

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова”.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Казин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты: **Ягубский Эдуард Борисович,**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем химической
физики Российской академии наук, главный научный
сотрудник

Эллерт Ольга Георгиевна,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук**

Защита состоится **4 декабря 2015 года в 16 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова: 119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27.

Автореферат размещён в сети интернет на официальных сайтах ВАК Министерства образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru/> и химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан « » октября 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук,

Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Мономолекулярные магниты 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. При этом в одноядерных мономолекулярных магнитах (или SIM – single ion magnets) в качестве магнитного центра выступают единичные атомы d или f элементов. 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 направлением спина 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 [1], а также квантового бита для квантовой электроники [2].

Такие системы характеризуются большим по модулю отрицательным значением параметра D , определяющего расщепление по энергии уровней с различным значением магнитного квантового числа M_S в отсутствие внешнего поля. При этом отрицательный знак D соответствует возникновению оси легкого намагничивания, в этом случае для возвращения системы в ненамагниченное состояние после снятия внешнего поля требуется преодоление энергетического барьера высотой $U = |D| \cdot S^2$. В реальных системах "эффективная" высота энергетического барьера может оказаться существенно меньше из-за размагничивания по другим механизмам (например, путем туннелирования).

Для возникновения подобных свойств требуется, чтобы магнитный атом находился в окружении с ярко выраженной аксиальной симметрией и характеризовался существенным вкладом орбитального момента. Оптимальным является линейное окружение с координационным числом, равным 2, что трудно реализуемо в твердом теле. Поэтому практически все известные на данный момент одноядерные мономолекулярные магниты на основе d-элементов представляют собой неустойчивые на воздухе комплексы магнитных ионов с объемными органическими лигандами. Единственным относительно стабильным неорганическим примером является полученный в 2014 году допированный железом нитрид лития. Таким образом, актуальной задачей на данный момент является поиск стабильных неорганических матриц, способных стабилизировать магнитные ионы d-металлов в линейном окружении.

С этой точки зрения интересными представляются хорошо известные и широко распространенные соединения со структурой апатита. Характерной особенностью данной структуры является наличие в ней одномерных гексагональных каналов, в которые, как было показано в 1999-2007 годах, могут встраиваться линейные ионы $[O-M-O]^n$, где центральный атом может быть представлен 3d-металлом [3, 4]. 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: частично она встраивается в степени окисления +1, а частично в более высокой.

Исследование валентного состояния меди в данных соединениях затруднено наличием ионов в различной степени окисления. При этом имеющиеся сведения о степени окисления меди противоречивы. Так, в работе [5] делается вывод о том, что медь находится в гексагональных каналах частично в степени окисления +1, а частично окисляется до +2, тогда как в [6] по результатам фотоэлектронной спектроскопии сделан вывод о преимущественной степени окисления меди +2 с небольшой примесью +3. 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 окружении с ярко выраженной аксиальной симметрией), и потенциально могут проявлять свойства медленной релаксации спина. Однако, до сих пор их магнетодинамические 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. Полученные 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 битов 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.

Апробация работы и публикации: материалы диссертации опубликованы в 7 работах, в том числе в 4 статьях в зарубежных научных журналах и 3 тезисах докладов на всероссийских научных конференциях. Результаты работы были доложены на XIX, XX и XXI международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" в 2012, 2013 и 2014 годах. Список опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора в работу состоит в критическом анализе литературных данных, синтезе всех исследованных образцов, отработке методик и проведении дополнительных отжигов на воздухе, в токе аргона и токе кислорода при различных температурах; получении монокристаллических образцов; самостоятельном исследовании образцов методами титрования и спектроскопии диффузного отражения; непосредственном участии в исследовании образцов методом КР-спектроскопии; осуществлении пробоподготовки для других исследований; анализе и обработке экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов.

Объем и структура работы: работа изложена на 170 страницах машинописного текста, иллюстрирована 115 рисунками и 34 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 191 ссылку. Работа состоит из введения, двух глав обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В обзоре литературы подробно рассмотрены свойства мономолекулярных магнитов и возможные пути релаксации намагниченности после снятия внешнего поля; проведен сравнительный обзор известных на данный момент мономолекулярных магнитов, в том числе одноподъёмных, как на основе f-элементов, так и на основе d-элементов. Отдельная глава посвящена обсуждению соединений со структурой апатита с акцентом на их кристаллическую структуру и возможные реакции замещения, при этом наиболее подробно обсуждено встраивание ионов, содержащих d-металлы, в гексагональные каналы соединений со структурой апатита.

Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза и использованных методов исследования образцов.

В ходе исследования получены фосфаты стронция состава $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-3x-2y}(\text{O})_{x-\delta}$, $x = 0; 0,1; 0,2; 0,6$. Необходимость исследования образцов с $x = 0$, не содержащих в гексагональных каналах переходных металлов, продиктована тем, что наряду с ионами $[\text{O}-\text{M}-\text{O}]^{n-}$ в гексагональные каналы в процессе синтеза могут встраиваться также и пероксид-ионы. Кроме того, получены аналогичные фосфаты кальция и бария состава $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$), 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 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CoO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2x-2y}$ ($x = 0,1; 0,4; 0,6$).

Синтез поликристаллических образцов осуществляли твердофазным методом при температуре 1100°C на воздухе с промежуточными перетираниями, заканчивая каждый процесс отжига закалкой на воздух. После достижения однофазности образцов порошки прессовали в таблетки под давлением 2 т и отжигали на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 ч с последующей закалкой. Полученные таблетки подвергали отжигам на воздухе, в токе кислорода и токе аргона при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C.

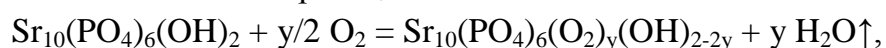
Монокристаллы фосфата стронция, содержащего в гексагональных каналах ионы меди и кобальта, получали методом кристаллизации из расплава, для чего порошки апатита с большим содержанием меди или кобальта в гексагональных каналах смешивали с легкоплавкой добавкой (предварительно отожженная на воздухе при температуре 800°C смесь Bi_2O_3 , SrCO_3 и CuO (или CoCO_3)), нагревали до 1400°C на воздухе, а затем охлаждали до температуры 1100°C со скоростью 50°/ч, после чего закачивали на воздух.

Методы исследования полученных образцов. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом с использованием $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$ излучения в интервале сканирования по 2Θ 5-80° с шагом 0,02°. Рентгенограммы для некоторых образцов получены в интервале 2Θ 5-135° с шагом 0,0079°. Рентгенограммы для двух образцов, наиболее отличающихся по соотношению диамагнитных и парамагнитных ионов меди, получены на канале I11 синхротронного источника Diamond с использованием излучения с длиной волны $\lambda = 0,8264 \text{ \AA}$ (задаваемой двухкристалльным монохроматором Si111) в интервале сканирования по 2Θ 5-150° с шагом

0,001°. Уточнение структуры по данным порошковой дифракции проводили методом Ритвельда с использованием полнопрофильного анализа в программе JANA2006. Дифракцию рентгеновского излучения на монокристаллах исследовали на монокристалльном дифрактометре StadiVari Pilatus 100K на молибденовом K_{α} излучении. Концентрацию окисляющих ионов (пероксид-ионов и парамагнитных ионов меди) в образцах определяли методом иодометрического титрования. Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди получали на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского синхротронного источника РНЦ "Курчатовский институт". Монохроматизацию синхротронного пучка осуществляли при помощи монокристалла Si111 типа "бабочка". Спектры комбинационного рассеяния (в том числе монокристаллом) получали на Рамановском микро-спектрометре Renishaw in Via Raman Microscope с длиной волны возбуждающего лазера 514 нм в интервале 100-1400 или 100-4000 см^{-1} . Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в диапазоне волновых чисел 350-4000 см^{-1} с шагом 1 см^{-1} . Спектры диффузного отражения образцов в видимой области получали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-950 в интервале длин волн 190-1500 нм с шагом 1 нм и скоростью съемки 240 нм/мин. 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 от 1 до 10 кЭ в интервале температур 3-300 К. Зависимости намагниченности образцов от внешнего магнитного поля получали 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 составляло величину от 0 (± 2 Э) до 20 кЭ.

В следующих главах представлено обсуждение полученных результатов.

Поскольку в гексагональных каналах исследуемых соединений в процессе твердофазного синтеза могут образовываться пероксид-ионы, были получены фосфаты состава $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2y}$, не содержащие переходных металлов в гексагональных каналах. Иодометрическое титрование подтвердило образование пероксид-ионов во всех образцах (отожженных на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при температурах 900-1200°C). Исследование этих образцов, которому посвящена первая глава обсуждения результатов, позволило определить *закономерности встраивания пероксид-ионов в гексагональные каналы* при различных условиях отжига. Согласно результатам титрования, концентрация пероксид-ионов в образцах резко (в несколько раз) возрастает после отжига в токе кислорода. Кроме того, наблюдается существенный рост концентрации пероксид-ионов при повышении температуры синтеза. Этот достаточно необычный факт объясняется тем, что встраивание пероксид-ионов в гексагональный канал описывается реакцией



в которой количество газообразных продуктов превышает количество газообразных исходных веществ, и при повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования пероксид-ионов. Замещение части гидроксид-ионов на пероксид-ионы в решетке сопровождается появлением пика около 300 нм в спектре поглощения (рис. 1), интенсивность которого линейно зависит от концентрации пероксид-ионов (рис. 2), что позволяет использовать данный пик как маркер на присутствие пероксид-ионов в решетке.

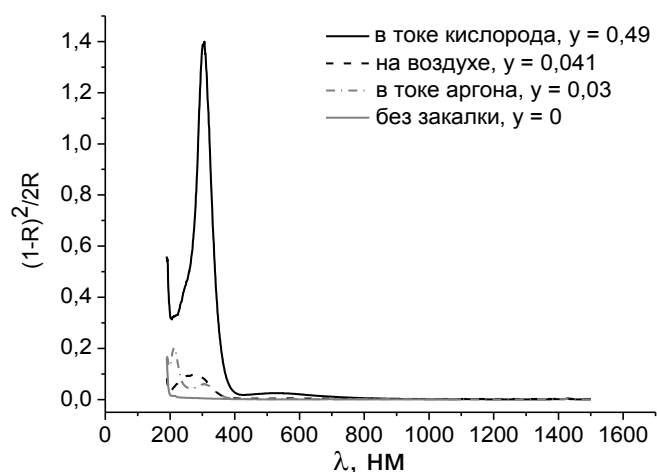


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2y}$, отожженных в токе сухого кислорода, токе сухого аргона и на воздухе с закалкой и без закалки при температуре 1100°C .

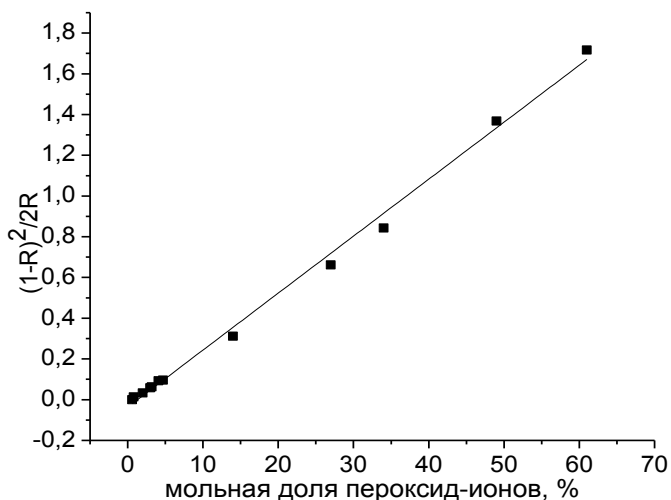


Рис. 2. Зависимость интенсивности пика при 300 нм от концентрации пероксид-ионов.

Согласно результатам уточнения структуры наиболее отличающихся по концентрации пероксид-ионов образцов, пероксид-ионы встраиваются в центр гексагонального канала между плоскостями стронциевых треугольников, а соседняя позиция остается пустой для соблюдения зарядового баланса. При этом наблюдается упорядоченное расположение пероксид-ионов и вакансий в канале, что влечет за собой релаксацию структуры и понижение симметрии с $R\bar{6}_3/m$ до $P-3$ (рис. 3).

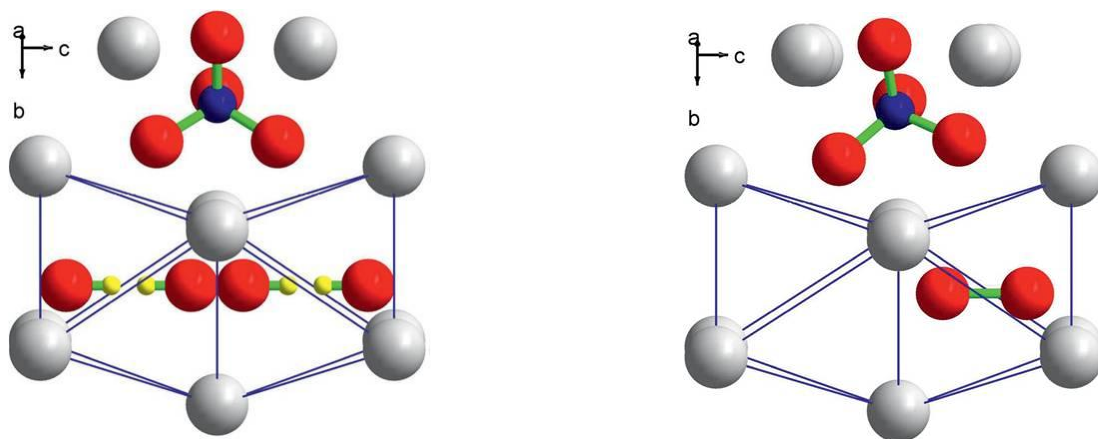


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры гидроксиапатита стронция $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (слева) и пероксиапатита стронция $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)$ (справа).

В следующем разделе обсуждено *встраивание меди в гексагональные каналы*.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа на монокристалле, медь встраивается в центр гексагонального канала в позицию (0,0,0) между плоскостями стронциевых треугольников и находится в линейной координации атомами кислорода, что согласуется с литературными данными.

Для такого линейного трехатомного centrosymmetric иона должны быть характерны три собственные частоты колебаний, одна из которых будет соответствовать дважды вырожденному деформационному колебанию (и характеризоваться малым волновым числом). Из оставшихся двух колебаний валентное симметричное колебание должно проявлять себя в спектре КР, а антисимметричное – в спектре ИК. Таким образом, стоит ожидать возникновение одного пика в спектре КР и одного в спектре ИК, что и было зафиксировано в экспериментальных спектрах. Спектр КР, полученный для монокристаллического образца, характеризуется резко анизотропными свойствами: колебание купратной группировки резко усиливается в поляризации *zz*, что соответствует ориентации иона $[\text{O-Cu-O}]^n$ вдоль оси *c*.

Таким образом, полученные данные подтверждают встраивание меди в соединения со структурой апатита в виде линейного иона $[\text{O-Cu-O}]^n$, располагающегося в центре гексагонального канала вдоль его оси.

Следующие разделы посвящены *влиянию условий отжига на окраску образцов и электронное состояние меди*. Поскольку, согласно литературным данным, медь находится в изучаемых соединениях одновременно в диамагнитном и парамагнитном состоянии, с образцом $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$ проведен ряд дополнительных отжигов (на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при различных температурах) с целью изменения соотношения концентраций диамагнитных и парамагнитных ионов меди.

Согласно величине константы Кюри, полученной для образцов, отожженных в различных условиях, во всех образцах часть меди находится в диамагнитном одновалентном состоянии, а часть в парамагнитном, при этом соотношение между концентрациями диамагнитных и парамагнитных ионов меняется в зависимости от условий отжига. Так, доля парамагнитных ионов резко повышается после отжига в токе кислорода и, наоборот, понижается после отжига в токе аргона. Концентрация парамагнитных ионов в образцах, отожженных в токе кислорода и токе аргона, отличается на порядок. Изменение соотношения концентраций парамагнитных и диамагнитных ионов коррелирует с изменением окраски: практически диамагнитные образцы, отожженные в токе аргона, почти бесцветны, в то время как парамагнитные образцы, отожженные в токе кислорода, интенсивно окрашены. При этом температура отжига слабо влияет на окраску и магнетизм образцов, значительно изменяя лишь концентрацию пероксид-ионов, что следует из данных титрования и спектров поглощения в УФ и видимой области. Таким образом, окраска соединений связана с парамагнитными ионами меди.

Для исследования свойств парамагнитных и диамагнитных ионов меди проведено сравнение сильно отличающихся по соотношению парамагнитных и диамагнитных центров образцов (отожженных в токе кислорода и токе аргона). Согласно данным уточнения структуры двух таких образцов, в обоих случаях медь находится в идентичной

позиции (0,0,0), при этом заселенность этой позиции практически совпадает в обоих образцах и соответствует номинальному составу, т.е. положение меди в решетке и ее окружение практически одинаково как в составе диамагнитных, так и парамагнитных ионов.

В спектре поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для двух образцов с различным соотношением концентраций парамагнитных и диамагнитных ионов меди наблюдаются два одинаковых предкраевых пика, относимых к переходу $1s-4p$, относительные интенсивности которых значительно меняются в зависимости от условий отжига (рис. 4). Поскольку, как следует из уточнения структуры, в парамагнитных и диамагнитных ионах медь находится в одинаковом окружении, а положение пиков отличается на величину порядка 8 эВ, можно сделать вывод, что степень окисления меди в данных ионах отличается по крайней мере на 2 единицы. Таким образом, если низкоэнергетичный пик относится к одновалентной диамагнитной меди, то высокоэнергетичный должен относиться к трехвалентной меди.

Вывод от трехвалентном состоянии парамагнитной меди подтверждается зависимостью намагниченности от поля для парамагнитных образцов (рис. 5). Так, данная зависимость не описывается моделью со спином $1/2$, что соответствовало бы двухвалентному состоянию меди, в то время как удовлетворительно описывается моделью со спином 1, соответствующей трехвалентному состоянию меди. Наилучшим образом данная зависимость описывается моделью со спином 1 и большим по модулю отрицательным значением параметра расщепления D .

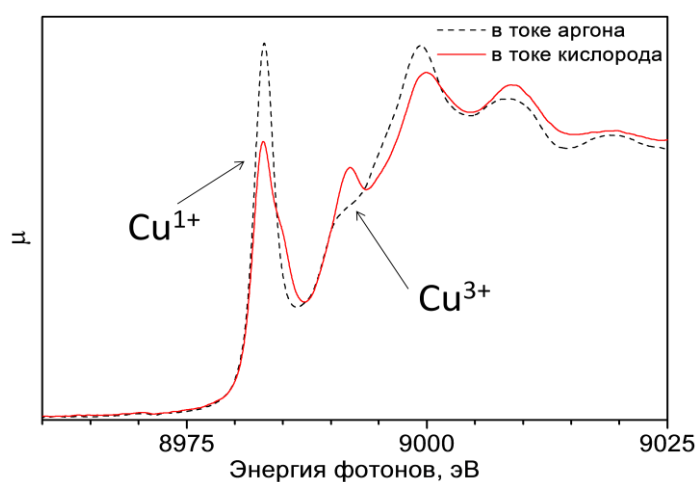


Рис. 4. Спектры поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для образцов $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$, отожженных в токе кислорода и токе аргона, существенно различающихся по соотношению концентраций диамагнитных и парамагнитных ионов меди.

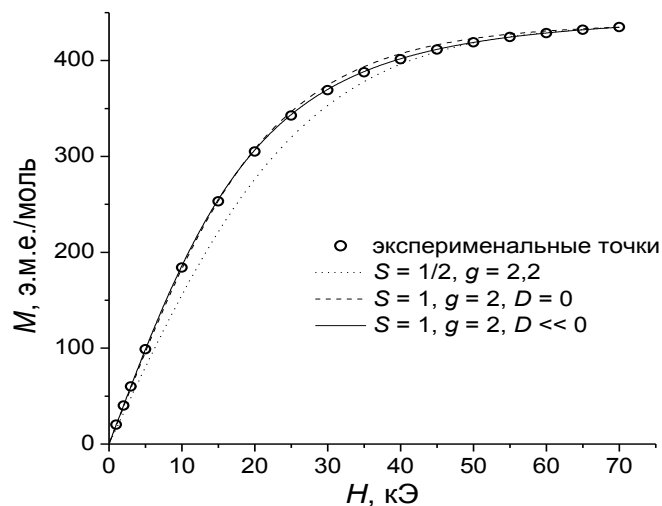


Рис. 5. Результаты моделирования зависимости $M_{\text{мол}}(H)$, полученной при температуре 2 К, функцией Бриллюэна в предположении $S = 1$ и $S = 1/2$, а также моделью с большим отрицательным D , для образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$, отожженного в токе кислорода.

Согласно проведенным квантово-химическим расчетам иона $[\text{O-Cu}^{\text{III}}-\text{O}]^-$, высокоспиновое триплетное состояние для него на 110 кДж/моль выгоднее низкоспинового синглетного. При этом рассчитанные колебательные частоты для этого иона близки к частотам пиков, зафиксированным в КР и ИК-спектрах, полученных для исследуемых образцов.

В следующих разделах подробно обсуждены *магнитные свойства медьсодержащих фосфатов стронция* с позиции выявления свойств мономолекулярного магнита на примере образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,2-2y}(\text{O})_{0,6-\delta}$ с большим содержанием меди в каналах. Величина параметра D для иона $[\text{O-Cu-O}]^-$ в фосфате стронция оценена из расхождения зависимостей намагниченности от поля, полученных при разных температурах, и составила величину порядка -390 см^{-1} (рис. 6). Аналогичное значение получено из сравнительного анализа температурных зависимостей восприимчивости полностью разориентированного $\chi_{\text{rnd}}(T)$ и частично ориентированного после приложения и снятия сильного магнитного поля $\chi_{\text{or}}(T)$ порошкообразных образцов (рис. 7).

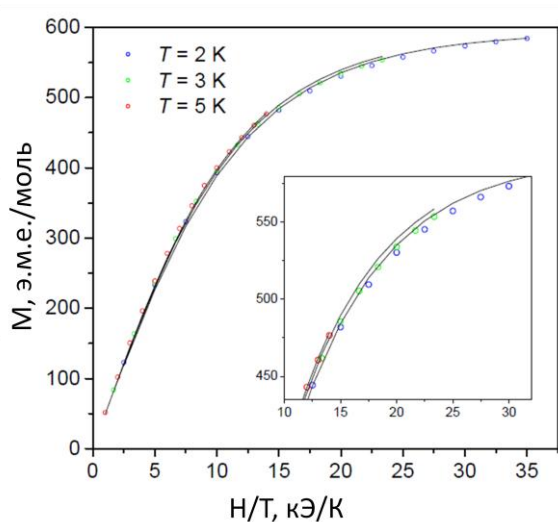


Рис. 6. Расхождение кривых $M(H/T)$, измеренных для образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,2-2y}(\text{O})_{0,6-\delta}$ при различных температурах.

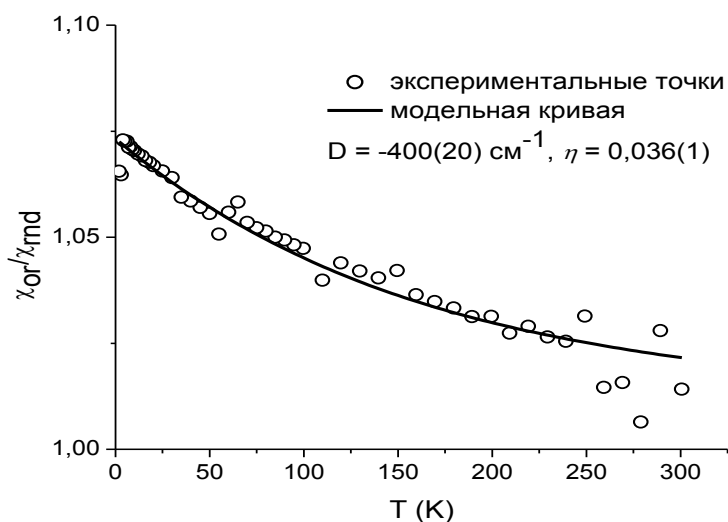


Рис. 7. Зависимость $\chi_{\text{or}}/\chi_{\text{rnd}}(T)$ для образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,2-2y}(\text{O})_{0,6-\delta}$.

Большое по модулю отрицательное значение D позволяет ожидать проявление свойств мономолекулярного магнита, для исследования которых были проведены измерения в переменном магнитном поле, наглядно продемонстрировавшие наличие медленной релаксации спина.

Согласно результатам измерений времени релаксации, проведенных при температуре 2 К в различных внешних магнитных полях, существует оптимальный интервал полей, в которых время релаксации максимально (рис. 8). Такая зависимость времени релаксации спина от внешнего поля является классической для систем со свойствами мономолекулярных магнитов и обусловлена тем, что релаксация намагниченности ускоряется за счет процессов туннелирования в отсутствие внешнего поля и за счет прямой релаксации намагниченности при больших внешних полях. При

промежуточных полях оба эти процесса не так существенны, и время релаксации определяется процессом размагничивания за счет преодоления энергетического барьера.

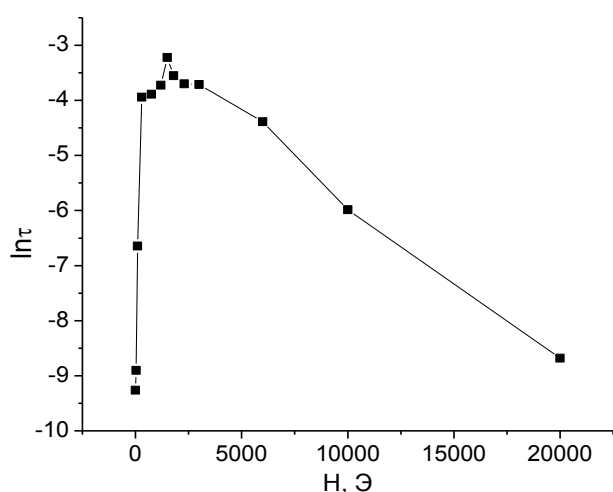


Рис. 8. Зависимость времени релаксации намагниченности образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,2-2y}(\text{O})_{0,6-\delta}$ от внешнего постоянного магнитного поля (температура $T = 2$ К).

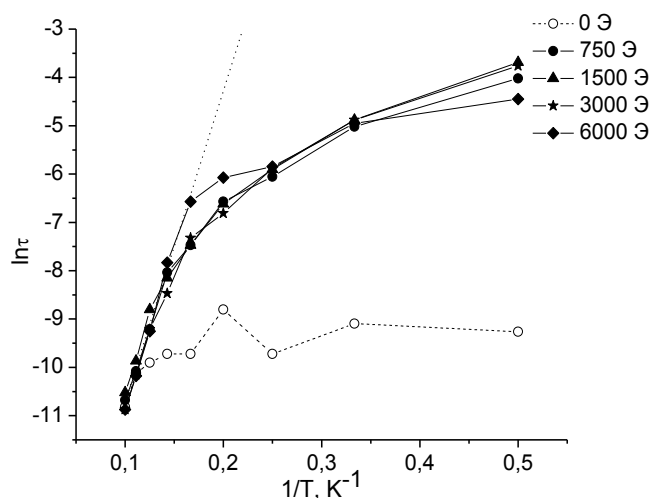


Рис. 9. Зависимость времени релаксации намагниченности образца $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,2-2y}(\text{O})_{0,6-\delta}$ от $1/T$ при различных внешних постоянных магнитных полях.

Из температурной зависимости времени релаксации (рис. 9) определена высота энергетического барьера перемагничивания. Видно, что при понижении температуры все зависимости существенно отклоняются от линейной в сторону более низких времен релаксации. Это наблюдается практически всегда для соединений со свойствами мономолекулярных магнитов на основе d-элементов и связано с существенным вкладом туннелирования при низких температурах даже при приложении внешнего поля. 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 $U_{eff} = 45 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. 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. Отметим также резкое снижение времени релаксации в отсутствие внешнего поля.

Для изучения влияния концентрации парамагнитных центров на магнитные свойства исследуемых соединений исследован образец $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CuO}_2)_{0,2}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{1,4-2y}(\text{O})_{0,2-\delta}$, отожженный в токе кислорода, с меньшей концентрацией меди. Для него

обнаружены аналогичные по характеру зависимости времени релаксации от внешнего магнитного поля (рис. 10) и температуры (рис. 11).

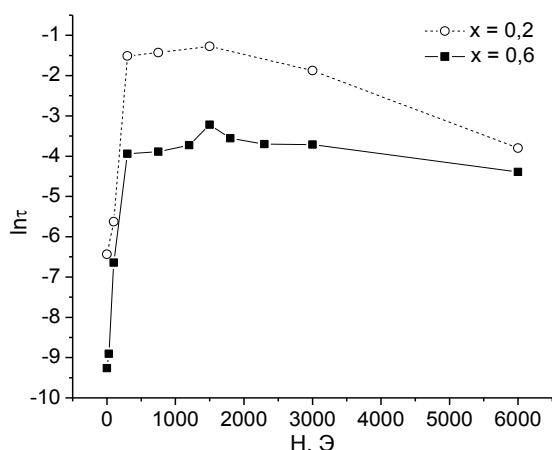


Рис. 10. Зависимость времени релаксации намагниченности от внешнего постоянного магнитного поля для образцов $Sr_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_x(O_2)_y(OH)_{2-3x-2y}(O)_{x-\delta}$ с различным содержанием меди x (температура $T = 2$ К).

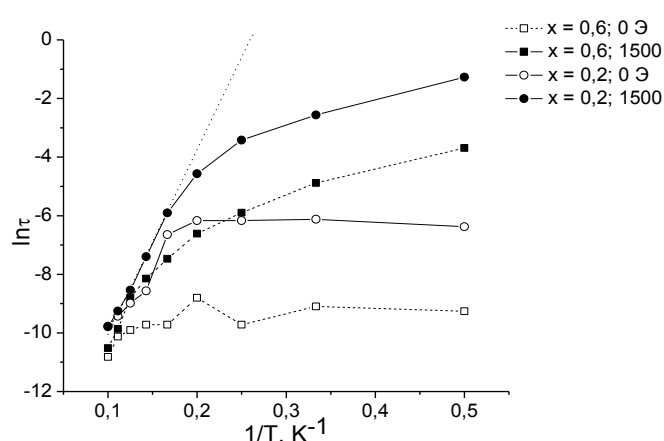


Рис. 11. Зависимость времени релаксации намагниченности от $1/T$ при различных внешних постоянных магнитных полях для образцов $Sr_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_x(O_2)_y(OH)_{2-3x-2y}(O)_{x-\delta}$ с различным содержанием меди x .

Существенным отличием является лишь ощутимое повышение времени релаксации намагниченности, что позволило более точно определить величину энергетического барьера перемагничивания $U_{eff} = 43,9 \pm 0,2$ см⁻¹. Таким образом, разбавление в данной системе не влияет на величину эффективного энергетического барьера, однако позволяет повысить время релаксации спина за счет подавления процессов туннелирования.

Для исследования зависимости магнитных свойств иона $[O-Cu-O]$ от природы щелочноземельного катиона апатитной матрицы получены и исследованы кальциевый и бариевый фосфаты со структурой апатита $Ca_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0,2}(O_2)_y(OH)_{1,4-2y}(O)_{0,2-\delta}$ и $Ba_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0,2}(O_2)_y(OH)_{1,4-2y}(O)_{0,2-\delta}$, содержащие в гексагональных каналах ионы меди. Данные образцы, как и стронциевые аналоги, характеризуются интенсивной окраской и парамагнитным откликом, однако полосы поглощения в видимом диапазоне сдвигаются по энергии, что влечет за собой изменение цвета. В спектре поглощения рентгеновского излучения около К-края меди для кальциевого образца наблюдаются те же предкраевые особенности, что ранее были зафиксированы для стронциевого аналога. Таким образом, медь в данных соединениях также находится как в диамагнитном одновалентном состоянии, так и в парамагнитном состоянии, которому соответствует степень окисления +3. Наличие диамагнитных медьсодержащих ионов подтверждается полученной величиной константы Кюри для этих образцов.

Из зависимостей намагниченности от поля, полученных при различных температурах, оценена величина параметра D для данных образцов. Согласно полученным результатам, она уменьшается в ряду кальций-стронций-барий и составляет величину порядка -600 см⁻¹ для кальциевого образца и -67 см⁻¹ для бариевого (табл. 1). Температурная и полевая зависимости времени релаксации демонстрируют аналогичный

стронциевым образцам характер (рис. 12, 13), при этом изменение величины энергетического барьера перемагничивания коррелирует с изменением модуля параметра D (табл. 1, рис. 13): высота энергетического барьера увеличивается с ростом модуля D .

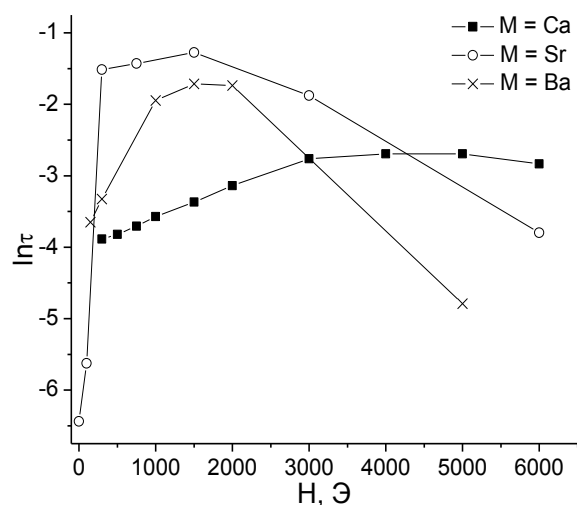


Рис. 12. Зависимость времени релаксации намагниченности образцов $M_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0,2}(O_2)_y(OH)_{1,4-2y}(O)_{0,2-\delta}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) от внешнего постоянного магнитного поля (температура $T = 2$ К).

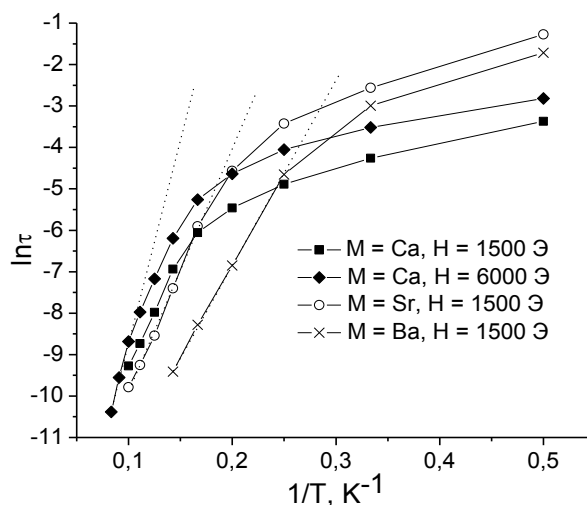


Рис. 13. Зависимость времени релаксации намагниченности образцов $M_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0,2}(O_2)_y(OH)_{1,4-2y}(O)_{0,2-\delta}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) от $1/T$.

Уменьшение модуля 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 и, соответственно, высоту энергетического барьера перемагничивания U .

Таблица 1. Параметры решетки a , c , параметр расщепления D , эффективная высота энергетического барьера U_{eff} и максимальное время релаксации τ для образцов $M_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_{0,2}(O_2)_y(OH)_{1,4-2y}(O)_{0,2-\delta}$.

M	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$D, \text{см}^{-1}$	$U_{eff}, \text{см}^{-1}$	$\tau(2 \text{ К}), \text{с}$
Ca	9,42	6,89	-600	71	0,06
Sr	9,76	7,28	-400	44	0,3
Ba	10,19	7,72	-67	31	0,18

Вторым важным отличием свойств образцов с различным щелочноземельным катионом является количество и ширина пиков на зависимостях мнимой компоненты магнитной 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. Действительно, внутри гексагонального канала в качестве соседей

ионов меди могут выступать гидроксид-ионы, пероксид-ионы, вакансии, а также сами ионы меди. 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 (рис. 12) 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 (рис. 13).

Последняя глава обсуждения результатов посвящена *фосфатам стронция, содержащим ионы никеля и кобальта в гексагональных каналах*. Для исследования магнитных свойств никеля и кобальта, встроенных в гексагональные каналы, получены образцы $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{NiO}_2)_{0,6}(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{0,8-2y}$ и $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CoO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2x-2y}$ ($x = 0,1; 0,4; 0,6$). Все полученные соединения, согласно данным рентгенофазового анализа, представляли собой практически чистую апатитную фазу. Согласно литературным данным, никель встраивается в центр гексагонального канала, образуя линейный ион $[\text{O-Ni-O}]^{2-}$, тогда как кобальт смещается из центра, в результате чего геометрия иона искажается. Для проверки данного факта была уточнена структура кобальтсодержащего образца на монокристалле. Установлено, что кобальт действительно смещается из центра гексагонального канала в направлении ближайшего кислорода фосфатной группы, образуя угловой ион $[\text{O-Co-O}]^{2-}$.

Согласно уточнению зависимостей $\chi T(T)$ для кобальт- и никельсодержащих образцов, для иона никеля в гексагональном канале характерно положительное значение D (59 см^{-1}), а для иона кобальта – отрицательное ($-28,6 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, из двух исследуемых ионов только для иона $[\text{O-Co-O}]^{2-}$ характерна ось легкого намагничивания и, соответственно, проявление свойств мономолекулярного магнита.

Свойства фосфатов стронция, содержащих ионы кобальта в гексагональных каналах, в переменном магнитном поле аналогичны таковым для медьсодержащих фосфатов: продемонстрированы схожие полевая и температурная зависимости времени релаксации. Аналогично медьсодержащим образцам высота энергетического барьера, по-видимому, не зависит от концентрации парамагнитных центров, зато с понижением концентрации наблюдается существенное увеличение времени релаксации за счет подавления туннелирования (рис. 14).

Полученное значение высоты энергетического барьера для ионов $[\text{O-Co-O}]^{2-}$ составило $51(1) \text{ см}^{-1}$, что близко к ожидаемому значению $2|D|$, которое составляет $57,2 \text{ см}^{-1}$. Значительно лучшее, чем в случае иона меди, соответствие высоты энергетического барьера теоретическому значению можно объяснить тем, что Co^{2+} характеризуется полуцелым значением спина, а для таких систем туннелирование, понижающее энергетический барьер, гораздо менее существенно.

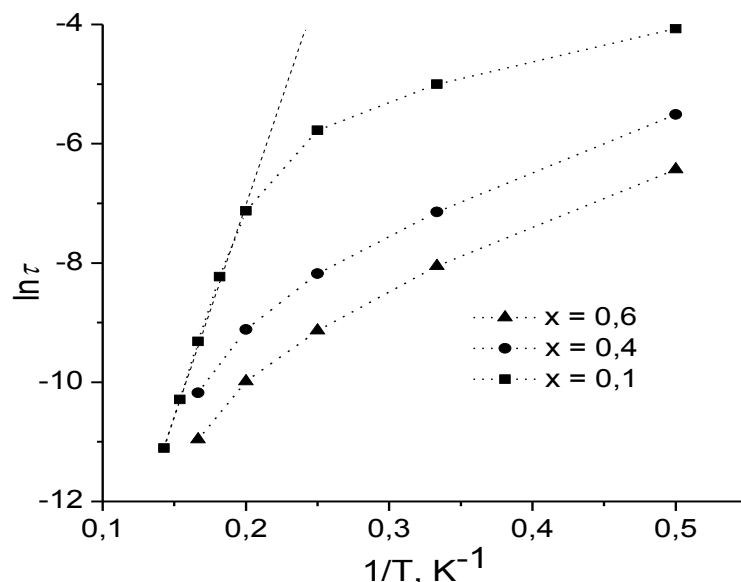


Рис. 14. Зависимость времени релаксации намагниченности образцов $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CoO}_2)_x(\text{O}_2)_y(\text{OH})_{2-2x-2y}$ ($x = 0,6; 0,4; 0,1$) от $1/T$ при внешнем постоянном магнитном поле 1,5 кЭ.

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 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 соединений 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 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 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 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kazin P.E., Zykin M.A., Dinnebier R.E., Magdysyuk O.V., Tretyakov Y.D., Jansen M. An unprecedented of peroxide ion formation and its localization in the crystal structure of strontium peroxy-hydroxyapatite $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_2)_x(\text{OH})_{2-2x}$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2012. B. 638. S. 909-919.
2. Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., van Smaalen S., Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. Reconstructions of electron density by the Maximum Entropy Method from X-ray powder diffraction databased on incomplete and complete crystal structure models: a case study of apatites with different intercalated metal atoms // Zeitschrift für Kristallographie. 2012. B. 227. S. 321-333.
3. Kazin P.E., Zykin M.A., Zubavichus Y.V., Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., Jansen M. Identification of the chromophore in the apatite pigment $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-y})_2]$: linear OCuO^- featuring a resonans raman effect, an extreme magnetic anisotropy and slow spin relaxation // Chemistry – A European Journal. 2014. V. 20. P. 165-178.
4. Kazin P.E., Zykin M.A., Schnelle W., Felser C., Jansen M. Rich diversity of single-ion magnet features in the linear $\text{OCu}^{\text{III}}\text{O}^-$ ion confined in the hexagonal channels of alkaline-earth phosphate apatites // Chemical Communications. 2014. V. 50. P. 9325-9328.
5. Зыкин М.А. Исследование природы окраски медьсодержащих фосфатов стронция со структурой апатита // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2012. ISBN 978-5-317-04041-3.
6. Зыкин М.А. Сосуществование ионов одновалентной и трехвалентной меди в соединениях со структурой апатита // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2013. ISBN 978-5-317-04429-9.
7. Зыкин М.А. Введение купрат-ионов в гидроксоапатит стронция: возникновение окраски и магнитные свойства // XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2014. ISBN 978-5-317-04715-3.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets //Nature Materials. 2008. V. 7. P. 179-186.
2. Leuenberger M.N., Loss D. Quantum computing in molecular magnets //Nature. 2001. V. 410. P. 789-793.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

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 $[\text{O-Cu-O}]^-$.