

## Supporting Information

### **A new $S = 1/2$ stacked kagomé lattice compound showing two successive ferromagnetic transitions**

Tianyu Zhu<sup>a,b</sup>, Zhiying Zhao<sup>a</sup>, Meiyang Cui<sup>a</sup>, Wenhao Zhang<sup>a,b</sup> and Zhangzhen He<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, P. R. China

<sup>b</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China

\*E-mail: hezz@fjirsm.ac.cn

**Fig. S1.** The energy-dispersive spectrometry elemental analyses of  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .

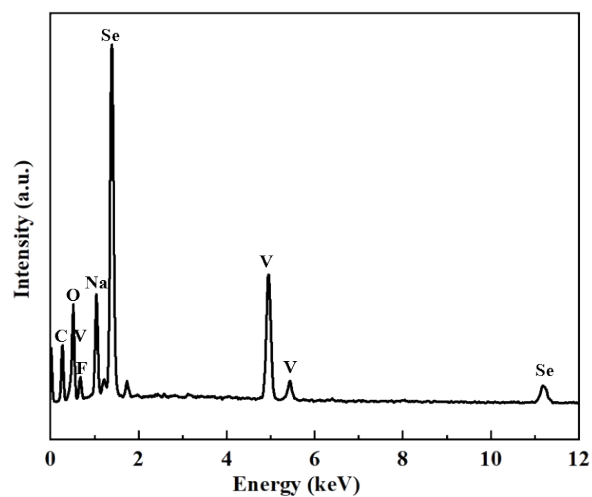
**Fig. S2.** The heat capacity ( $C_p$ ) measured under 0 T, where the solid red line represents the simulated lattice contribution ( $C_L$ ).

**Table S1.** The bond lengths (Å) of  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .

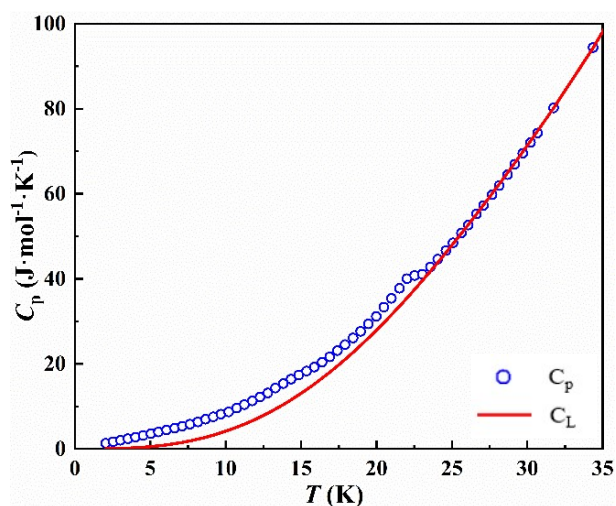
**Table S2.** The bond angles (°) of  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .

**Table S3.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .

**Table S4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .



**Fig. S1.** The energy-dispersive spectrometry (EDS) elemental analyses of  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .



**Fig. S2.** The heat capacity ( $C_p$ ) measured under 0 T, where the solid red line represents the simulated lattice contribution ( $C_L$ ).

**Table S1.** The bond lengths (Å) of Na<sub>6</sub>V<sub>7</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>O<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Na1-O1	2.363(11)	V2-F1 <sup>1</sup>	1.973(15)
Na1-O2 <sup>6</sup>	2.424(13)	V2-F1 <sup>12</sup>	1.7821(15)
Na1-O2 <sup>9</sup>	2.775(12)	V2-F1 <sup>13</sup>	1.7821(15)
Na1-O3 <sup>9</sup>	2.446(12)	V2-F1 <sup>10</sup>	1.973(15)
Na1-F1	2.067(16)	V2-F1	1.7821(14)
Na1-F1 <sup>5</sup>	2.537(16)	V2-F1 <sup>5</sup>	1.973(15)
V1-O1 <sup>5</sup>	1.997(10)	Se1-O5 <sup>3</sup>	1.696(10)
V1-O2 <sup>6</sup>	2.097(11)	Se1-O5 <sup>4</sup>	1.696(10)
V1-O3	1.979(9)	Se1-O5	1.696(10)
V1-O4	1.734(10)	Se2-O1	1.729(10)
V1-O4 <sup>7</sup>	1.957(10)	Se2-O2	1.702(10)
V1-O5	1.971(10)	Se2-O3	1.713(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

<sup>1</sup>+Y,1-X+Y,-1/2+Z;<sup>2</sup>+X,+Y,-1+Z;<sup>3</sup>1-Y,1+X-Y,+Z;<sup>4</sup>+Y-X,1-X,+Z;<sup>5</sup>1-Y+X,+X,-1/2+Z;<sup>6</sup>1-Y+X,+X,1/2+Z;<sup>7</sup>1-X,2-Y,1/2+Z;<sup>8</sup>+Y,1-X+Y,1/2+Z;<sup>9</sup>+X,+Y,1+Z;<sup>10</sup>2-X,2-Y,-1/2+Z;<sup>11</sup>2-X,2-Y,1/2+Z;<sup>12</sup>1+Y-X,2-X,+Z;<sup>13</sup>2-Y,1+X-Y,+Z

**Table S2** The bond angles (°) of Na<sub>6</sub>V<sub>7</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>O<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

Angle	(°)	Angle	(°)
O2-Se2-O3	97.3(4)	F1 <sup>11</sup> -V2-F1 <sup>5</sup>	173.8(5)
O2-Se2-O1	101.0(5)	F1 <sup>10</sup> -V2-F1 <sup>11</sup>	82.7(7)
O3-Se2-O1	99.6(4)	F1 <sup>10</sup> -V2-F1 <sup>12</sup>	101.9(4)
O5-Se1-O5 <sup>3</sup>	100.7(4)	F1 <sup>10</sup> -V2-F1 <sup>2</sup>	173.8(5)
O5 <sup>4</sup> -Se1-O5 <sup>3</sup>	100.7(4)	F1-V2-F1 <sup>12</sup>	173.8(5)
O5 <sup>4</sup> -Se1-O5	100.7(4)	F1-V2-F1 <sup>5</sup>	101.9(4)
O5-V1-O2 <sup>6</sup>	85.2(4)	F1-V2-F1 <sup>11</sup>	82.7(7)
O5-V1-O3	167.2(4)	F1 <sup>12</sup> -V2-F1 <sup>5</sup>	73.25(8)
O5-V1-O1 <sup>5</sup>	93.7(4)	F1 <sup>12</sup> -V2-F1 <sup>2</sup>	73.25(8)
O3-V1-O2 <sup>6</sup>	82.1(4)	F1 <sup>11</sup> -V2-F1 <sup>2</sup>	101.9(4)
O3-V1-O1 <sup>5</sup>	85.6(4)	F1 <sup>10</sup> -V2-F1 <sup>5</sup>	101.9(4)
O4-V1-O5	93.1(4)	F1 <sup>2</sup> -V2-F1 <sup>5</sup>	73.25(8)
O4 <sup>7</sup> -V1-O5	85.5(4)	F1-V2-F1 <sup>2</sup>	101.9(4)
O4-V1-O2 <sup>6</sup>	177.7(4)	F1 <sup>11</sup> -V2-F1 <sup>12</sup>	101.9(4)
O4 <sup>7</sup> -V1-O2 <sup>6</sup>	87.5(4)	F1-V2-F1 <sup>10</sup>	82.7(7)
O4-V1-O3	99.6(4)	Se1-O5-V1	124.2(6)

O4 <sup>7</sup> -V1-O3	93.1(4)	Se2-O2-V1 <sup>2</sup>	122.8(5)
O4-V1-O4 <sup>7</sup>	93.90(14)	Se2-O2-Na1 <sup>2</sup>	111.7(5)
O4 <sup>7</sup> -V1-O1 <sup>5</sup>	170.8(4)	Se2-O2-Na1 <sup>1</sup>	93.2(4)
O4-V1-O1 <sup>5</sup>	95.3(4)	V1 <sup>2</sup> -O2-Na1 <sup>1</sup>	96.6(4)
O1 <sup>5</sup> -V1-O2 <sup>6</sup>	83.3(4)	V1 <sup>2</sup> -O2-Na1 <sup>2</sup>	122.5(5)
O2 <sup>6</sup> -Na1-O2 <sup>8</sup>	146.4(5)	Na1 <sup>2</sup> -O2-Na1 <sup>1</sup>	97.5(5)
O2 <sup>6</sup> -Na1-O3 <sup>8</sup>	101.2(4)	Se2-O3-V1	129.3(5)
O2 <sup>6</sup> -Na1-F1 <sup>5</sup>	72.8(4)	Se2-O3-Na1 <sup>1</sup>	105.3(4)
O3 <sup>8</sup> -Na1-O2 <sup>8</sup>	58.4(3)	V1-O3-Na1 <sup>1</sup>	113.0(4)
O3 <sup>8</sup> -Na1-F1 <sup>5</sup>	151.2(5)	V1-O4-V1 <sup>14</sup>	155.7(5)
F1 <sup>5</sup> -Na1-O2 <sup>8</sup>	138.2(4)	Na1-F1-Na1 <sup>9</sup>	116.2(5)
F1-Na1-O2 <sup>6</sup>	137.4(5)	V2-F1-Na1	99.6(6)
F1-Na1-O2 <sup>8</sup>	73.3(4)	V2 <sup>13</sup> -F1-Na1	142.6(7)
F1-Na1-O3 <sup>8</sup>	89.8(5)	V2 <sup>13</sup> -F1-Na1 <sup>9</sup>	80.5(4)
F1-Na1-F1 <sup>5</sup>	77.9(4)	V2-F1-Na1 <sup>9</sup>	135.5(7)
F1-Na1-O1	115.9(5)	V2-F1-V2 <sup>13</sup>	86.8(5)
O1-Na1-O2 <sup>6</sup>	101.4(4)	Se2-O1-V1 <sup>9</sup>	124.2(5)
O1-Na1-O2 <sup>8</sup>	63.4(3)	Se2-O1-Na1	121.6(5)
O1-Na1-O3 <sup>8</sup>	103.7(4)	V1 <sup>9</sup> -O1-Na1	114.2(5)
O1-Na1-F1 <sup>5</sup>	105.1(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

<sup>1</sup>+X,+Y,-1+Z;<sup>2</sup>+Y,1-X+Y,-1/2+Z;<sup>3</sup>+Y-X,1-X,+Z;<sup>4</sup>1-Y,1+X-Y,+Z;<sup>5</sup>1-Y+X,+X,-1/2+Z;<sup>6</sup>1-Y+X,+X,1/2+Z;<sup>7</sup>1-X,2-Y,1/2+Z;<sup>8</sup>+X,+Y,1+Z;<sup>9</sup>+Y,1-X+Y,1/2+Z;<sup>10</sup>2-Y,1+X-Y,+Z;<sup>11</sup>1+Y-X,2-X,+Z;<sup>12</sup>2-X,2-Y,-1/2+Z;<sup>13</sup>2-X,2-Y,1/2+Z;<sup>14</sup>1-X,2-Y,-1/2+Z

**Table S3** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Na<sub>6</sub>V<sub>7</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>O<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

Atom	x	y	z	U(eq)
Na1	8076(6)	10604(5)	8040(20)	25.5(16)
V1	5539.7(16)	9409.9(17)	2660(15)	6.3(4)
V2	10000	10000	7780(20)	35(2)
Se1	3333.33	6666.67	2358(14)	4.7(5)
Se2	7803.4(9)	12240.0(9)	2718(12)	2.9(3)
O1	8399(8)	12334(8)	5770(20)	6.3(18)
O2	9049(9)	12727(9)	840(20)	9(2)
O3	7205(7)	10736(7)	2150(20)	3.7(19)
O4	4861(8)	9647(8)	0(20)	6.8(19)

O5	4030(8)	8019(9)	3860(20)	8(2)
F1	9542(11)	10750(10)	10007(19)	70(6)

**Table S4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Na}_6\text{V}_7(\text{SeO}_3)_8\text{O}_6\text{F}_6$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	43(4)	8(3)	9(4)	2(3)	-2(3)	1(3)
V1	4.1(9)	4.6(9)	9.8(10)	2.4(12)	3.0(12)	2.0(7)
V2	36(3)	36(3)	35(6)	0	0	17.8(16)
Se1	5.1(6)	5.1(6)	3.8(13)	0	0	2.6(3)
Se2	2.9(5)	2.5(5)	3.1(6)	-0.2(7)	0.6(7)	1.3(4)
O1	7(2)	6(2)	6(2)	0.3(13)	-0.6(13)	3.1(15)
O2	9(2)	9(2)	8(2)	-0.4(13)	0.7(13)	4.4(15)
O3	4(2)	3(2)	4(2)	0.1(13)	0.3(13)	1.8(15)
O4	6(2)	7(2)	7(2)	0.0(13)	0.4(13)	3.2(15)
O5	7(5)	5(4)	11(5)	1(4)	-1(4)	2(4)
F1	27(6)	26(6)	162(19)	28(9)	11(9)	18(5)