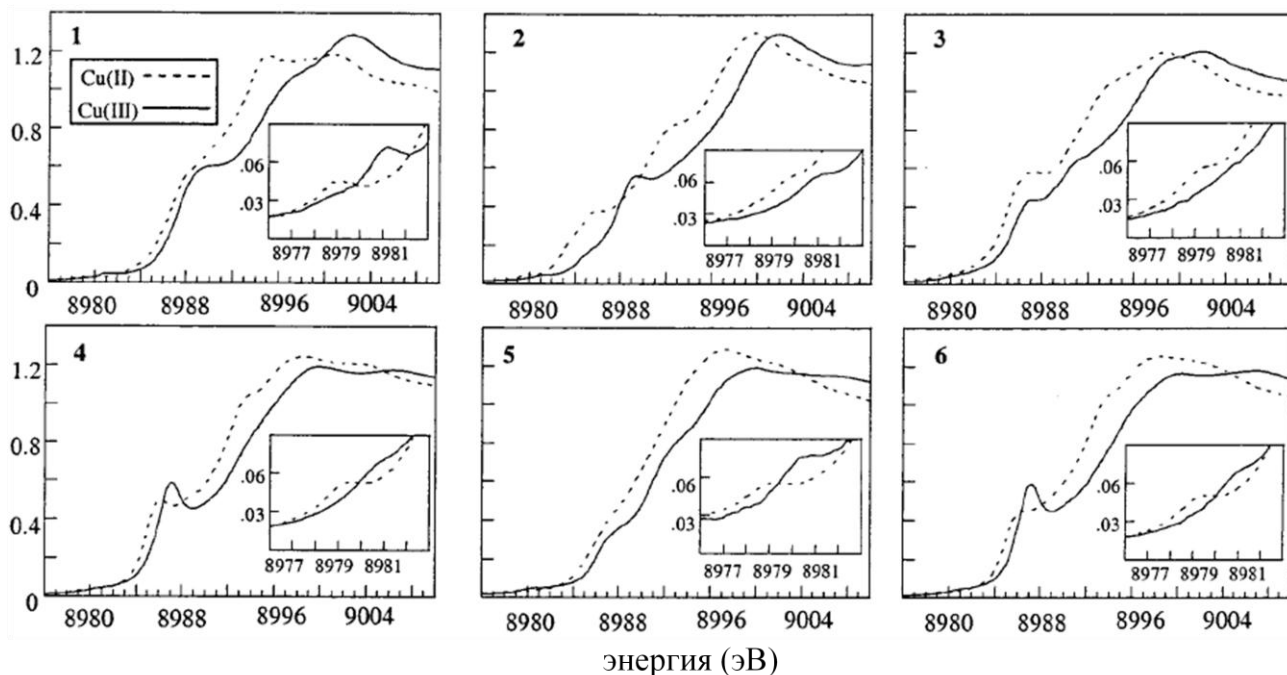
Тем не менее, для меди характерно возникновение ряда предкраевых особенностей, положение и вид которых позволяют судить о степени окисления металла. Так, для меди(I) в линейной координации характерно наличие резкого пика в предкраевой области, относимого к переходу  $1s-4p$ . Этот пик появляется в спектре  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 8980 эВ [167], в  $\text{CuScO}_2$  и  $\text{CuLaO}_2$  около 8981 эВ [169], его наличие зарегистрировано для многих органических комплексов меди в области 8983-8984 эВ (рис. 6.11, [170, 171]). Несмотря на то, что абсолютное положение пика несколько меняется в зависимости от окружения и силы кристаллического поля, наличие резкого пика около 8983 эВ позволяет судить о присутствии в исследуемом соединении меди в одновалентном состоянии (в окружении, для которого характерно наличие выделенного направления: линейном, тетрагональном, плоско-квадратном). Так, наличие подобного пика позволило сделать вывод об одновалентном состоянии меди, введенной в цеолиты и цеолитоподобные алюмокремниевые фосфаты [172-175].



**Рис. 6.11.** Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди ряда органических комплексов меди (I) в линейном окружении с КЧ = 2 [170]. Пунктир проведен на энергии 8985 эВ.

Для двухвалентной и трехвалентной меди также характерно наличие предкраевых особенностей, относимых к переходам  $1s-4p$  и  $1s-4p$ , сопровождаемый переносом заряда с лиганда на металл (отсутствие второго пика для одновалентной меди связано с невозможностью переноса заряда из-за полностью заполненной  $d$ -оболочки). Однако эти пики менее выражены и проявляются в виде двух волн на крае поглощения (рис. 6.12) [167, 176, 177]. Для двухвалентной и трехвалентной меди характерно различное соотношение интенсивностей этих двух пиков: если для двухвалентной меди эти пики, как правило, обладают схожей интенсивностью или даже первый (высокоэнергетичный) более интенсивен, то для

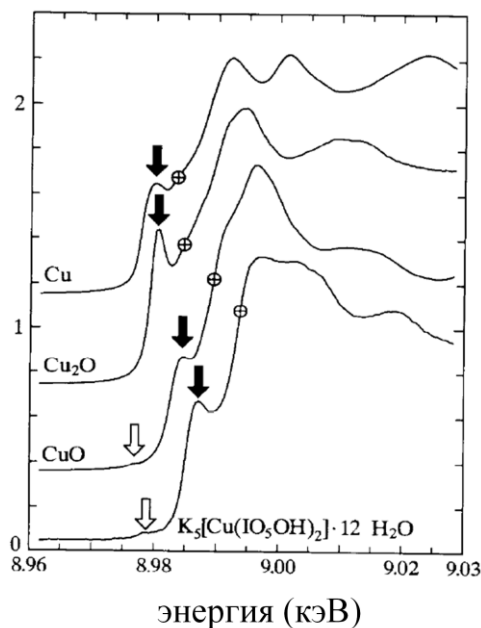
трехвалентной меди второй (низкоэнергетичный) пик становится существенно более интенсивным, что приводит даже к возникновению пика, а не волны на крае поглощения. Так, наличие резкого пика в предкраевой области около 8987 эВ было зарегистрировано для ряда органических комплексов трехвалентной меди [171], и для  $\text{Ba}_4\text{NaCuO}_4(\text{CO}_3)_2$  около 8984 эВ [178].



**Рис. 6.12.** Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди ряда органических комплексов меди (II) в сравнении с комплексами меди (III) в аналогичном окружении [177]. Во вставке укрупнена область появления слабого пика, соответствующего переходу 1s-3d.

Хорошим маркером, позволяющим различить степень окисления меди, является область около 8980 эВ, где возникает очень слабый по интенсивности пик, относимый к запрещенному переходу 1s-3d. Этот пик отсутствует у одновалентной меди (поскольку ее d-оболочка заполнена полностью), у двухвалентной меди он располагается около 8979 эВ, у трехвалентной около 8981 эВ, при этом его расположение довольно слабо зависит от окружения. Частичное снятие запрета перехода 1s-3d объясняют смешиванием d-орбиталей меди с 4p-орбиталями, однако в centrosymmetric ионах этот пик практически отсутствует.

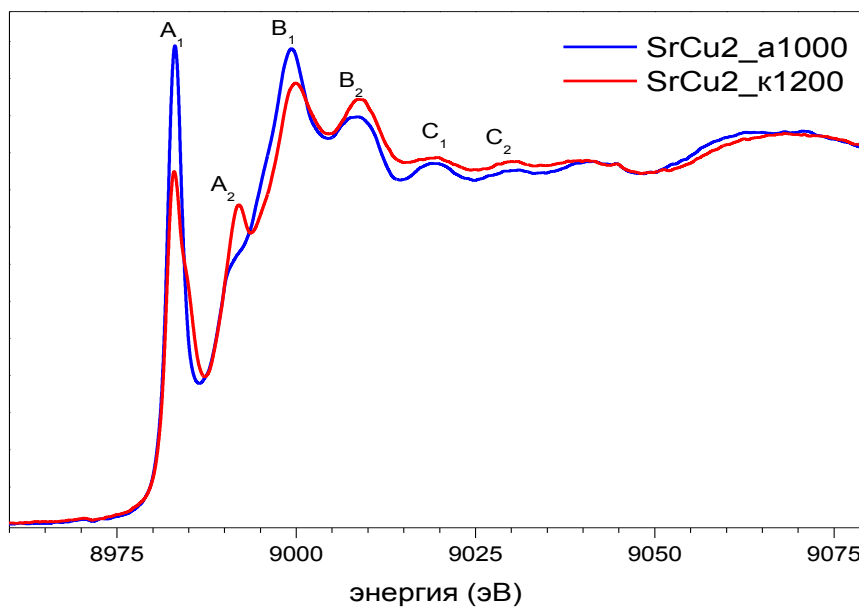
Стоит отметить, что предкраевые особенности, связанные с одинаковыми переходами, для меди в различной степени окисления, как правило, сдвинуты на 1-3 эВ в сторону большей энергии с увеличением степени окисления на каждую единицу (рис. 6.13, [167]).



**Рис. 6.13.** Сдвиг предкраевых особенностей в спектре поглощения рентгеновского излучения около К-края меди по энергии с повышением степени окисления меди [167]. Черными стрелками обозначен пик, соответствующий переходу 1s-4p, белыми – переходу 1s-3d.

#### 6.4.1.2. Влияние условий отжига на XANES-спектры

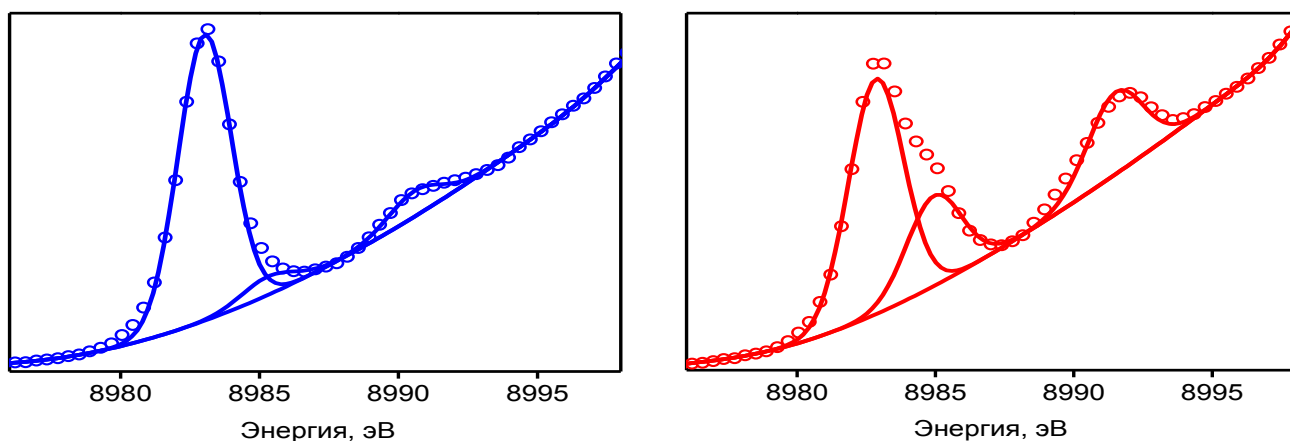
Для анализа степени окисления меди, встраивающейся в гексагональные каналы, были выбраны два образца: интенсивно окрашенный образец SrCu<sub>2</sub>\_к1200 с большим содержанием парамагнитных центров и практически неокрашенный образец SrCu<sub>2</sub>\_а1000 с малым содержанием парамагнитных центров. Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для выбранных образцов приведены на рисунке 6.14.



**Рис. 6.14.** Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для образцов SrCu<sub>2</sub>\_к1200 и SrCu<sub>2</sub>\_а1000.

Как видно из рисунка, оба спектра характеризуются идентичным набором пиков, соотношение интенсивностей которых существенно различается. В предкраевой области присутствует очень резкий пик  $A_1$  при 8983 эВ, а также пик  $A_2$  при 8991 эВ. Резкий пик  $A_1$ , по-видимому, может быть отнесен к переходу  $1s-4p$  в одновалентной меди. Отнесение его к одновалентному центру подтверждается также резким повышением его интенсивности при восстановлении образца путем отжига в токе аргона. Более высокоэнергетичный пик  $A_2$  может соответствовать  $1s-4p$  переходам (в том числе сопровождающихся переносом заряда) двухвалентной или трехвалентной меди. Однако он отстоит от аналогичного по природе пика одновалентной меди на величину в 8 эВ при идентичном окружении, что говорит об увеличении степени окисления по меньшей мере на 2 единицы, то есть данный пик, по-видимому, относится к  $1s-4p$  переходу трехвалентной меди. Слабых предкраевых особенностей, связанных с переходами  $1s-3d$ , зафиксировано для двух исследованных образцов не было.

Подробный анализ пиков после вычитания фона (края поглощения) показывает, что в "восстановленном" образце пик  $A_2$ , соответствующий трехвалентной меди, также присутствует, однако его интенсивность значительно падает (см. рис. 6.15). Таким образом, в обоих исследованных образцах присутствует как медь в степени окисления +1, так и медь в степени окисления +3, однако их соотношение кардинально отличается.



**Рис. 6.15.** Структура пиков  $A_1$  и  $A_2$  в спектрах поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для образцов  $SrCu_2\_k1200$  и  $SrCu_2\_a1000$ .

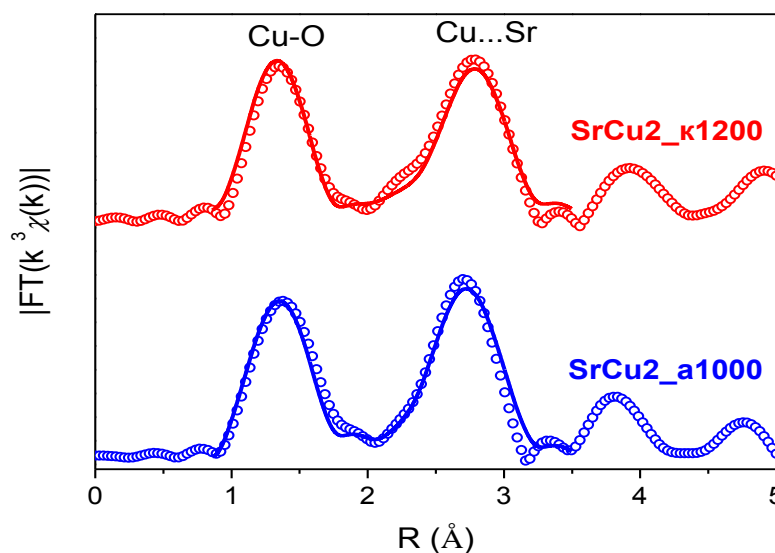
Анализ пиков также показывает, что пик  $A_1$  складывается из двух, причем второй относится к степени окисления +3. Природа этого пика неясна.

Пики за краем поглощения могут быть сгруппированы попарно ( $B_1-B_2$  и  $C_1-C_2$ ), расстояние между ними также составляет величину порядка 8 эВ, а интенсивности меняются в зависимости от условий отжига аналогично пикам А. По-видимому, эти пики также относятся к одновалентной и трехвалентной меди.

## 6.4.2. Спектры EXAFS

Дополнительные сведения о координационном числе и расстоянии до ближайших соседей меди можно получить из анализа спектра поглощения за К-краем. На рисунке 6.16 показаны Фурье-трансформанты спектра поглощения тех же двух образцов. Несмотря на существенное различие спектров XANES, спектры EXAFS демонстрируют удивительную схожесть. Так, для обоих образцов в первой координационной сфере располагается кислород, во второй – стронций. Координационные числа по кислороду составляют 2 для обоих образцов, что соответствует линейной координации. Расстояния медь-кислород составляют 1,78 Å и 1,75 Å для "восстановленного" и "окисленного" образцов соответственно. Эти расстояния ощутимо короче типичных длин связей Cu-O для меди(I) в линейной координации: так, в Cu<sub>2</sub>O она составляет 1,85 Å [179], в CuRO<sub>2</sub> (где R = Al, Ga, In, PЗЭ) 1,83-1,85 Å [180-182], в K<sub>3</sub>CuO<sub>2</sub> и CuScO<sub>2</sub> 1,80 Å [183, 184]. Однако при увеличении степени окисления можно ожидать уменьшения ионного радиуса меди и, соответственно, сокращения расстояния медь-кислород. Более короткое расстояние медь-кислород для образца, отожженного в токе кислорода, также согласуется с увеличением доли меди в степени окисления +3.

Координационные числа по стронцию для обоих образцов составляют 6, расстояния медь-стронций 3,1 Å, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.



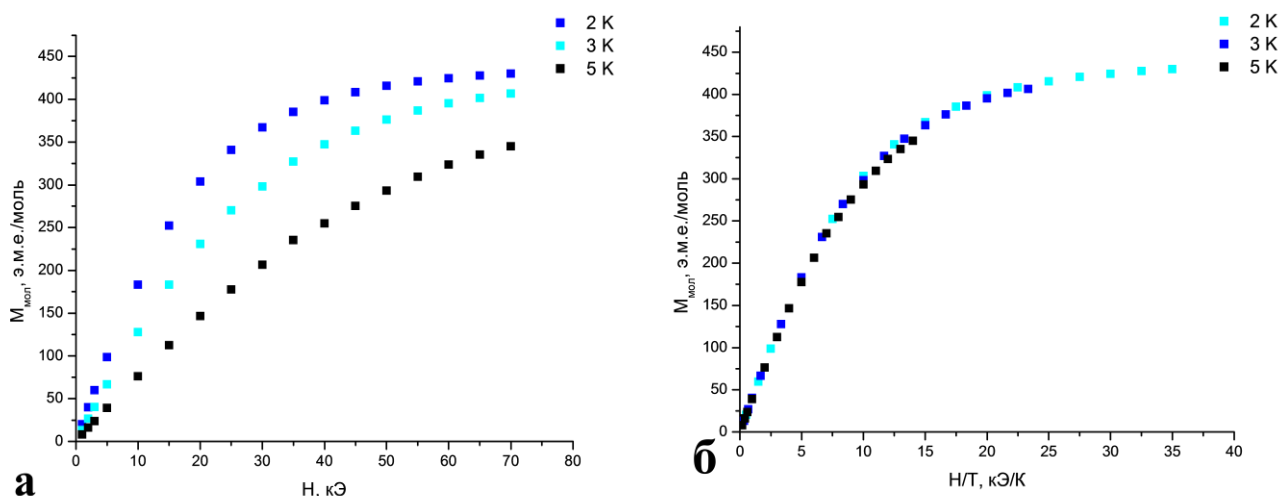
**Рис. 6.16.** Амплитуда преобразования Фурье из спектров EXAFS для образцов SrCu<sub>2</sub>\_к1200 и SrCu<sub>2</sub>\_а1000.

## 6.5. Зависимость намагниченности от величины внешнего поля

Измерения намагниченности образцов с большим содержанием парамагнитных центров в разных полях (от 0 до 70 кЭ) при низких температурах (от 2 до 5 К) также позволяют сделать вывод о валентном состоянии меди в парамагнитных ионах. На рисунке 6.17а приведены полученные зависимости  $M(H)$  для одного из образцов (для примера взят образец SrCu<sub>2</sub>,



отожженный в токе кислорода при 1100°C) при различных температурах. При перестраивании данной зависимости в координатах  $M(H/T)$  (рисунок 6.17б) кривые практически полностью совпадают.



**Рис. 6.17.** Зависимости молярной намагниченности  $M_{\text{мол}}$  от внешнего магнитного поля  $H$  (а) и от  $H/T$  (б), полученные при температурах 2-5 К, для образца SrCu<sub>2</sub>\_к1100.

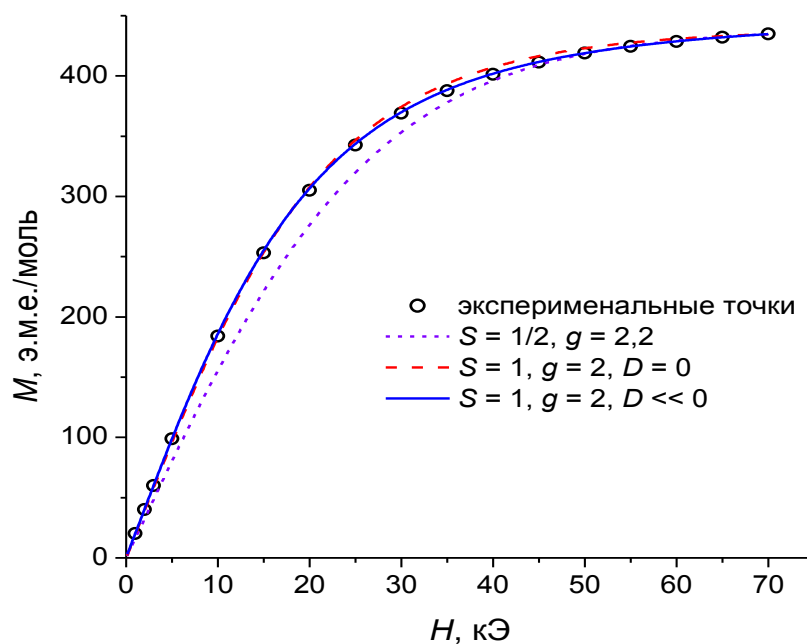
Исследуемые зависимости аппроксимировали функцией Бриллюэна (3.6):

$$M = M_S B(\alpha),$$

где намагниченность насыщения определяется выражением  $M_S = nN_A gS\beta$  ( $n$  – молярная доля парамагнитных центров в образце,  $N_A$  – число Авогадро,  $g$  – фактор Ланде,  $S$  – спин,  $\beta$  – магнетон Бора), а

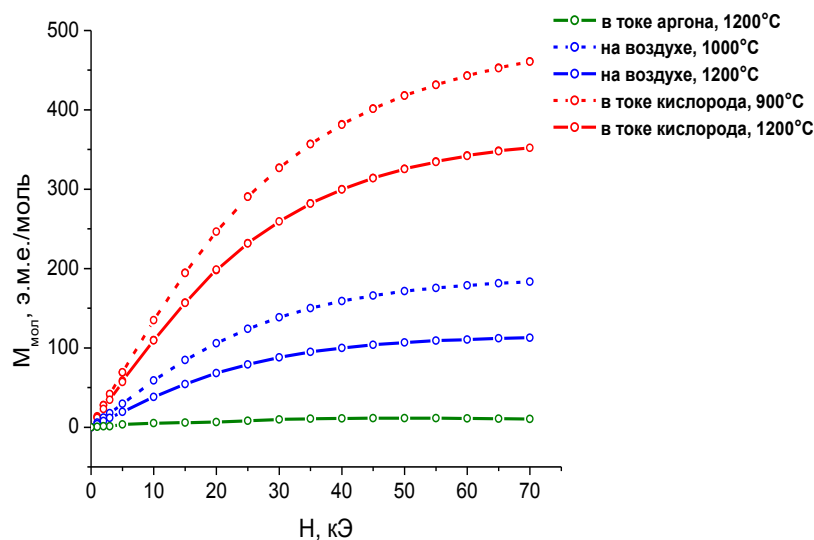
$B(\alpha) = \left[ \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \alpha\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{\alpha}{2S}\right) \right]$  – функция Бриллюэна, зависящая от  $\alpha = \frac{g\beta SH}{k_B T}$  ( $H$  – величина магнитного поля,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура).

В данном процессе уточняемыми параметрами могли служить концентрация, спин и  $g$ -фактор парамагнитных центров. Уточнять одновременно спин и  $g$ -фактор было невозможно в силу их значительной корреляции. На рисунке 6.18 приведены лучшие результаты уточнения для спина, равного 1/2 и 1, кривые нормированы на экспериментальное значение молярной намагниченности при поле 70 кЭ, наиболее приближенное к намагниченности насыщения. Из рисунка видно, что модельная кривая, соответствующая парамагнитным центрам со спином  $S = 1/2$  (т.е. ионам двухвалентной меди), неудовлетворительно описывает экспериментальные точки, в отличие от кривой, соответствующей центрам со спином  $S = 1$ . Наилучшее же совпадение демонстрирует модель (3.7-3.10) со спином  $S = 1$  и очень большим отрицательным значением параметра  $D$ .



**Рис. 6.18.** Результаты моделирования зависимости  $M_{\text{мол}}(H)$  для образца SrCu<sub>2</sub>\_к1100 при температуре 2 К функцией Бриллюэна в предположении  $S = 1$  и  $S = 1/2$ , а также моделью (3.7-3.10) с большим отрицательным значением  $D$ .

Аналогичные результаты были получены для остальных измеренных образцов: их зависимости намагниченности от поля при низких температурах также описываются лишь моделями с единичным спином. Уточненные значения  $g$ -фактора лежат в интервале 2,0-2,2. На рисунке 6.19 приведены зависимости  $M(H)$  для остальных измеренных образцов, полученные при 2 К.



**Рис. 6.19.** Зависимости  $M_{\text{мол}}(H)$  при температуре 2 К для образцов SrCu<sub>2</sub>, отожженных в различных условиях.

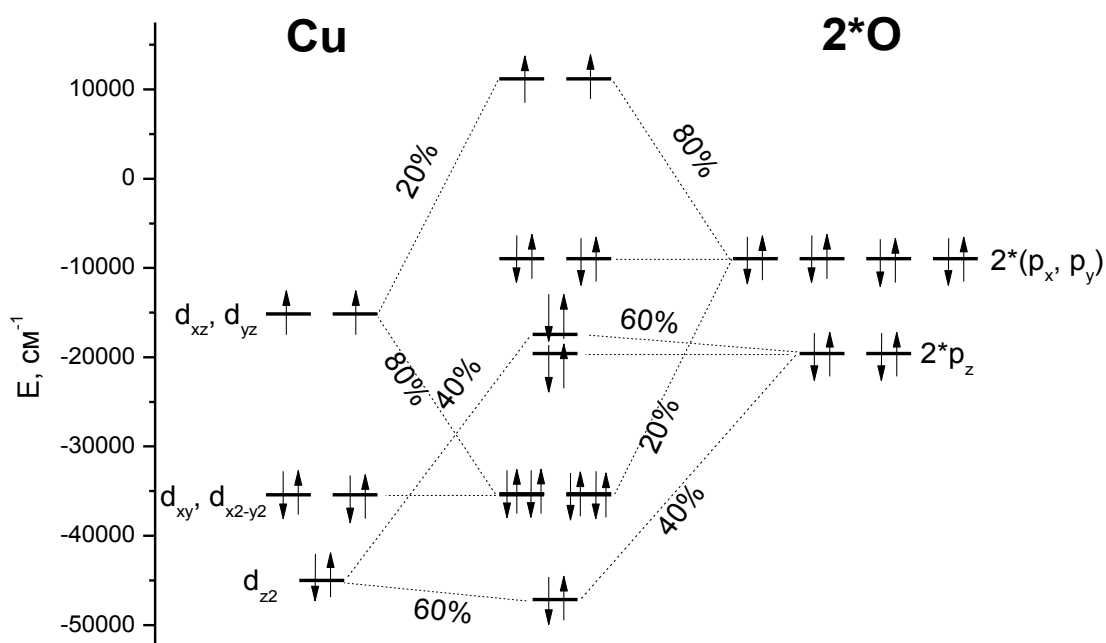
Таким образом, измерения зависимости намагниченности от поля при низких температурах также свидетельствуют о том, что парамагнитные центры в исследуемых

образцах характеризуются единичным спином и, вероятнее всего, соответствуют ионам трехвалентной меди в высокоспиновом состоянии.

### 6.6. Электронная структура иона [O-Cu-O]<sup>-</sup>

Для изучения электронной структуры исследуемого хромофорного центра было проведено квантово-химическое моделирование изолированного иона [O-Cu-O]<sup>-</sup>. Для этого иона возможно низкоспиновое (с нулевым спином) или высокоспиновое (с единичным спином) состояние. Было обнаружено, что высокоспиновое триплетное состояние энергетически более выгодно, выигрыш в энергии составляет величину порядка 110 кДж/моль.

Полученная наиболее выгодная конфигурация молекулярных орбиталей приведена на рисунке 6.20. Существенное снижение по энергии 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> орбитали меди может быть объяснено взаимодействием ее с 4s орбиталью, аналогичный эффект нередко наблюдают для линейных комплексов переходных металлов [91, 185]. Как видно из приведенного рисунка, неспаренные электроны находятся на молекулярных орбиталях, в значительной степени состоящих из атомных орбиталей атомов кислорода.



**Рис. 6.20.** Схема электронной структуры линейного иона [O-Cu-O]<sup>-</sup>, полученная из квантово-химических расчетов.

Согласно проведенным расчетам, минимуму энергии соответствует линейная конфигурация иона [O-Cu-O]<sup>-</sup>, расстояние между атомами меди и кислорода составляет 1,724 Å, что близко к расстоянию, полученному из данных EXAFS для исследуемых образцов. В рассчитанных колебательных спектрах иона присутствует 9 колебаний, 5 из которых относятся к трансляциям и вращениям иона как целого, а 4 соответствуют собственным колебаниям: при

180  $\text{cm}^{-1}$  дважды вырожденному деформационному колебанию, при 623  $\text{cm}^{-1}$  симметричному валентному колебанию (активно в спектре КР) и при 775  $\text{cm}^{-1}$  антисимметричному валентному колебанию (активно в ИК спектре). Отметим близость полученных значений к экспериментально зафиксированным пикам в спектре комбинационного рассеяния (650  $\text{cm}^{-1}$ ) и в ИК спектре (770  $\text{cm}^{-1}$ ).

Линейный ион  $[\text{O-Cu-O}]^-$  ранее был обнаружен в газовой фазе [186, 187] и в замороженной аргоновой матрице [188]. Теоретический расчет, проведенный в работе [188], также свидетельствует об основном триплетном состоянии. Рассчитанные волновые числа для колебаний составляли 189, 673 и 842  $\text{cm}^{-1}$ . Приведенная схема электронных уровней позволяет предположить наличие трех переходов в видимой области, два из которых близки по энергии, что может соответствовать двум полосам поглощения в видимой области, наблюдаемым в экспериментальном спектре. Согласно приведенному рисунку, полосы поглощения соответствуют не d-d электронным переходам, а, фактически, переходам с переносом заряда, что и обуславливает аномально высокую интенсивность окраски.

К сожалению, в приведенных квантовых расчетах не учитывалось возможное частичное размораживание орбитального момента и спин-орбитальное взаимодействие, что может оказаться существенным для исследуемой системы. Приведенная электронная структура характеризуется нулевым орбитальным моментом. Однако в случае, если возбужденное состояние с ненулевым орбитальным моментом отделено от основного состояния небольшим энергетическим зазором, то оно может смешиваться с основным состоянием и обеспечивать возникновение расщепления в нулевом поле  $D$ .

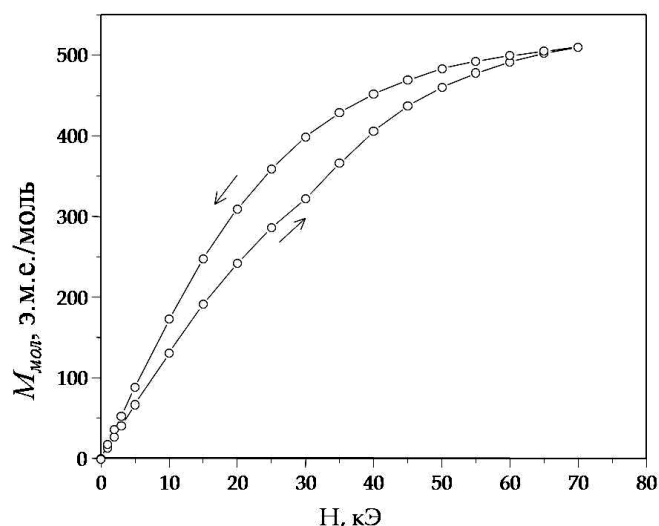
Таким образом, комплексом методов магнитометрии, иодометрического титрования, спектроскопии поглощения света в ультрафиолетовом и видимом диапазоне подтверждено, что окраска исследуемых соединений связана с ионами меди в повышенной степени окисления. При этом лишь часть ионов меди в гексагональных каналах находится в окисленном состоянии, остальная же часть находится в степени окисления +1. Зависимости намагниченности образцов от величины магнитного поля при низких температурах, а также спектры поглощения рентгеновского излучения свидетельствуют в пользу того, что "окисленной" меди соответствует степень окисления +3. При этом как одновалентная, так и трехвалентная медь находятся в гексагональных каналах в виде линейных ионов  $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$ , ориентированных вдоль оси канала, а атомы меди при этом занимают одну и ту же кристаллографическую позицию. Отметим, что линейная координация для трехвалентной меди в твердом теле неизвестна, однако ранее было получено соединение, в котором в линейной координации кислородами находится изоэлектронный никель (II) [189, 190].

## 6.7. Анизотропия магнитных свойств

Если для меди в степени окисления +2 (со спином 1/2) не приходится ожидать свойств мономолекулярного магнита, то для трехвалентной меди (спин равен 1 в высокоспиновом состоянии) в линейной координации расщепление уровней с различным значением магнитного спинового квантового числа в нулевом магнитном поле уже возможно, что позволяет надеяться на возникновение свойства медленной релаксации намагниченности.

### 6.7.1. Гистерезис на кривой $M(H)$ в первом цикле намагничивания

В процессе измерения зависимости намагниченности порошкообразных образцов от величины магнитного поля было замечено, что после приложения сильного магнитного поля при низкой температуре (2-5 К) ощутимо (до 30%) увеличивается намагниченность образца (рис. 6.21). Так, в процессе размагничивания образец демонстрирует уже бóльшие значения намагниченности, чем в процессе намагничивания. При этом такой гистерезис наблюдается только в первом цикле, в дальнейшем воспроизводится верхняя кривая.



**Рис. 6.21.** Повышение намагниченности образца SrCu<sub>2</sub>\_k1200 после приложения сильного магнитного поля (см. комментарии в тексте).

Такое поведение может быть объяснено частичной ориентацией частиц в процессе проведения измерений из-за их сильной магнитной анизотропии. Для проверки данного предположения были проведены параллельные измерения степени текстурированности и магнитной восприимчивости порошкообразного образца SrCu<sub>6</sub>\_k900 до и после приложения сильного магнитного поля (70 кЭ) при низкой температуре (2 К). Степень текстурированности анализировали при помощи функции Марча-Долласа в процессе уточнения структуры методом Ритвельда, магнитную восприимчивость оценивали из константы Кюри, полученной из зависимости  $\chi(T)$  в интервале температур 3-20 К.

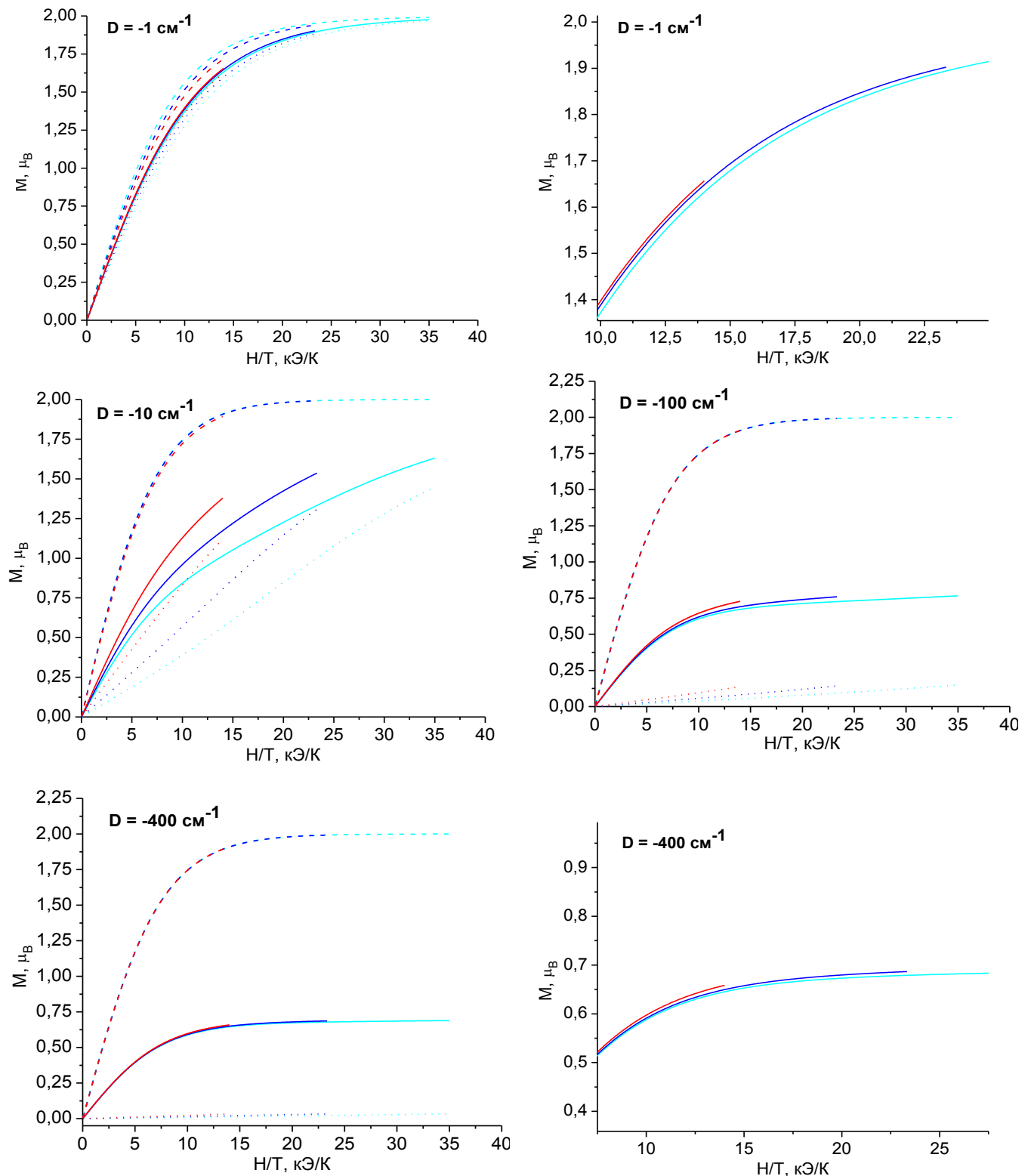
Исходный параметр  $r$  в функции Марча-Долласа составлял  $0,984 \pm 0,002$ , что соответствует частичной ориентации частиц осью  $z$  перпендикулярно оси капилляра (что довольно ожидаемо для игольчатых частиц в гравитационном поле). После приложения магнитного поля параметр  $r$  составил  $1,017 \pm 0,004$  (изменился на 3,4%), т.е. частицы стали частично ориентированы осью  $z$  вдоль оси капилляра (и вдоль приложенного поля). При этом константа Кюри возросла на  $(3,5 \pm 1)\%$ . Таким образом,  $\chi_{\parallel}$  должно превышать  $\chi_{\perp}$ , по меньшей мере, в несколько раз, что соответствует большому отрицательному значению  $D$  (появление оси легкого намагничивания).

### 6.7.2. Расхождение зависимостей $M(H/T)$ , измеренных при различных температурах

Как уже было упомянуто в обзоре литературы (раздел 3.3.1), зависимость намагниченности от поля для систем с большим по модулю значением  $D$  перестает удовлетворять функции Бриллюэна, и зависимости  $M(H/T)$ , полученные при различных температурах, должны расходиться (см. рис. 3.8, 3.9), что часто используют как доказательство наличия магнитной анизотропии. В то же время, для исследуемых в данной работе соединений зависимости  $M(H/T)$ , полученные при различных температурах, практически накладываются друг на друга (см. рис. 6.17б). Однако, если проанализировать точные формулы зависимости  $M(H/T)$  [83] для систем с магнитной анизотропией, то окажется, что сильное расхождение должно наблюдаться только для некоторых промежуточных по модулю значений  $D$ , при очень больших же значениях  $D$  зависимости средней намагниченности от  $H/T$  снова начнут накладываться. На рисунках 6.22а-е приведены модельные зависимости  $M_z(H/T)$ ,  $M_x(H/T)$  и  $M_{cp}(H/T) = \frac{M_z + 2M_x}{3}$  для случая  $E = 0$  (что соответствует случаю линейного иона) и различных по величине отрицательных значений  $D$ .

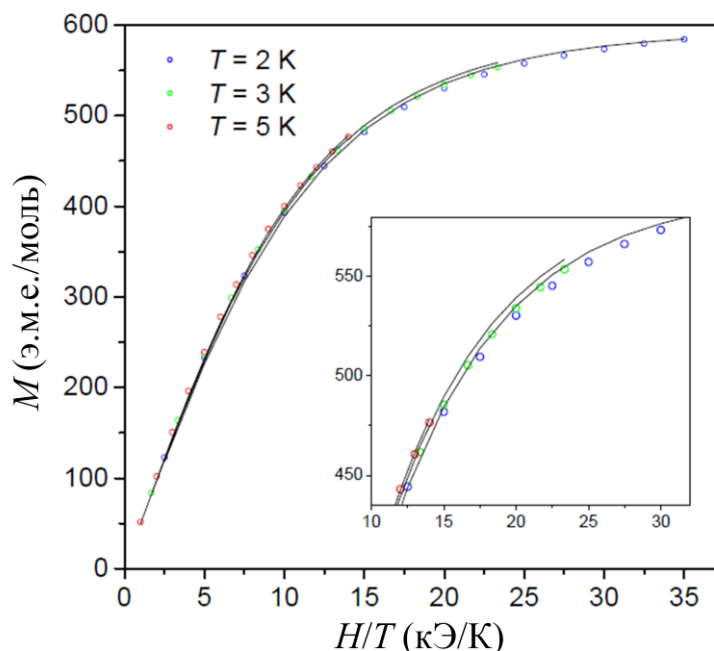
Видно, что зависимости средней намагниченности от  $H/T$  сильно расходятся для  $D = -10 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для очень малых ( $-1 \text{ см}^{-1}$ ) и очень больших ( $-400 \text{ см}^{-1}$ ) значений  $D$  практически совпадают. Однако если для малых по модулю значений  $D$  причина совпадения кривых состоит в том, что зависимости несильно отклоняются от функции Бриллюэна, то для больших значений  $D$  причина иная. В этом случае намагниченность в плоскости тяжелого намагничивания мала, и среднее значение намагниченности практически целиком определяется намагниченностью вдоль оси  $z$ , а выражение  $M_z$  зависит только от  $H/T$  при больших по модулю отрицательных  $D$ , т.к. множитель  $\exp(-D/kT)$  становится очень большим и сокращается (см. (3.7-3.10)). Заметим, что при этом средняя намагниченность насыщения (при не слишком гигантских полях) фактически будет равна половине от реальной намагниченности насыщения.

Таким образом, кривые  $M(H/T)$  могут практически накладываться друг на друга как в случае отсутствия магнитной анизотропии, так и, наоборот, в случае ярко выраженной анизотропии.



**Рис. 6.22.** Модельные кривые  $M(H/T)$  для систем с расщеплением в нулевом поле ( $D < 0$ ,  $E = 0$ ,  $S = 1$ ) для различных температур: голубые кривые соответствуют температуре 2 К, синие – 3 К, красные – 5 К. Сплошной линией показана средняя намагниченность, пунктиром –  $M_{\parallel}$ , точками –  $M_{\perp}$ .

Попытка обнаружения расхождения кривых  $M(H/T)$  была проведена с образцом SrCu<sub>2</sub>\_к1000, дополнительно отожженным в токе кислорода в течение 24 ч с целью повышения парамагнитного отклика. Полученные кривые  $M(H/T)$  для температуры 2, 3 и 5 К приведены на рисунке 6.23.



**Рис. 6.23.** Расхождение кривых  $M(H/T)$ , измеренных при различных температурах, для образца SrCu<sub>2</sub>\_к1000, дополнительно отожженного в токе кислорода в течение 24 ч.

Видно, что кривые слабо отличаются друг от друга, однако не совпадают. Это может свидетельствовать в пользу очень малого или очень большого по модулю значения  $D$ . Для анализа полученных данных была использована программа Anisofit 2.0. Для очень большого значения  $D$  были получены уточненные значения  $D = -390 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 1,87$ , для очень малого  $D = -1,2 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 1,86$ . При этом фактор достоверности для первого уточнения на два порядка отличался от аналогичного параметра для второго уточнения, что свидетельствует в пользу очень большого по модулю отрицательного значения  $D$ .

### 6.7.3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры частично ориентированного и полностью разориентированного порошка

В случае возникновения существенной магнитной анизотропии восприимчивость вдоль оси  $z$  и перпендикулярно ей будет определяться выражениями (3.12-3.13) (для  $S = 1$ ,  $E = 0$ ) [83]:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2\mu_B^2}{kT} \frac{\exp\left\{\frac{D}{kT}\right\}}{1+2\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}, \quad \chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\mu_B^2}{D} \frac{1-\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}{1+2\exp\left\{-\frac{D}{kT}\right\}}.$$



Тогда зависимость средней восприимчивости от температуры должна отклоняться от закона Кюри, этот факт также используют как свидетельство возникновения магнитной анизотропии [103, 107-109]. Однако, для очень больших отрицательных значений  $D$  (в приближении  $|D| \gg kT$ )  $\chi_{\perp} \ll \chi_{\parallel}$ , и среднее значение восприимчивости практически полностью определяется значением  $\chi_{\parallel}$  (и соответствует  $\chi_{\parallel}/3$ ). При этом зависимость средней восприимчивости от температуры будет удовлетворять закону Кюри с константой Кюри  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k}$ , что в два раза меньше константы Кюри, соответствующей спину  $S = 1$  без магнитной анизотропии. Таким образом, соотношение между концентрацией двухэлектронного окислителя  $y$  (см. раздел 6.1.1), получаемого из результатов титрования, и константой Кюри составит  $y = 1,8C$ . Напомним, что для единственного образца, для которого относительно корректно можно было получить подобное соотношение (т.е. в котором практически не содержится пероксид-ионов), мы получили значение  $y = 1,6C$  (см. раздел 6.2.1).

В случае, когда порошок образца с существенной магнитной анизотропией частично ориентирован вдоль оси  $z$ , средняя восприимчивость будет определяться выражением

$$\chi = \frac{(1+2\eta)\chi_{\parallel} + 2(1-\eta)\chi_{\perp}}{3}, \quad (6.1)$$

где параметр  $\eta$  характеризует степень ориентированности частиц ( $\eta = 0$  соответствует случаю полного разупорядочения,  $\eta = 1$  в случае, когда все частицы ориентированы вдоль оси  $z$ ). Тогда соотношение между восприимчивостью частично ориентированного образца  $\chi_{or}$  и полностью разориентированного  $\chi_{rnd}$  составит:

$$\frac{\chi_{or}}{\chi_{rnd}} = 1 + \frac{2\eta(1-\chi_{\perp}/\chi_{\parallel})}{1+2\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}}. \quad (6.2)$$

В пределе высоких температур это соотношение будет стремиться к 1, тогда как в пределе низких температур к величине  $1+2\eta$ .

Чтобы оценить величину  $D$  с использованием уравнений (3.12, 3.13, 6.2), было проведено исследование зависимости  $\chi_{or}/\chi_{rnd}(T)$  образца SrCu6\_k1000. Для этого измеряли намагниченность образца в поле 3кЭ при температурах 2-300 К до и после приложения поля в 70 кЭ. Полученный в результате аппроксимации экспериментальных точек выражением 6.2 параметр  $D \approx -400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6.24). Отметим, что это значение хорошо согласуется с оценкой, полученной из анализа зависимостей намагниченности от поля.

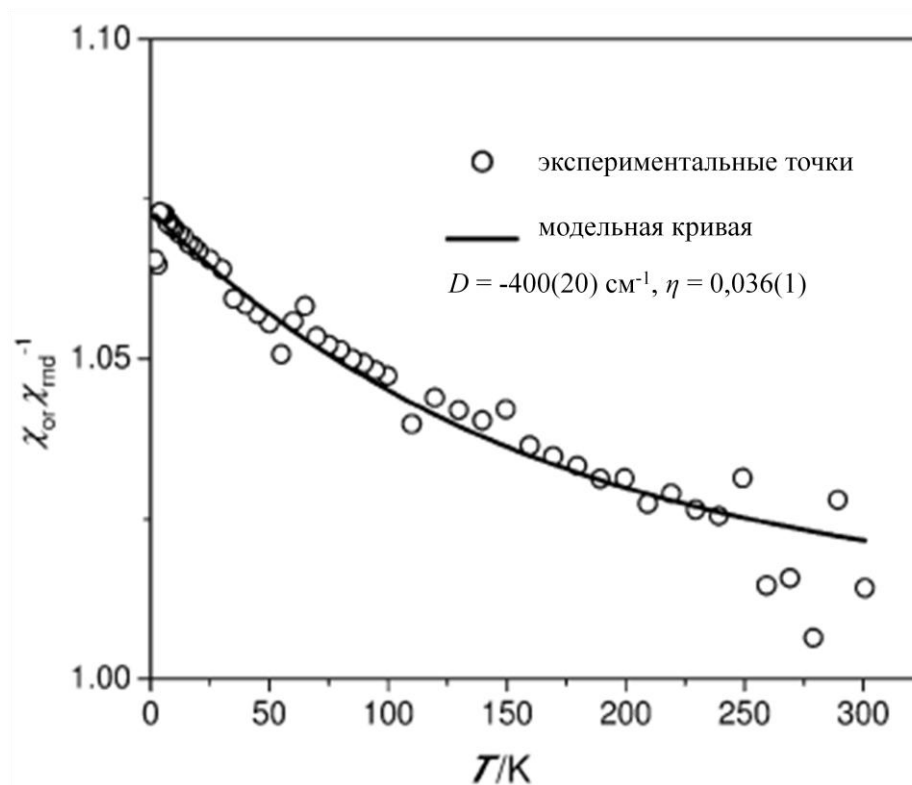


Рис. 6.24. Зависимость  $\chi_{\text{or}}/\chi_{\text{rnd}}(T)$  для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000.

#### 6.7.4. Концентрация парамагнитных центров

Таким образом, в исследуемых образцах обнаружена сильная магнитная анизотропия с большим по модулю отрицательным значением  $D \approx -400 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует наличию ярко выраженной оси легкого намагничивания. При этом соответствие зависимости намагниченности от поля функции Бриллюэна, как и соответствие зависимости восприимчивости от температуры закону Кюри, являются кажущимися и обусловлены большой абсолютной величиной  $D$ .

Используя полученное соотношение между "константой Кюри"  $C$ , получаемой из зависимости магнитной восприимчивости от температуры, и количеством парамагнитных ионов трехвалентной меди в образце, можно оценить долю "окисленной" меди относительно всех имеющихся в образце медных атомов. Результаты полученной оценки приведены в таблице 6.7. Как видно из приведенных данных, лишь часть меди находится в образцах в окисленном состоянии. В наиболее "окисленном" образце доля трехвалентной меди достигает величины в 40%.

**Таблица 6.7.** Константа Кюри  $C$ , мольная доля ионов трехвалентной меди  $y$  и доля трехвалентной меди относительно всей содержащейся в образце меди для образцов  $SrCu_2$  и  $SrCu_6$ , отожженных в различных условиях.

условия отжига	$T, ^\circ C$	$C, \text{э.м.е.} \cdot K/\text{моль}$	$y(\text{Cu})$	$\frac{Cu(III)}{Cu(I) + Cu(III)} 100\%$
аргон	1000	0,005	0,009	4,5
	1100	0,004	0,007	3,5
	1200	0,002	0,004	2
воздух	1000	0,019	0,034	17
	1100	0,020	0,036	18
	1200	0,011	0,020	10
кислород	900	0,042	0,076	38
	1000	0,043	0,078	39
	1100	0,040	0,073	36,5
	1200	0,035	0,063	31,5
$SrCu_6$ , кислород	900	0,094	0,171	29
	1000	0,090	0,163	27
	1100	0,082	0,149	25
	1200	0,091	0,165	28

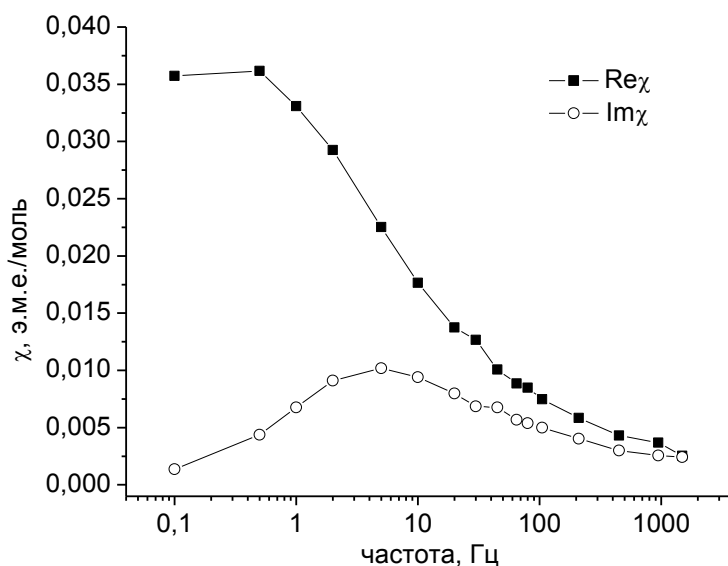
## 6.8. Измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле

### 6.8.1. Зависимость магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля

Поскольку исследуемые соединения демонстрируют сильную магнитную анизотропию с отрицательным значением параметра  $D$ , а одной из важнейших характеристик таких объектов является время релаксации спина, важными представляются исследования в переменном магнитном поле. Для подробного исследования был выбран образец  $SrCu_6$ \_к1000 с большим содержанием меди и одним из наибольших парамагнитных откликов среди исследуемых ( $C = 0,090 \text{ э.м.е.} \cdot K/\text{моль}$ ).

Измерения в переменном магнитном поле наглядно продемонстрировали наличие медленной релаксации намагниченности: так, в поле 1,5 кЭ при температуре  $T = 2 \text{ К}$  для данного образца наблюдается характерный пик на зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты и S-образный вид зависимости действительной компоненты (рис. 6.25). При малых частотах образец успевает отреагировать на изменения поля, и его действительная компонента восприимчивости фактически совпадает по величине с

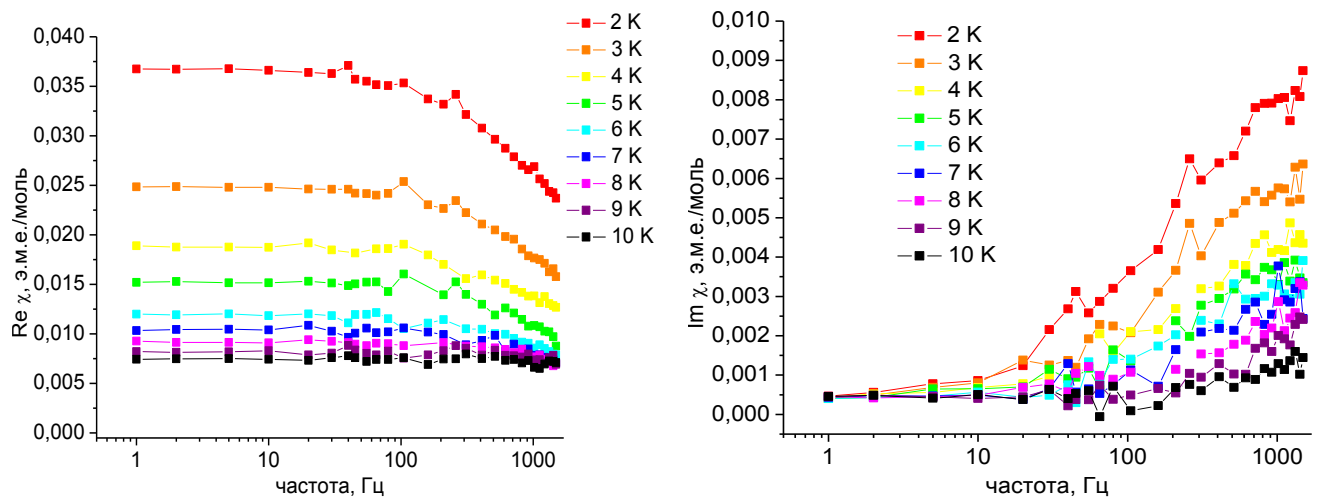
равновесным (изотермическим) значением, получаемым в статических измерениях. При больших частотах значение действительной компоненты восприимчивости уменьшается на порядок. Это говорит о том, что практически все релаксационные процессы происходят в приведенном частотном интервале. Положение пика на зависимости мнимой компоненты восприимчивости определяется характерным временем релаксации спина и в данном примере соответствует времени 30 мс.



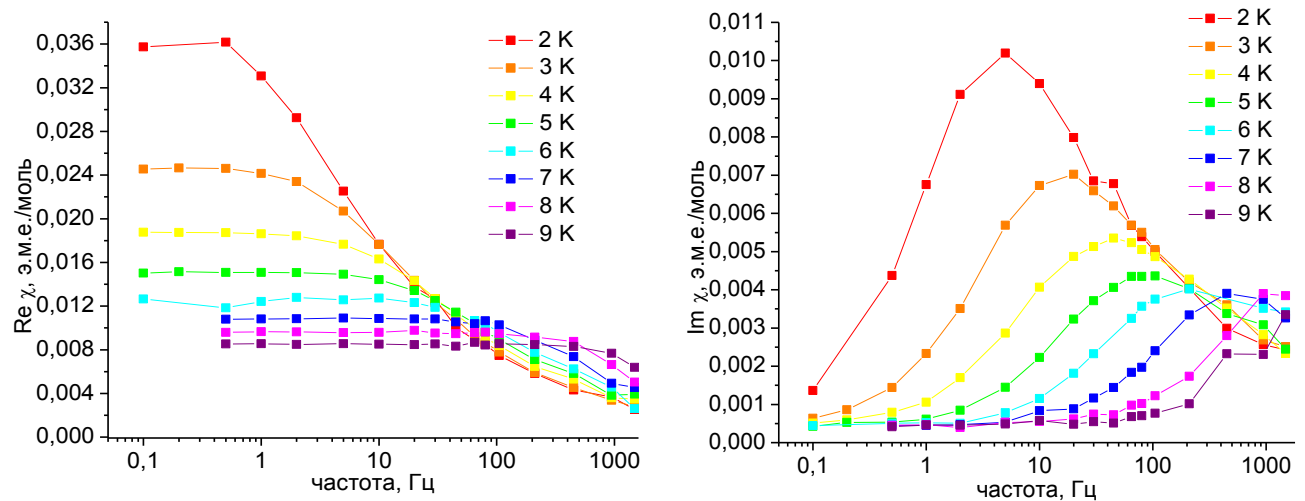
**Рис. 6.25.** Зависимость действительной (Re) и мнимой (Im) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000, полученная в постоянном внешнем магнитном поле 1,5 кЭ при температуре 2 К.

На рисунках 6.26-6.27 показаны полученные зависимости действительной и мнимой компонент магнитной восприимчивости образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000 от частоты переменного поля в нулевом внешнем постоянном магнитном поле и в поле 1,5 кЭ при температурах 2-10 К. Видно, что если в поле 1,5 кЭ наблюдаются характерные пики и перегибы при частотах 10-1000 Гц, то в отсутствие внешнего поля в интервал до 1400 Гц попадают только "хвосты" пиков, т.е. они сдвигаются в более высокочастотную область, что соответствует существенному уменьшению времени релаксации, хотя наличие особенностей на зависимостях восприимчивости от частоты не вызывает сомнений. Это довольно частое явление для SIM [101-103, 137] связано с повышением вероятности туннелирования в отсутствие поля, что влечет за собой существенное уменьшение времени релаксации.

Для определения оптимальных условий, способствующих бóльшим временам релаксации, было проведено исследование зависимости магнитодинамических свойств от внешнего поля при постоянной температуре 2 К.



**Рис. 6.26.** Зависимости действительной (слева) и мнимой (справа) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000, полученные в нулевом постоянном внешнем магнитном поле при различных температурах.



**Рис. 6.27.** Зависимости действительной (слева) и мнимой (справа) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000, полученные в постоянном внешнем магнитном поле 1,5 кЭ при различных температурах.

### 6.8.2. Зависимость магнитодинамических свойств от величины постоянного внешнего магнитного поля

В дальнейшем зависимость действительной и мнимой компонент восприимчивости от частоты будет анализироваться с использованием модифицированной модели Дебая (3.17) [191]:

$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \chi_S$$

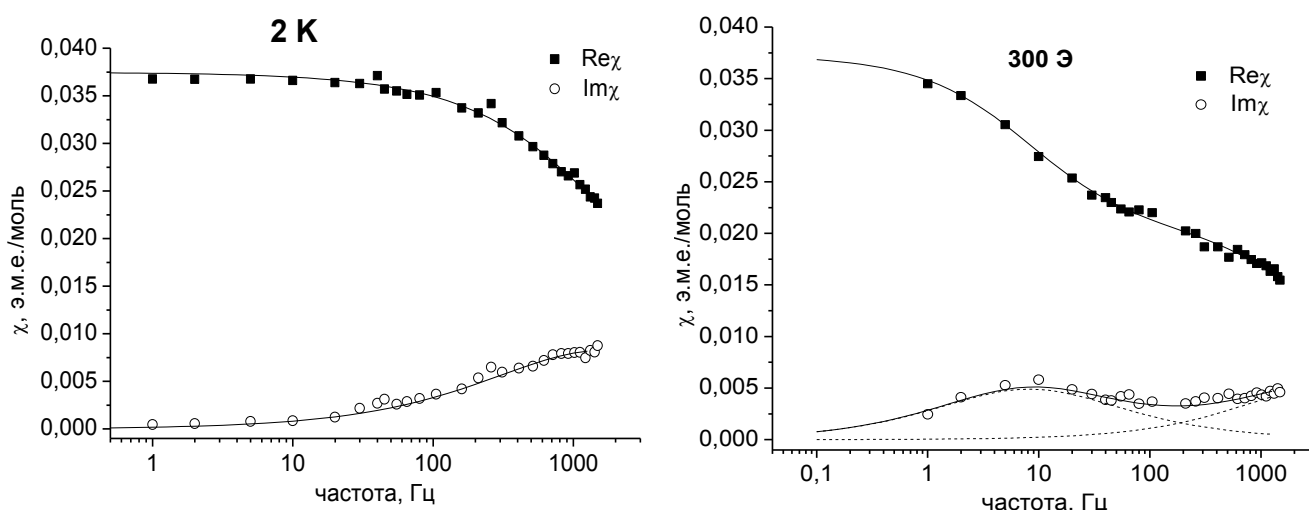
и для отдельных компонент:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{(\chi_T - \chi_S) \left[ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}, \quad (6.3)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}. \quad (6.4)$$

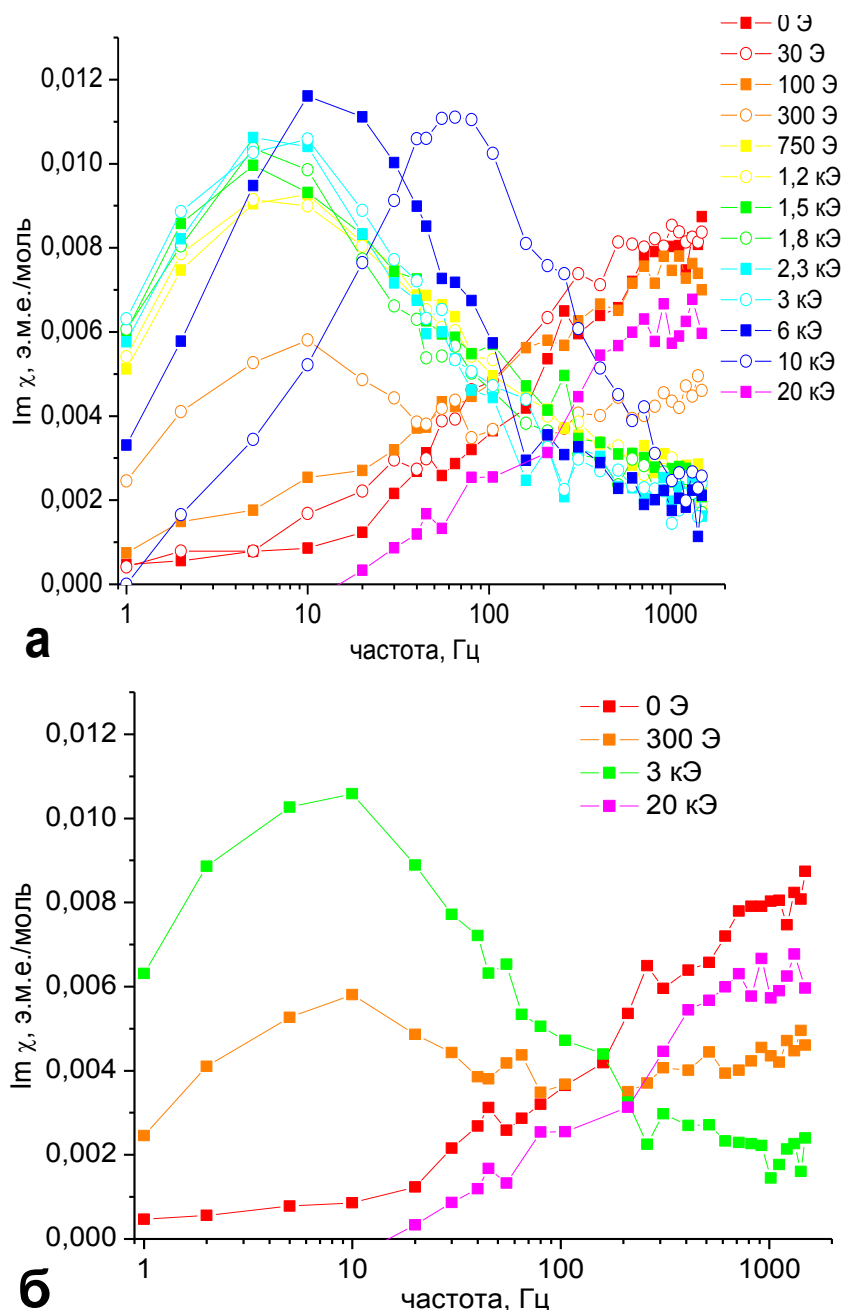
Интересующими в ходе анализа параметрами являются время релаксации  $\tau$  и параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  (0 соответствует идеально узкому распределению, 1 – бесконечно широкому). Для использования выражений требуется частоту  $\nu$  пересчитывать в угловую частоту  $\omega$ . Кроме того, показательными будут построения Коула-Коула  $\chi''(\chi')$ , иллюстрирующие количество путей релаксации [110] (см. раздел 3.3.4).

В целях повышения точности определения упомянутых параметров, уточняли одновременно обе зависимости  $\chi''(\nu)$  и  $\chi'(\nu)$  с использованием программного обеспечения Origin 8.0. На рисунке 6.28 приведены два примера экспериментальных зависимостей  $\chi''(\nu)$  и  $\chi'(\nu)$  для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученные при температуре 2 К в полях 0 и 300 Э, и результат их моделирования с использованием уравнений 6.3-6.4. При дальнейшем обсуждении, как правило, будем приводить только зависимость мнимой компоненты восприимчивости от частоты, как наиболее показательную, хотя уточнение в каждом из случаев проводили по обеим зависимостям.



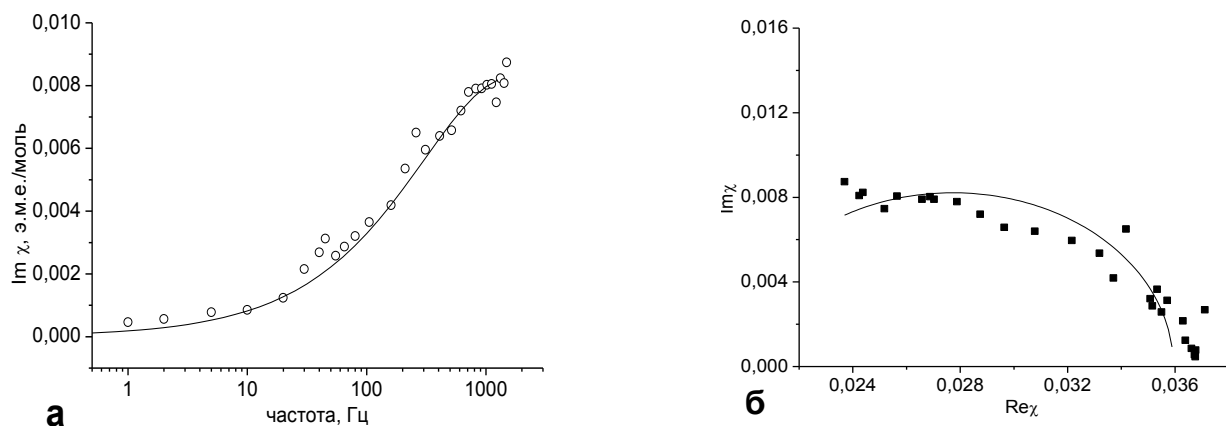
**Рис. 6.28.** Зависимости действительной (Re) и мнимой (Im) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученные в постоянном внешнем магнитном поле 0 Э (слева) и 300 Э (справа) при температуре 2 К и результат их моделирования уравнениями (6.3-6.4).

Полученные зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты при разных внешних полях для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000 приведены на рисунке 6.29а. Как видно из рисунка, зависимость  $\text{Im}\chi(\nu)$  претерпевает существенные изменения с увеличением поля. Все полученные зависимости можно разделить на несколько групп, внутри которых отличия будут минимальны, тогда как между группами различия значительны. Чтобы подчеркнуть этот факт, оставим на графике только несколько наиболее характерных зависимостей (рис. 6.29б).



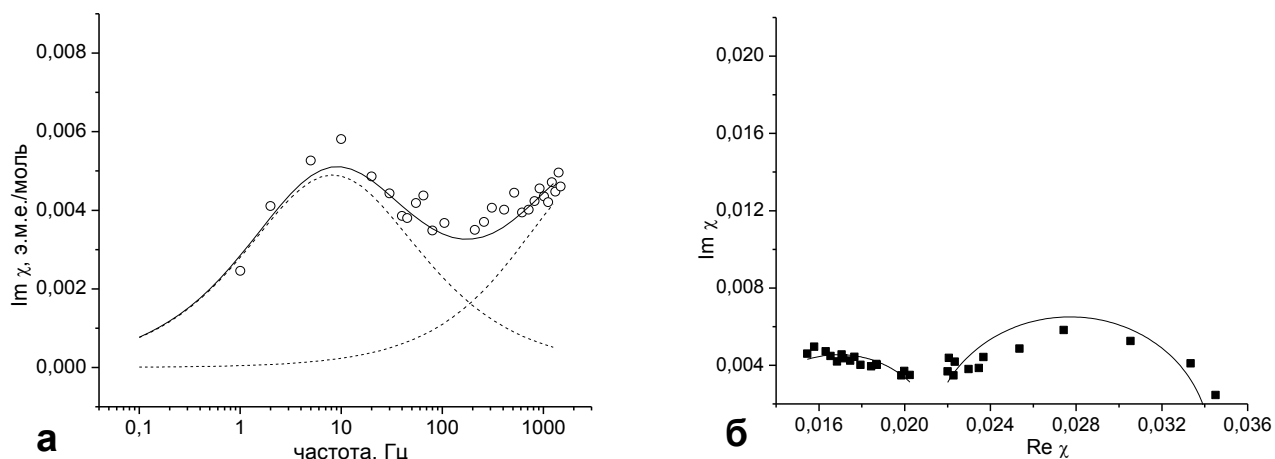
**Рис. 6.29.** Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000, полученные в различных постоянных внешних магнитных полях при температуре 2 К.

В отсутствие внешнего магнитного поля на зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты наблюдается подъем на высокочастотной границе измерений, что соответствует пику, лежащему при бóльших частотах. При этом при более низких частотах никаких пиков не наблюдается (рис. 6.29б, 6.30а). Зависимость Коула-Коула  $\chi''(\chi')$  представляет собой часть полуокружности, что также свидетельствует в пользу наличия одного механизма релаксации (рис. 6.30б). Аналогично выглядит зависимость при 30 Э.



**Рис. 6.30.** Зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученная в нулевом постоянном внешнем магнитном поле при температуре 2 К (а) и соответствующий график Коула-Коула (б).

По мере увеличения внешнего магнитного поля наряду с высокочастотным пиком возникает пик при умеренных частотах в области около 10 Гц. Так, на зависимости при 300 Э отчетливо наблюдается два пика (рис. 6.29б, 6.31а), соответствующий график Коула-Коула при этом представляет две пересекающиеся хорошо разрешимые полуокружности (рис. 6.31б), что соответствует наличию двух механизмов релаксации.

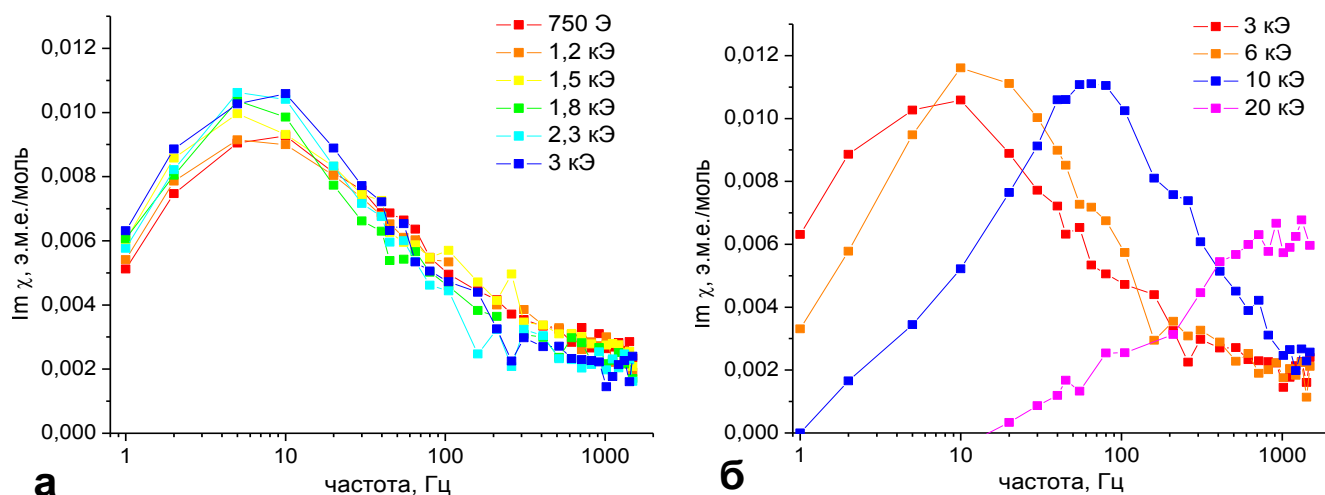


**Рис. 6.31.** Зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученная в постоянном внешнем магнитном поле 300 Э при температуре 2 К (а) и соответствующий график Коула-Коула (б).

При дальнейшем увеличении поля основным становится низкочастотный пик, а высокочастотный уже значительно подавлен (рис. 6.29б, поле 3 кЭ). В интервале полей 750 Э - 3 кЭ зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты практически идентичны (рис. 6.32а), на них ярко выражен один пик около 10 Гц.

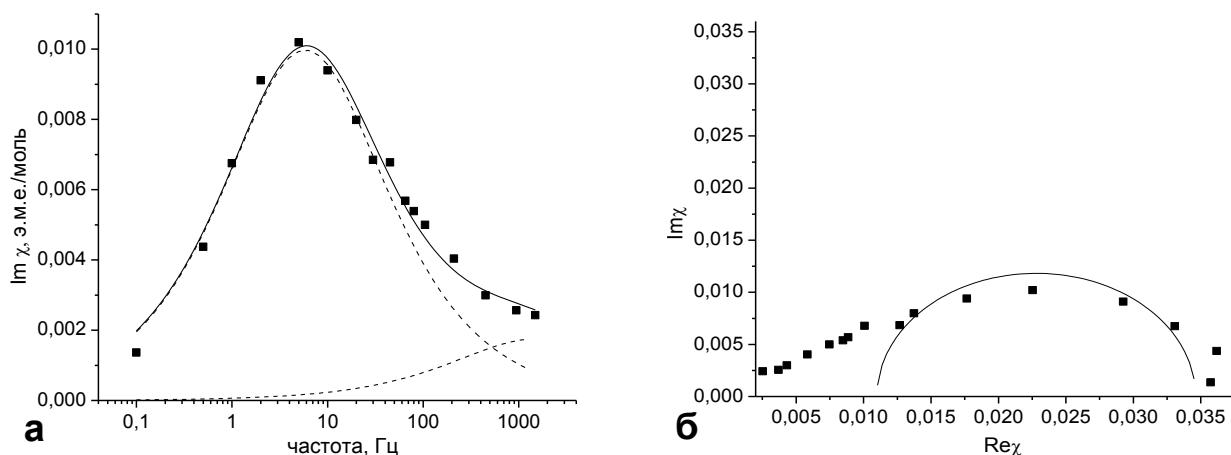
Однако очевидно, что пик асимметричен (рис. 6.33а), что можно связать с примешиванием высокочастотного механизма. Действительно, например, зависимость при 1,5 кЭ можно представить как суперпозицию основного пика около 10 Гц и небольшого "хвоста" от





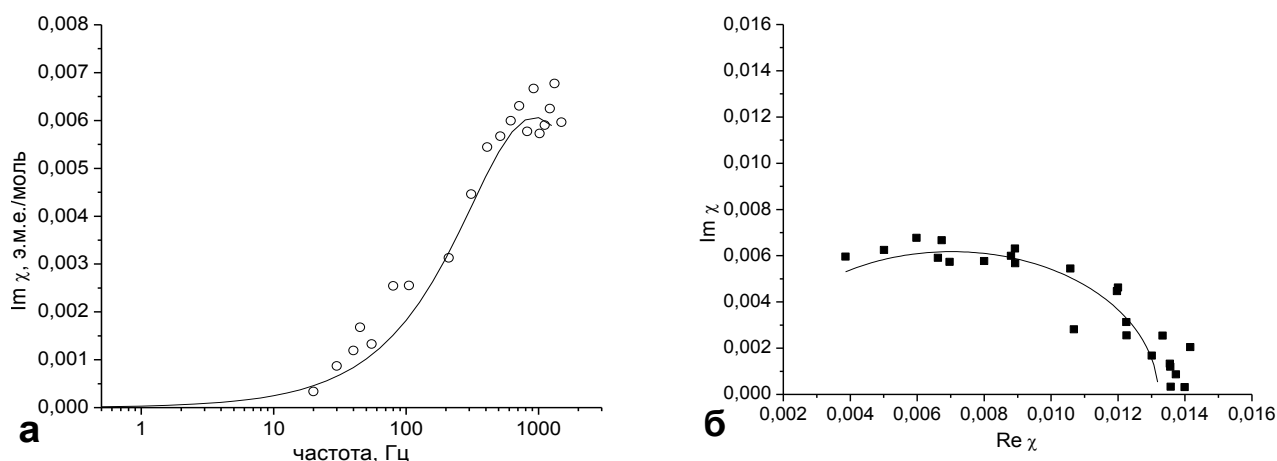
**Рис. 6.32.** а) Неизменность положения пика на зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000 при температуре 2 К в интервале внешних постоянных магнитных полей 750-3000 Э. б) Постепенный сдвиг этого пика в область больших частот по мере увеличения внешнего постоянного магнитного поля от 3 до 20 кЭ.

высоочастотного пика. График Коула-Коула (рис. 6.33б) подтверждает это предположение, поскольку представляет собой очевидно асимметричную полуокружность, что свидетельствует о примешивании второго механизма релаксации к основному.



**Рис. 6.33.** Зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученная в постоянном внешнем магнитном поле 1,5 кЭ при температуре 2 К (а) и соответствующий график Коула-Коула (б).

При полях, больших, чем 3 кЭ, положение основного пика начинает сдвигаться в сторону бóльших частот (рис. 6.32б), пока не выйдет за величину 1400 Гц. Так, на зависимости в 20 кЭ наблюдается уже только высокочастотный пик, характерный для зависимости в 0 Э (рис. 6.29б, 6.32б, 6.34).



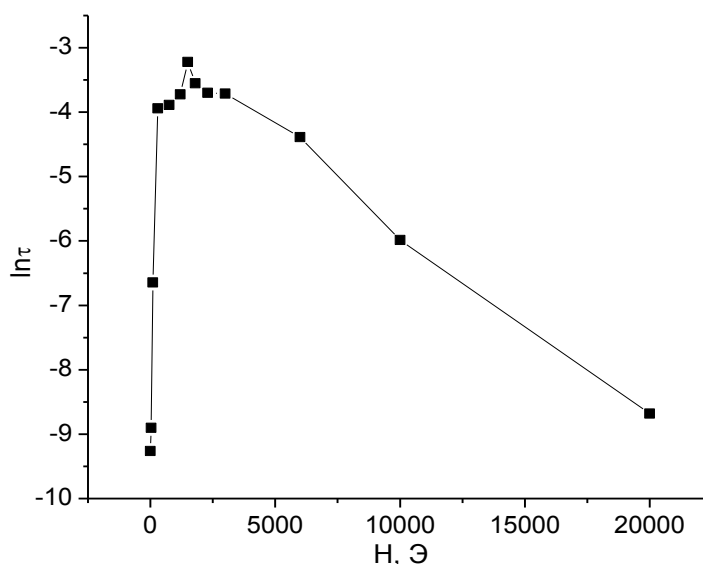
**Рис. 6.34.** Зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000, полученная в постоянном внешнем магнитном поле 20 кЭ при температуре 2 К (а) и соответствующий график Коула-Коула (б).

Однако стоит отметить, что если во всех полях до 10 кЭ значение действительной компоненты восприимчивости при низких частотах близко к значению, получаемому в статических экспериментах, то в поле 10 кЭ и 20 кЭ низкочастотное значение действительной компоненты восприимчивости значительно меньше. Это говорит о том, что в больших полях возникает новый механизм, характеризуемый большими временами релаксации.

Времена релаксации, соответствующие каждому из пиков, и параметры  $\alpha$  для различных внешних полей приведены в таблице 6.8. Построенная на их основе зависимость времени релаксации от внешнего поля показана на рисунке 6.35. Параметр  $\alpha$  для высокочастотного пика по имеющимся данным достоверно определить не удалось, как правило, это значение принимали равным 0,2.

**Таблица 6.8.** Время релаксации для низкочастотного ( $\tau_1$ ) и высокочастотного ( $\tau_2$ ) механизмов и параметр распределения времен релаксации  $\alpha_1$  для образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000 при различных внешних магнитных полях  $H$  и температуре 2 К.

$H$ , Э	$\tau_1$ , с	$\alpha_1$	$\tau_2$ , с
0	0,000095 (14)	0,34	
30	0,000136 (15)	0,39	
100	0,0013 (4)	0,50	$1,17(14) \cdot 10^{-4}$
300	0,0194 (18)	0,34	$4,5(12) \cdot 10^{-5}$
750	0,0205 (12)	0,37	$9(4) \cdot 10^{-5}$
1200	0,0241 (12)	0,38	$1,9(6) \cdot 10^{-4}$
1500	0,040 (4)	0,19	0,0017 (5)
1800	0,0286 (14)	0,31	$1,6(6) \cdot 10^{-4}$
2300	0,0247 (11)	0,29	$7(4) \cdot 10^{-5}$
3000	0,0244 (11)	0,31	$6(5) \cdot 10^{-5}$
6000	0,0124 (4)	0,19	$10(7) \cdot 10^{-5}$
10000	0,00251 (7)	0,19	
20000	0,00017 (2)	0,11	



**Рис. 6.35.** Зависимость времени релаксации намагниченности образца SrCu<sub>6</sub>\_k1000 от внешнего постоянного магнитного поля (температура  $T = 2$  К).

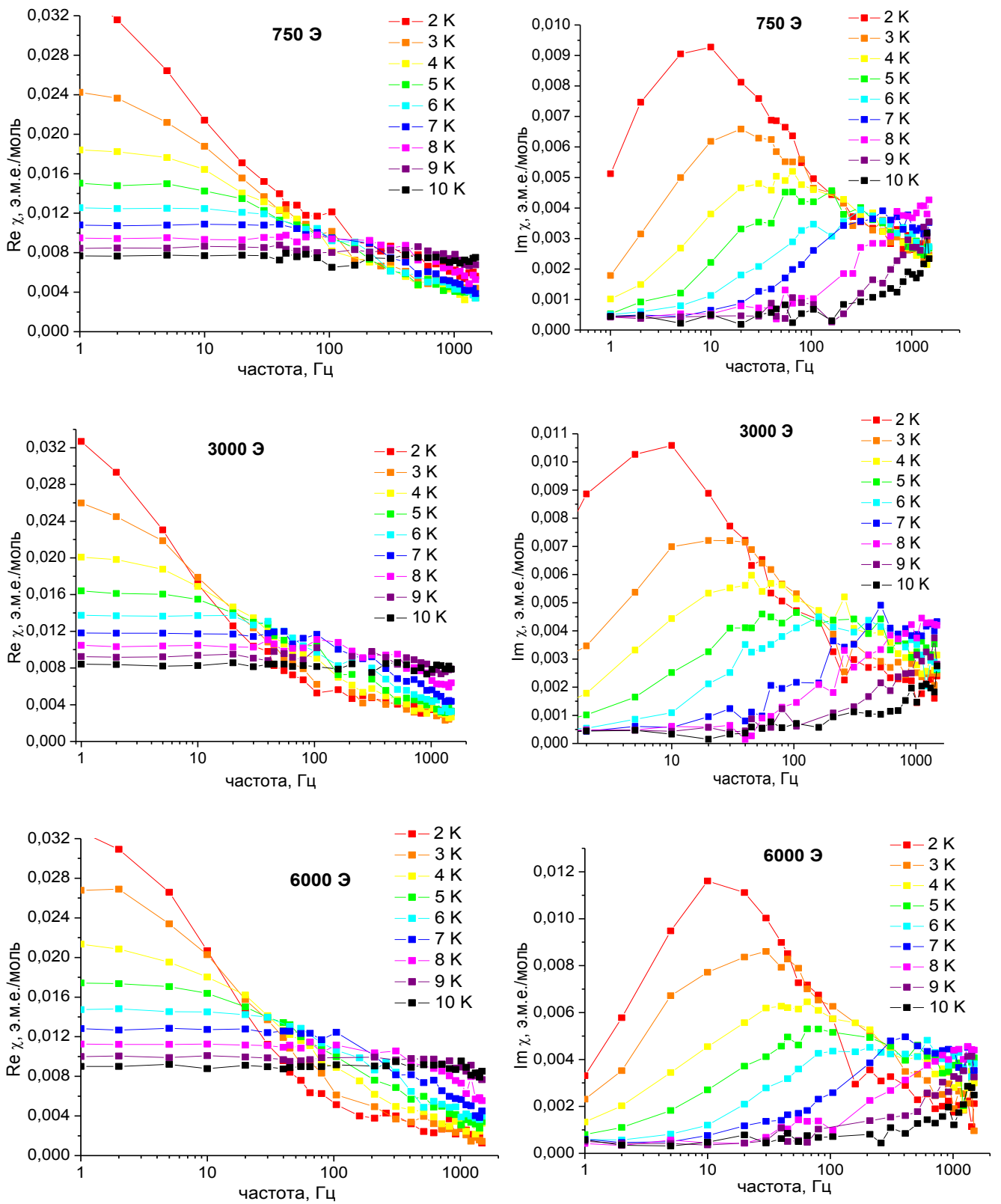
Из данных таблицы и рисунка видно, что существует некоторый оптимальный интервал полей (300-3000 Э), в пределах которого время релаксации максимально и практически не зависит от поля при определенной температуре. При более низких и более высоких же полях время релаксации значительно падает, ухудшая тем самым практические свойства образца как мономолекулярного магнита.

Похожую зависимость времени релаксации от поля ранее наблюдали для ионов Fe(II) [92, 101] и объясняли конкуренцией двух процессов релаксации: при малых полях время релаксации понижается за счет квантового туннелирования, а при больших за счет прямого процесса релаксации с испусканием фонона (см. раздел 3.2.2, рис. 3.6). При промежуточных полях оба эти процесса не так значительны и время релаксации определяется механизмом Орбаха.

Для дальнейшего исследования зависимости времени релаксации от температуры были выбраны четыре промежуточных поля: 750 Э, 1500 Э, 3 кЭ, 6 кЭ и еще поле 0 Э.

### 6.8.3. Зависимость времени релаксации намагниченности от температуры

Зависимости  $\chi''(\nu)$  и  $\chi'(\nu)$  для обсуждаемого образца в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля и в поле 1,5 кЭ уже были приведены на рисунках 6.26-6.27. Аналогичные зависимости для полей 750 Э, 3 кЭ и 6 кЭ приведены на рисунке 6.36.



**Рис. 6.36.** Зависимости действительной (слева) и мнимой (справа) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца  $\text{SrCu}_6\text{-k}1000$ , полученные в постоянном внешнем магнитном поле 750 Э, 3 кЭ и 6 кЭ при различных температурах.

Все приведенные зависимости имеют схожий характер. На всех зависимостях мнимой компоненты восприимчивости от частоты наблюдается характерный пик, положение которого сдвигается в сторону больших частот (и, соответственно, меньших времен релаксации) с повышением температуры. Исключением, как уже обсуждалось, являются зависимости в нулевом внешнем постоянном магнитном поле, в которых присутствует пик в высокочастотной области, а пик при средних частотах подавлен. Отметим, что во всех зависимостях в отсутствие внешнего поля пики демонстрируют асимметрию, что говорит о присутствии высокочастотного пика и в этих случаях. Полученные характерные времена релаксации и параметры  $\alpha$  для всех исследованных условий приведены в таблице 6.9.

**Таблица 6.9.** Время релаксации  $\tau$  и параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  для образца SrCu<sub>6</sub>к1000 при различных внешних магнитных полях  $H$  и температурах  $T$ .

$H$ , Э	$T$ , К	$\tau$ , с	$\alpha$	$T$ , К	$\tau$ , с	$\alpha$
0	2	0,000095 (14)	0,34	7	0,00005 (3)	0,40
	3	0,000112 (16)	0,38	8	0,00005 (3)	0,18
	4	0,00015 (2)	0,44	9	0,00004 (3)	0,08
	5	0,00006 (2)	0,37	10	0,00002 (4)	0,17
	6	0,00006 (3)	0,38			
	750	2	0,0179 (10)	0,44	7	0,000324 (19)
3		0,0066 (5)	0,41	8	0,00010 (3)	0,16
4		0,00235 (12)	0,47	9	0,000042 (16)	0,30*
5		0,00140 (11)	0,47	10	0,000023 (17)	0,30*
6		0,00057 (4)	0,42			
1500 Э		2	0,025 (2)	0,43	7	0,000289 (8)
	3	0,0076 (5)	0,40	8	0,00015 (4)	0,14
	4	0,00274 (17)	0,47	9	0,000052 (11)	0,20*
	5	0,00134 (9)	0,44	10	0,000027 (11)	0,20*
	6	0,00057 (4)	0,40			
	3000	2	0,0233 (10)	0,38	7	0,00021 (3)
3		0,0076 (4)	0,35	8	0,00010 (2)	0,16
4		0,0028 (2)	0,46	9	0,000039 (15)	0,30*
5		0,00110 (7)	0,49	10	0,000019 (14)	0,30*
6		0,00066 (4)	0,40			
6000		2	0,0117 (3)	0,25	7	0,000397 (2)
	3	0,0071 (4)	0,35	8	0,000096 (19)	0,30*
	4	0,00289 (13)	0,44	9	0,000038 (17)	0,30*
	5	0,0023 (5)	0,24	10	0,000019 (14)	0,30*
	6	0,0014 (2)	0,15			

\*параметр не уточняли

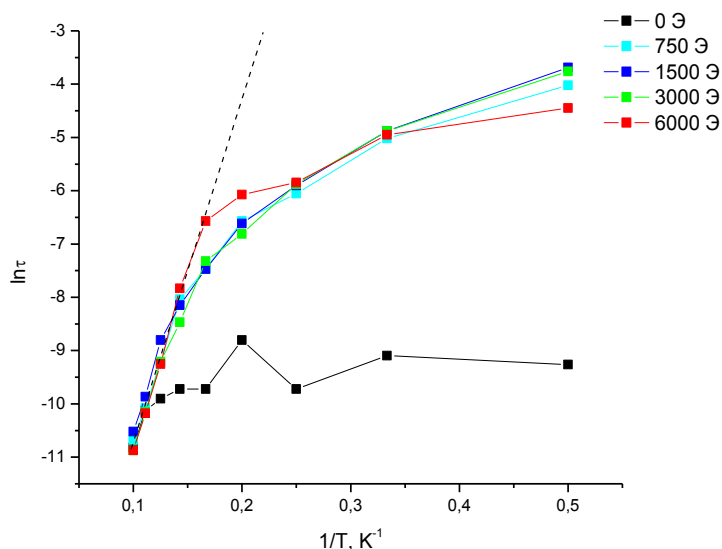
Отметим довольно большое значение параметра  $\alpha$ , что свидетельствует о широком распределении времен релаксации и, вероятно, связано с различным окружением магнитных ионов в решетке апатита. Действительно, внутри гексагонального канала в качестве соседей

ионов меди могут выступать гидроксид-ионы, пероксид-ионы, вакансии, а также сами ионы меди. Природа соседа может влиять на величину кристаллического поля, в котором находится магнитный ион меди и, соответственно, на ее магнитные свойства.

Зависимость времени релаксации от температуры для температурно-зависимого механизма Орбаха должна удовлетворять уравнению Аррениуса (3.4)

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(U/kT),$$

т.е. соответствовать прямой в координатах  $\ln\tau(1/T)$ . Соответствующая зависимость для всех пяти серий измерений приведена на рисунке 6.37.



**Рис. 6.37.** Зависимость времени релаксации намагниченности образца SrCu6\_к1000 от  $1/T$  при различных внешних постоянных магнитных полях.

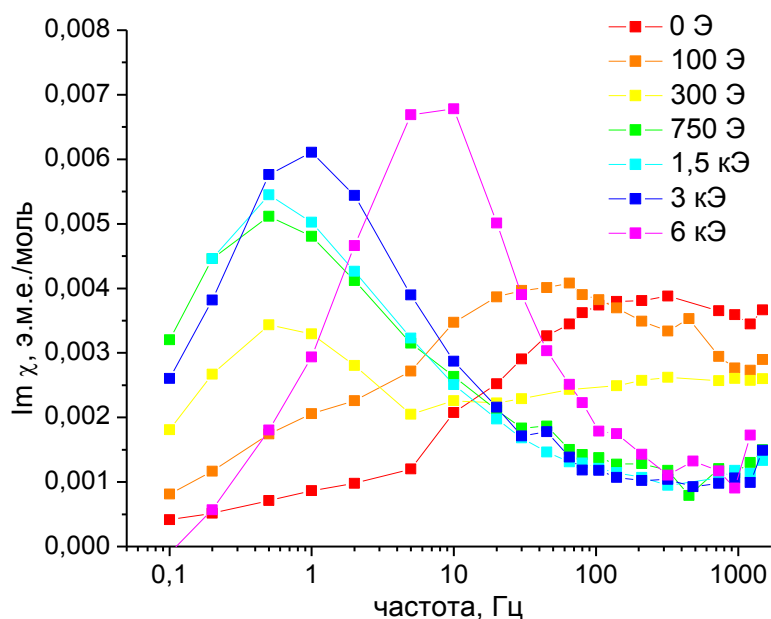
Видно, что при понижении температуры все зависимости существенно отклоняются от линейной в сторону более низких времен релаксации. Это наблюдается практически всегда для соединения со свойствами SIM на основе d-элементов и связано с процессами туннелирования при низких температурах (см., например, [92, 134, 142]). В то же время, в области более высоких температур (6-10 К) графики можно аппроксимировать линейной зависимостью, причем ее угол наклона практически одинаков для всех серий экспериментов. Полученная оценка высоты энергетического барьера составляет  $U = 45 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . Стоит отметить, что данная величина гораздо меньше теоретического значения  $U = |D| \cdot S^2 \approx 400 \text{ см}^{-1}$ . Занижение практически наблюдаемого энергетического барьера по сравнению с теоретическим значением часто наблюдается для мономолекулярных магнитов и обычно связывается с существенным вкладом туннелирования в процессы релаксации спина. Отметим, что туннелирование облегчается по мере уменьшения спина магнитного центра, а исследуемая система характеризуется спином, равным 1, что является минимально возможным значением для таких систем. Таким образом, существенное занижение величины энергетического барьера

по сравнению с теоретическим значением довольно ожидаемо. Тем не менее, полученная величина энергетического барьера по порядку величины схожа с аналогичными показателями для большинства SIM на основе d-металлов.

Рассчитанная по этим параметрам температура блокировки  $T_{B100} = 3,0$  К. Однако из-за туннелирования времени релаксации в 100 с в данном образце не удается достичь даже при приложении внешнего магнитного поля. Максимально достижимые времена составляют величину порядка 0,05 с. В отсутствие внешнего магнитного поля релаксация в основном происходит за счет туннелирования, поэтому время релаксации не зависит от температуры и составляет величину порядка  $10^{-4}$  с.

#### 6.8.4. Влияние разбавления парамагнитных центров на магнитодинамические свойства

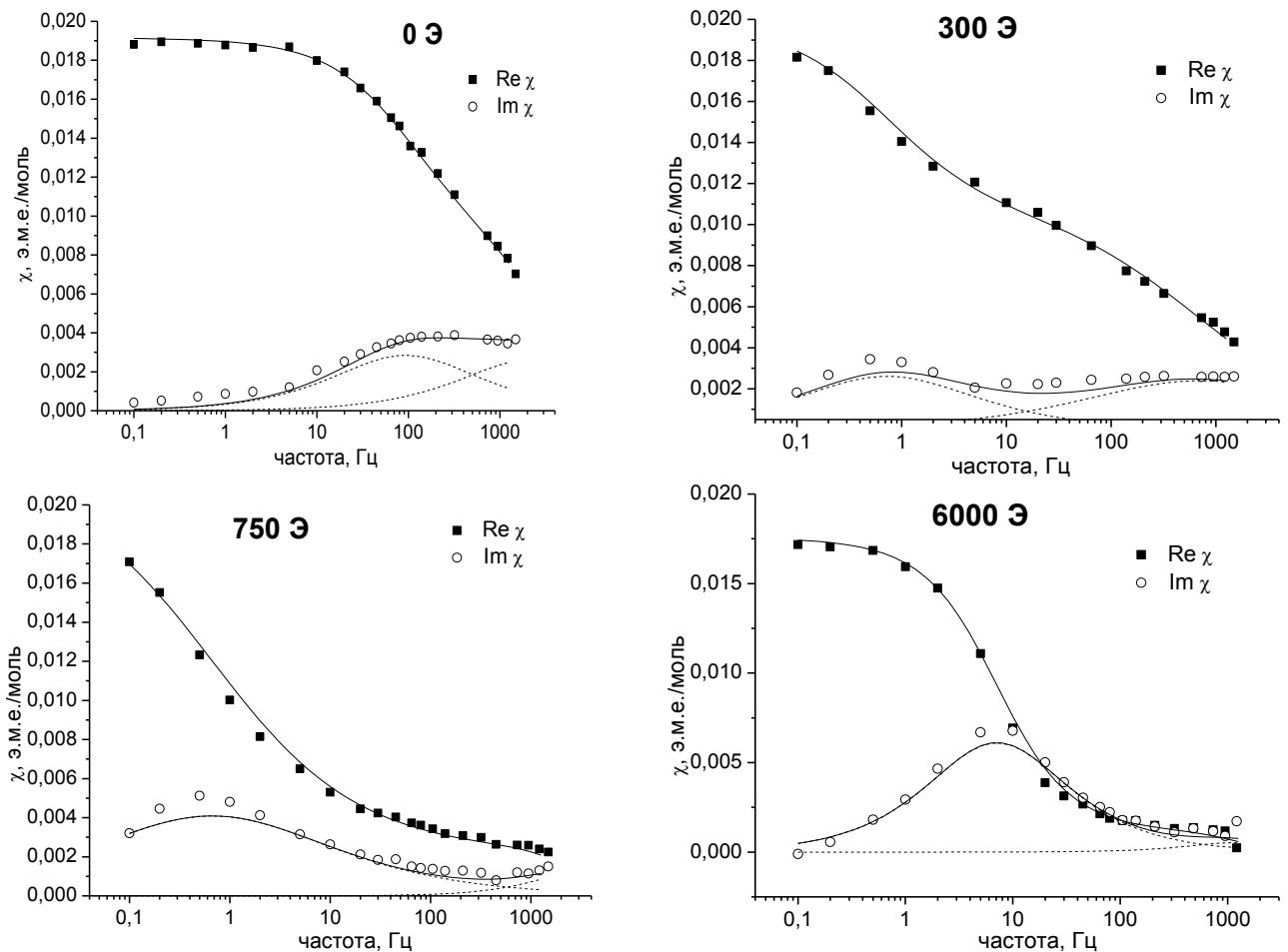
Для изучения влияния разбавления на магнитные свойства был исследован образец SrCu<sub>2</sub>\_к900 с меньшей концентрацией меди. Согласно величине парамагнитного отклика (см. табл. 6.7), концентрация парамагнитных центров в нем в 2,1 раза меньше, чем в предыдущем образце. Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты, полученные в различных внешних магнитных полях, для образца SrCu<sub>2</sub>\_к900 приведены на рисунке 6.38.



**Рис. 6.38.** Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>2</sub>\_к900, полученные в различных постоянных внешних магнитных полях при температуре 2 К.

В целом зависимость магнитных свойств от внешнего поля совпадает с таковой для более концентрированного образца. Каждую зависимость можно описать комбинацией двух пиков: высокочастотного и низкочастотного (рис. 6.39), при этом высокочастотный пик характеризуется существенной интенсивностью только в малых внешних полях (0, 100 Э), а при

более высоких полях начинает преобладать низкочастотный пик, хотя некоторый вклад от высокочастотного пика сохраняется.



**Рис. 6.39.** Зависимости действительной (Re) и мнимой (Im) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>2</sub>-к900, полученные в постоянном внешнем магнитном поле 0 Э, 300 Э, 750 Э и 6 кЭ при температуре 2 К и результат их моделирования уравнениями (6.3-6.4).

Полученные из анализа приведенных на рисунке 6.38 кривых времена релаксации спина, соответствующие низкочастотному ( $\tau_1$ ) и высокочастотному ( $\tau_2$ ) пику приведены в таблице 6.10. Зависимость времени релаксации спина в образце SrCu<sub>2</sub>-к900 от внешнего магнитного поля в сравнении с аналогичной зависимостью для образца SrCu<sub>6</sub>-к1000 приведена на рисунке 6.40.

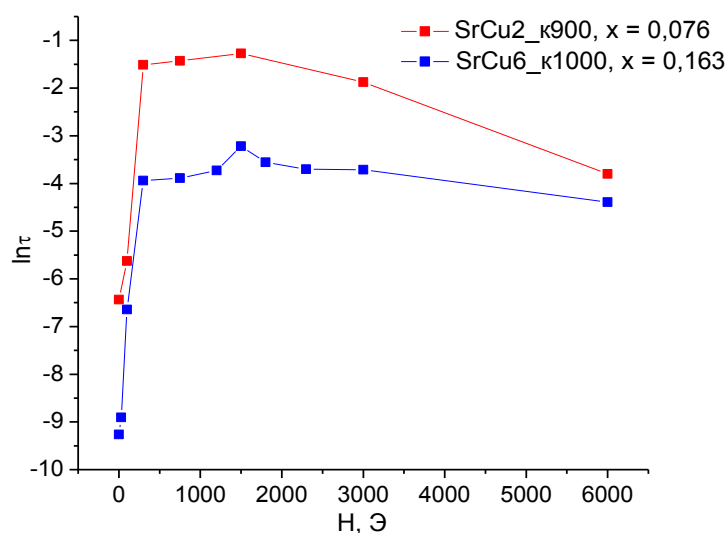
Видно, что характер приведенных на рисунке зависимостей аналогичен: сначала при повышении поля до 300 Э время релаксации резко возрастает, при промежуточных значениях поля оно примерно постоянно, а затем начинает уменьшаться, т.е. существует оптимальный интервал полей 300-3000 Э, для которого время релаксации максимально. Отличием менее концентрированного образца является только увеличение времени релаксации в оптимальных полях на порядок, что может быть объяснено меньшей ролью процессов туннелирования (вклад которого значителен при низких температурах). Эффект частичного подавления туннелирования (что сопровождается повышением времени релаксации) при понижении



концентрации магнитных центров нередко наблюдают в SIM на основе d-металлов [134] и связывают с ослаблением фактора диполь-дипольного взаимодействия соседних центров.

**Таблица 6.10.** Время релаксации для низкочастотного ( $\tau_1$ ) и высокочастотного ( $\tau_2$ ) механизмов и параметр распределения времен релаксации  $\alpha_1$  для образца SrCu2\_к900 при различных внешних магнитных полях  $H$  и температуре 2 К.

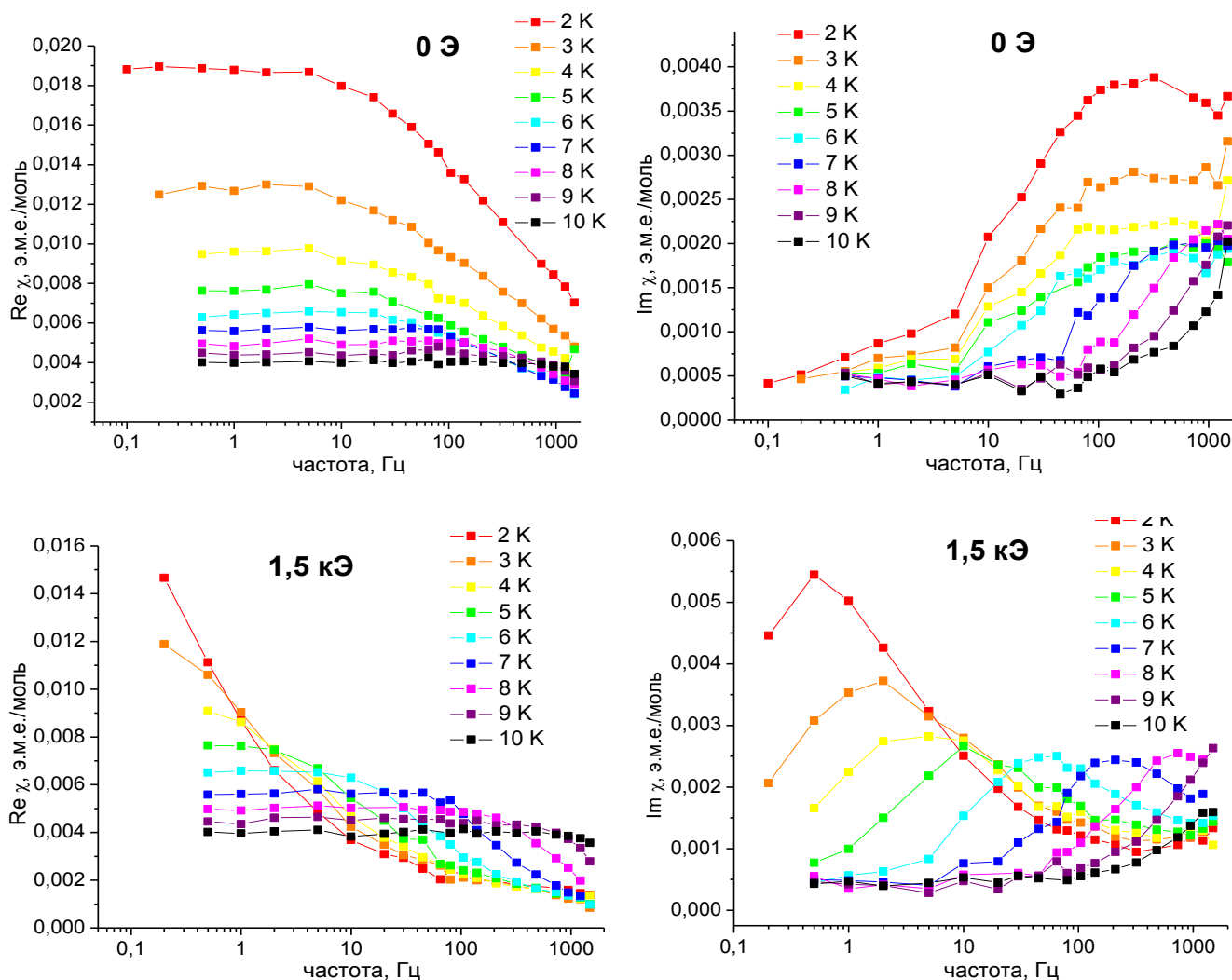
поле, Э	$\tau_1$ , с	$\alpha_1$	$\tau_2$ , с
0 Э	0,0016 (5)	0,30	$6(5) \cdot 10^{-5}$
100 Э	0,0036 (7)	0,49	$7(5) \cdot 10^{-5}$
300 Э	0,220 (13)	0,34	$23(9) \cdot 10^{-5}$
750 Э	0,24 (3)	0,50	$6(4) \cdot 10^{-5}$
1,5 кЭ	0,28 (3)	0,47	$10^* \cdot 10^{-5}$
3 кЭ	0,153 (8)	0,33	$9(6) \cdot 10^{-5}$
6 кЭ	0,0224 (10)	0,19	$13(10) \cdot 10^{-5}$



**Рис. 6.40.** Зависимость времени релаксации намагниченности образца SrCu2\_к900 от внешнего постоянного магнитного поля в сравнении с аналогичной зависимостью образца SrCu6\_к1000 (температура  $T = 2$  К). Мольная доля парамагнитных центров  $x$  составляет 0,076 для более разбавленного и 0,163 для более концентрированного образца.

Зависимости действительной и мнимой компоненты магнитной восприимчивости образца SrCu2\_к900 от частоты внешнего переменного магнитного поля при разных температурах в нулевом постоянном внешнем магнитном поле и в "оптимальном" поле 1500 Э приведены на рисунке 6.41.

Приведенные зависимости аналогичны таковым для более концентрированного образца SrCu6\_к1000: в 1,5 кЭ присутствуют характерные пики и перегибы на зависимостях мнимой и действительной компонент восприимчивости соответственно, которые свидетельствуют о наличии релаксации магнитного момента. По мере увеличения температуры пики последовательно сдвигаются в область высоких частот. Зависимости в нулевом поле также демонстрируют характерные особенности, однако пики расположены в области частот больше



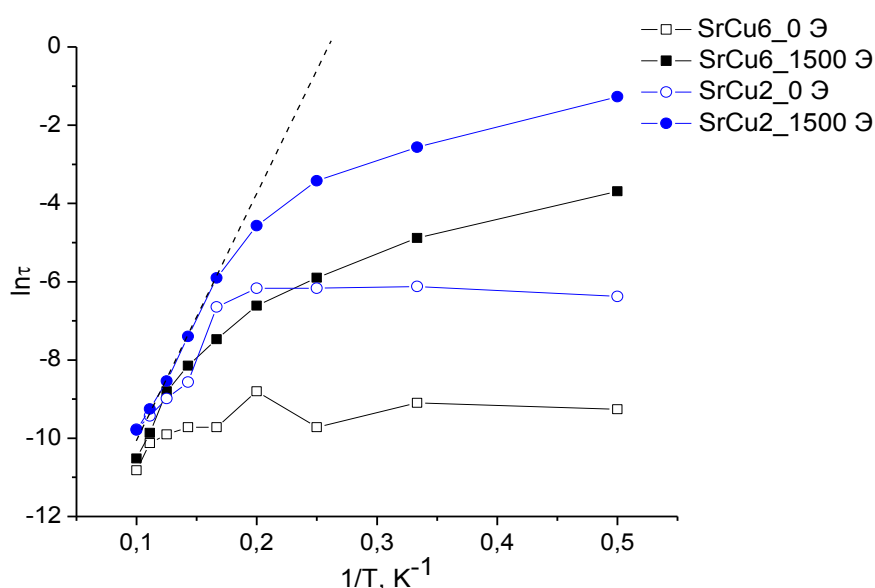
**Рис. 6.41.** Зависимости действительной (слева) и мнимой (справа) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образца SrCu<sub>2</sub>\_к900, полученные в нулевом постоянном внешнем магнитном поле и поле 1,5 кЭ при различных температурах.

1400 Гц и на график попадают только "хвосты" пиков, как и в образце SrCu<sub>6</sub>\_к1000. Существенным отличием, однако, является сдвиг пиков в нулевом поле в сторону меньших частот по сравнению с более концентрированным образцом, т.е. увеличение времени релаксации в нулевом поле, что также связано с уменьшением роли туннелирования при понижении концентрации магнитных центров.

Полученные в результате анализа данных зависимостей времена релаксации и параметры распределения времен релаксации  $\alpha$  приведены в таблице 6.11. Соответствующая зависимость  $\ln\tau(1/T)$  в сравнении с полученными ранее такими же зависимостями для более концентрированного образца SrCu<sub>6</sub>\_к1000 приведена на рисунке 6.42.

**Таблица 6.11.** Время релаксации  $\tau$  и параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  для образца SrCu2\_к900 при различных температурах  $T$  в нулевом внешнем магнитном поле и в поле 1500 Э.

$T, K$	0 Э		1500 Э	
	$\tau, c$	$\alpha$	$\tau, c$	$\alpha$
2	0,0016 (5)	0,30	0,28 (3)	0,47
3	0,0026 (8)	0,23	0,077 (6)	0,49
4	0,0027 (11)	0,17	0,0326 (19)	0,46
5	0,0018 (5)	0,20	0,0104 (7)	0,40
6	0,0013 (5)	0,14	0,00272 (19)	0,40
7	0,00019 (5)	0,29	0,00061 (4)	0,24
8	0,00011 (3)	0,15	0,000195 (11)	0,22
9	0,00008 (3)	0,03	0,000096 (4)	0*
10	0,000057 (2)	0*	0,000056 (4)	0*



**Рис. 6.42.** Зависимость времени релаксации намагниченности образца SrCu2\_к900 от  $1/T$  при различных внешних постоянных магнитных полях в сравнении с аналогичной зависимостью для образца SrCu6\_к1000.

Как видно из рисунка, разбавление положительно сказывается на свойствах исследуемого соединения. Так, зависимость  $\ln\tau(1/T)$  для менее концентрированного образца SrCu2\_к900 в нулевом внешнем магнитном поле выходит на плато при значительно больших временах релаксации, чем для образца SrCu6\_к1000. Отклонение от аррениусовской зависимости для измерений в поле 1,5 кЭ также наблюдается при меньших температурах, а максимальное достигнутое время релаксации составляет 0,3 с, что на порядок превосходит аналогичный показатель образца SrCu6\_к1000. Полученная величина эффективного энергетического барьера для образца SrCu2\_к900 составила  $U = 43,9 (2) \text{ см}^{-1}$ , что в пределах точности совпадает с оценкой для более концентрированного образца. Таким образом, разбавление не влияет на величину эффективного энергетического барьера, однако позволяет повысить время релаксации спина за счет подавления процессов туннелирования.

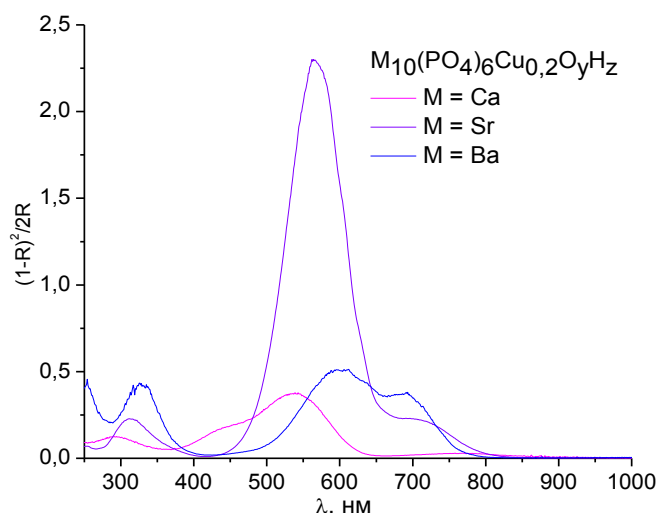
## 7. Кальциевые и бариевые фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах

Из литературных данных известно, что медь в виде линейных ионов  $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$  может встраиваться в гексагональные каналы как стронциевых фосфатов со структурой апатита, так и кальциевых и бариевых аналогов [15]. При варьировании катиона щелочноземельного металла наблюдается изменение окраски получаемых соединений. Для исследования зависимости магнитных свойств иона  $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$  от природы щелочноземельного катиона были получены и исследованы кальциевый и бариевый фосфаты со структурой апатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_y\text{H}_z$  (образец CaCu2) и  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_y\text{H}_z$  (образец BaCu2), содержащие в гексагональных каналах ионы меди.

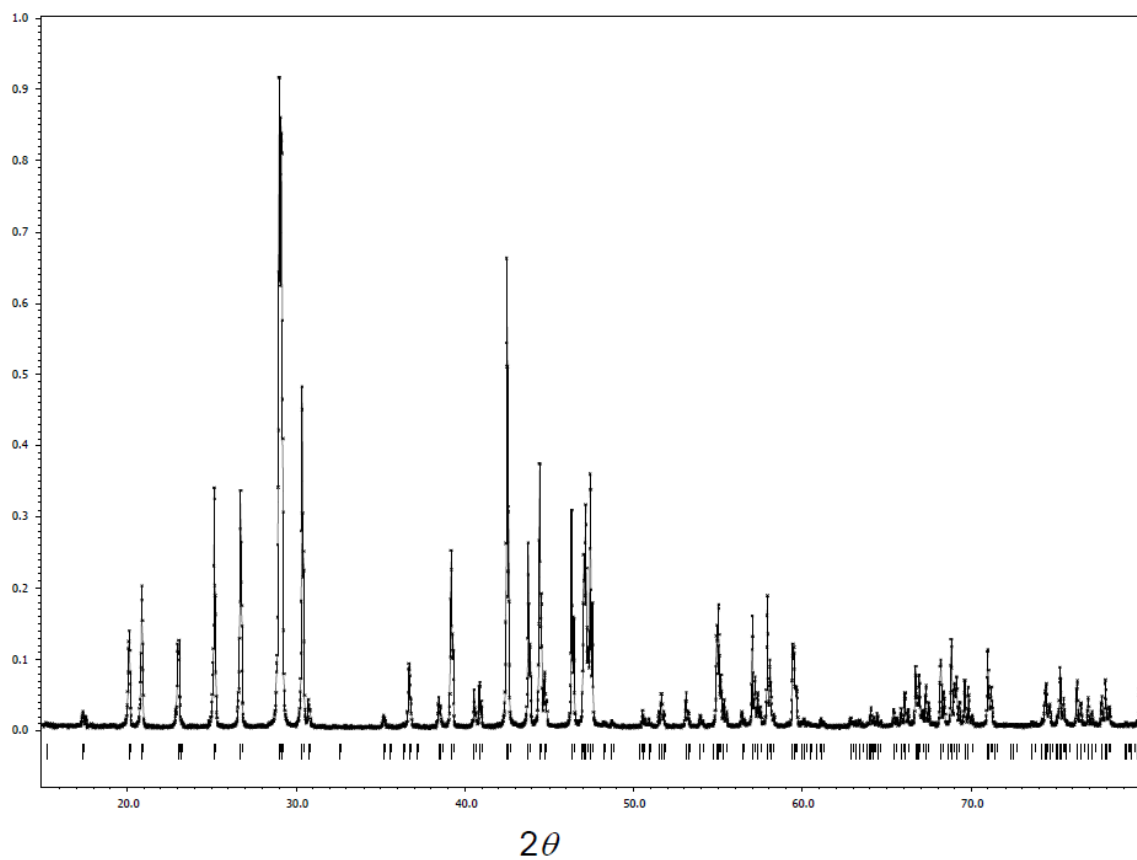
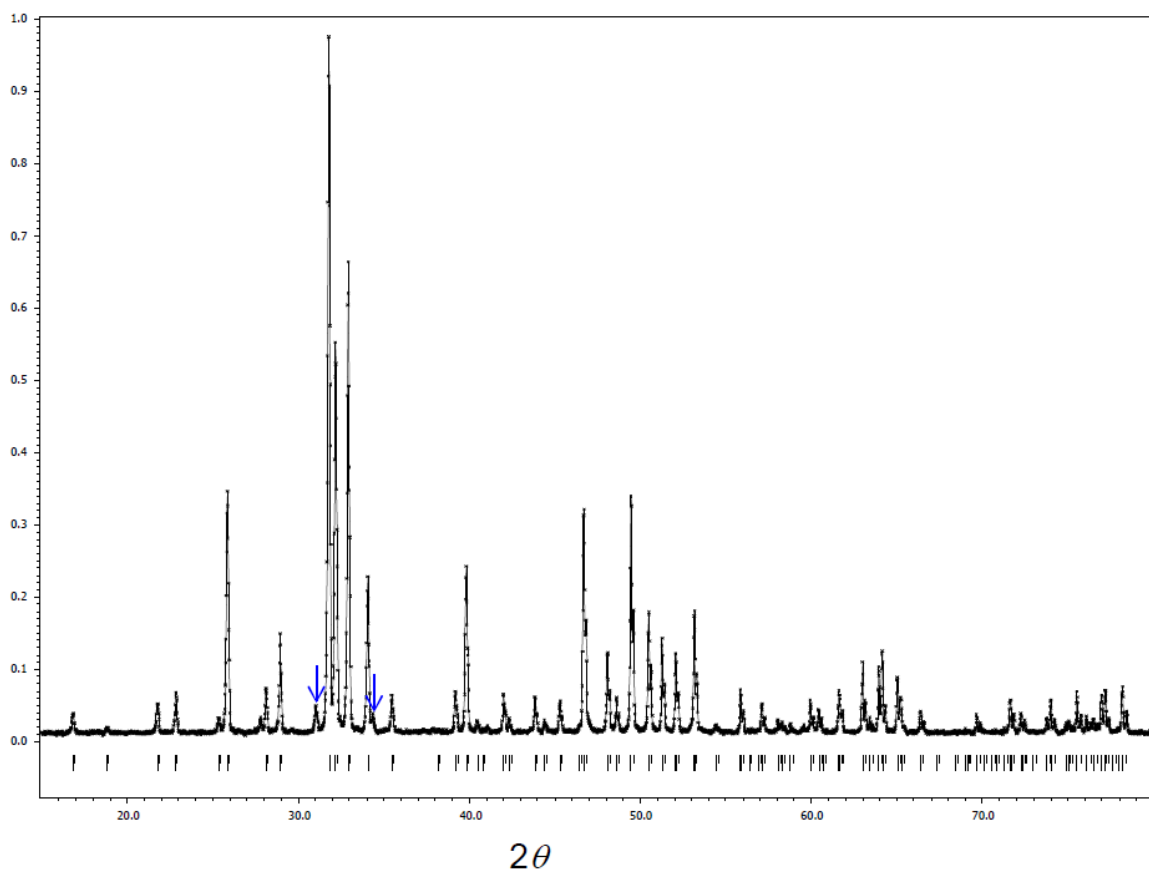
### 7.1. Рентгенофазовый анализ, спектры диффузного отражения, КР-спектры, спектры XANES, концентрация парамагнитных центров

Согласно данным рентгенофазового анализа, бариевый образец представляет собой чистую апатитную фазу, в кальциевом образце наблюдали небольшую примесь  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (см. рис. 7.2).

Аналогично стронциевым образцам, полученные кальциевые и бариевые фосфаты, содержащие ионы меди в гексагональных каналах, обладают интенсивной окраской (см. рис. 4.1), однако полосы поглощения в видимой области, связанные с введением ионов меди, сдвигаются (рис. 7.1), что влечет за собой изменение цвета. В спектре диффузного отражения и кальциевого, и бариевого образцов присутствует поглощение около 300 нм, обусловленное присутствием в образцах пероксид-ионов. Качественно можно отметить, что количество пероксид-ионов в решетке, видимо, возрастает в ряду кальций-стронций-барий.

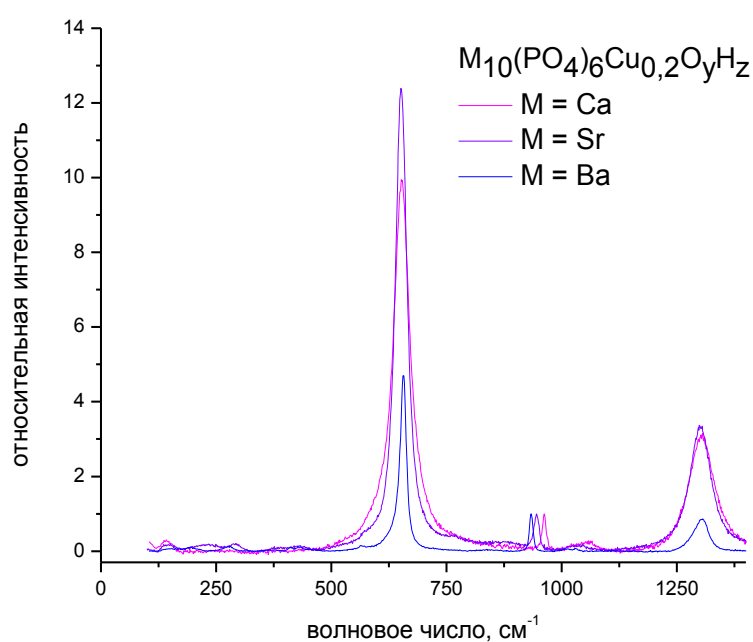


**Рис. 7.1.** Спектры диффузного отражения образцов  $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), отожженных на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.2.** Рентгенограммы образцов  $\text{CaCu}_2$  (вверху) и  $\text{BaCu}_2$  (внизу). Приведено положение рефлексов, соответствующих апатитной фазе. В кальциевом образце наблюдается примесь  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , соответствующие ей пики отмечены стрелками.

Спектры комбинационного рассеяния кальциевого и бариевого образцов очень похожи на спектр стронциевого аналога (рис. 7.3): во всех трех спектрах присутствует резонансный пик около  $650\text{ см}^{-1}$ , соответствующий симметричным колебаниям иона  $[\text{O-Cu-O}]$ , при этом его положение практически не изменяется ( $653\text{ см}^{-1}$  для кальциевого образца,  $651$  для стронциевого и  $657$  для бариевого), в то время как основной фосфатный пик последовательно сдвигается при переходе от одного образца к другому ( $962\text{ см}^{-1}$  для кальциевого образца,  $945$  для стронциевого и  $934$  для бариевого). Этот факт может говорить о слабом взаимодействии купратного иона (по сравнению с фосфатной группой) с решеткой апатита. Однако, возможно, что на положение этого пика оказывают влияние несколько факторов, действие которых компенсируется, что и приводит к постоянству положения резонансного пика в исследуемых образцах.

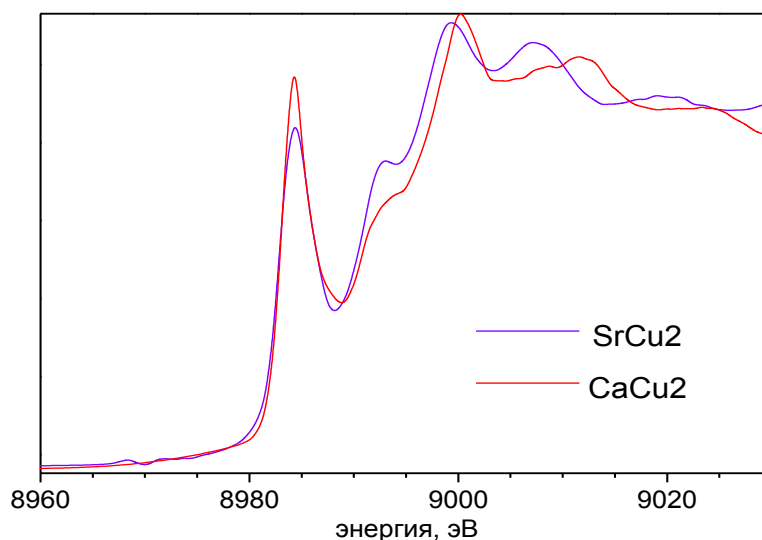


**Рис. 7.3.** Спектры КР образцов  $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), отожженных на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$ .

В спектре поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для кальциевого образца (рис. 7.4) наблюдаются те же предкраевые особенности, что ранее были зафиксированы для стронциевого аналога. Так, в спектре перед краем поглощения присутствуют два пика, ранее отнесенных к меди в степени окисления +1 и +3, причем их положение идентично положению пиков для стронциевого образца.

Для повышения доли парамагнитной меди в образцах  $\text{CaCu}_2$  и  $\text{BaCu}_2$  они были подвергнуты дополнительному отжигу в токе сухого кислорода при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры полученных как кальциевого, так и бариевого образца подчиняются закону Кюри-Вейса с небольшим значением константы Вейса, которая не превышает  $1\text{ К}$  для каждого из образцов. Константа Кюри для обоих соединений составляет величину порядка  $C = 0,053\text{ э.м.е.}\cdot\text{К/моль}$ , что близко к аналогичному значению для

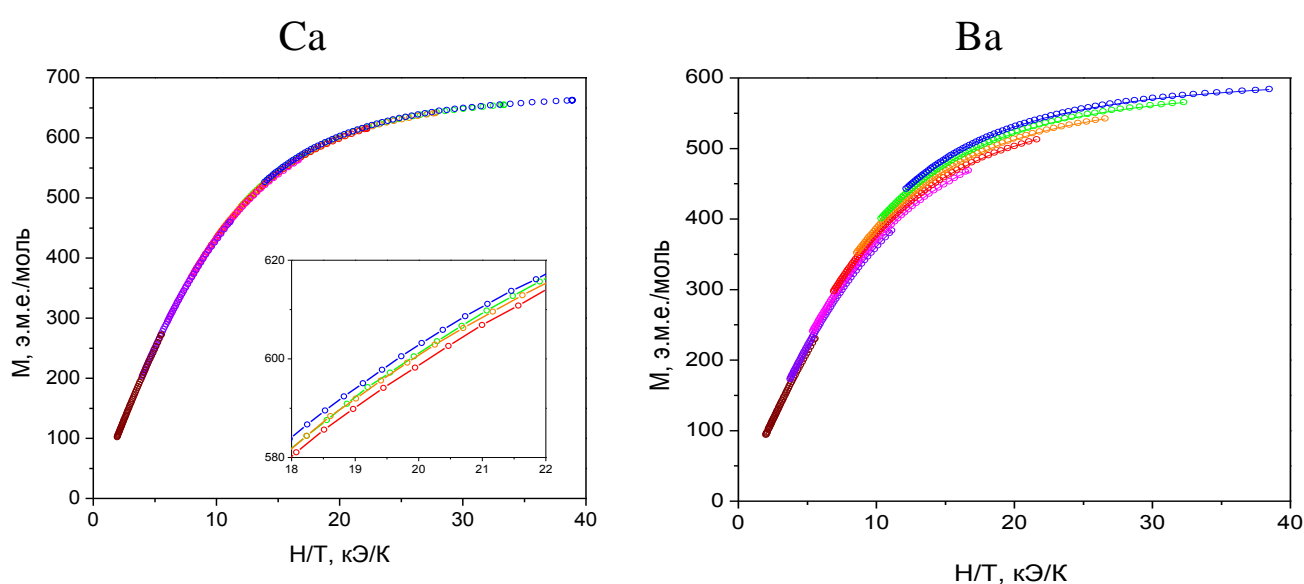
стронциевого аналога. Величина константы Кюри свидетельствует о том, что примерно половина меди в образцах находится в парамагнитном состоянии.



**Рис. 7.4.** Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для образцов SrCu<sub>2</sub> и CaCu<sub>2</sub>.

## 7.2. Измерения в постоянном внешнем магнитном поле

Зависимости намагниченности от  $H/T$  для кальциевого и бариевого образцов, полученные при разных температурах, приведены на рисунке 7.5. Как уже обсуждалось в разделе 6.7.2., данные зависимости должны полностью совпадать в случае отсутствия расщепления в нулевом поле и расходиться при промежуточных абсолютных значениях  $D$ . При дальнейшем увеличении модуля  $D$  данные зависимости снова должны становиться близкими.

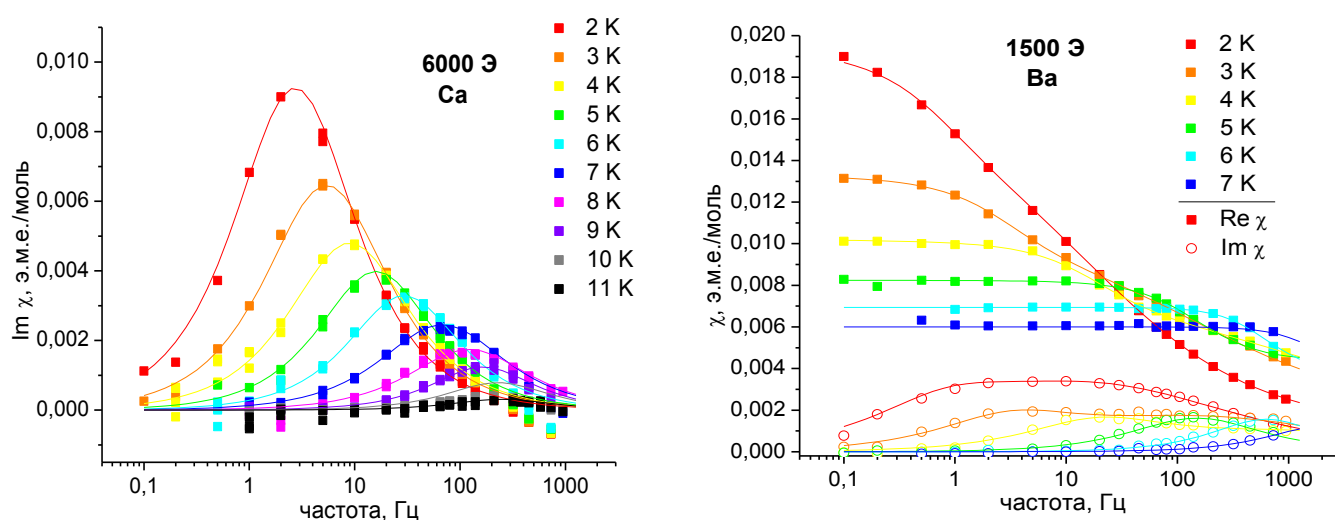


**Рис. 7.5.** Зависимости  $M(H/T)$ , полученные при температурах 1,8-5 К, для образцов Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>2-a</sub>N<sub>1,6-b</sub> (слева) и Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>2-a</sub>N<sub>1,6-b</sub> (справа), отожженных в токе кислорода при 900°C в течение 2 ч.

Как видно из приведенных рисунков, для бариевого образца наблюдается ошутимое расхождение зависимостей  $M(H/T)$ , полученных при различных температурах, что свидетельствует о наличии расщепления в нулевом поле. При этом расхождение более значительно, чем для стронциевого аналога (см. рис. 6.23), что говорит о меньшем значении  $D$ . Для кальциевого соединения данные зависимости расходятся очень слабо, что может говорить как об очень малом, так и об очень большом по модулю отрицательном значении  $D$ . Уточнение полученных зависимостей с использованием уравнений (3.7-3.9) свидетельствует о величине  $D \approx -600 \text{ см}^{-1}$  для кальциевого образца и  $D \approx -67 \text{ см}^{-1}$  для бариевого.

### 7.3. Измерения в переменном внешнем магнитном поле

Зависимости действительной и мнимой компонент магнитной восприимчивости от частоты в переменном магнитном поле как для кальциевого, так и для бариевого образцов демонстрируют наличие характерных особенностей при приложении внешнего магнитного поля (рис. 7.6).

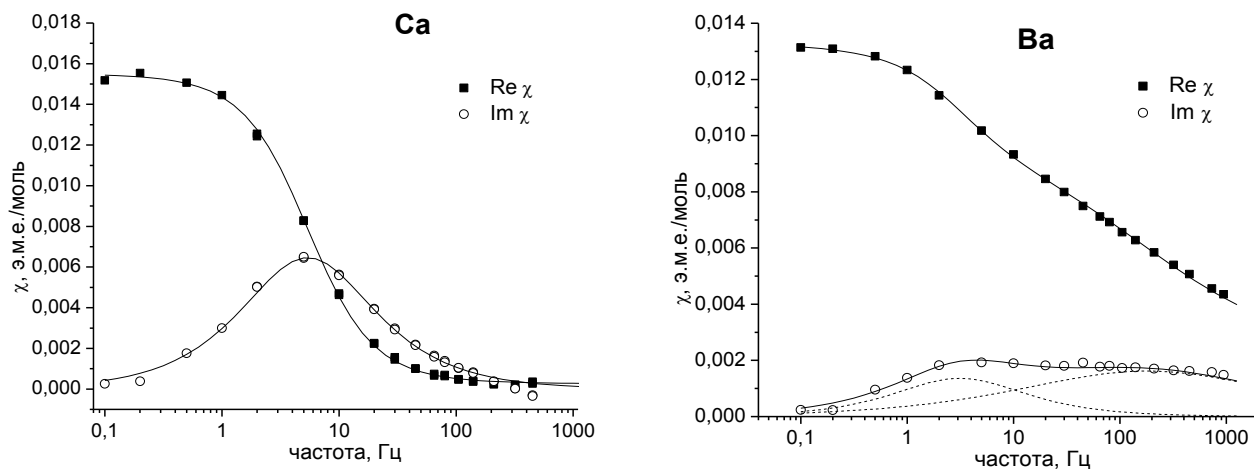


**Рис. 7.6.** Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образцов  $\text{CaCu}_2$  (слева) и  $\text{BaCu}_2$  (справа), полученные в оптимальном постоянном внешнем магнитном поле (6 кЭ для кальциевого образца и 1,5 кЭ для бариевого) при различных температурах. Для бариевого образца приведены также и зависимости действительной компоненты восприимчивости.

Однако пики на зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты для кальциевого и бариевого образцов существенно отличаются: так, для образца  $\text{CaCu}_2$  характерно наличие одного узкого пика с небольшим параметром распределения  $\alpha$  на каждой зависимости, в то время как в спектрах бариевого образца присутствуют два накладывающихся пика, причем пик при больших частотах характеризуется широким распределением времен релаксации (на рисунке 7.7 для сравнения приведены зависимости



мнимой и действительной компонент магнитной восприимчивости от частоты для кальциевого и бариевого образцов при температуре 3 К в оптимальных внешних полях; в таблице 7.1 приведены полученные времена релаксации и параметры  $\alpha$  для различных полей).



**Рис. 7.7.** Зависимости действительной (Re) и мнимой (Im) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образцов CaCu2 (слева) и BaCu2 (справа), полученные в оптимальном постоянном внешнем магнитном поле (6 кЭ для кальциевого образца и 1,5 кЭ для бариевого) при температуре 3 К и результат их моделирования уравнениями (6.3-6.4).

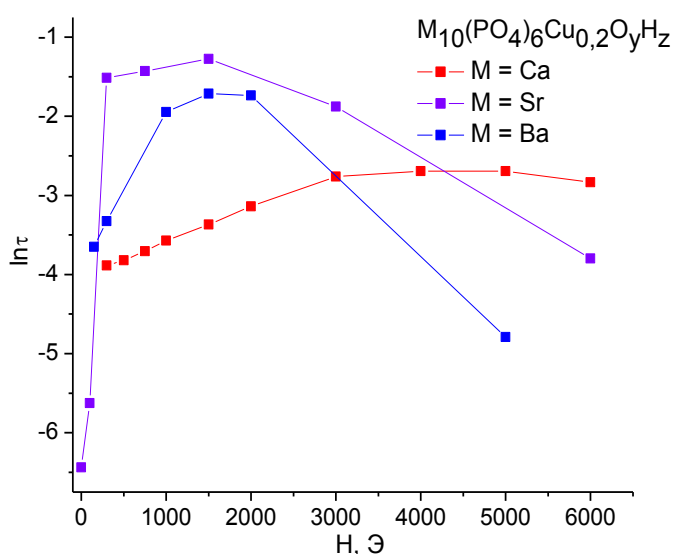
**Таблица 7.1.** Время релаксации для низкочастотного ( $\tau_1$ ) и высокочастотного ( $\tau_2$ ) механизмов и параметры распределения времен релаксации  $\alpha$  для образцов CaCu2 и BaCu2 при различных внешних магнитных полях  $H$  и температуре 2 К.

CaCu2			BaCu2				
$H$ , Э	$\tau_1$ , с	$\alpha_1$	$H$ , Э	$\tau_1$ , с	$\alpha_1$	$\tau_2$ , с	$\alpha_2$
300	0,0205 (12)	0,12	0,378			0,00013 (2)	0,50
500	0,0219 (6)	0,02	150	0,026 (5)	0,27	0,000106 (17)	0,50
750	0,0246 (5)	0,06	300	0,036 (8)	0,33	0,00034 (9)	0,55
1000	0,0281 (5)	0,07	1000	0,143 (16)	0,14	0,0075 (19)	0,50
1500	0,0345 (5)	0,08	1500	0,18 (3)	0,16	0,007 (2)	0,47
2000	0,0433 (6)	0,12	2000	0,176 (17)	0,13	0,008 (2)	0,48
3000	0,0631 (19)	0,20	5000	0,0083 (2)	0,31		
4000	0,0677 (15)	0,13	10000	0,00079 (2)	0,24		
5000	0,0677 (11)	0,11					
6000	0,0588 (10)	0,10					
10000	0,0065 (6)	0					
20000	0,00055 (7)	0					

Возникновение двух пиков на зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты иногда наблюдают для одноядерных магнитов на основе d-металлов и связывают с наличием двух неэквивалентных видов окружения магнитных центров, что вызывает и различия в их магнитном поведении [136-138]. Значительные флуктуации свойств окружения могут также влиять на уширение распределения времен релаксации спина магнитного центра.

Появление двух пиков в частотном спектре бариевого образца может быть связано с возможностью существования различного окружения ионов меди в канале (что также может вызывать уширение пика в спектре стронциевого образца). Отсутствие второго пика в спектрах кальциевого аналога может объясняться значительно большим значением параметра  $D$ , что должно обеспечивать меньшую зависимость от внешних условий и свойств окружения.

Построенные на основе данных таблицы 7.1 зависимости времени релаксации (соответствующего первому низкочастотному пику в случае бариевого образца) от внешнего магнитного поля для кальциевого и бариевого образцов в сравнении со стронциевым аналогом приведены на рисунке 7.8.



**Рис. 7.8.** Зависимость времени релаксации намагниченности образцов  $M_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2-a}\text{H}_{1,6-b}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) от внешнего постоянного магнитного поля (температура  $T = 2 \text{ K}$ ).

Характер приведенных зависимостей в целом одинаков: для всех образцов можно выделить оптимальный интервал внешних магнитных полей, в которых время релаксации спина максимально. Однако если для стронциевого и бариевого образцов оптимальными являются поля около 1500 Э, то для кальциевого аналога максимум приходится на 5-6 кЭ. Кроме того, отметим более слабую зависимость времени релаксации от внешнего поля для образца  $\text{CaCu}_2$ , что можно связать с большим по сравнению с остальными образцами значением  $D$ .

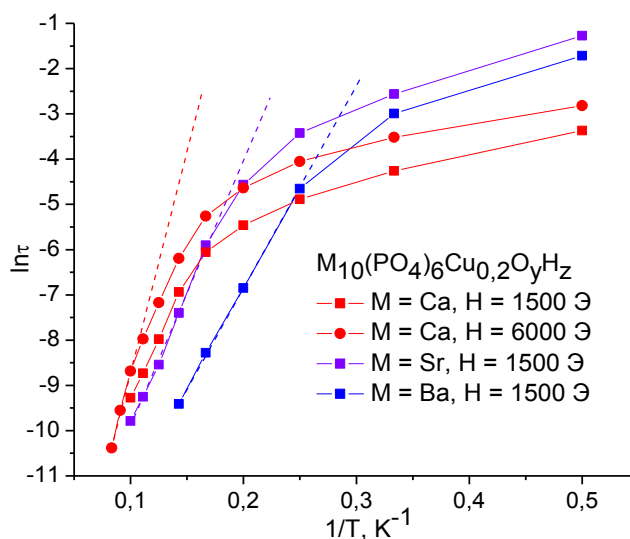
Значения времени релаксации спина при разных температурах, полученные во внешнем поле 1,5 кЭ (для кальциевого и бариевого образца) и 6 кЭ (для кальциевого образца) приведены в таблице 7.2. Полученные значения в координатах  $\ln\tau(1/T)$  в сравнении со стронциевым образцом приведены на рисунке 7.9.

Как видно из рисунка, все зависимости демонстрируют схожее поведение: стремятся выйти на линейный участок, описываемый уравнением Аррениуса (3.4), при более высоких

температурах, а при более низких отклоняются в сторону уменьшения времен релаксации в следствие эффекта туннелирования. Полученные из линейных участков величины энергетического барьера перемагничивания и рассчитанные по аррениусовской зависимости температуры блокировки  $T_{B100}$  для всех трех образцов приведены в таблице 7.3.

**Таблица 7.2.** Время релаксации  $\tau$  и параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  для образцов CaCu2 и BaCu2 при различных температурах  $T$ .

$T, K$	1500 Э, CaCu2		6000 Э, CaCu2		1500 Э, BaCu2	
	$\tau, c$	$\alpha$	$\tau, c$	$\alpha$	$\tau, c$	$\alpha$
2	0,0344 (6)	0,09	0,0596 (11)	0,11	0,18 (3)	0,16
3	0,0141 (3)	0,11	0,0297 (6)	0,12	0,050 (5)	0,15
4	0,00753 (18)	0,13	0,0174 (4)	0,12	0,0095 (8)	0,08
5	0,00425 (10)	0,12	0,0097 (3)	0,11	0,00106 (4)	0,11
6	0,00234 (6)	0,06	0,00519 (13)	0,10	0,000253 (7)	0
7	0,00097 (2)	0,03	0,00204 (7)	0,17	0,000082 (18)	0
8	0,000343 (18)	0,04	0,00077 (3)	0,24		
9	0,00016 (3)	0,08	0,000344 (18)	0,25		
10	0,000094 (6)	0,03	0,000169 (11)	0,24		
11			0,000071 (7)	0,22		
12			0,000031 (9)	0,14		



**Рис. 7.9.** Зависимость времени релаксации намагниченности образцов  $M_{10}(PO_4)_6Cu_{0,2}O_{2-a}H_{1,6-b}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) от  $1/T$ .

**Таблица 7.3.** Параметр расщепления в нулевом поле  $D$  (оценка), экспериментально определенная величина энергетического барьера размагничивания  $U$ , температура блокировки  $T_{B100}$  и максимальное измеренное время релаксации  $\tau_{max}$  для образцов  $M_{10}(PO_4)_6Cu_{0,2}O_{2-a}H_{1,6-b}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).

MCu2	$D, cm^{-1}$	$U, cm^{-1}$	$T_{B100}, K$	$\tau_{max}, c$
M = Ca	-600	71	4,4	0,06
M = Sr	-400	44	3,0	0,3
M = Ba	-67	31	2,2	0,18

Как видно из данных таблицы, высота энергетического барьера, как и следовало ожидать, растет в ряду барий-стронций-кальций аналогично изменению модуля параметра расщепления  $D$ . Отметим, что для всех трех образцов величина энергетического барьера значительно уступает теоретическому значению  $|D| \cdot S^2$ .

По мере уменьшения температуры характер зависимостей меняется: они начинают отклоняться от линейных в сторону уменьшения времен релаксации, что связано с повышением вероятности туннелирования. При этом зависимость  $\ln\tau(1/T)$  для кальциевого образца раньше всех отклоняется от линейной и быстрее выходит на плато. В результате порядок максимальных измеренных времен релаксации меняется: наибольшее время релаксации зарегистрировано для стронциевого образца. В этой области свойства в значительной степени определяются туннелированием, сильно зависящим от расстояния между магнитными центрами. Параметры решетки существенно уменьшаются в ряду барий-стронций-кальций, что должно увеличивать влияние туннелирования. Кроме того, согласно магнитной восприимчивости, в рассматриваемых образцах концентрация магнитных ионов меди различна. Для оценки расстояния между магнитными центрами будем использовать величину  $(V/n)^{1/3}$ , где  $V$  – объем элементарной ячейки, а  $n$  – мольная доля магнитных ионов меди в образце, оцененная из магнитных данных. Указанная величина для исследуемых образцов приведена в таблице 7.4.

**Таблица 7.4.** Объем элементарной ячейки  $V$ , мольная доля парамагнитных ионов меди  $n$  и параметр  $(V/n)^{1/3}$ , определяющий среднее расстояние между парамагнитными центрами в решетке для образцов  $M_{10}(PO_4)_6Cu_{0,2}O_{2-a}H_{1,6-b}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).

$M$	$V, \text{Å}^3$	$n$	$(V/n)^{1/3}$
Ca	529,82 (1)	0,095	17,7
Sr	600,490 (2)	0,076	19,9
Ba	694,66 (3)	0,095	19,4

Как видно из рассчитанных данных, последовательность времен релаксации совпадает с последовательностью оцененного расстояния между магнитными центрами. При этом более сильно отличающийся по расстоянию между магнитными центрами кальциевый образец характеризуется существенно меньшим временем релаксации.

Таким образом, магнитные свойства иона  $[O-Cu-O]^{n-}$  существенно зависят от природы щелочноземельного катиона апатитной матрицы. В ряду кальций-стронций-барий наблюдается последовательное уменьшение абсолютного значения параметра  $D$  и высоты энергетического барьера перемагничивания  $U$ . Уменьшение параметра  $D$  может быть связано, в первую очередь, с последовательным увеличением параметров решетки в данном ряду, что должно сказываться

на величине кристаллического поля, в котором находится парамагнитный ион. Это, в свою очередь, должно влиять на энергетические зазоры между электронными уровнями иона, которые влияют на величину  $D$  [99].

Вторым важным отличием свойств образцов с различным щелочноземельным катионом является количество и ширина пиков на зависимостях мнимой компоненты восприимчивости от частоты. Так, для бариевого образца характерно присутствие двух широких пиков, тогда как для кальциевого характерен, наоборот, один узкий пик. Для стронциевого образца, как правило, характерен один ярко выраженный пик, однако с широким распределением времен релаксации. Наличие двух пиков, как и существенное уширение, может быть связано с различным окружением магнитных ионов в апатитной матрице. При этом наблюдаемые различия в свойствах образцов могут объясняться различной величиной  $D$  и, соответственно, разной степенью зависимости магнитных свойств иона меди от внешних условий. В частности, для кальциевого образца с большим параметром  $D$  характерна более слабая зависимость от внешнего поля и, по-видимому, от окружения иона в апатитной матрице.

Уменьшение параметров решетки, положительно сказывающееся на величине параметра  $D$ , в то же время оказывает негативное влияние на эффект туннелирования. Так, туннелирование становится более существенным для кальциевого образца, что влечет за собой понижение времени релаксации при низких температурах.

## 8. Фосфаты стронция со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы кобальта и никеля

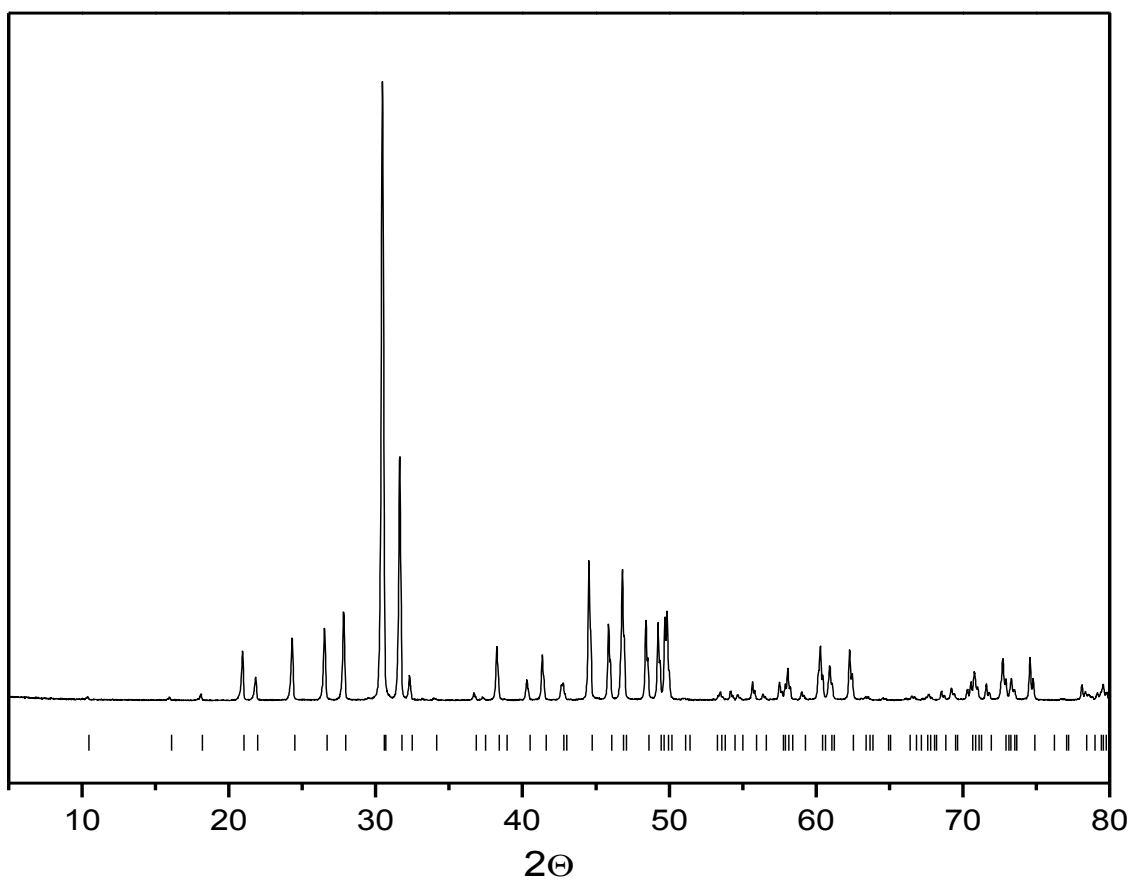
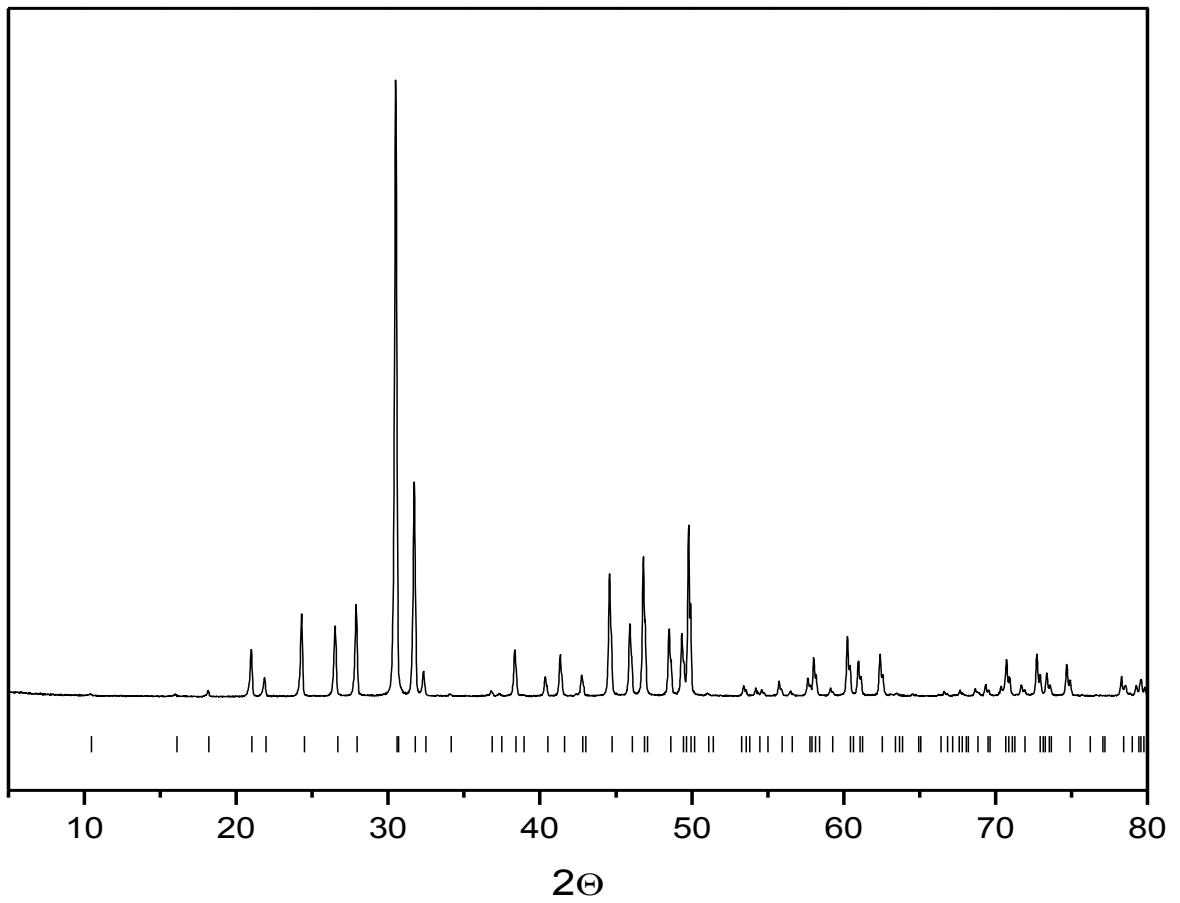
Известно, что в гексагональные каналы соединений со структурой апатита могут встраиваться ионы не только меди, но и других переходных металлов [16]. Однако если медь и никель располагаются точно в центре гексагонального канала, образуя линейный ион  $[O-M-O]^{n-}$ , то кобальт смещается из центра канала, образуя, таким образом, ион в форме уголка. Для исследования магнитных свойств никеля и кобальта, встроенных в гексагональные каналы, были получены образцы  $Sr_{10}(PO_4)_6Ni_{0,6}O_yH_z$  (образец SrNi6) и  $Sr_{10}(PO_4)_6Co_xO_yH_z$  (образцы SrCo6, SrCo4, SrCo1, где  $x = 0,6; 0,4$  и  $0,1$  соответственно). Все полученные соединения, согласно данным рентгенофазового анализа, представляли собой практически чистую апатитную фазу (см. рис. 8.1).

### 8.1. Уточнение структуры образца, содержащего в гексагональных каналах ионы кобальта

Для подтверждения структуры фосфата стронция, содержащего в гексагональных каналах ионы кобальта, был получен монокристалл по методике, аналогичной использованной ранее для получения медьсодержащих монокристаллов (см. раздел 4.1), и решена его структура А.В. Тафеенко. Координаты атомов, тепловые параметры и заселенности позиций, полученные в процессе решения структуры, приведены в таблице 8.1. Избранные межатомные расстояния и углы приведены в табл. 8.2.

**Таблица 8.1.** Координаты атомов, заселенности и тепловые параметры ( $\cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) для монокристалла  $Sr_{10}(PO_4)_6Co_{0,36}O_{2-a}H_{0,1-b}$ . Параметры ячейки:  $a = 9,7563 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,3053 \text{ \AA}$ ,  $V = 602,20 \text{ \AA}^3$ . Факторы достоверности:  $wR = 0,054$ ,  $R_{all} = 0,046$ .

	заселенность	x	y	z	$U_{eq}$
Sr1	1	2/3	1/3	-0.00022(14)	105(4)
Sr2	1	0,24497(9)	0,01436(9)	0,25	143(4)
Co1	0,029(4)	0,050(6)	0,038(13)	0,016(11)	300(20)
P1	1	0,6015(2)	0,6330(2)	0,25	71(8)
O1	1	0,6688(7)	0,5201(7)	0,25	100(20)
O2	1	0,7385(5)	0,0834(5)	0,0792(7)	219(19)
O3	1	0,5389(7)	0,1196(7)	0,25	180(30)
O4	0,28(3)	0	0	0,173(4)	130(90)
O5	0,348	0	0	0,25	200

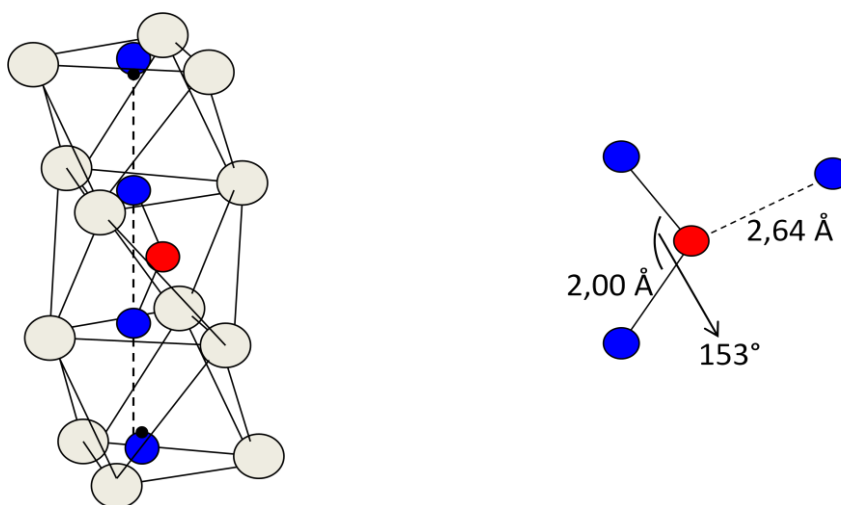


**Рис. 8.1.** Рентгенограммы образцов SrCo<sub>6</sub> (вверху) и SrNi<sub>6</sub> (внизу). Приведено положение рефлексов, соответствующих апатитной фазе.

**Таблица 8.2.** Избранные межатомные расстояния (в Å) и углы (в °) для монокристалла  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Co}_{0,36}\text{O}_{2-a}\text{H}_{0,1-b}$ .

Sr1-O1	2,571 (5)
Sr1-O2	2,578 (4)
Sr1-O3	2,913 (6)
Sr2-O1	2,745 (7)
Sr2-O2	2,486 (6)
Sr2-O3	2,525 (5)
Sr2-O3	2,669 (5)
Sr2-O4	2,526 (6)
Sr2-O5	2,463 (1)
P1-O1	1,539 (9)
P1-O2	1,540 (8)
P1-O3	1,533 (5)
O1-P1-O2	110,6 (4)
O1-P1-O3	110,9 (3)
O2-P1-O3	107,8 (3)
O3-P1-O3	108,9 (3)

Действительно, атом кобальта смещается из центра гексагонального канала в направлении ближайшего кислорода фосфатной группы, образуя угловой ион  $[\text{O}-\text{Co}-\text{O}]^{2-}$  (рис. 8.2).



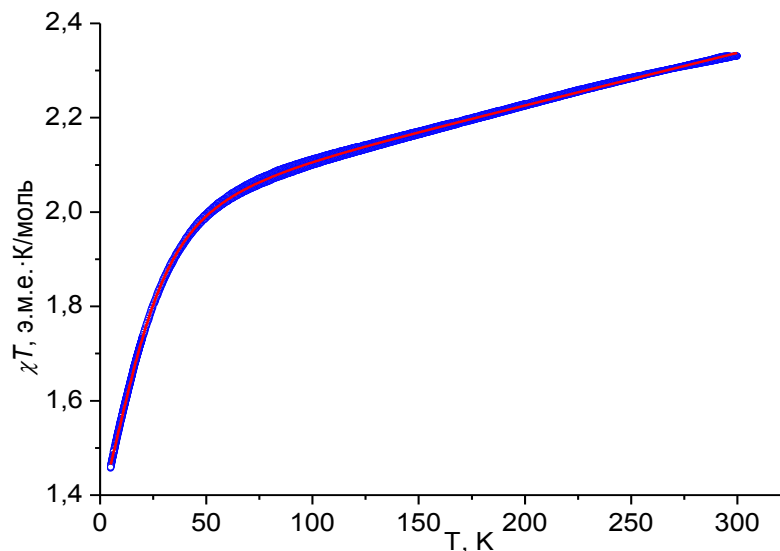
**Рис. 8.2.** Схематическое изображение иона  $[\text{O}-\text{Co}-\text{O}]^{2-}$  в гексагональном канале структуры апатита (серыми сферами изображены атомы стронция, синими – кислорода, красной – кобальта, черными – водорода).

## 8.2. Измерения в постоянном внешнем магнитном поле

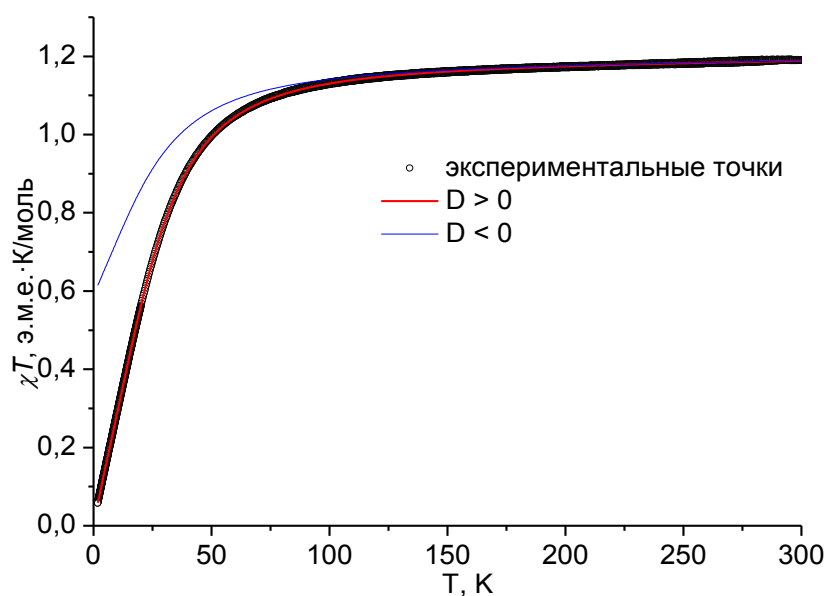
Зависимости  $\chi T(T)$  для образцов  $\text{SrCoB}$  и  $\text{SrNiB}$  приведены на рисунках 8.3а,б. Как уже обсуждалось в разделе 3.3.2, произведение магнитной восприимчивости на температуру в случае отсутствия расщепления в нулевом поле и выполнения закона Кюри должно быть



постоянным и не зависеть от температуры. В случае наличия расщепления в нулевом поле зависимость  $\chi T(T)$  должна удовлетворять уравнениям (3.12, 3.13, 6.1, с учетом домножения на температуру), в результате чего величина  $\chi T$  будет понижаться с уменьшением температуры.



**Рис. 8.3а.** Зависимость  $\chi T(T)$  для образца SrCoB и моделирование экспериментальных точек с использованием уравнений (3.12-3.13).



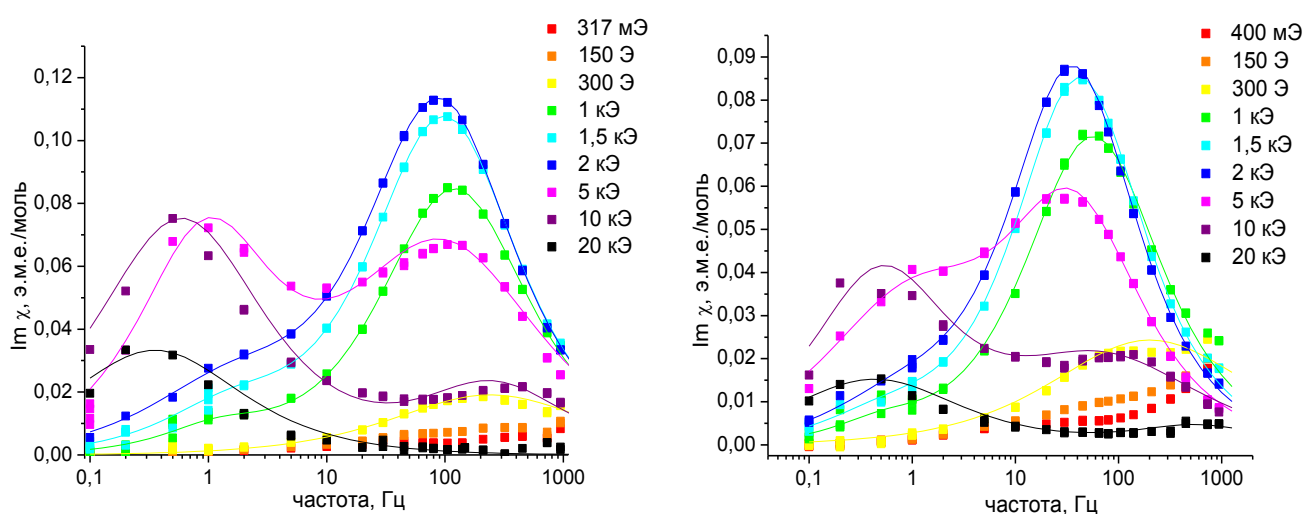
**Рис. 8.3б.** Зависимость  $\chi T(T)$  для образца SrNi6 и моделирование экспериментальных точек с использованием уравнений (3.12-3.13). Красной линией показано лучшее уточнение в предположении положительного значения  $D$ , синей – отрицательного.

Как видно из приведенных графиков, для обоих образцов наблюдается отклонение произведения  $\chi T$  от константы при понижении температуры. При этом при повышении температуры данное произведение для обоих образцов стремится к теоретическим значениям для ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  соответственно, правда, несколько завышенным (в особенности для кобальта), что довольно обычно для этих ионов. Таким образом, ионы кобальта и никеля встраиваются в гексагональные каналы в степени окисления +2.

Моделирование полученных экспериментальных кривых с использованием уравнений (3.12, 3.13) позволило оценить величину параметра расщепления в нулевом поле: для образца SrCo6 она оказалась равной  $D = -28,6 \text{ см}^{-1}$ , а для образца SrNi6  $D = +59 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, из двух исследуемых ионов только для иона  $[\text{O-Co-O}]^{2-}$  характерна ось легкого намагничивания (т.е. отрицательное значение  $D$ ).

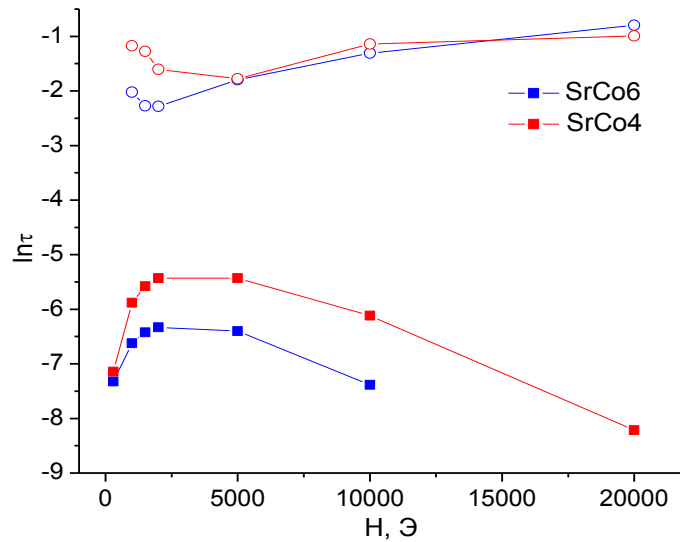
### 8.3. Измерения в переменном внешнем магнитном поле

Зависимости мнимой компоненты восприимчивости образцов SrCo6 и SrCo4 от частоты, полученные при температуре 2 К в различных внешних магнитных полях, приведены на рисунке 8.4.



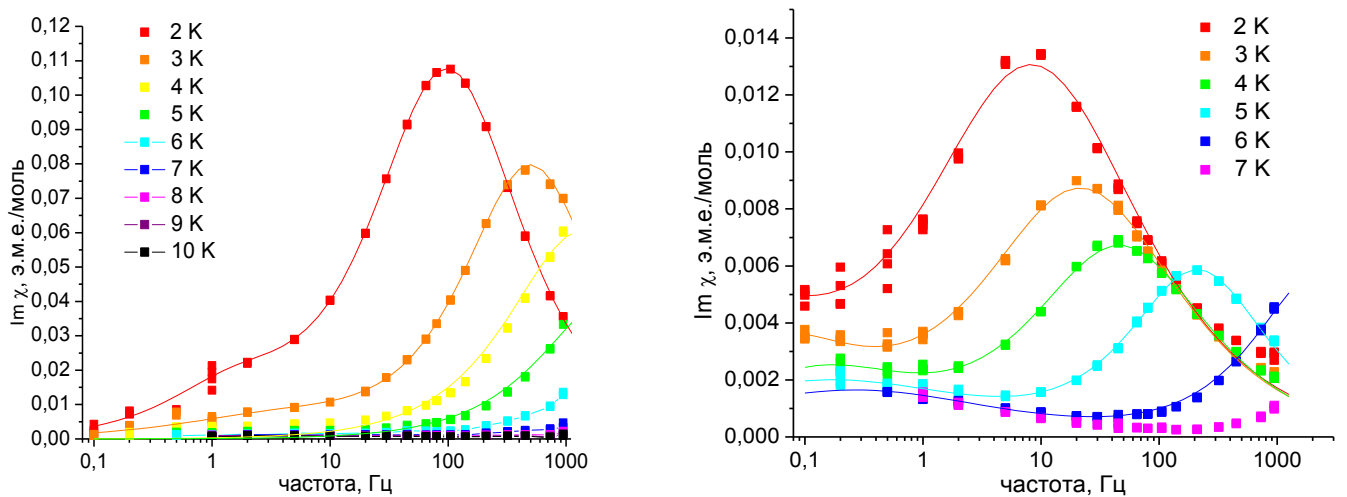
**Рис. 8.4.** Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образцов SrCo6 (слева) и SrCo4 (справа), полученные в различных постоянных внешних магнитных полях при температуре 2 К.

Как видно из приведенных рисунков, для обоих образцов характерна медленная релаксация спина при приложении внешнего поля. В отсутствие поля на зависимостях мнимой компоненты восприимчивости от частоты для обоих образцов наблюдается подъем в области высоких частот, что соответствует пику с коротким временем релаксации. Отметим появление пика при более низких частотах, что соответствует большим временам релаксации, при приложении больших внешних магнитных полей. Этот пик становится существенным в полях больше 5 кЭ, однако некоторый вклад он вносит и при меньших полях. Отметим, что если зависимость времени релаксации спина от внешнего поля по "обычному" механизму имеет уже наблюдавшийся для иона меди характер (рис. 8.5) с наличием оптимального интервала внешних полей, то положение низкочастотного пика практически не зависит от внешнего магнитного поля.



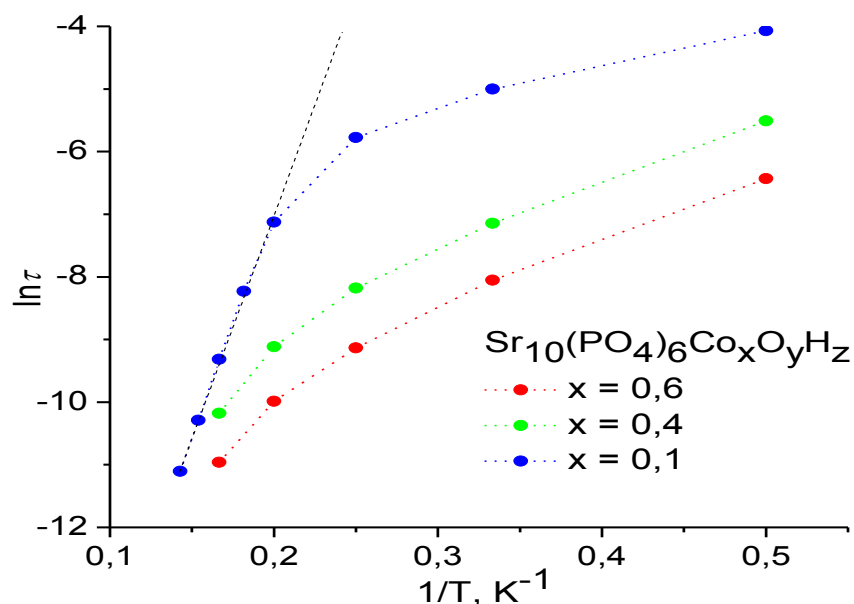
**Рис. 8.5.** Зависимость времени релаксации намагниченности образцов SrCo6 и SrCo4 от внешнего постоянного магнитного поля (температура  $T = 2$  K). Времена релаксации, соответствующие низкочастотному пику, отмечены кружочками, высокочастотному – квадратиками.

Для определения высоты эффективного энергетического барьера перемагничивания по "обычному" механизму была исследована зависимость времени релаксации от температуры в поле 1,5 кЭ (оптимальное поле для "обычного" механизма) для всех трех образцов SrCoX. Два набора зависимостей для примера приведены на рисунке 8.6.



**Рис. 8.6.** Зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты внешнего переменного магнитного поля для образцов SrCo6 (слева) и SrCo1 (справа), полученные в постоянном внешнем магнитном поле 1,5 кЭ при различных температурах.

Полученные зависимости  $\ln\tau(1/T)$  для трех образцов приведены на рисунке 8.7.



**Рис. 8.7.** Зависимость времени релаксации намагниченности образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$  ( $x = 0,6; 0,4; 0,1$ ) от  $1/T$  при внешнем постоянном магнитном поле 1,5 кЭ.

Для образцов с ионом кобальта в качестве магнитного центра наблюдаются тенденции, аналогичные стронцийсодержащим аналогам: при разбавлении время релаксации повышается за счет подавления туннелирования. При этом, по-видимому, высота энергетического барьера при разбавлении остается неизменной. Как видно из рисунка 8.7, только для наиболее разбавленного образца можно выделить прямолинейный аррениусовский участок, по которому и была оценена высота энергетического барьера. В данном случае были получены значения  $U = 51(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ . Максимальное достигнутое время релаксации в данном образце составило 0,02 с. В данном случае высота энергетического барьера лишь немного меньше теоретического значения  $2|D|$ , которое составляет  $57,2 \text{ см}^{-1}$  согласно данным измерений намагниченности в постоянном магнитном поле (см. рис. 8.3а). Значительно лучшее, чем в случае иона меди, соответствие высоты энергетического барьера теоретическому значению можно объяснить тем, что  $\text{Co}^{2+}$  характеризуется полуцелым значением спина, а для таких систем туннелирование, понижающее энергетический барьер, гораздо менее существенно [1].

Таким образом, ион кобальта также характеризуется отрицательным значением  $D$  и проявляет свойства SIM. При этом хотя параметр расщепления в нулевом поле для него примерно в восемь раз меньше, чем для меди, наблюдаемый энергетический барьер практически совпадает с таковым для меди, что связано как с большей величиной спина (а высота энергетического барьера пропорциональна квадрату спина, согласно уравнению 3.1), так и с его полуцелым значением, что уменьшает роль туннелирования. Ион никеля характеризуется положительным значением  $D$  и не демонстрирует свойств SIM.

## 9. ВЫВОДЫ

1. Синтезированы фосфаты со структурой апатита состава  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-3x-2y}(\text{O})_{x-\delta}$ , ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,6$ ) и  $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ), а также фосфаты стронция, содержащие в гексагональных каналах ионы никеля  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{NiO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,8-2y}$  и кобальта  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CoO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2x-2y}$  ( $x = 0,1; 0,4; 0,6$ ); методом рентгеновской дифракции на монокристаллических образцах подтверждено встраивание переходных металлов в гексагональные каналы в виде линейного иона  $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^n$  и углового иона  $[\text{O}-\text{Co}-\text{O}]^{2-}$ .
2. Показано, что ионы меди в гексагональных каналах сосуществуют с пероксид- и гидроксид-ионами. Подтверждено, что окраска связана с наличием парамагнитных ионов меди в гексагональных каналах.
3. Установлено, что при частичном окислении внутриканальной меди в соединениях со структурой апатита образуются линейные парамагнитные группировки  $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]$  с магнитными характеристиками, описываемыми моделью со спином  $S = 1$ , что формально соответствует степени окисления меди +3.
4. Показано, что для фосфатов со структурой апатита, содержащих ионы меди в гексагональных каналах, свойственна сильная магнитная анизотропия с возникновением оси легкого намагничивания. Оценена величина параметра расщепления в нулевом поле  $D$ , которая составляет -67; -400 и -600  $\text{см}^{-1}$  для бариевого, стронциевого и кальциевого фосфатов соответственно.
5. Впервые установлено, что парамагнитные ионы меди, встраивающиеся в гексагональные каналы фосфатов со структурой апатита, проявляют свойства одноядерных мономолекулярных магнитов. Установлена высота энергетического барьера перемагничивания, которая составляет 31; 44 и 71  $\text{см}^{-1}$  для бариевого, стронциевого и кальциевого фосфатов соответственно. Показано, что разбавление магнитных центров в данной системе не влияет на высоту энергетического барьера перемагничивания, однако позволяет повысить максимально достижимое время релаксации за счет подавления процессов туннелирования.
6. Показано, что ионы кобальта, встраивающиеся в гексагональные каналы, обладают отрицательным значением параметра расщепления в нулевом поле  $D = -28,6 \text{ см}^{-1}$  и проявляют свойство медленной релаксации спина. Высота энергетического барьера перемагничивания для ионов кобальта составляет 51  $\text{см}^{-1}$ , что близко к измеренному значению  $2|D|$ . Установлено, что линейные ионы никеля, встраивающиеся в гексагональные каналы апатитной матрицы, характеризуются положительным значением  $D$  и не проявляют свойств одноядерных мономолекулярных магнитов.

## 10. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gatteschi D., Sessoli R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. P. 268-297.
2. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets // *Nature Materials*. 2008. V. 7. P. 179-186.
3. Camarero J., Coronado E. Molecular vs. inorganic spintronics: the role of molecular materials and single molecules // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V. 19. P. 1678-1684.
4. Supramolecular spin valves /M. Urdampilleta [и др.] // *Nature Materials*. 2011. V. 10. P. 502-506.
5. Sanvito S. Organic spintronics: filtering spins with molecules // *Nature Materials*. 2011. V. 10. P. 484-485.
6. Renani F.R., Kirczenow G. Switching of a quantum dot spin valve by single molecule magnets // *Physical Review B*. 2013. V. 87. P. 121403.
7. Leuenberger M.N., Loss D. Quantum computing in molecular magnets // *Nature*. 2001. V. 410. P. 789-793.
8. Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? /A. Ardavan [и др.] // *Physical Review Letters*. 2007. V. 98. P. 057201.
9. Stamp P.C.E., Gaita-Ariño A. Spin-based quantum computers made by chemistry: hows and whys // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V. 19. P. 1718-1730.
10. Nuclear spin driven quantum relaxation in  $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$  /R. Giraud [и др.] // *Physical Review Letters*. 2001. V. 87. P. 057203.
11. Giraud R., Tkachuk A.M., Barbara B. Quantum dynamics of atomic magnets: cotunneling and dipolar-biased tunneling // *Physical Review Letters*. 2003. V. 91. P. 257204.
12. Giant magnetic anisotropy and tunnelling of the magnetization in  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$  /A. Jesche [и др.] // *Nature Communications*. 2014. V. 5. P. 3333.
13. Carrillo-Cabrera W., von Schnerring H. Pentastrontium tris[tetraoxovanadate (V)] catena-monoxocuprate (I),  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{CuO}$  – an apatite derivative with inserted linear  $[\text{CuO}]^{1-}$  chains // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1999. V. 625. P. 183-185.
14. Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels /P. Kazin [и др.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2003. V. 629. P. 344-352.
15. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels /A.S. Karpov [и др.] // *Solid State Sciences*. 2003. V. 5. P. 1277-1283.

16. Incorporation of 3d-metal ions in the hexagonal channels of the  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  apatite /P.E. Kazin [и др.] //Solid State Sciences. 2007. V. 9. P. 82-87.
17. The crystal chemistry of the alkaline-earth apatites  $\text{A}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cu}_x\text{O}_y(\text{H})_z$  (A = Ca, Sr and Ba) /T. Baikie [и др.] //Dalton Transactions. 2009. V. P. 6722-6726.
18. Naray-Szabo S. The structure of apatite  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$  //Zeitschrift für Kristallographie. 1930. V. 75. P. 387-398.
19. Mehmel M. Über die Struktur des Apatits. I. //Zeitschrift für Kristallographie. 1930. V. 75. P. 323-331.
20. Posner A.S., Perloff A., Diorio A.F. Refinement of the hydroxyapatite structure //Acta Crystallographica. 1958. V. 11. P. 308-309.
21. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S. Crystal structure of hydroxyapatite //Nature. 1964. V. 204. P. 1050-1052.
22. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наукова думка, 1998. 297 с.
23. White T., Dong Z. Structural derivation and crystal chemistry of apatites //Acta Crystallographica Section B. 2003. V. 59. P. 1-16.
24. Polysomatic apatites /T. Baikie [и др.] //Acta Crystallographica Section B. 2010. V. 66. P. 1-16.
25. Apatite - an adaptive framework structure /T. White [и др.] //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. V. 57. P. 307-401.
26. Kreidler E., Hummel F. The crystal chemistry of apatite: structure fields of fluor- and chlorapatite //American Mineralogist. 1970. V. 55. P. 170-184.
27. Miyaji F., Kono Y., Suyama Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite //Materials Research Bulletin. 2005. V. 40. P. 209-220.
28. Potassium tin(II) sulphate and related tin apatites: Mössbauer and X-ray studies /R.A. Howie [и др.] //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1973. V. 14. P. 1478-1484.
29. Donaldson J.D., Grimes S.M. Novel tin(II) sites in X-ray crystal structures of the tin(II) halide sulphates  $\text{K}_3\text{Sn}_2(\text{SO}_4)_3\text{X}$  (X = Br or Cl) //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1984. V. P. 1301-1305.
30. Pujari M., P. P. Strontium-copper-calcium hydroxyapatite solid solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements //Journal of Solid State Chemistry. 1989. V. 83. P. 100-104.
31. Grisafe D., Hummel F. Crystal chemistry and color in apatites containing cobalt, nickel, and rare-earth ions //American Mineralogist. 1970. V. 55. P. 1131-1145.
32. Calcium-lead hydroxyapatites: thermal and structural properties and the oxidation of methane /S. Sugiyama [и др.] //Journal of Solid State Chemistry. 1998. V. 135. P. 86-95.

33. Preparation, characterization and thermal stability of lead hydroxyapatite /S. Sugiyama [и др.] //Journal of Solid State Chemistry. 1999. V. 143. P. 296-302.
34. Synthesis and physical and chemical characterization of  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\square_x$  apatites /L. Badrour [и др.] //Annales de Chimie Science des Matériaux. 1998. V. 23. P. 61-64.
35. Buvaneswari G., Varadaraju U.V. Synthesis and characterization of new apatite-related phosphates //Journal of Solid State Chemistry. 2000. V. 149. P. 133-136.
36. Grisafe D., Hummel F. Pentavalent ion substitutions in the apatite structure. Part A. Crystal chemistry //Journal of Solid State Chemistry. 1970. V. 2. P. 160-166.
37. Dardenne K., Vivien D., Huguenin D. Color of Mn(V)-substituted apatites  $\text{A}_{10}(\text{B},\text{Mn})\text{O}_4)_6\text{F}_2$ , A = Ba, Sr, Ca; B = P,V //Journal of Solid State Chemistry. 1999. V. 146. P. 464-472.
38. Engel G., Fischer U. Die kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{BeF}_4)_3\text{F}$ , einem fluoroberyllat mit apatitstruktur //Journal of the Less-Common Metals. 1990. V. 158. P. 123-130.
39. Evaluation of apatite silicates as solid oxide fuel cell electrolytes /D. Marrero-López [и др.] //Journal of Power Sources. 2010. V. 195. P. 2496-2506.
40. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes /L. Leon-Reina [и др.] //Journal of Materials Chemistry. 2004. V. 14. P. 1142-1149.
41. Slater P.R., Sansom J.E., Tolchard J.R. Development of apatite-type oxide ion conductors //The Chemical Record. 2004. V. 4. P. 373-84.
42. Tolchard J.R., Islam M.S., Slater P.R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  //Journal of Materials Chemistry. 2003. V. 13. P. 1956-1961.
43. Synthesis and structure of  $\text{Na}_{4/3}\text{Ce}_{26/3}(\text{SiO}_4)_6(\text{F}_{1/3}\text{O}_{2/3})_2$ ; ionic conductivity in the apatite series  $\text{Na}_{4/3}\text{Ln}_{26/3}(\text{SiO}_4)_6(\text{F}_{1/3}\text{O}_{2/3})_2$  (Ln = La, Ce, Gd) and  $\text{Na}_{4/3}\text{Ce}_{26/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  /V. Maisonneuve [и др.] //Chemistry of Materials. 2004. V. 16. P. 5220-5222.
44. Effect of Mg substitution on crystal structure and oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicates /T. Kinoshita [и др.] //Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1024-1032.
45. Fe- and Al-doped apatite-type lanthanum silicates: structure and property characterization /T. Kharlamova [и др.] //Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 796-799.
46. Pramana S.S., Klooster W.T., White T.J. Framework 'interstitial' oxygen in  $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_5(\text{GeO}_5)\text{O}_2$  apatite electrolyte //Acta Crystallographica Section B. 2007. V. 63. P. 597-602.
47. High oxide ion conductivity in Al-doped germanium oxyapatite /L. Leon-Reina [и др.] //Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 596-600.
48. Narasaraju T., Phebe D. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite //Journal of Materials Science. 1996. V. 31. P. 1-21.



49. Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data /R.M. Wilson [и др.] //Biomaterials. 2004. V. 25. P. 2205-2213.
50. el Feki H., Savariault J.M., ben Salah A. Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite:  $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$  //Journal of Alloys and Compounds. 1999. V. 287. P. 114-120.
51. Fleet M.E., Liu X. Local structure of channel ions in carbonate apatite //Biomaterials. 2005. V. 26. P. 7548-7554.
52. Fleet M.E., Liu X. Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group and orientation of channel carbonate ion //Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 174. P. 412-417.
53. Fleet M.E., Liu X. Location of type B carbonate ion in type A–B carbonate apatite synthesized at high pressure //Journal of Solid State Chemistry. 2004. V. 177. P. 3174-3182.
54. Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterisation /R. Ternane [и др.] //Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 333. P. 62-71.
55.  $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2)$ : growth and crystal structure of a strontium phosphate orthoborate metaborate closely related to the apatite-type crystal structure /S. Chen [и др.] //Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 658-661.
56. Sudarsanan K., Young R.A., Wilson A.J.C. The structures of some cadmium 'apatites'  $\text{Cd}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$ . II. The distributions of the halogen atoms in  $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{I}$ ,  $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$ ,  $\text{Cd}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$ ,  $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  and  $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  //Acta Crystallographica Section B. 1977. V. 33. P. 3136-3142.
57. Christy A.G., Alberius-Henning P., Lidin S.A. Computer modeling and description of nonstoichiometric apatites  $\text{Cd}_{5-\eta/2}(\text{VO}_4)_3\text{I}_{1-\eta}$  and  $\text{Cd}_{5-\eta/2}(\text{PO}_4)_3\text{Br}_{1-\eta}$  as modified chimney–ladder structures with ladder–ladder and chimney–ladder coupling //Journal of Solid State Chemistry. 2001. V. 156. P. 88-100.
58. Audubert F., Savariault J., Lacout J. Pentalead tris(vanadate) iodide, a defect vanadinite-type compound //Acta Crystallographica Section C. 1999. V. 55. P. 271-273.
59. F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties /A. Bianco [и др.] //Ceramics International. 2010. V. 36. P. 313-322.
60. Yao F., le Geros J.P., le Geros R.Z. Simultaneous incorporation of carbonate and fluoride in synthetic apatites: effect on crystallographic and physico-chemical properties //Acta Biomaterialia. 2009. V. 5. P. 2169-2177.
61. Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites /J.Y. Kim [и др.] //Australian Journal of Chemistry. 2000. V. 53. P. 679-686.

62. Иванов Ю.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура кадмиевого хлороапатита  $Cd_5(PO_4)_3Cl$  //Журнал структурной химии. 1976. V. 17. P. 375-378.
63. Trombe J., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice. I. On the existence of calcium and strontium oxyapatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1978. V. 40. P. 15-21.
64. Trombe J., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice. II. On the synthesis and properties of calcium and strontium peroxyapatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1978. V. 40. P. 23-26.
65. Rey C., Trombe J., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice. III. Synthesis and properties of some oxygenated apatites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1978. V. 40. P. 27-30.
66. Characterization of peroxide-ions in hydroxyapatite lattice /H. Zhao [и др.] //Journal of Biomedical Materials Research. 2000. V. 52. P. 157-163.
67. Local structure of hydroxy-peroxy apatite: a combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study /H. Yu [и др.] //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. P. 1863-1871.
68. Krivovichev S.V., Armbruster T., Depmeier W. One-dimensional lone electron pair micelles in the crystal structure of  $Pb_5(SiO_4)(VO_4)_2$  //Materials Research Bulletin. 2004. V. 39. P. 1717-1722.
69. Synthesis, Rietveld refinements and Raman spectroscopy studies of the solid solution  $Na_{1-x}K_xPb_4(VO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) /M. Azdouz [и др.] //Journal of Molecular Structure. 2010. V. 963. P. 258-266.
70. Formation of Bi(Pb)-2223 with chemically compatible V-rich phase /P. E. Kazin [и др.] //Physica C. 1998. V. 301. P. 185-191.
71. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих апатитов состава  $Ca_5(PO_4)_3Cu_yO_{y+\delta}(OH)_{0.5-y-\delta}X_{0.5}$  ( $X = OH, F, Cl$ ) /П.Е. Казин [и др.] //Журнал неорганической химии. 2008. V. 53. P. 409-414.
72. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита /П.Е. Казин [и др.] //Журнал неорганической химии. 2010. V. 55. P. 179-183.
73. Pogosova M.A., Kazin P.E., Tretyakov Y.D. Synthesis and characterisation of copper doped Ca–Li hydroxyapatite //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. V. 284. P. 33-35.

74. Синтез, структурные особенности и окраска кальций-иттриевого гидроксиапатита, содержащего ионы меди в гексагональных каналах /М.А. Погосова [и др.] //Журнал неорганической химии. 2013. V. 58. P. 439-444.
75. Synthesis and characterization of the Bi-for-Ca substituted copper-based apatite pigments /М.А. Pogosova [и др.] //Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 96-101.
76. Unexpected mechanism of Zn<sup>2+</sup> insertion in calcium phosphate bioceramics /S. Gomes [и др.] //Chemistry of Materials. 2011. V. 23. P. 3072-3085.
77. Gomes S., Nedelec J.M., Renaudin G. On the effect of temperature on the insertion of zinc into hydroxyapatite //Acta Biomaterialia. 2012. V. 8. P. 1180-1189.
78. Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles /W. Hu [и др.] //Materials Science and Engineering C. 2012. V. 32. P. 2404-2410.
79. Gross K.A., Komarovska L., Viksna A. Efficient zinc incorporation into hydroxyapatite through crystallization of an amorphous phase could extend the properties of zinc apatites //Journal of the Australian Ceramic Society. 2013. V. 49. P. 129-135.
80. Introduction of copper ions in the hexagonal channels of the apatite type La-Sr and La-Ca silicates /P.E. Kazin [и др.] //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2009. V. 635. P. 2072-2076.
81. Tyutyunnik A.P., Bazuev G.V. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Sr<sub>5</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cu<sub>0.586</sub>O) with apatite-like structure //Journal of Alloys and Compounds. 2012. V. 522. P. 141-143.
82. Habelitz S., Pascual L., Durán A. Nitrogen-containing apatite //Journal of the European Ceramic Society. 1999. V. 19. P. 2685-2694.
83. Boča R. Zero-field splitting in metal complexes //Coordination Chemistry Reviews. 2004. V. 248. P. 757-815.
84. Magnetic relaxation in big magnetic molecules /J. Villain [и др.] //Europhysics Letters. 1994. V. 27. P. 159-164.
85. A ferromagnetically coupled Mn<sub>19</sub> aggregate with a record S=83/2 ground spin state /A.M. Ako [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2006. V. 45. P. 4926-4929.
86. The properties of the [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] single-molecule magnets in truly axial symmetry: [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>Br)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]•4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /N.E. Chakov [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2006. V. 128. P. 6975-6989.
87. Giant single-molecule magnets: a {Mn<sub>84</sub>} torus and its supramolecular nanotubes /A.J. Tasiopoulos [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 2117-2121.
88. A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet /C.J. Milios [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2007. V. 129. P. 2754-2755.

89. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level /N. Ishikawa [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2003. V. 125. P. 8694-8695.
90. Influence of peripheral substitution on the magnetic behavior of single-ion magnets based on homo- and heteroleptic Tb(III) bis(phthalocyaninate) /C.R. Ganivet [и др.] //Chemistry - A European Journal. 2013. V. 19. P. 1457-1465.
91. Magnetic blocking in a linear iron(I) complex /J.M. Zadrozny [и др.] //Nature Chemistry. 2013. V. 5. P. 577-581.
92. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes /J.M. Zadrozny [и др.] //Chemical Science. 2013. V. 4. P. 125-138.
93. High-spin molecules:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  /R. Sessoli [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 1993. V. 115. P. 1804-1816.
94. Magnetic bistability in a metal-ion cluster /R. Sessoli [и др.] //Nature. 1993. V. 365. P. 141-143.
95. Distorted  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$  cubane complexes as single-molecule magnets /S.M.J. Aubin [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 1996. V. 118. P. 7746-7754.
96. Field-induced hysteresis and quantum tunneling of the magnetization in a mononuclear manganese(III) complex /J. Vallejo [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2013. V. 52. P. 14075-14079.
97. Neese F., Pantazis D.A. What is not required to make a single molecule magnet //Faraday Discussions. 2011. V. 148. P. 229-238.
98. Waldmann O. A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets //Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. P. 10035-10037.
99. Cremades E., Ruiz E. Mononuclear Fe(II) single-molecule magnets: a theoretical approach //Inorganic Chemistry. 2011. V. 50. P. 4016-4020.
100. Карлин Р. Магнетохимия. Москва: Мир, 1989. 400 с.
101. Slow magnetic relaxation in a high-spin iron(II) complex /D.E. Freedman [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 1224-1225.
102. Slow magnetic relaxation in a family of trigonal pyramidal iron(II) pyrrolide complexes /W.H. Harman [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 18115-18126.
103. Slow magnetic relaxation in Co(III)-Co(II) mixed-valence dinuclear complexes with a  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5\text{X}$  (X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ) distorted-octahedral coordination sphere /V. Chandrasekhar [и др.] //Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 4554-4561.
104. Inspiration from old molecules: field-induced slow magnetic relaxation in three air-stable tetrahedral cobalt(II) compounds /F. Yang [и др.] //Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 5289-5291.

105. Slow magnetic relaxation in a Co(II)-Y(III) single-ion magnet with positive axial zero-field splitting /E. Colacio [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2013. V. 52. P. 9130-9134.
106. Field-induced slow magnetic relaxation in a six-coordinate mononuclear cobalt(II) complex with a positive anisotropy /J. Vallejo [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. P. 15704-15707.
107. Costes J.P., Maurice R., Vendier L. Pentacoordinate Ni(II) complexes: preparation, magnetic measurements, and ab initio calculations of the magnetic anisotropy terms //Chemistry - A European Journal. 2012. V. 18. P. 4031-4040.
108. Buchholz A., Eseola A.O., Plass W. Slow magnetic relaxation in mononuclear tetrahedral cobalt(II) complexes with 2-(1H-imidazol-2-yl)phenol based ligands //Comptes Rendus Chimie. 2012. V. 15. P. 929-936.
109. Zadrozny J.M., Telser J., Long J.R. Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes  $[\text{Co}(\text{EPh})_4]^{2-}$  (E = O, S, Se) //Polyhedron. 2013. V. 64. P. 209-217.
110. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics //The Journal of Chemical Physics. 1941. V. 9. P. 341-351.
111. Relaxation dynamics of dysprosium(III) single molecule magnets /Y.N. Guo [и др.] //Dalton Transactions. 2011. V. 40. P. 9953-9963.
112. Quantum tunneling of the magnetization in an iron cluster nanomagnet /C. Sangregorio [и др.] //Physical Review Letters. 1997. V. 78. P. 4645-4648.
113. Highly anisotropic rhenium(IV) complexes: new examples of mononuclear single-molecule magnets /J. Martinez-Lillo [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. P. 13737-13748.
114. Slow magnetic relaxation induced by a large transverse zero-field splitting in a  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_2$  single-chain magnet /X. Feng [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. P. 7521-7529.
115. Magnetic properties of an octanuclear iron(III) cation /C. Delfs [и др.] //Inorganic Chemistry. 1993. V. 32. P. 3099-3103.
116. Superparamagnetic-like behavior in an octanuclear iron cluster /A.L. Barra [и др.] //Europhysics Letters. 1996. V. 35. P. 133-138.
117. Assessment of the anisotropy in the molecule  $\text{Mn}_{19}$  with a high-spin ground state  $S = 83/2$  by 35 GHz electron paramagnetic resonance /O. Waldmann [и др.] //Inorganic Chemistry. 2008. V. 47. P. 3486-3488.
118. Rinehart J.D., Long J.R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets //Chemical Science. 2011. V. 2. P. 2078-2085.

119. Static magnetic-field-induced phase lag in the magnetization response of tris(dipicolinato)lanthanides /M. Sugita [и др.] //Inorganic Chemistry. 2006. V. 45. P. 1299-1304.
120. An organometallic single-ion magnet /S.D. Jiang [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 4730-4733.
121. Series of lanthanide organometallic single-ion magnets /S.D. Jiang [и др.] //Inorganic Chemistry. 2012. V. 51. P. 3079-3087.
122. An organometallic sandwich lanthanide single-ion magnet with an unusual multiple relaxation mechanism /M. Jeletic [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 19286-19289.
123. Mononuclear lanthanide single-molecule magnets based on polyoxometalates /M.A. al Damen [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2008. V. 130. P. 8874-8875.
124. Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  and  $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Yb}$ ) /M.A. al Damen [и др.] //Inorganic Chemistry. 2009. V. 48. P. 3467-3479.
125. Heterodinuclear lanthanoid-containing polyoxometalates: stepwise synthesis and single-molecule magnet behavior /R. Sato [и др.] //Chemistry - A European Journal. 2013. V. 19. P. 12982-12990.
126.  $[\text{U}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2(\text{bipy})]^+$ : a cationic uranium(III) complex with single-molecule-magnet behavior /M.A. Antunes [и др.] //Inorganic Chemistry. 2011. V. 50. P. 9915-9917.
127. The inherent single-molecule magnet character of trivalent uranium /F. Moro [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2013. V. 52. P. 3430-3433.
128. Rinehart J.D., Long J.R. Slow magnetic relaxation in a trigonal prismatic uranium(III) complex //Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. P. 12558-12559.
129. Magnetic memory effect in a transuranic mononuclear complex /N. Magnani [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 50. P. 1696-1698.
130. Two-step relaxation in a linear tetranuclear dysprosium(III) aggregate showing single-molecule magnet behavior /Y. Guo [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 8538-8539.
131. Magnetic relaxation pathways in lanthanide single-molecule magnets /R.J. Blagg [и др.] //Nature Chemistry. 2013. V. 5. P. 673-678.
132. Strong exchange and magnetic blocking in  $\text{N}_2^{3-}$ -radical-bridged lanthanide complexes /J.D. Rinehart [и др.] //Nature Chemistry. 2011. V. 3. P. 538-542.
133. A  $\text{N}_2^{3-}$  radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K /J.D. Rinehart [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 14236-14239.

134. Zadrozny J.M., Long J.R. Slow magnetic relaxation at zero field in the tetrahedral complex  $[\text{Co}(\text{SPh})_4]_2$  //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 20732-20734.
135. Single-molecule magnet behavior with a single metal center enhanced through peripheral ligand modifications /T. Jurca [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 15814-15817.
136. Influence of the ligand field on slow magnetization relaxation versus spin crossover in mononuclear cobalt complexes /F. Habib [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2013. V. 52. P. 11290-11293.
137. A mononuclear cobalt(II)-dithienylethene complex showing slow magnetic relaxation and photochromic behavior /D.K. Cao [и др.] //Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 8863-8865.
138. Boca R., Miklovic J., Titis J. Simple mononuclear cobalt(II) complex: a single-molecule magnet showing two slow relaxation processes //Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 2367-2369.
139. Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(II) complex with easy-plane anisotropy /J.M. Zadrozny [и др.] //Chemical Communications. 2012. V. 48. P. 3927-3929.
140. Slow magnetic relaxation in octahedral cobalt(II) field-induced single-ion magnet with positive axial and large rhombic anisotropy /R. Herchel [и др.] //Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 5896-5898.
141. Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(II) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier /Y. Zhu [и др.] //Chemical Science. 2013. V. 4. P. 1802-1806.
142. High-spin cyclopentadienyl complexes: a single-molecule magnet based on the aryl-iron(II) cyclopentadienyl type /D. Weismann [и др.] //Chemistry - A European Journal. 2011. V. 17. P. 4700-4704.
143. Electronic structure and slow magnetic relaxation of low-coordinate cyclic alkyl(amino) carbene stabilized iron(I) complexes /P.P. Samuel [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2014. V. 136. P. 11964-11971.
144. A mononuclear Fe(III) single molecule magnet with a  $3/2 \leftrightarrow 5/2$  spin crossover /S. Mossin [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. P. 13651-13661.
145. Importance of out-of-state spin-orbit coupling for slow magnetic relaxation in mononuclear Fe(II) complexes /P.H. Lin [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. P. 15806-15809.

146. Giant Ising-type magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni(II) complexes: experiment and theory /R. Ruamps [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. P. 3017-3026.
147. Synthesis, electronic structure, and magnetism of  $[\text{Ni}(\text{6-Mes})_2]^+$ : a two-coordinate nickel(I) complex stabilized by bulky N-heterocyclic carbenes /R.C. Poulten [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. P. 13640-13643.
148. Two-coordinate, homoleptic manganese(II) primary terphenyl amido complexes: the effects of secondary coordination on geometry and Lewis base complexation /C. Ni [и др.] //Dalton Transactions. 2009. V. P. 8349-8355.
149. Slow relaxation of the magnetization of an Mn(III) single ion /R. Ishikawa [и др.] //Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 8300-8302.
150. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy /S. Gomez-Coca [и др.] //Nature Communications. 2014. V. 5. P. 4300.
151. Ishikawa N. Single molecule magnet with single lanthanide ion //Polyhedron. 2007. V. 26. P. 2147-2153.
152. Dysprosium triangles showing single-molecule magnet behavior of thermally excited spin states /J. Tang [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2006. V. 45. P. 1729-1733.
153. Single pyramid magnets: Dy<sub>5</sub> pyramids with slow magnetic relaxation to 40 K /R.J. Blagg [и др.] //Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 50. P. 6530-6533.
154. High-throughput powder diffraction on beamline I11 at Diamond /J.E. Parker [и др.] //Applied Crystallography. 2011. V. 44. P. 102-110.
155. Fast X-ray powder diffraction on I11 at Diamond /S.P. Thompson [и др.] //Synchrotron Radiation. 2011. V. 18. P. 637-648.
156. Petříček V., Dušek M. Jana2000. Crystallographic computing system. Praha (Czech Republic): Institute of physics, 2003. 137 с.
157. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography //Applied Crystallography. 1999. V. 32. P. 837-838.
158. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: recent instrumentation upgrades and experimental results //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2009. V. 603. P. 95-98.
159. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT //Synchrotron Radiation. 2005. V. 12. P. 537-541.
160. Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards /M. Newville [и др.] //Physica B. 1995. V. 208&209. P. 154-156.



161. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
162. Gross K.A., Jersova A., Viksna A. Synthesis of peroxyapatite by hydrothermal processing //Key Engineering Materials. 2015. V. 631. P. 88-92.
163. Sudarsanan K., Young R.A. Structure of strontium hydroxide phosphate,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  //Acta Crystallographica Section B. 1972. V. 28. P. 3668-3670.
164. Bremm T., Jansen M. Verfeinerung der kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{O}_2$  //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1992. V. 610. P. 64-66.
165. Föppl H. Die kristallstrukturen der alkaliperoxyde //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1957. V. 291. P. 12-50.
166. Königstein M. Structural properties of nonstoichiometric barium and strontium peroxides:  $\text{BaO}_{2-x}$  ( $1.97 \geq 2-x \geq 1.72$ ) and  $\text{SrO}_{2-x}$  ( $1.98 \geq 2-x \geq 1.90$ ) //Journal of Solid State Chemistry. 1999. V. 147. P. 478-484.
167. Behrens P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry. X-ray absorption near edge structure //Trends in Analytical Chemistry. 1992. V. 11. P. 237-244.
168. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. Москва: Физматлит, 2007. 672 с.
169. Šipr O., Rocca F., Fornasini P. On the origin of the differences in the Cu K-edge XANES of isostructural and isoelectronic compounds //Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 255401.
170. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper: application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen /L. Kau [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 1987. V. 109. P. 6433-6442.
171. Sarangi R. X-ray absorption near-edge spectroscopy in bioinorganic chemistry: application to M-O systems //Coordination Chemistry Reviews. 2013. V. 257. P. 459-472.
172. Structure, chemistry, and activity of Cu-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of  $\text{NO}_x$  in the presence of oxygen /W. Grünert [и др.] //The Journal of Physical Chemistry. 1994. V. 98. P. 10832-10846.
173. In-situ XAFS, photoluminescence, and IR investigations of copper ions included within various kinds of zeolites. Structure of Cu(I) ions and their interaction with CO molecules /H. Yamashita [и др.] //The Journal of Physical Chemistry. 1996. V. 100. P. 397-402.
174. Oxidation states of copper ions in ZSM-5 zeolites. A multitechnique investigation /G.T. Palomino [и др.] //The Journal of Physical Chemistry B. 2000. V. 104. P. 4064-4073.
175. Mathisen K., Stockenhuber M., Nicholson D.G. In situ XAS and IR studies on Cu:SAPO-5 and Cu:SAPO-11: the contributory role of monomeric linear copper(I) species in the selective

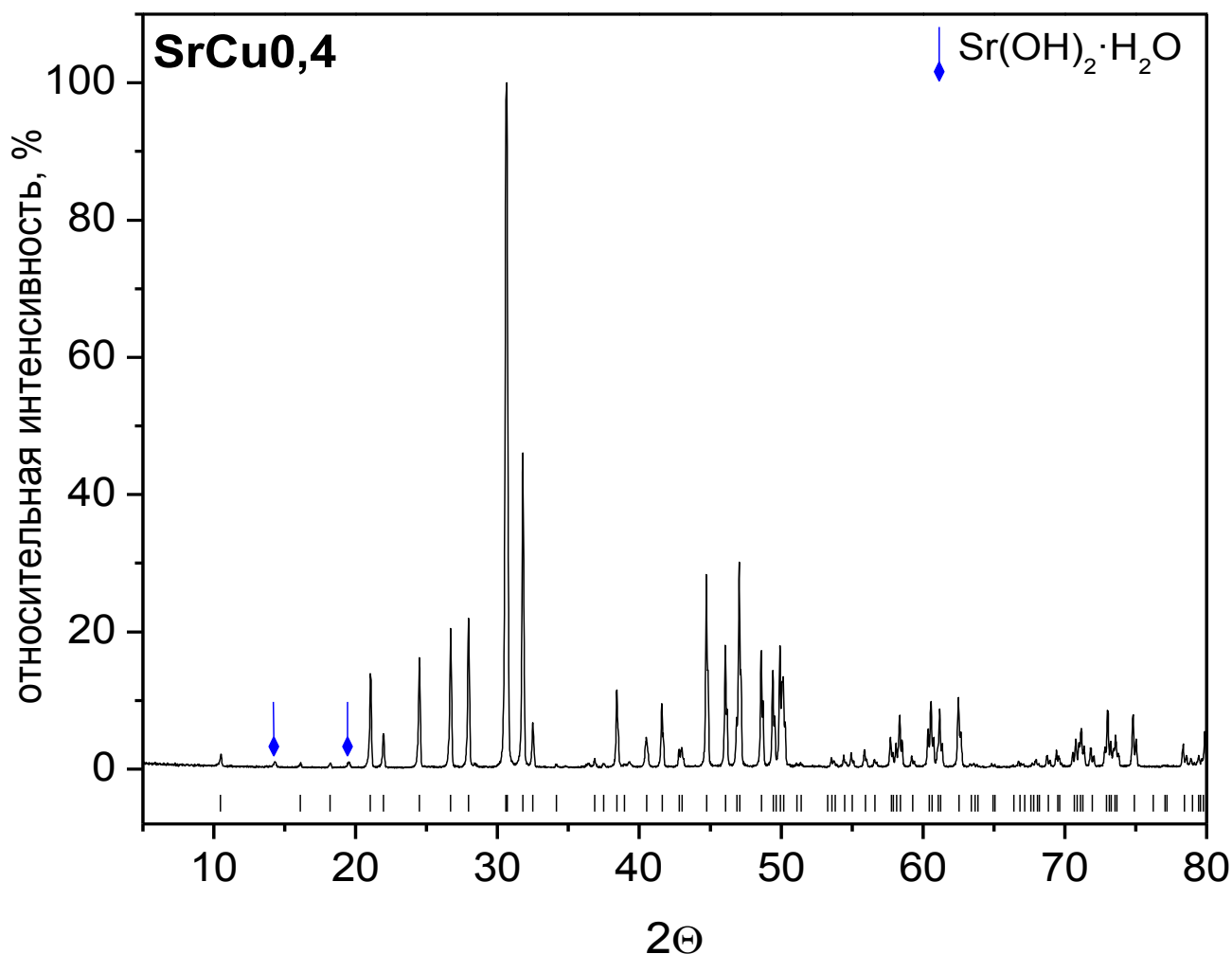
- catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propene //Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. V. 11. P. 5476-5488.
176. Cu K-edge XAS study of the [Cu<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>] core: direct experimental evidence for the presence of Cu(III) /J.L. du Bois [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 1997. V. 119. P. 8578-8579.
  177. A systematic K-edge X-ray absorption spectroscopic study of Cu(III) sites /J.L. du Bois [и др.] //Journal of the American Chemical Society. 2000. V. 122. P. 5775-5787.
  178. Copper K-edge X-ray absorption studies of La<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> superconductors, Ba<sub>4</sub>NaCuO<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and NdCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /S.L. Stoll [и др.] //Inorganic Chemistry. 1997. V. 36. P. 1838-1841.
  179. Restori R., Schwarzebach D. Charge density in cuprite, Cu<sub>2</sub>O //Acta Crystallographica Section B. 1986. V. 42. P. 201-208.
  180. Haas H., Kordes E. Über den ersatz von Li<sup>1+</sup> durch Cu<sup>1+</sup> in oxidischen spinellen //Zeitschrift für Kristallographie. 1969. V. 129. P. 252-258.
  181. Köhler B.U., Jansen M. Darstellung und strukturdaten von „delafossiten" CuMO<sub>2</sub> (M = Al, Ga, Sc, Y) //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1986. V. 543. P. 73-80.
  182. Shimode M., Sasaki M., Mukaida K. Synthesis of the delafossite-type CuInO<sub>2</sub> //Journal of Solid State Chemistry. 2000. V. 151. P. 16-20.
  183. Losert W., Hoppe R. Ein neues oxocuprat(I): K<sub>3</sub>[CuO<sub>2</sub>] //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1985. V. 521. P. 69-78.
  184. Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite /J.P. Doumerc [и др.] //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1987. V. 48. P. 37-43.
  185. Detailed ab initio first-principles study of the magnetic anisotropy in a family of trigonal pyramidal iron(II) pyrrolide complexes /M. Atanasov [и др.] //Inorganic Chemistry. 2011. V. 50. P. 7460-7477.
  186. Wu H., Desai S.R., Wang L. Two isomers of CuO<sub>2</sub>: the Cu(O<sub>2</sub>) complex and the copper dioxide //The Journal of Chemical Physics. 1995. V. 103. P. 4363-4366.
  187. Wu H., Desai S.R., Wang L. Chemical bonding between Cu and oxygen-copper oxides vs O<sub>2</sub> complexes: a study of CuO<sub>x</sub> (x = 0-6) species by anion photoelectron spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry A. 1997. V. 101. P. 2103-2111.
  188. Chertihin G.V., Andrews L., Bauschlicher C.W. Reactions of laser-ablated copper atoms with dioxygen. Infrared spectra of the copper oxides CuO, OCuO, CuOCuO, and OCuOCuO and superoxide CuOO in solid argon //The Journal of Physical Chemistry A. 1997. V. 101. P. 4026-4034.
  189. von Rieck H., Hoppe R. Über oxonickolate(II) der alkalimetalle K<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> und Cs<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1973. V. 400. P. 311-320.

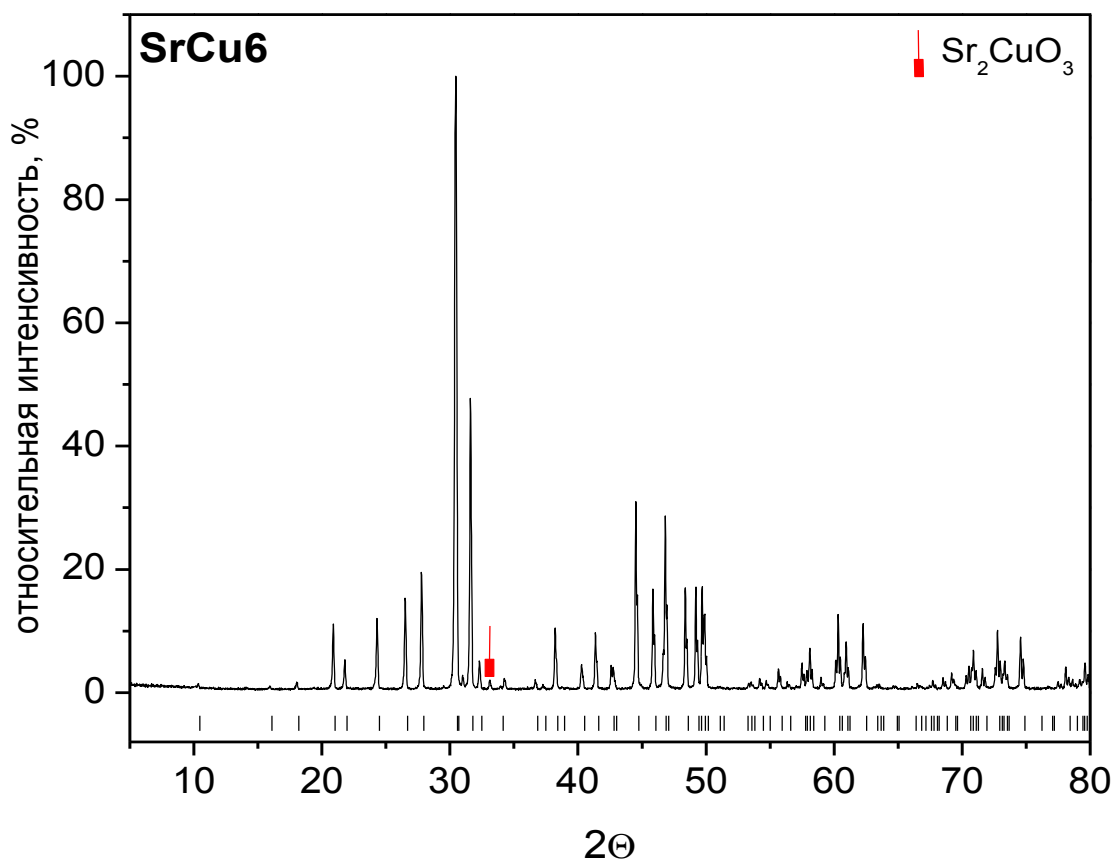
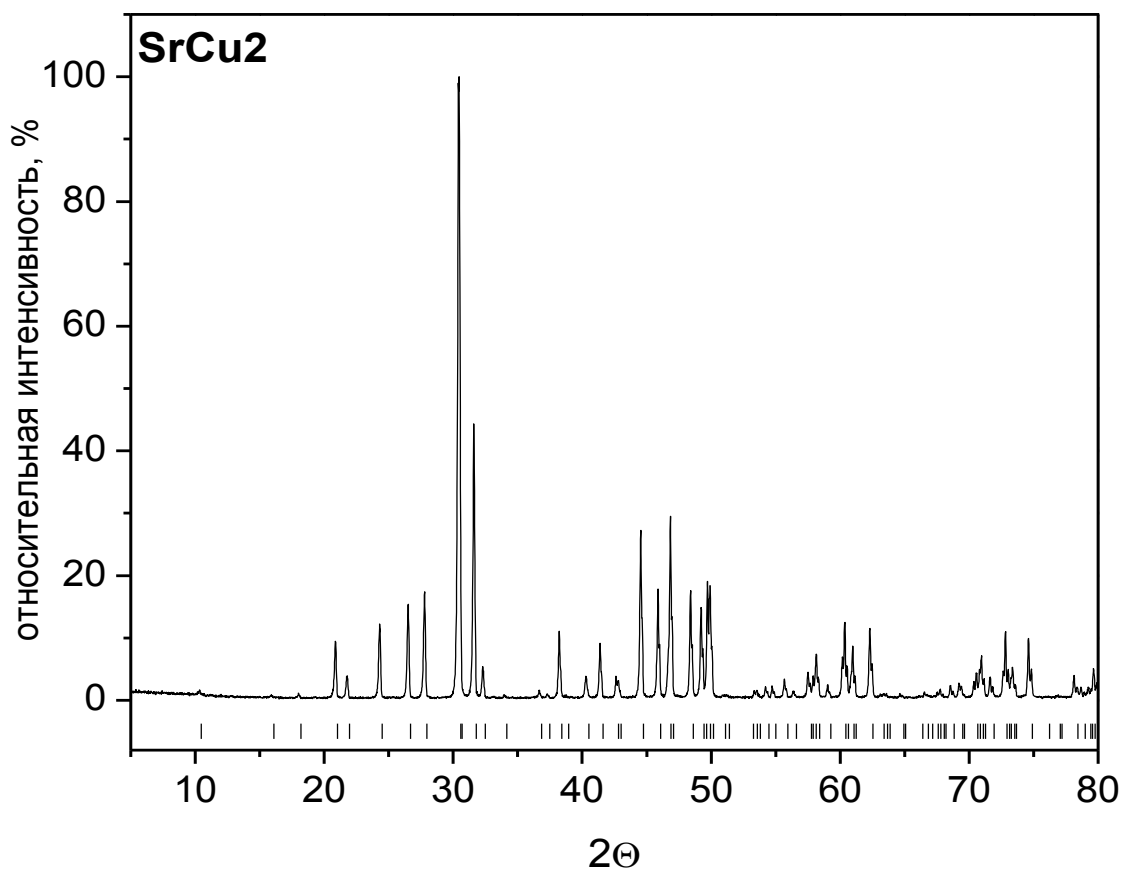
190. Zum aufbau von  $A_2[HgO_2]$  ( $A = K, Rb$ ),  $Rb_2[NiO_2]$  und  $Rb_{1,4}K_{0,6}[NiO_2]$  /R. Hoppe [и др.]  
//Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1988. V. 567. P. 69-76.
191. Reduced anionic  $Mn_{12}$  molecules with half-integer ground states as single-molecule magnets  
/S.M.J. Aubin [и др.] //Inorganic Chemistry. 1999. V. 38. P. 5329-5340.

## 11. ПРИЛОЖЕНИЕ

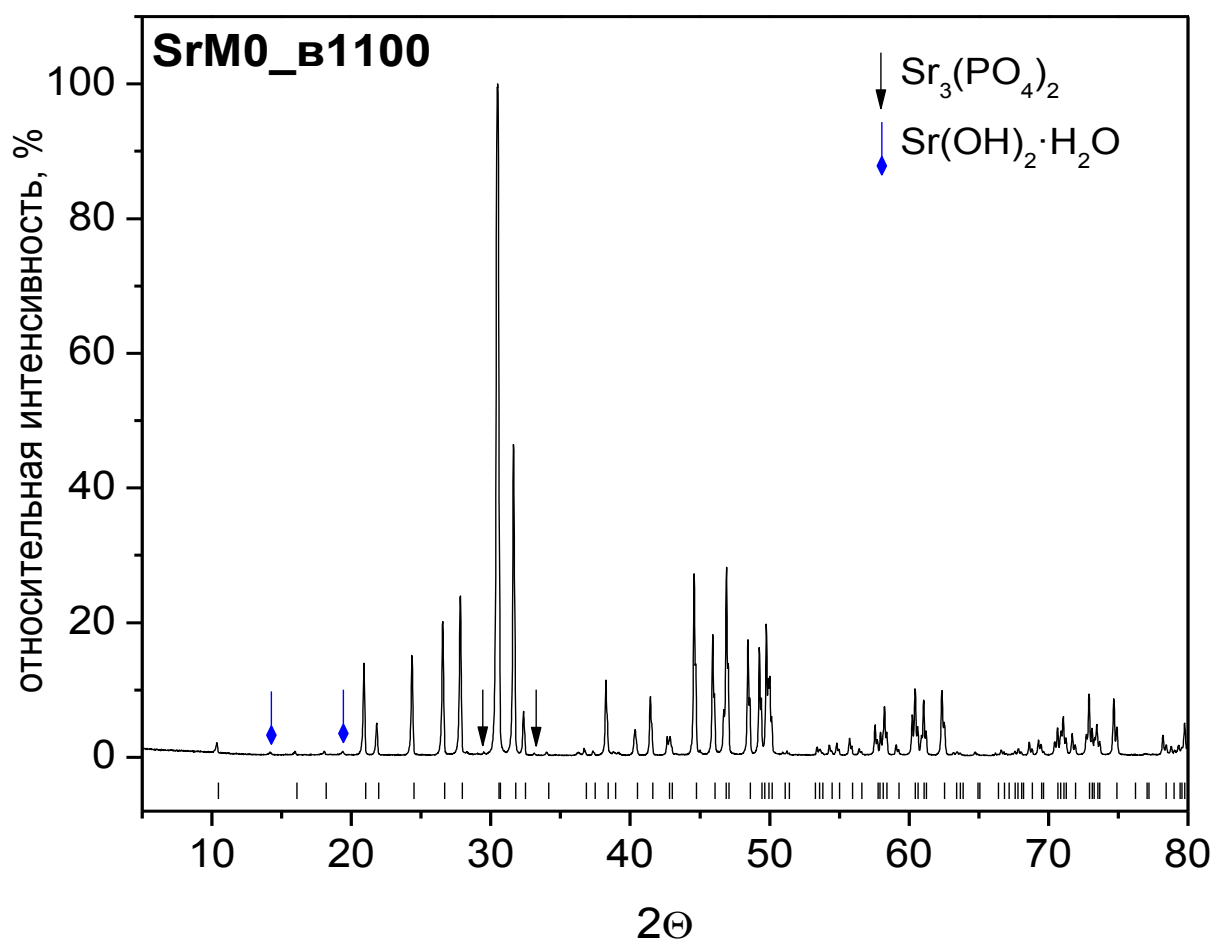
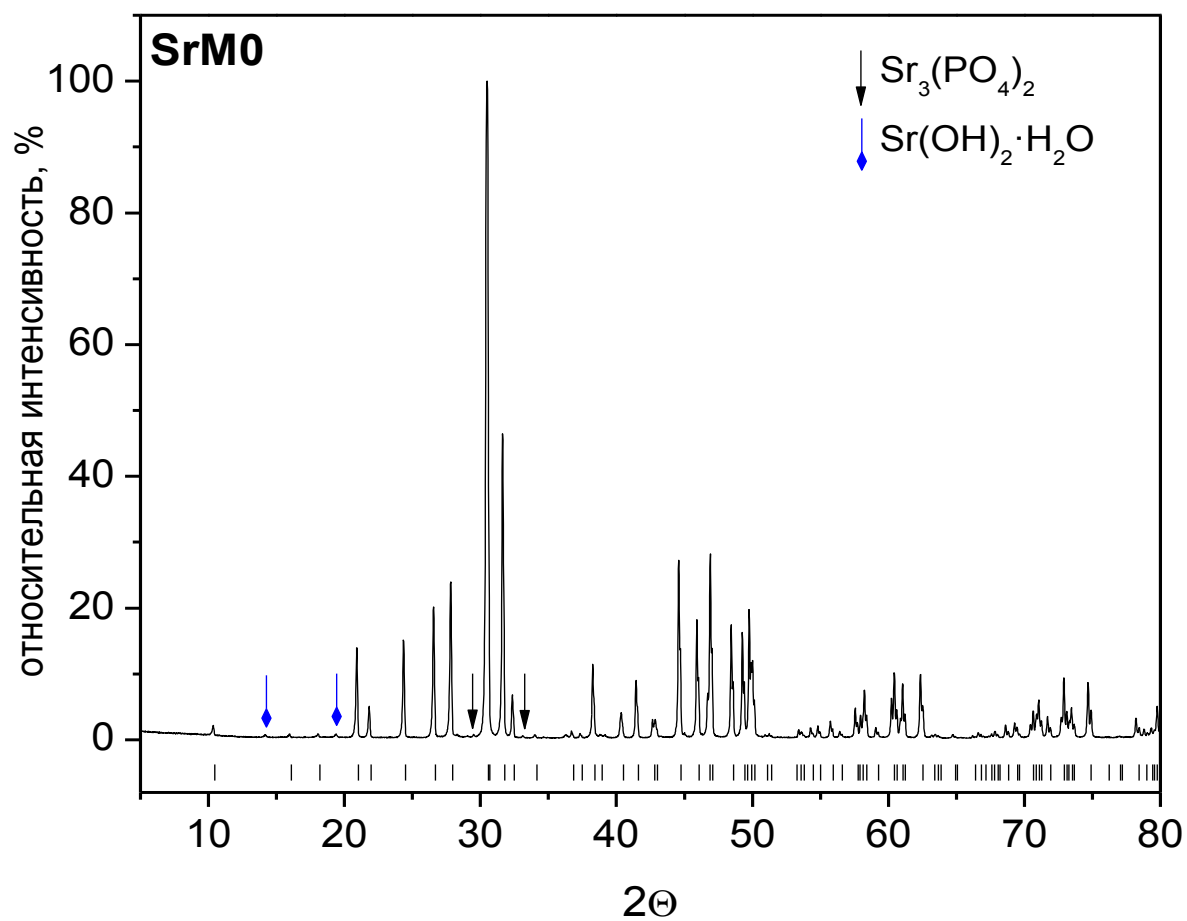
В приложении приведены рентгенограммы всех исходных образцов стронциевых фосфатов и ряда этих образцов после проведения отжигов на воздухе, в токе кислорода и в токе аргона. На каждой рентгенограмме отмечено положение пиков, соответствующих основной фазе гидроксоапатита стронция, стрелками указаны наиболее интенсивные пики примесных фаз. Часто наблюдается образование примесной фазы фосфата или гидроксида стронция, однако интенсивность наибольшего примесного пика в каждом из случаев не превышает 2%. В образцах серии SrCu<sub>6</sub>, содержащих большое количество меди, наблюдается образование примеси купрата стронция Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, поскольку растворимость оксида меди в апатите ограничена.

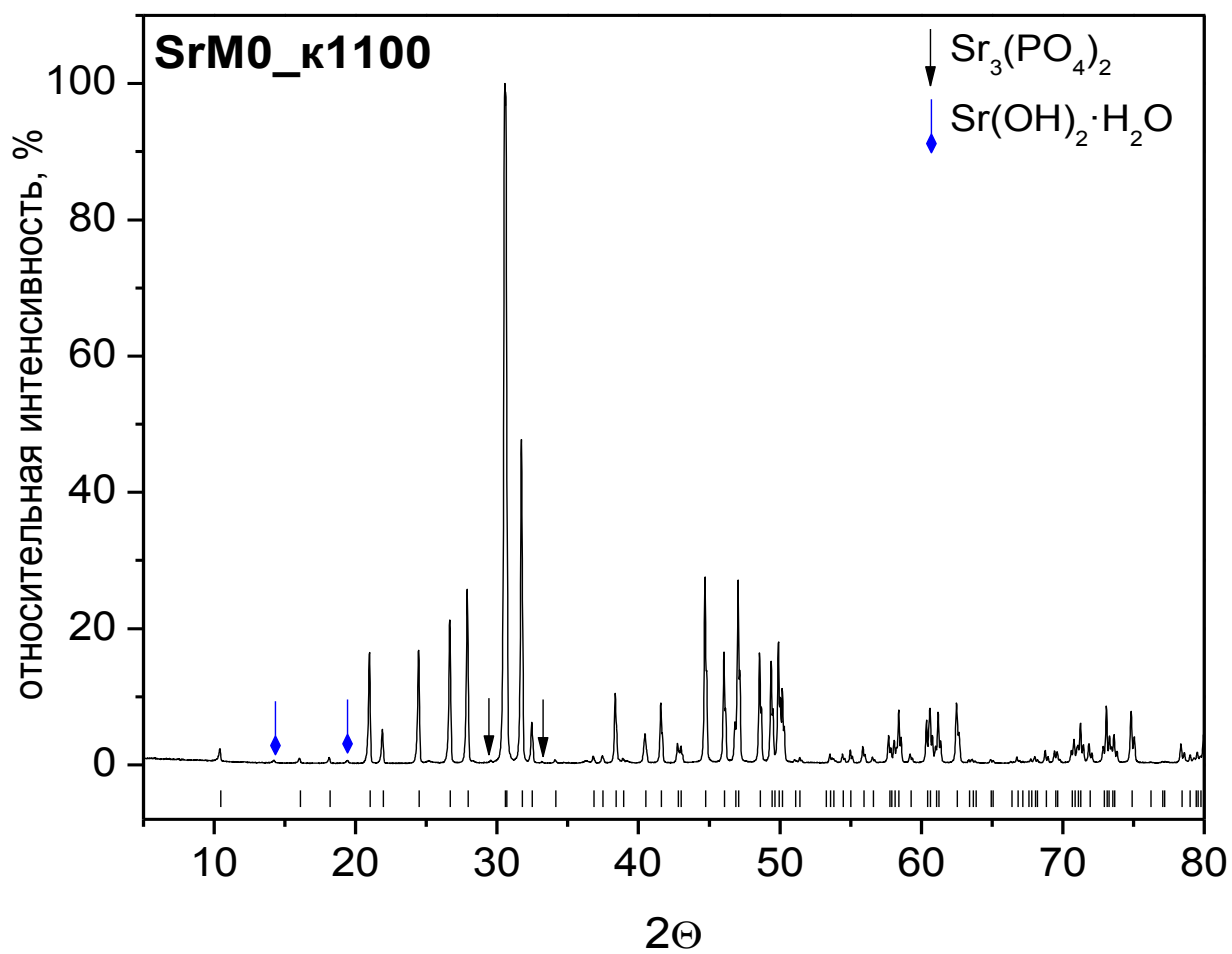
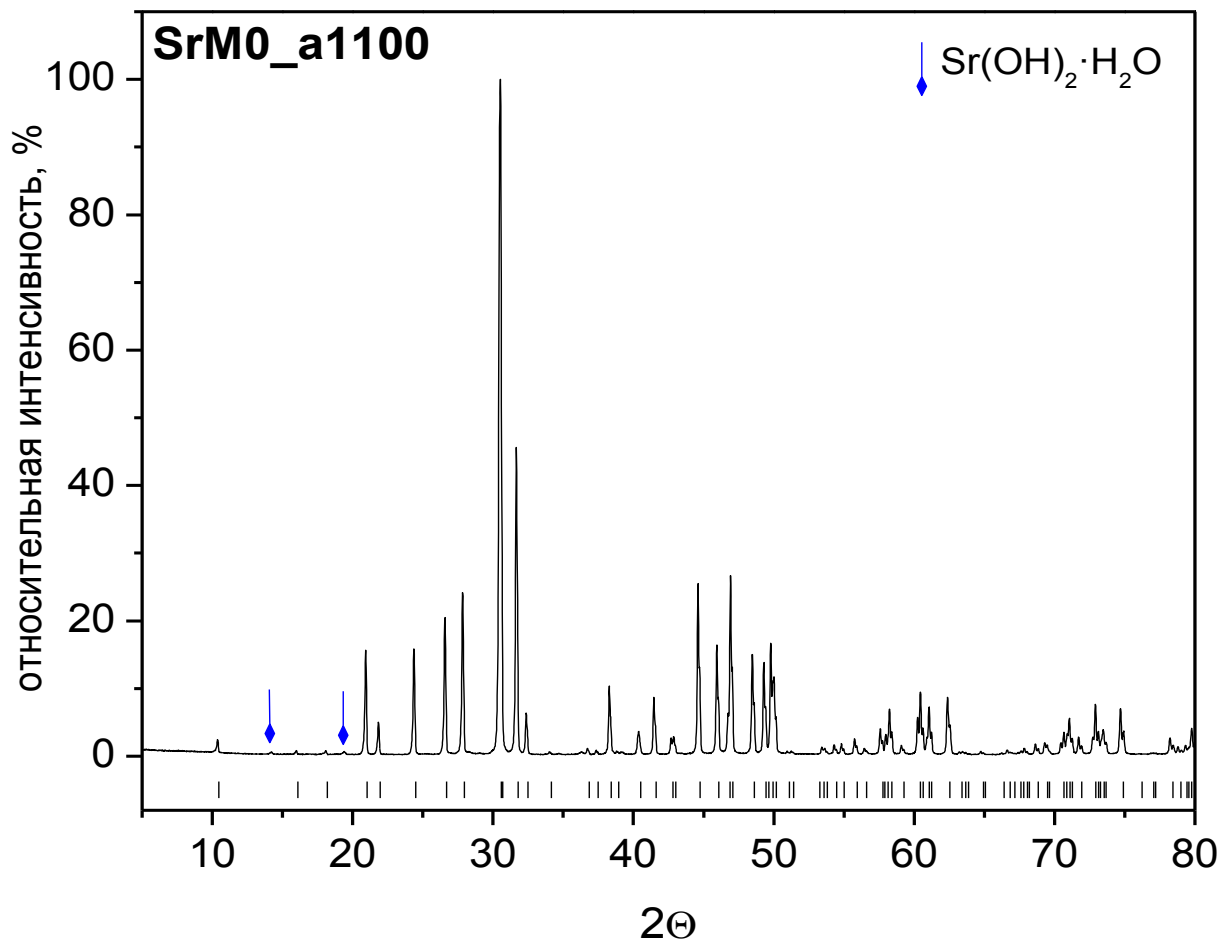
Рентгенограммы кальциевых и бариевых фосфатов, а также фосфатов стронция, содержащих ионы кобальта и никеля, приведены в тексте диссертации в соответствующих разделах.

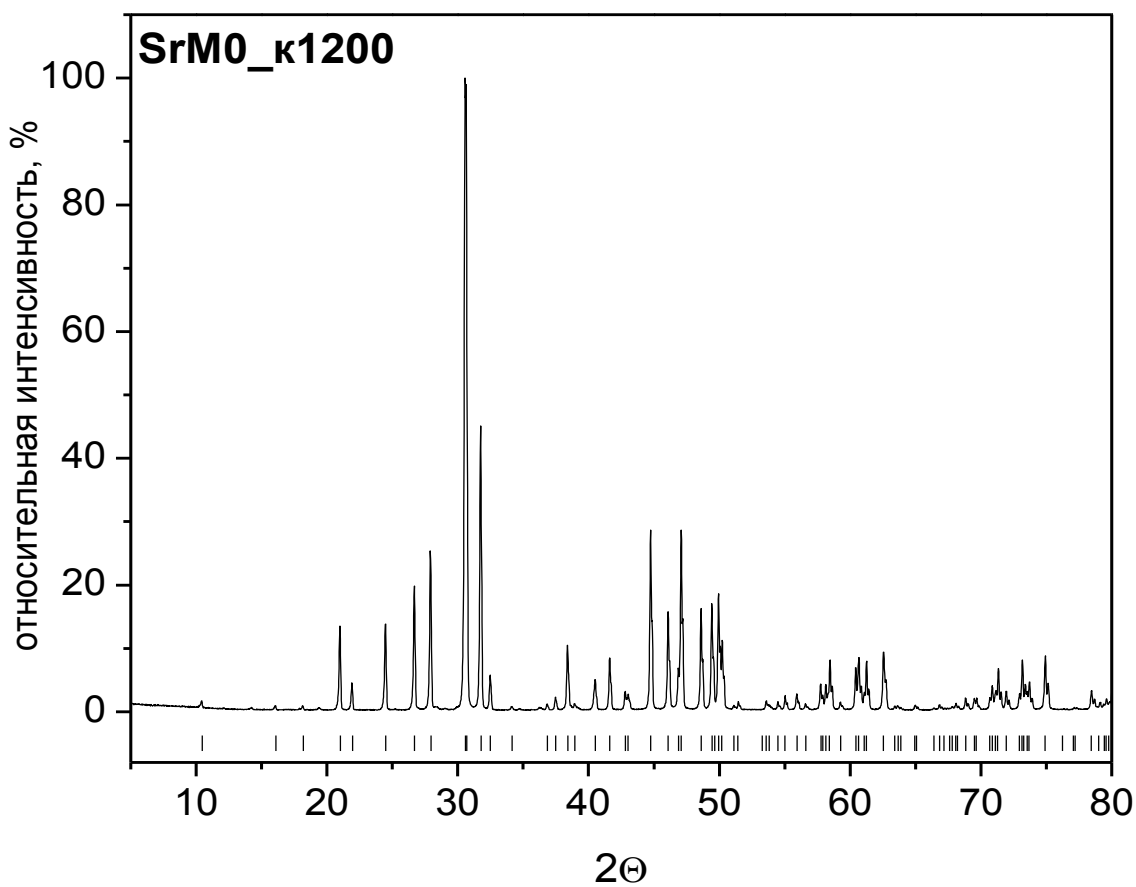
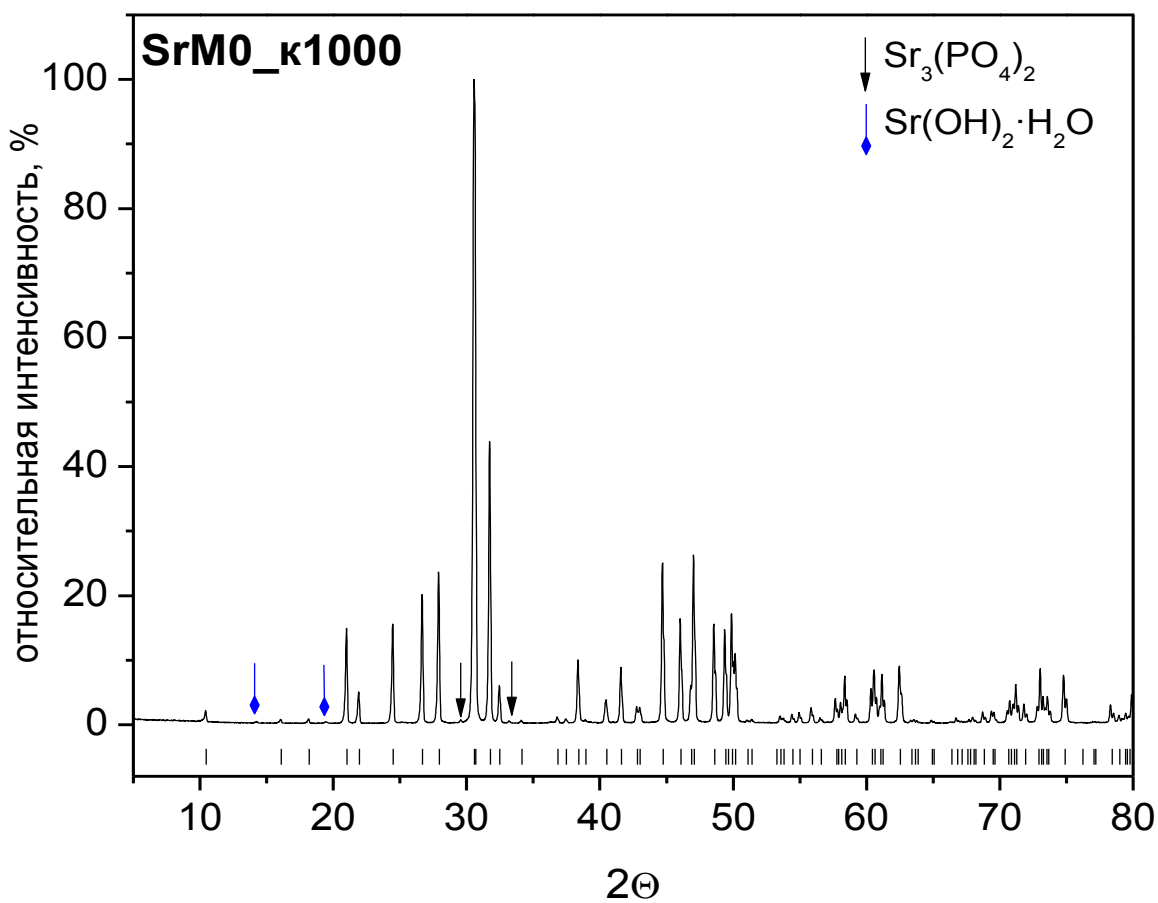




**Рис. III.** Рентгенограммы исходных образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-3x-2y}(\text{O})_{x-\delta}$ ,  $x = 0,04$  (SrCu0,4); 0,2 (SrCu2); 0,6 (SrCu6). Образцы многократно отожжены на воздухе при температуре 1100°C.

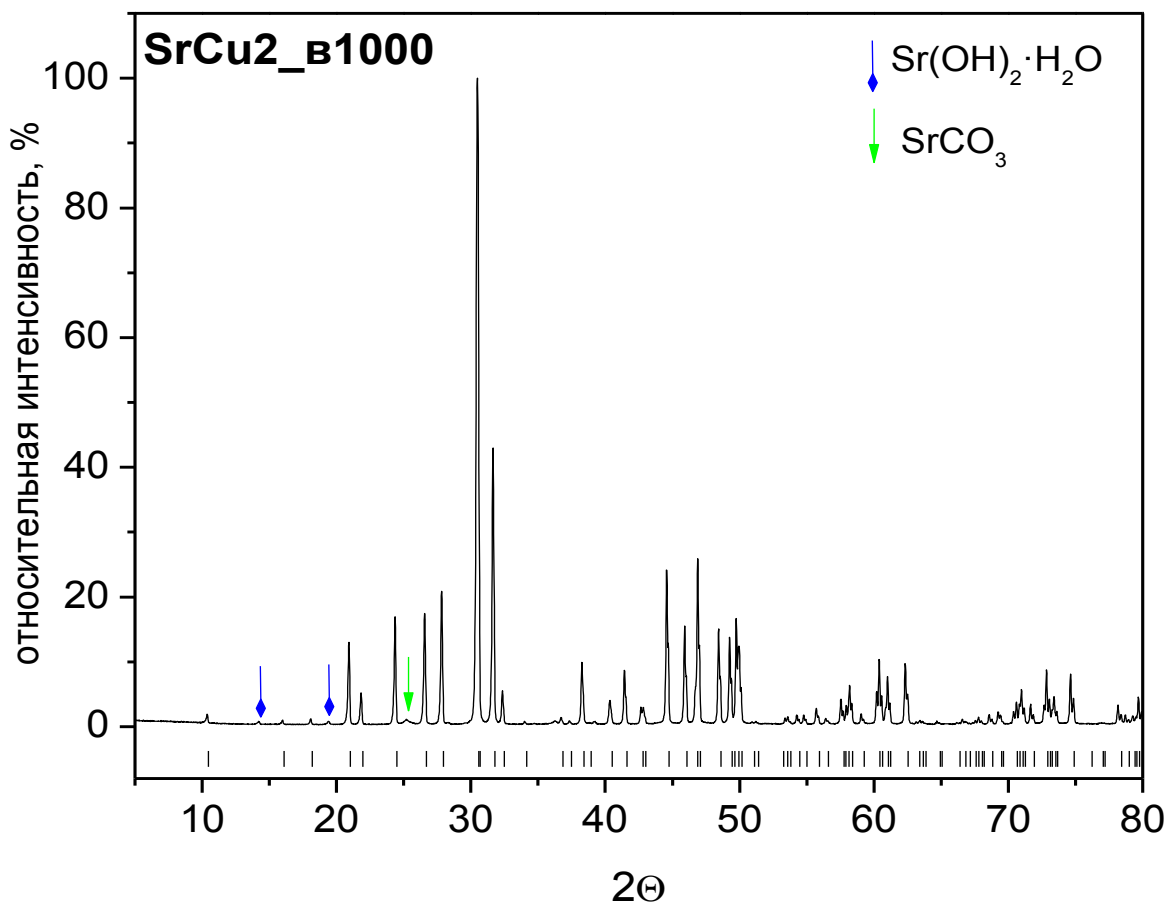
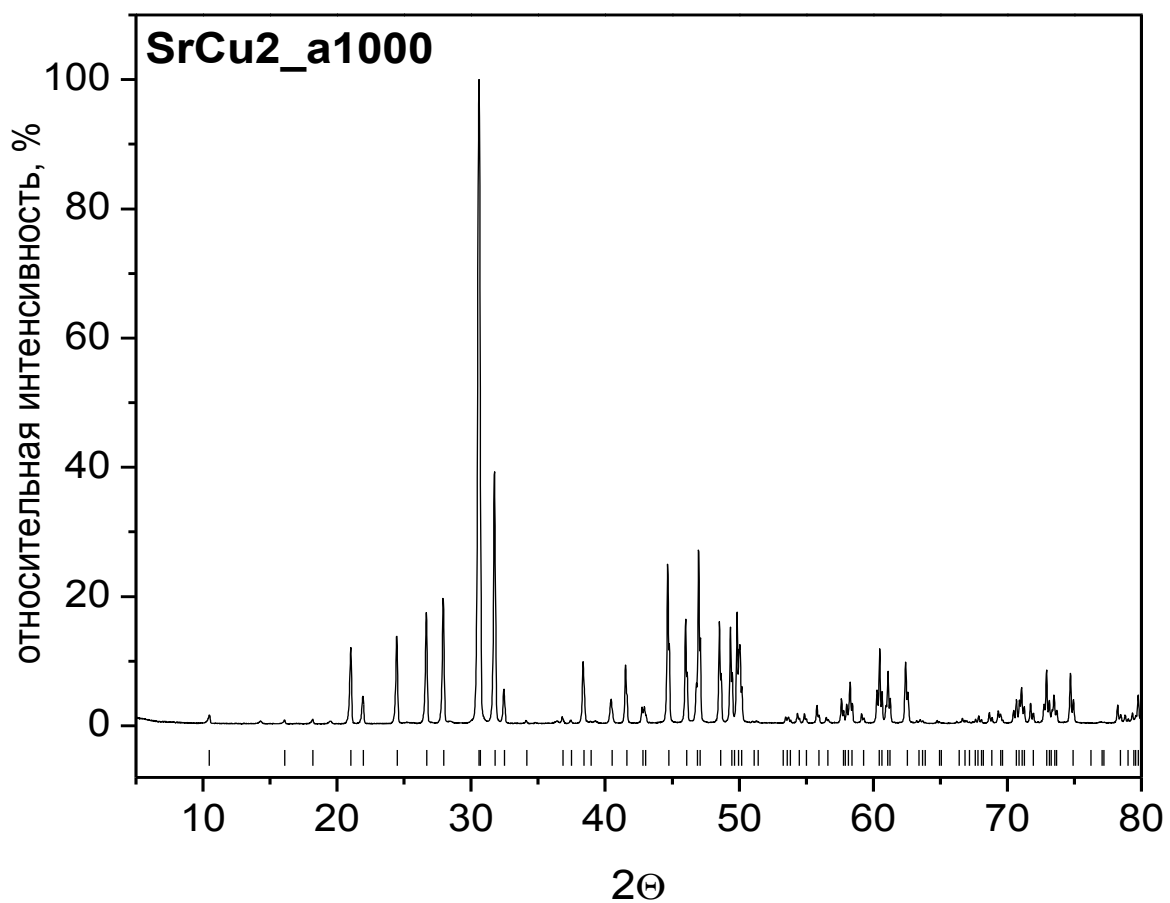






**Рис. П2.** Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2y}$ , не содержащих ионов переходных металлов в гексагональных каналах, отожженных в различных условиях.





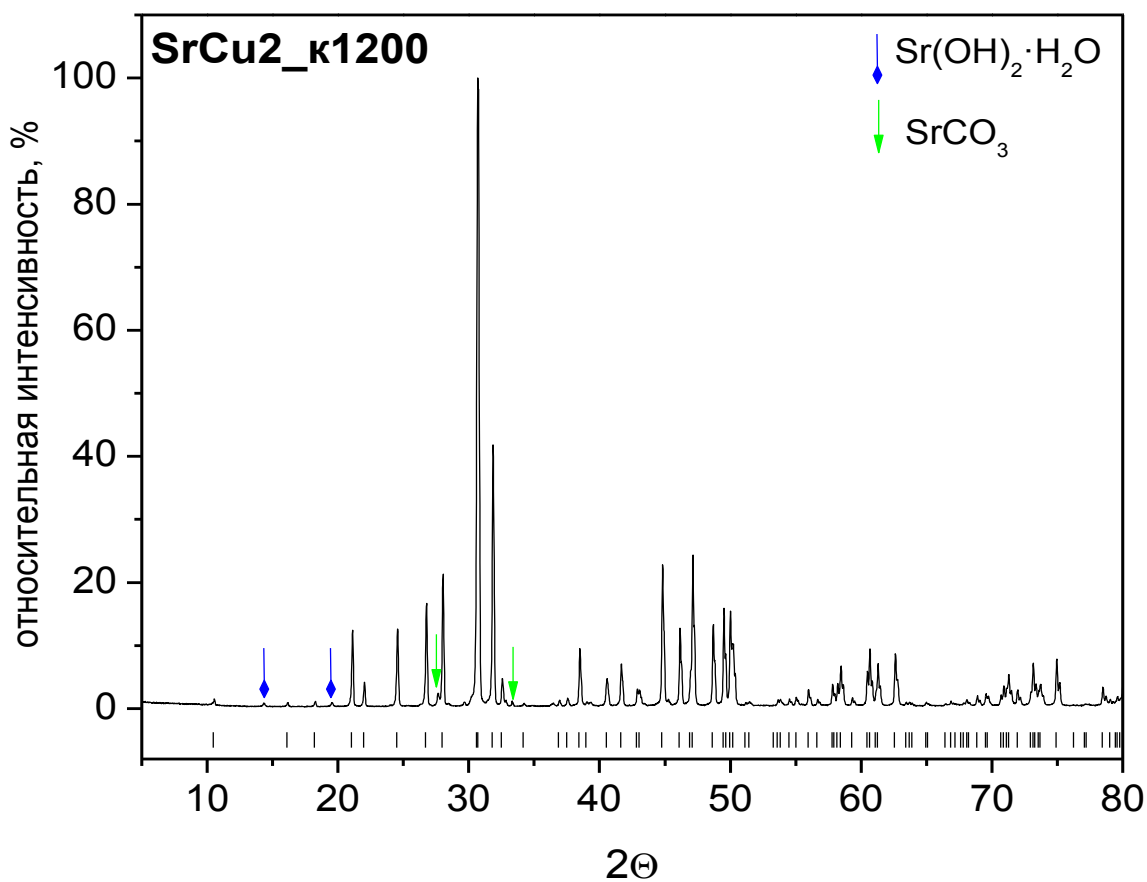
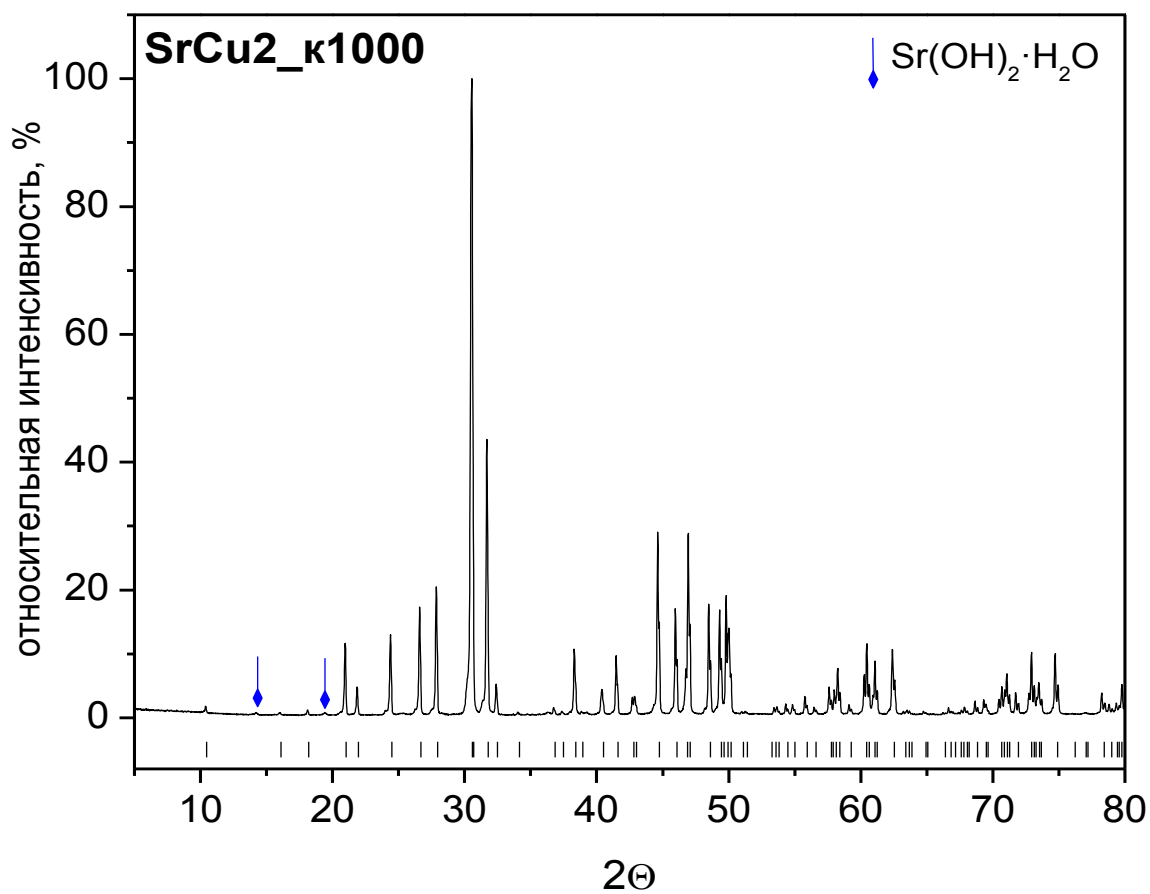


Рис. ПЗ. Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$ , отожженных в различных условиях.