

$^3\text{emu mol}^{-1}$, $C = 0.0264 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\mu = 0.46 \mu_B$, $a\theta_p = -3.7 \text{ K}$. Температура Кюри-Вейсса оказывается в таком приближении примерно одного порядка с таковой для других парамагнитных образцов SrLnCuSe_3 . Однако, значения константы Кюри и эффективного магнитного момента получаются, хотя и несколько более близкими, но всё же довольно сильно заниженными (в 3 раза для константы Кюри) по сравнению с расчётными.

Таблица 1. Магнитные характеристики соединений SrLnCuSe_3

	Y	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\chi_{296\text{K}} \cdot 10^3 \text{ (emu/mol)}$	-0.42	0.67	22.6	40.5	46.6	36.9	22.2	7.53	-0.48
Exp. $\mu_{296\text{K}} \text{ (}\mu_B\text{)}$	-	1.26	7.32	9.74	10.52	9.31	7.26	4.21	-
Exp. $\mu_{50-160\text{K}} \text{ (}\mu_B\text{)}$	-	2.26	7.62	9.27	9.79	9.62	7.34*	4.55	-
Calc. $\mu \text{ (}\mu_B\text{)}$	-	0.845	7.937	9.721	10.607	9.581	7.561	4.536	-
Exp. $C_{296\text{K}} \text{ (emu K/mol)}$	-	0.198	6.69	10.75	13.85	10.84	6.60	2.22	-
Exp. $C_{50-160\text{K}} \text{ (emu K/mol)}$	-	0.637	7.27	11.87	11.98	11.49	6.74*	2.59	-
Calc. $C \text{ (emu K/mol)}$	-	0.089	7.878	11.817	14.068	11.480	7.149	2.572	-
$\theta_p \text{ (K)}$	-	-325	-5.5	-9.4	-3.3	-5.2	-7.0*	-58.2	-

*Значения рассчитаны для $T = 15-70 \text{ K}$.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ В РЯДУ SrRECuSe_3

Русейкина А.В., Остапчук Е.А., Кислицина А.А., Алексеева Н.А.
Тюменский государственный университет

В данной работе четверные селениды SrRECuSe_3 были получены в виде порошков методом восстановительного селенидирования. Данный метод нами апробирован не только на синтезе неизвестных ранее селенидах с $RE = \text{Nd, Sm, Tb-Dy}$ но и на уже ранее полученных SrRECuSe_3 ($RE = \text{Gd, Y, Lu, Sc}$ в виде монокристаллов. Кристаллические структуры соединений SrRECuSe_3 ($Ln = \text{Nd, Sm, Gd-Lu, Y, Sc}$) уточнены методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Для соединения SrYCuSe_3 проводили дополнительное уточнение методом минимизации производной разности.

Все соединения селенидной серии SrRECuSe_3 кристаллизуются в орторомбической сингонии. В ряду SrRECuSe_3 экспериментально подтверждена последовательная смена двух пространственных групп и трех структурных типов. Соединения SrRECuSe_3 ($RE = \text{Ho-Yb, Lu, Y, Sc}$), содержащие тяжелые лантаноиды с маленьким ионным радиусом $0.901-0.861 \text{ \AA}$ и скандий с радиусом 0.745 \AA , обладают более симметричной структурой

(пространственная группа $Cmcm$, структурный тип $KZrCuS_3$), чем соединения $SrLnCuSe_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb - Dy$), с большим ионным радиусом $0.958 - 0.912 \text{ \AA}$, у последних понижение симметрии приводит к пространственной группе $Pnma$ структурного типа Eu_2CuS_3 . Третий структурный тип Ba_2MnS_3 пространственной группы $Pnma$ характерен для лантаноидов $SrLnCuSe_3$ ($Ln = La, Ce$) с самыми большими ионными радиусами $1.038 - 1.010 \text{ \AA}$. Таким образом, граница смены пространственной группы лежит между соединениями $SrDyCuSe_3$ ($Pnma$) и $SrHoCuSe_3$ ($Cmcm$). А смена структурных типов на границах: $SrCeCuSe_3$ (Ba_2MnS_3) \rightarrow $SrPrCuSe_3$ (Eu_2CuS_3) и $SrDyCuSe_3$ (Eu_2CuS_3) \rightarrow $SrHoCuSe_3$ ($KZrCuS_3$). Кристаллические структуры селенидов стронция различных структурных типов серии $SrLnCuSe_3$ имеют как сходство, так и различия. Различие заключается в том, что в структурном типе Ba_2MnS_3 , катионы Sr^{2+} и Ln^{3+} занимают смешанные, а в Eu_2CuS_3 и $KZrCuS_3$ независимые кристаллографические позиции. Структуры всей серии $SrLnCuSe_3$ построены искаженными тетраэдрами $[CuSe_4]^{7-}$, соединенными общими вершинами в бесконечные линейные цепочки. Однако, сравнение степени искажения координационных полиэдров $[CuSe_4]^{7-}$ с помощью τ_4 -дескриптора, показало, что в $SrLnCuSe_3$ ($Ln = La, Ce$) находятся самые искаженные тетраэдры, причем координационная геометрия вокруг катиона Cu^+ описывается переходом полиэдра от идеального тетраэдра к тригонально-пирамидальной структуре. Значения τ_4 селенидов $SrLnCuSe_3$ ($Ln = Pr-Lu$) свидетельствует о том, что большее искажение тетраэдров наблюдается в соединениях, кристаллизующихся в пространственной группе $Pnma$, чем в $Cmcm$. Скачки τ_4 -дескриптора происходят на границе смены структурных типов. С уменьшением радиуса редкоземельного катиона наблюдается уменьшение искажения тетраэдра. Самый симметричный тетраэдр находится в структуре $SrScCuSe_3$.

Так же различие структур заключается в том, что в соединениях $SrLnCuSe_3$ ($Ln = La, Ce$) одношапочные тригональные призмы $Sr/LnSe_7$ образуют трехмерный каркас, а в структурах $SrLnCuSe_3$ ($Ln = Pr-Lu$) искаженные октаэдры $[LnSe_6]^{9-}$ образуют двумерные слои вдоль направления $[010]$ в $SrRECuSe_3$ ($RE = Pr-Dy, Y$), и вдоль направления $[100]$ в $SrRECuSe_3$ ($RE = Ho-Lu, Sc$). В серии соединений $SrLnCuSe_3$ по мере уменьшения радиуса Ln^{3+} наблюдается уменьшение длины связи $Ln-Se$, так в структурах $SrLnCuSe_3$ ($Ln = La, Ce$) они лежат в интервалах от 3.019 \AA до 3.202 \AA , а в структурах $SrLnCuSe_3$ ($RE = Pr-Dy, Y$) уже в интервале от 2.844 \AA до 2.975 \AA , в структурах

SrRECuSe_3 (RE = Ho–Lu, Sc) в интервале 2.730 - 2.856 Å. Изменение длин связей и смена координационного полиэдра редкоземельного иона проявляется в изменении типа структуры с Ba_2MnS_3 на Eu_2CuS_3 .

Координационное окружение катионов Sr^{2+} так же изменяется в ряду селенидов. В соединениях SrLnCuSe_3 (Ln = La–Dy) они координируются семью анионами Se^{2-} , образуя координационный полиэдр одношапочную тригональную призму $[\text{SrSe}_{(6+1)}]^{12-}$, у которого шесть расстояний $d(\text{Sr–Se})$ короче 3.208 Å, а седьмое расстояние $d(\text{Sr–Se})$ увеличивается от 3.227 Å (SrLaCuSe_3) до 3.464 Å (SrDyCuSe_3). В соединениях SrLnCuSe_3 (Ln = Ho–Lu, Sc, Y) катионы стронция находятся в тригонально-призматическом координационном окружении $[\text{SrSe}_6]^{10-}$. Шесть расстояний $d(\text{Sr–Se})$, образующих координационный полиэдр, лежат в интервале 3.087–3.197 Å, а седьмой и восьмой анион Se^{2-} не входят в координацию Sr^{2+} из-за очень слабых взаимодействий ($2 \times 3.637(2)$ Å (SrHoCuSe_3), $2 \times 3.616(2)$ Å (SrErCuSe_3), $2 \times 3.608(2)$ Å (SrTmCuSe_3), $2 \times 3.592(3)$ Å (SrYbCuSe_3), $2 \times 3.577(3)$ Å (SrLuCuSe_3). $[\text{SrSe}_6]^{10-}$ образуют одномерные цепочки вдоль направления [100]. Смена координационного полиэдра стронция проявляется в изменении как типа структуры с Eu_2CuS_3 на KZrCuS_3 , так и пространственной группы с $Pnma$ на $Cmcm$.

Соединение SrYCuSe_3 относится к структурному типу Eu_2CuS_3 , который характерен и для SrDyCuSe_3 . Несмотря на то, что радиус иона иттрия ($r(\text{Y}^{3+}) = 0.900$ Å) меньше, чем у гольмия ($r(\text{Ho}^{3+}) = 0.901$ Å), параметры элементарной ячейки, а также объем элементарной ячейки селенида на основе иттрия больше, чем у SrHoCuSe_3 . Плотность SrYCuSe_3 близка к плотности SrScCuSe_3 . Это можно объяснить электронной структурой иттрия, как d -элемента.

Расчет суммы валентностей связей часто используется как эффективный инструмент для оценки степени окисления атомов. Степени окисления ионов Sr, Ln и Cu в SrLnCuSe_3 близки к 2, 3 и 1, соответственно.

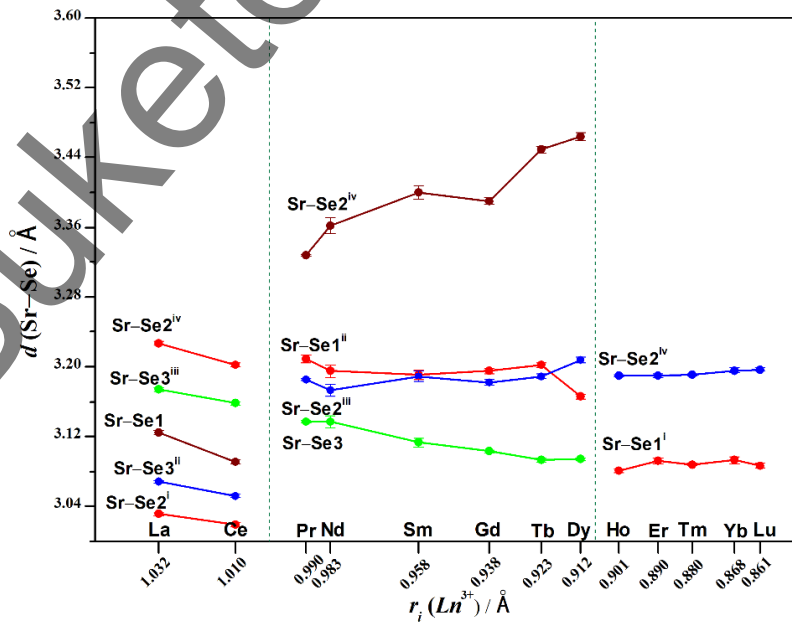
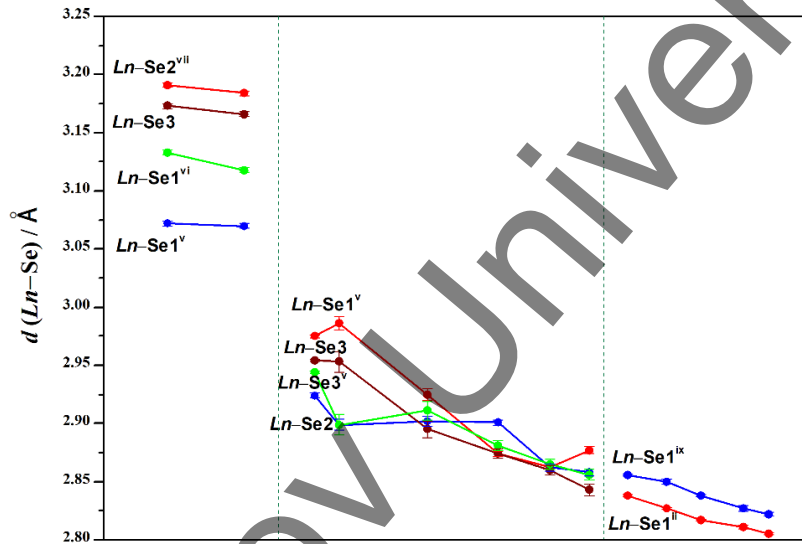
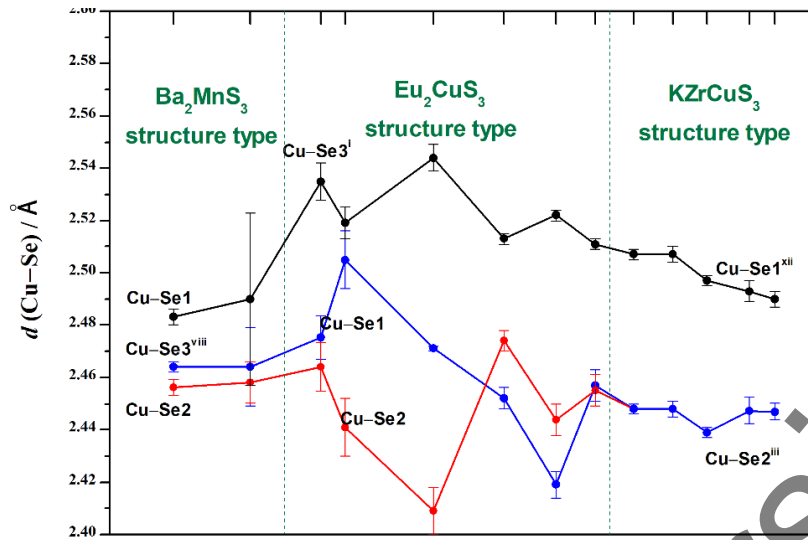


Рисунок 1. Длины связей в структурах SrRECuSe_3