

УДК 538.911

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ 2D СОТОВОГО ФРУСТРИРОВАННОГО МАГНЕТИКА $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

© 2023 г. А. Е. Суслопарова¹, *, Н. С. Фокин¹, А. И. Курбаков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение

“Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова”

Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: susloparova_ae@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Методом нейтронной порошковой дифракции при температуре 35 К, слегка выше температуры Нелля, установлены особенности кристаллической структуры двух образцов слоистых сотовых оксидов одинакового стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированных из прекурсоров, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, имеющих сходное кристаллическое строение, гексагональную пространственную группу $P6_3/mst$, тип структуры P2, но со значительной разницей в расстояниях между слоями. Оба образца $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в ромбическую группу $Cmca$, с незначительными отличиями в параметрах элементарной решетки. Если $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ из калиевого прекурсора однофазный, то в соединении из натриевого прекурсора обнаружено 16 вес. % дополнительной фазы с той же стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, но более деформированной, с моноклинными искажениями, описываемыми пространственной группой $C2/m$.

DOI: 10.31857/S0367676523702733, EDN: EIIJKT

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с общей формулой $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (А – одновалентный, чаще всего щелочной металл, М – переходный металл) относятся к большому классу слоистых сотовых оксидов, которые в последние годы интенсивно и всесторонне исследуются как по фундаментальным причинам, так и с точки зрения потенциального применения во многих современных наукоемких отраслях промышленности. $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ представляют собой соединения, в которых одновалентные атомы инкапсулированы между слоистыми гексагональными каркасами оксидов переходных металлов и теллура. Сверхструктуру этих каркасов принято называть упорядочением типа пчелиные соты или просто сотовой, аналогичной графену. В последнее время появился даже термин “магнитный графен”. $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ являются примером авангардного класса материалов с уникальными электрохимическими свойствами, с высокой ионной подвижностью, сложными конкурентными магнитными взаимодействиями, необычными фазовыми переходами и т.п., например, обзор [1].

С фундаментальной точки зрения слоистые оксиды привлекли значительное внимание в последнее десятилетие благодаря своему необычному двумерному магнетизму [2]. В первую очередь, это магнетизм квантовых спиновых жидкостей Китаева [3], магнетизм в условиях сильных спин-орбитальных взаимодействий [4], формирование

неколлинеарных и экзотических магнитных структур (в частности, скирмионов) [5], топологических изоляторов [6], мультиферроизм, квантовая суперпозиция состояний и т.п.

С точки зрения применения в наукоемких производствах, $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ являются многофункциональными материалами для приложений, варьирующихся от хранения энергии [7], катализа [8], электрохимии (твердые электролиты с высокой ионной проводимостью [9, 10], материалы катодов аккумуляторов [11, 12]) до нелинейной оптики с генерацией второй гармоники [13, 14].

Уникальный набор физико-химических свойств напрямую связан с кристаллическим строением указанных оксидов, ключевыми из которых являются слоистое устройство в целом и сотовое строение отдельного кристаллического слоя. Среди соединений $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ к настоящему времени наиболее исследованы натриевые составы с кобальтом и никелем, хотя и в них остается много нерешенных задач. Основной темой наших нейтронографических исследований слоистых оксидов с сотовой кристаллической структурой отдельного слоя был низкоразмерный фрустрированный магнетизм в соединениях $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ [15–19].

В данной работе мы методом нейтронной порошковой дифракции начали изучение литий-никелевого состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Насколько нам известно, это первое подобное исследование с

применением метода рассеяния нейтронов в мире. Сотовые слоистые оксиды $\text{Li}_2\text{Ni}_2^{2+}\text{TeO}_6$, демонстрируют более высокие напряжения (более 4 В) по сравнению с другими слоистыми оксидами или соединениями, содержащими Ni^{2+} [1]. Присутствие в соединениях ионов Te^{6+} в виде TeO_6^{6-} обеспечивает увеличение напряжения для компенсации окисления ионов Ni^{2+} . Это обусловлено тем, что электроотрицательные ионы TeO_6^{6-} ухудшают ковалентные свойства связи между кислородом и никелем. В свою очередь, это приводит к усилению ионного взаимодействия между этими ионами внутри слоя и, как следствие, увеличению напряжения в пределах вышеописанной величины. Благодаря этому свойству соединения типа $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ благоприятны для использования в качестве катода для аккумуляторов.

С точки зрения особенностей двумерного магнетизма, указанный состав представляет несомненный интерес из-за минимального ионного радиуса лития среди щелочных металлов, что может привести к совсем небольшому расстоянию между магнитными слоями, необходимости учета дополнительного межслойного магнитного взаимодействия (обычно обозначаемого J_5) и выхода за рамки наиболее распространенной теоретической модели описания магнитных состояний в двумерном магнетике J_1 – J_2 – J_3 [20, 21], учитывающей, кроме обменной связи между ближайшими соседями, J_1 , магнитные взаимодействия между вторыми J_2 и третьими J_3 соседями, реализованные за счет совместного упорядочения электронных орбиталей как магнитных, так и немагнитных атомов. В результате в системе становится возможной реализация фрустрации в магнитной подрешетке, а во-вторых, значительное усложнение природы основного магнитного состояния. Величины взаимодействий напрямую зависят от расстояний между атомами в элементарной ячейке (М–М и М–О–О–М), причем незначительные изменения этих расстояний существенно изменяют величины и даже характер магнитных взаимодействий. Поэтому, естественным первым шагом в исследовании конкретного соединения и температурной и полевой эволюции его магнитных свойств, должно быть прецизионное определение всех длин связей и валентных углов в пределах элементарной кристаллографической ячейки, что в нашем конкретном составе, содержащем легкие атомы кислорода и особенно лития, на фоне тяжелых атомов Ni и Te, возможно только методом нейтронной дифракции. Поставленная в нашем исследовании задача совсем не проста. В работе [22] была показана возможность синтеза состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ как минимум в трех разных кристаллических модификациях: неупорядоченная орторомбическая фаза с упорядочением теллура и сильным смешением катионов

Li/Ni, T[#]2-слоистая фаза и слоистая фаза O3. При этом соединения с разными кристаллическими строениями демонстрируют отличные друг от друга физические свойства, в том числе транспортные и электрохимические. Причем нельзя сделать однозначный выбор к какой кристаллической структуре нужно стремиться во время синтеза, так как соединения с разными кристаллическими модификациями обладают своими недостатками и достоинствами. Емкость неупорядоченной орторомбической структуры ближе всего к теоретической емкости состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Однако перемешивание катионов Li и Ni препятствует проводимости Li вдоль $\langle 110 \rangle$ пути в неупорядоченной структуре, которая появилась бы, если Li и Ni смешивались. Барьеры для диффузии Ni в структурах T[#]2 и O3 были низкими и похожими друг на друга, несмотря на разные механизмы диффузии и энергетическое предпочтение никелем октаэдрического окружения. Помимо переноса Ni^{2+} , слоистая O3 фаза не подвергается дальнейшим структурным трансформациям при циклировании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые в работе поликристаллические $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ были получены путем ионнообменной реакции из двух прекурсоров: $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, подробнее технология и условия синтеза описаны в [23].

Для уточнения параметров элементарной ячейки, а также ее характеристик проводилась серия экспериментов на нейтронном порошковом дифрактометре G4.1 нейтронного центра LLB в Сакле, Франция. Монохроматизированное излучение с длиной волны $\lambda = 2.4283 \text{ \AA}$ было получено с использованием отражения $(hkl) = (002)$ фокусирующего монохроматора на основе пирографита. Для регистрации нейтронов используется мультidetекторная система с газообразным BF_3 , состоящая из 800 ячеек. Сканирование происходило в диапазоне углов $2\theta = 8^\circ$ – 88° , с шагом детектора 0.1° .

Обработка полученных экспериментальных нейтронограмм проводилась с использованием метода Ритвельда в программном пакете FullProf [24]. Для визуализации моделей кристаллических структур использовался программный пакет VESTA [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные свойства оксидов $\text{A}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ проявляются при самых низких температурах, так как во многом они зависят от типа спинового упорядочения в основном магнитном состоянии. Нейтронные дифракционные исследования для получения информации о кристаллической структуре проводились на несколько градусов выше тем-

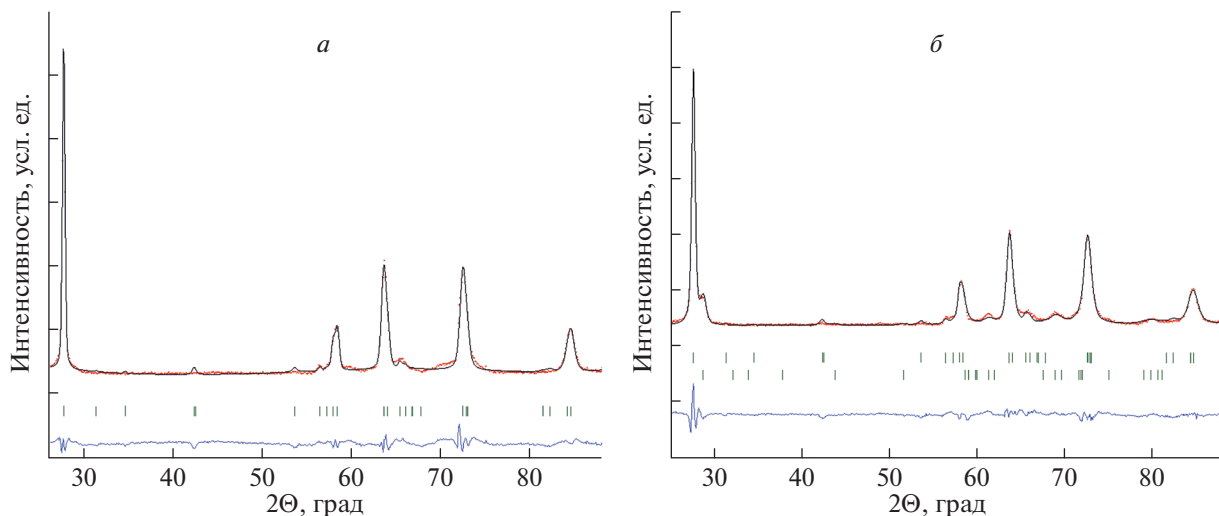


Рис. 1. Полнопрофильный анализ нейтронографических данных $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из (а) $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и (б) $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, зарегистрированных при $T = 35$ К. Красные точки — экспериментальные данные, черная сплошная линия — расчетный профиль, синяя линия — разница между экспериментальными данными и расчетной кривой, зеленые вертикальные риски — положение брэгговских рефлексов для каждой фазы. Представлена область существования дифракционных пиков в измеренном диапазоне углов рассеяния.

пературы начала магнитного упорядочения (температуры Нееля), т.е. в парамагнитном состоянии. В этом случае наблюдается исключительно ядерное рассеяние нейтронов, так как отсутствует дополнительный вклад от магнитного упорядочения. Такой подход имеет целый ряд преимуществ по сравнению с обычно применяемой дифракцией при комнатной температуре, хотя и требует использования криогенного оборудования. В нашем случае нейтронография при температуре $T = 35$ К позволяет построить модель кристаллической структуры вблизи упорядоченного магнитного состояния. Тогда эту модель можно непосредственно использовать при полнопрофильной обработке чисто магнитного нейтронного рассеяния, что улучшает точности обработки. Кроме того, в нашем случае образцы содержат атомы легких элементов, которые находятся в межслойном пространстве и обладают высокой подвижностью при достаточно высоких температурах. В данном конкретном исследовании необходимо по возможности избежать вклада в дифрактограммы тепловых колебаний атомов, которые могут иметь довольно сложный характер, затрудняющих их адекватный учет.

Важным моментом применения такого подхода определения и описания кристаллической структуры является необходимость уверенности в том, что в температурном интервале от низких до комнатных температур, где образец находится в парамагнитном состоянии, не происходит никаких структурных переходов, что было нами проконтролировано сравнительным анализом нейтронографических результатов при $T = 35$ К с результатами рентгеновской дифракции при комнатной температуре.

Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ уже изучалась ранее наряду с электро-

химическими и магнитными свойствами с использованием порошковой дифракции рентгеновского излучения в работах [22] и [26]. С хорошей точностью при комнатной температуре была определена принадлежность к ромбической пространственной группе $Srca$ и параметры решетки a , b и c , а также характеристики элементарной ячейки как: координаты атомов, их тепловые параметры, межатомные расстояния и величины валентных углов определены с недостаточной достоверностью, что связано с низкой чувствительностью рентгеновского излучения к положению легких атомов (Li и O). Дополнительно усложняет обработку присутствие тяжелых элементов, таких как теллур и никель. Поэтому использование именно нейтронной дифракции позволяет не только уточнить кристаллическую модель, но и восполнить пробелы в структурных параметрах.

Одной из целей нашего исследования является сравнение кристаллических структур и их параметров двух образцов одного стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированных одинаковой методикой, но из разных прекурсоров $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$.

Прекурсоры для нашего соединения — $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в центросимметричную гексагональную пространственную группу $P6_3/mcm$ (структура типа P2). Магнитоактивные слои состоят из октаэдров TeO_6 и NiO_6 , расположенных в виде гексагональной сетки, имеющих общие ребра вдоль плоскости ab . Вдоль направления оси c происходит чередование магнитоактивных слоев с немагнитными KO_6 или NaO_6 , где калий или натрий находится в

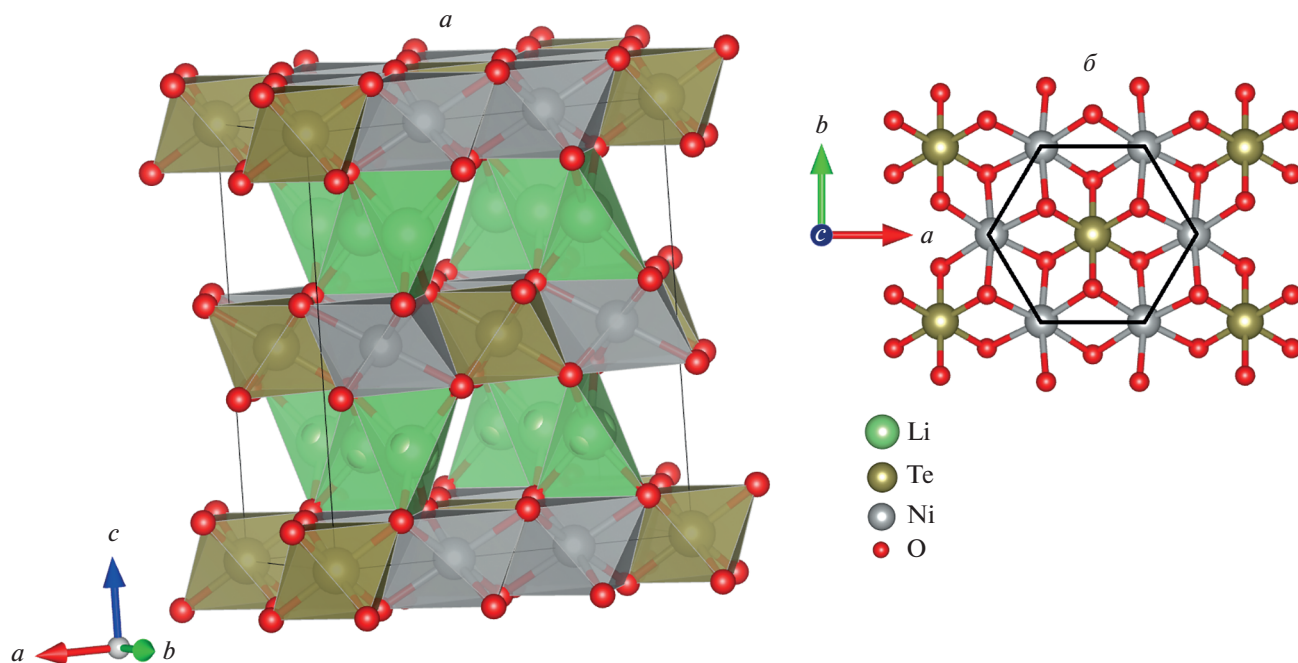


Рис. 2. Модель кристаллической структуры соединения $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (а). Геометрия отдельного слоя Ni_2TeO_6 (б).

центре треугольной призмы, в вершинах которой находятся атомы кислорода [11, 18].

В связи с тем, что атом лития имеет меньшие размеры, по сравнению с замещённым натрием или калием, при ионном обмене происходит формирование тетраэдрической конфигурации щелочного металла (LiO_4), что приводит к сдвигу магнитоактивных слоев и образованию микроструктурных дефектов.

В результате обработки полученных нейтронограмм была выбрана модель, демонстрирующая наилучшую сходимость экспериментальных данных с теоретическим нейтронным рассеянием от предложенной структуры. Обработанные методом Ритвельда нейтронограммы двух соединений представлены на рис. 1. $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуется в пространственную группу $Cmca$, и представляет собой попеременное чередование маг-

нитоактивных (из катионов Ni^{2+} и Te^{6+}) и немагнитных (Li^{+1}) слоев. При этом каждый отдельный слой характеризуется гексагональной (сотовой) упаковкой кислородных тетраэдров с катионом в центре (рис. 2).

Информация о структурных параметрах основной фазы $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ – положении атомов в элементарной ячейке, заселенностях атомных позиций, длинах связи и величинах валентных углов приведена в табл. 1.

В соединении $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, изготовленном из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, проведена обработка нейтронного рассеяния, не описываемого в рамках основной кристаллической модели. Было обнаружено 16% примесной фазы с пространственной группой $C2/m$. Это дополнительная фаза, образовавшаяся в процессе приготовления образца наряду с основной ($Cmca$).

Таблица 1. Кристаллографические данные при температуре $T = 35$ К для $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец). Пространственная группа $Cmca$, параметры решетки: $a = 9.0009(7)$ Å, $b = 5.1432(4)$ Å, $c = 10.1564(2)$ Å. Объем элементарной ячейки $V_{\text{cell}} = 470.17(9)$ Å³. И аналогичные данные для $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец), пространственная группа $Cmca$, параметры решетки: $a = 8.9878(9)$ Å, $b = 5.1459(6)$ Å, $c = 10.1469(19)$ Å. Объем элементарной ячейки $V_{\text{cell}} = 469.30(11)$ Å³

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a		y/b		z/c		Заселенность позиции
		1-й образец	2-й образец	1-й образец	2-й образец	1-й образец	2-й образец	
Li	8e	0.25	0.25	0.573(7)	0.619(8)	0.25	0.25	0.5
Ni	8d	0.329(2)	0.334(2)	0	0	0	0	0.5
Te	4a	0	0	0	0	0	0	0.25
O1	16g	0.348(2)	0.3477(2)	0.347(2)	0.355(2)	0.1078(14)	0.1057(1)	1
O2	8f	0	0	0.320(4)	0.314(4)	0.103(3)	0.108(2)	0.5

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец) и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец)

	Межатомные расстояния (Å)			Валентные углы (град.)		
	1-й образец	2-й образец	теоретический расчет [27]		1-й образец	2-й образец
Ni–O1	2.09(2)	2.09(2)	2.09	Ni–O2–Ni	95.5(1)	95.4(1)
Ni–O2	2.08(2)	2.08(1)	2.09	Ni–O1–Ni	89.6(9)	89.2
Ni–Ni (между слоями)	5.27(7)	5.18(2)	–	Ni–Ni–Ni	118.9(9)	121.9(3)
Te–O1	1.92(2)	1.89(1)	1.96	O1–Ni–O1	80.3(1)	90.8(1)
Te–O2	1.95(2)	1.95(2)	1.96	O2–Ni–O2	84.5(2)	84.6(2)
Li–O1	2.05(2)	2.10(3)	1.99			

Основная фаза с пространственной группой $Cmca$ представляет собой структуру типа $T^{\#}2$, (где T – тетраэдрическая кислородная координация, 2 – количество слоев с переходными металлами в элементарной ячейке). Вторая фаза с пространственной группой $C2/m$ представляет собой тип $O3$, (где O – октаэдрическая координация, 3 – количество слоев с переходными металлами в одной элементарной ячейке). Описанные структуры уже были исследованы в работе [22] с использованием рентгеновской дифракции в широком диапазоне температур (25–800°C) с выявлением частичного фазового перехода структуры типа $T2$ в $O3$ в диапазоне температур 500–700°C.

В рамках нашей работы была использована низкотемпературная нейтронная дифракция ($T =$

$= 35$ K), что позволило более точно определить структурные параметры.

Ромбическая кристаллическая структура основной фазы $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ ($Cmca$) практически не имеет различий в зависимости от выбранного прекурсора.

Структура типа $O3$ (пространственная группа $C2/m$) является искаженным вариантом структуры типа $T2$ ($Cmca$). Она представляет собой также слоистую конфигурацию, содержащую ионы Te^{6+} , Ni^{2+} внутри отдельного слоя. Один кислородный октаэдр с атомом теллура в центре окружен 6-ю кислородными октаэдрами с атомами никеля. Магнитные слои чередуются вдоль направления оси c с немагнитными слоями, содержащими атомы Li^+ в тетраэдрической кислородной координации. Важно отметить, что обработка нейтронных дифрактометрических данных указывает на наличие в обоих образцах микроструктурных деформаций, связанных с разницей размеров атомов Na , K и Li .

Результаты расчетов избранных межатомных расстояний и валентных углов в $Cmca$ структуре $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и их сравнение для двух образцов, полученных из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец) и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец) представлены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом были изучены особенности кристаллической структуры двух образцов одинакового стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, изготовленных методом ионообменной реакции из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Используя метод нейтронной порошковой дифракции, как более информативный, уточнены кристаллические структуры и определены с хорошей точностью их параметры при $T = 35$ K, в парамагнитном состоянии образцов чуть выше температуры Нееля.

Оба образца $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в ромбическую пространственную группу $Cmca$, с незначительными отличиями в параметрах решетки. Единственным значимым отличием явля-

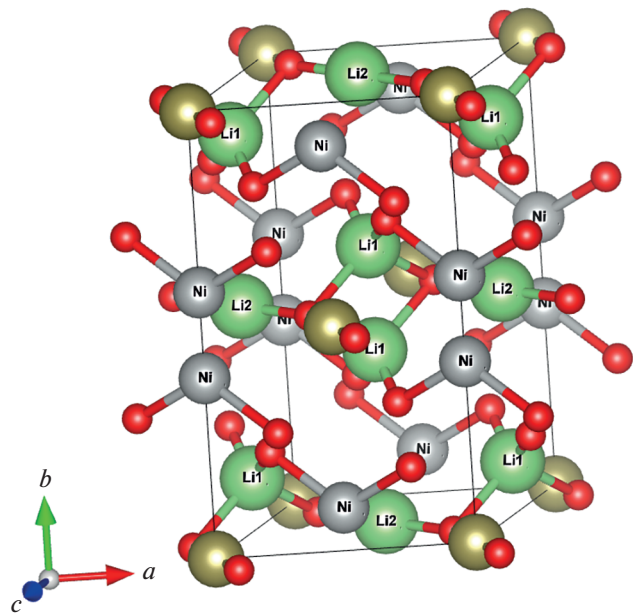


Рис. 3. Модель кристаллической структуры второй фазы, найденной в $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированного из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, пространственная группа $C2/m$.

ется позиция иона Li, что возможно связано с наличием во втором образце 16 вес. % дополнительной фазы с той же стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, но более деформированной с моноклинными искажениями, описываемыми пространственной группой $C2/m$.

Авторы выражают искреннюю благодарность и признательность к. х. н., доценту Химического факультета Южного федерального университета Налбандяну Владимиру Бабкеновичу за любезно предоставленные образцы и сотрудничество.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00290).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanyolo G.M., Masese T., Matsubara N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 3990.
2. Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева А.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит, 2018. 304 с.
3. Kitaev A. // Ann. Phys. 2006. V. 32. P. 2.
4. Стрельцов С.В., Хомский Д.И. // УФН. 2017. Т. 187. № 11. С. 1205; Streletsov S.V., Khomskii D.I. // Phys. Usp. 2017. No. 6. P. 1121.
5. Tokura Y., Kanazawa N. // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 2857.
6. Bauer A., Pfleiderer C. // Springer Ser. Mater. Sci. 2016. V. 228. P. 1.
7. Pu Y., Liu Y., Liu D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 17271.
8. Kadari R., Velchuri R., Sreenu K et al. // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. Art. No. 115902.
9. Evstigneeva M.A., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 1174.
10. Sau K., Kumar P.P. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 18030.
11. Masese T., Yoshii K., Yamaguchi Y. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. Art. No. 3823.
12. Yang Z., Jiang Y., Deng L. et al. // J. Power Sources. 2017. V. 360. P. 319.
13. Jia Zh., Jiang X., Lin Zh., Xia M. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 16388.
14. Kuchugura M.D., Kurbakov A.I., Zvereva E.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 45. No. 7. P. 17070.
15. Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 024417.
16. Stratan M.I., Shukaev I.L., Vasilchikova T.M. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 13545.
17. Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. // Phys. Stat. Sol. B. 2020. V. 257. Art. No. 1900232.
18. Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Yu. et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 820. Art. No. 153354.
19. Курбаков А.И., Коршунов А.Н., Пирогов А.Н. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 271; Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Pirogov A.N. et al. // Crystallography Rep. 2021. V. 66. No. 2. P. 267.
20. Fouet J.B., Sindzingre P., Lhuillier C. // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 20. P. 241.
21. Li P.H.Y., Bishop R.F., Farnell D.J.J., Campbell C.E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 144404.
22. Grundish N.S., Seymour I.D., Henkelman G., Goode-nough J.B. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 9379.
23. Politaev V.V., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 684.
24. Rodriguez-Carvajal J. // Phys. B. 1993. V. 55. P. 192.
25. Izumi F., Momma K. // Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
26. Vasilchikova T., Vasiliev A., Evstigneeva M. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 2563.
27. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.

Features of the crystal structure of 2D honeycomb frustrated magnet $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

A. E. Susloparova^a, *, N. S. Fokin^a, A. I. Kurbakov^a

^aKonstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: susloparova_ae@pnpi.nrcki.ru

Using neutron powder diffraction at a temperature of 35 K, slightly above the Neel temperature, the features of the crystal structure of two samples of layered honeycomb oxides of the same stoichiometric composition $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ synthesized from precursors, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ and $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, were determined. They have a similar crystal structure, hexagonal space group $P6_3/mcm$, structure type P2, but there is a significant difference in the distances between the layers. Both $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ samples crystallize into the orthorhombic space group $Cmca$, with minor differences in the unit lattice parameters. If $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ from the potassium precursor is single-phase, then the compound from the sodium precursor contains 16 wt % of an additional phase with the same $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ stoichiometry, but more deformed with monoclinic distortions described by the $C2/m$ space group.

Keywords: neutron powder diffraction, full-profile analysis, quasi-two-dimensional oxide, honeycomb crystal structure