

## ОБОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Франциситы как новые геометрически фрустрированные квазидвумерные магнетики

М.М. Маркина, П.С. Бердонос, В.А. Долгих, К.В. Захаров,  
Е.С. Кузнецова, А.Н. Васильев

*Синтез новых геометрически фрустрированных слоистых систем стимулирует экспериментальные работы и прогресс в построении моделей низкоразмерного магнетизма. Соединения со структурой минерала францисита,  $\text{Cu}_3\text{Vi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , представляют собой квазидвумерные антиферромагнетики с решёткой типа кагоме. При доминирующем ферромагнитном взаимодействии в слое и слабой межслоевой антиферромагнитной связи основное неколлинеарное состояние францисита легко разрушается внешним магнитным полем, что открывает возможность обратимого переключения между состояниями с минимально и максимально возможной намагниченностью. В области метамагнитного перехода наблюдаются мультиферроэлектрические эффекты и широкополосное поглощение электромагнитных волн. Внедрение редкоземельных ионов  $R$  на позиции  $\text{Vi}$  сопровождается спин-ориентационными фазовыми переходами в соединениях  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ .*

**Ключевые слова:** францисит, низкоразмерный и фрустрированный магнетизм, метамагнетизм, мультиферроики

PACS numbers: 61.50.-f, 75.10.Jm, 75.25.-j

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.05.038773>

## Содержание

1. Введение (358).
  2. Кристаллическая структура (359).
  3. Структурный фазовый переход (361).
  4. Магнитные свойства (363).
  5. Квантовое основное состояние (365).
  6. Широкополосное поглощение электромагнитного излучения (365).
  7. Мультиферроэлектрические свойства  $\text{Cu}_3\text{Vi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  (366).
  8. Редкоземельные франциситы (366).
  9. Заключение (370).
- Список литературы (370).

## 1. Введение

Заполнение плоскости правильными многоугольниками, при том что все вершины сетки топологически эквивалент-

ны, возможно лишь одиннадцатью способами, известными как решётки Архимеда [1]. Практически каждой такой решётке отвечает минерал или искусственно созданное химическое соединение. Так, треугольной решётке отвечает лунный минерал хапкеит  $\text{Fe}_2\text{Si}$  [2], квадратная решётка реализуется в диаболите  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  [3], а решётка типа "пчелиные соты" воплощена в графене [4]. Этим исчерпываются решётки, составленные из одинаковых многоугольников. Среди оставшихся восемь решёток, составленных из различных правильных многоугольников, привлекает внимание "плитка для ванной", которая реализуется в  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  — первом квазидвумерном соединении со спиновой щелью [5]. Сдвинутые между собой на половину периода спиновые лестницы образуют узор "шпалеры" в квазидвумерном соединении  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{14}\text{O}_{41+\delta}$ , которое переходит в сверхпроводящее состояние под давлением [6]. Решётка Шастри–Сазерленда нашла своё воплощение в  $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ , где под воздействием сильного магнитного поля реализуется уникальная последовательность щелевых и бесщелевых спиновых состояний [7]. Решётка кагоме представлена минералом гербертсмититом, основным кандидатом на обнаружение ускользящей спиновой жидкости [8]. К этому типу решёток Архимеда принадлежат и соединения, описанные в настоящей статье.

Минерал францисит,  $\text{Cu}_3\text{Vi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , был найден в мае 1987 г. Гленом Фрэнсисом, специалистом по контролю качества на месторождении Айрон Монарх в Южной Австралии [9]. Он сразу же привлек внимание специалистов по минералогии благодаря уникальному сочетанию таких элементов, как  $\text{Cu}$ ,  $\text{Vi}$ ,  $\text{Se}$  и  $\text{Cl}$  [10]. Он интересен физикам, поскольку в нём магнитоактивные ионы меди

М.М. Маркина<sup>(1)</sup>, П.С. Бердонос<sup>(1)</sup>, В.А. Долгих<sup>(1)</sup>,  
К.В. Захаров<sup>(1)</sup>, Е.С. Кузнецова<sup>(1)</sup>, А.Н. Васильев<sup>(1,2,3,а)</sup>.

<sup>(1)</sup> Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Российская Федерация

<sup>(2)</sup> Южно-Уральский государственный университет,  
просп. Ленина 76, 454080 Челябинск, Российская Федерация

<sup>(3)</sup> Национальный исследовательский технологический университет  
"МИСиС",  
Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация

E-mail: <sup>(а)</sup> vasil@lt.phys.msu.ru

Статья поступила 17 марта 2020 г.,  
после доработки 4 мая 2020 г.

образуют волнистую решётку кагоме, а химиков он привлекает тем, что ионы хлора в каналах кристаллической структуры не связаны ковалентными связями с другими ионами, образуя систему гость–хозяин. Последующие исследования показали, что структура францисита допускает замену висмута на редкие земли, селена на теллур, а хлора на бром. В результате формируется обширное семейство изоструктурных соединений с крайне необычными магнитными свойствами, в частности, за счёт взаимодействия редкоземельных и переходных металлов. В настоящем обзоре обсуждаются особенности структуры и физических свойств синтетических соединений типа францисита.

## 2. Кристаллическая структура

Все известные к настоящему времени соединения со структурой францисита могут быть получены твердофазным синтезом. Все они кристаллизуются в ромбической сингонии и принадлежат к пространственной группе  $R\bar{3}m$  [11–21]. Кристаллографические характеристики этих соединений приведены в табл. 1.

Структура францисита, показанная на рис. 1а, представляет собой открытый каркас, образованный искажёнными кубами  $[\text{BiO}_8]$ , плоскими квадратами  $[\text{CuO}_4]$  и пирамидами  $[\text{SeO}_3E]$ , где  $E$  — неподелённая электронная

пара атома селена. Атомы меди локализованы в двух кристаллографически независимых позициях ( $\text{Cu1}$ ,  $\text{Cu2}$ ), как показано на рис. 1б. Квадраты  $[\text{Cu1O}_4]$  соединены вершинами с образованием медь-кислородных цепочек вдоль (100), сшиваемых квадратами  $[\text{Cu2O}_4]$  в гофрированный слой, параллельный (110), дополнительно "усиленный" тригонально-пирамидальными группировками  $[\text{SeO}_3]$ . Расположение атомов меди в этих слоях соответствует искажённой сетке кагоме в плоскости ( $ab$ ), как показано на рис. 1в. Вдоль направления  $c$  слои связаны между собой только длиной (более  $2,8 \text{ \AA}$ ) связью висмут–кислород. В результате вдоль оси  $c$  связями  $\text{Cu}–\text{O}$  формируются гексагональные каналы, в которых располагаются, наряду с неподелёнными электронными парами селена (и висмута), атомы галогена, как показано на рис. 2а, б. Неподелённые электронные пары атомов висмута выступают в качестве химических ножниц, которые интеркалированы между плоскостями  $ab$ , а атомы галогена оказываются в центре гексагональных туннелей (рис. 2в).

Размер сечения гексагонального канала в висмутовом представителе относительно велик для ионов хлора ( $r = 1,81 \text{ \AA}$  [22]), что приводит к заметной подвижности ионов хлора и к их возможным смещениям внутри канала. Этим, в частности, объясняется наличие структурного перехода в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  при понижении темпе-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки соединений со структурой францисита. Пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 2$  при комнатной температуре

№	Формула	$a$ , $\text{Å}$	$b$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	Литература
1	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,3540(4)	9,6350(5)	7,2330(4)	[11]
2	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$	6,3900(3)	9,6940(4)	7,2870(3)	[11]
3	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{I}$	6,4360(2)	9,7510(4)	7,3770(3)	[11]
4	$\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,2991(1)	9,4411(1)	6,9724(1)	[14]
5	$\text{Cu}_3\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,39407(18)	9,7310(3)	7,1547(2)	[19]
6	$\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,37775(10)	9,62685(16)	7,09341(11)	[15]
7	$\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,34616(4)	9,56090(7)	7,04377(5)	[16]
8	$\text{Cu}_3\text{Eu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,3384(1)	9,5341(2)	7,0273(1)	[17]
9	$\text{Cu}_3\text{Gd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,3220(6)	9,501(1)	7,0202(8)	[13]
10	$\text{Cu}_3\text{Dy}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,313(1)	9,465(2)	6,987(2)	[13]
11	$\text{Cu}_3\text{Ho}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,2999(6)	9,440(1)	6,9723(8)	[13]
12	$\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,299(1)	9,432(3)	6,967(2)	[20]
13	$\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,28278(3)	9,39486(5)	6,93291(3)	[18]
14	$\text{Cu}_3\text{Lu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,2681(1)	9,3756(2)	6,9326(1)	[17]
15	$\text{Cu}_3\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$	6,40071(5)	9,75675(7)	7,17800(5)	[19]
16	$\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$	6,382(2)	9,698(3)	7,091(2)	[15]
17	$\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$	6,348(1)	9,581(2)	7,079(2)	[13]
18	$\text{Cu}_3\text{Gd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$	6,337(1)	9,5515(8)	7,0540(9)	[13]

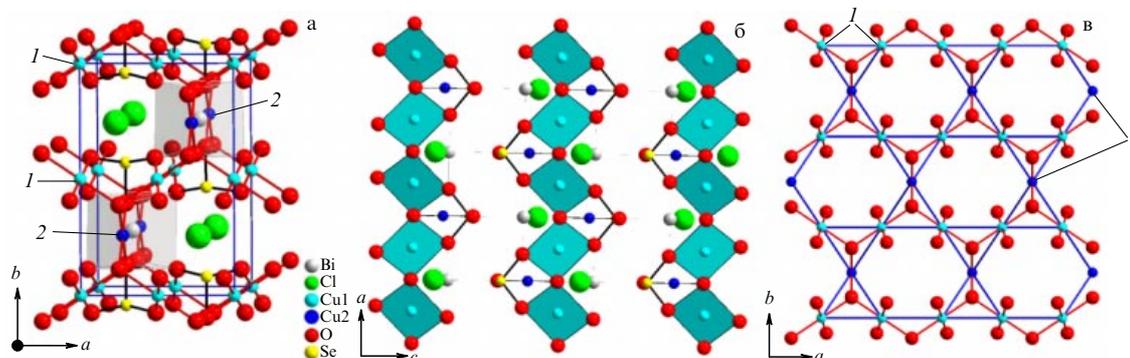
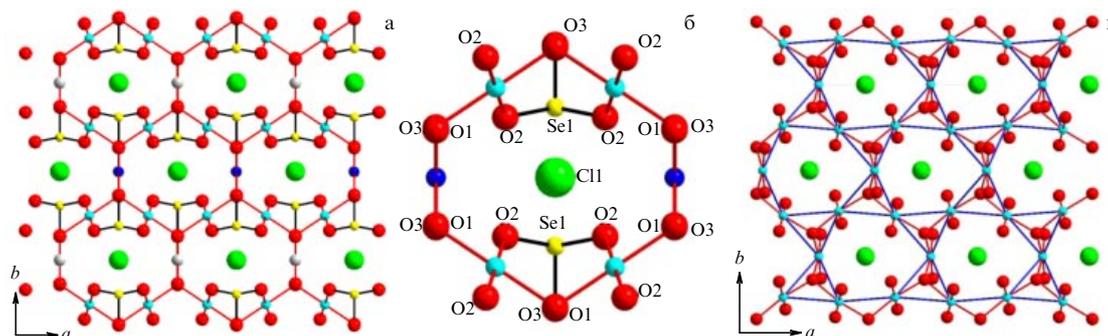


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ : (а) в представлении химических связей (затемнением обозначены координационные кубы  $\text{BiO}_8$ ); (б) в полиэдрическом представлении; (в) сетка кагоме из атомов меди, находящихся в кислородном окружении. Атомы  $\text{Cu1}$  показаны голубым (1), а атомы  $\text{Cu2}$  — синим цветом (2).



**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) Гексагональные каналы в структуре  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , образованные связями Cu–O. (а) Проекция на плоскость  $ab$ ; (б) конфигурация отдельного гексагона; (в) искажение сетки кагоме в структуре  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [12].

ратуры до 115 К, который не наблюдается в бромидном (или иодидном) аналоге [23]. Предполагается, что термическое сжатие решётки делает энергетически невыгодными позиции атомов Cl и Cu2 в рамках структуры  $Pm\bar{m}n$ , в результате возникают антипараллельные смещения этих атомов вдоль кристаллографического направления  $a$ , приводящие к изменению симметрии кристалла на более низкую [24] и, возможно, ацентричную [25]. При этом имеет место удвоение параметра  $c$  при уменьшении расстояния Cu2–Cl от 3,20 Å при 150 К до 2,82 Å при 50 К [23]. Подобного рода свободой ион брома ( $r = 1,96$  Å [22]) не обладает, что делает бромидную "конструкцию" наиболее устойчивой, а в случае иодидного аналога можно предположить возникновение напряжения в структуре вследствие большого значения ионного радиуса иода ( $r = 2,2$  Å [22]). Такой синтетический аналог францисита может рассматриваться, скорее, как метастабильная фаза. В литературе описано изменение структуры  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  при нагревании [26]. Показано, что при нагревании до 500 °С структура расширяется неравномерно, а наибольшее изменение претерпевает параметр структуры  $c$ , что соответствует увеличению расстояния между сетками кагоме и соответственно между слоями Bi–Se–Cu–O в структуре. Опираясь на указанные закономерности, можно полагать, что неустойчивость фазы  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{I}$  [11] и невозможность получения иодидных аналогов состава  $\text{Cu}_3M(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{I}$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) [13] связана с размерным фактором. Последний отчётливо проявляется при частичной замене ионов селена более крупными ионами теллура в системе  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [27, 28], в которой наблюдается образование твёрдых растворов с симметрией  $Pm\bar{m}n$  только в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,6$  (табл. 2).

Введение теллура в позиции селена в плоскости  $ab$  увеличивает параметры решётки  $a$  и  $b$ , но уменьшает параметр  $c$ , хотя разница в величинах  $c$  для образцов составов с  $x = 0$  и 0,2 ниже разрешающей способности

используемой в работе [27] высокоразрешающей синхротронной рентгеновской дифракции (с угловым шагом 0,004°). Угол связи Cu1–O1–Cu1 уменьшается приблизительно на 0,83 %, а угол Cu1–O1–Cu2 возрастает на 1,6 % при такой замене. Однако длины связей Cu1–O1–Cu1 и Cu1–O1–Cu2 при этом возрастают на 0,66 и 1,73 % соответственно [27]. Как мы отметили, область твёрдых растворов  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  существует в ограниченном концентрационном интервале (до  $x = 0,6$ ). Тем не менее изостехиометрическая с франциситом теллурсодержащая фаза  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  существует [12], но не изоструктурна с ним. Она кристаллизуется в пространственной группе  $Pc\bar{m}n$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6,3179$ ,  $b = 9,8524$ ,  $c = 14,358$  Å,  $Z = 4$ . Общий алгоритм построения этой фазы схож с описанным для францисита, где присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома меди с планарной координацией четырьмя атомами кислорода. Оксидные квадраты, связываясь вершинами, формируют слой, в котором ионы меди формируют решётку кагоме. Минимальное межатомное расстояние Cu2–Cl (2,718 Å) в этом соединении меньше, чем соответствующее расстояние во францисите, поэтому, согласно правилу валентных сумм, координационным полиэдром этого атома меди является квадратная пирамида  $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$  [12]. Атом висмута по-прежнему имеет искажённую кубическую координацию, а атом теллура, подобно атому селена во францисите, характеризуется односторонней тройной кислородной координацией, которая дополняется неподелённой электронной парой ( $E$ ) с формированием группировки  $\text{TeO}_3E$ . Большой размер иона теллура обусловил увеличение в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  расстояния  $E$ –Cl относительно наблюдаемого в селеновом аналоге, что приводит к отталкиванию неподелённой электронной пары иона хлора от атома теллура, вследствие чего в теллурсодержащей фазе формируется более широкий набор длин связей Cu–Cl. Несколько длиннее (примерно на 0,2 Å) и связи Te–O по сравнению с расстояниями Se–O, что

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики франциситоподобных фаз  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , пр. гр.  $Pc\bar{m}n$ ,  $Z = 4$ , а также  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  и  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ , пр. гр.  $Pm\bar{m}n$ ,  $Z = 2$

№	Состав	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	Литература
1	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,3719(8)	9,8524(12)	14,358(2)	[12]
2	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{0,8}\text{Te}_{0,2}\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,228352(19)	9,5232(35)	7,13953(22)	[22]
3	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4}\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,30374(10)	9,57760(17)	7,13238(11)	[11]
4	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6}\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	6,31166(10)	9,60912(17)	7,12366(12)	[12]
5	$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$	6,27115(8)	9,52133(14)	7,15295(10)	[10]

вынуждает ионы кислорода перемещаться из позиций с высокой симметрией, вызывая образование дополнительной кислородной позиции и приводя в движение атомы меди. Отмеченные обстоятельства приводят к удвоению параметра  $c$  и искажению сетки кагоме из атомов меди в структуре, как показано на рис. 2в. При замене хлорид-аниона на бромид в структуре фазы состава  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  наблюдается усреднение значений параметров элементарной ячейки фазы по сравнению с чистым хлоридом или бромидом (табл. 1, 2) [27, 28].

В семействе редкоземельных франциситов по мере движения по ряду лантанидов чётко проявляются тенденции в уменьшении длин связей  $\text{Cu1}-\text{Cu1}$  и  $\text{Cu1}-\text{Cu2}$  при отсутствии явно выраженных тенденций в изменении величин углов  $\text{Cu1}-\text{Cu2}-\text{Cu1}$ . Это должно приводить к сужению гексагональных каналов в структурах этого ряда, с чем может быть связан наблюдаемый обрыв бромидного семейства, простирающегося от La до Gd, и отсутствие аналогичных соединений с иодом. Параметры элементарных ячеек франциситов с разными галогенами в их составе меняются ожидаемым образом, но рост величин  $a$ ,  $b$ ,  $c$  при переходе от хлоридов к иодидам не равномерен: наиболее сильно (в висмутовом представителе на 42 %) меняется параметр  $c$ , что обусловлено большей подвижностью сеток кагоме по сравнению с атомами галогена внутри сеток. В то же время расстояния  $\text{Se}-\text{O}$  в этом подсемействе практически не меняются.

Как отмечается в работе [29], посвящённой катионным неорганическим материалам, которые могут быть использованы для улавливания и катализа анионных загрязнителей, повышение мобильности ионов галогена в каналах кристаллической структуры францисита привело бы к реализации электролитических ячеек на подвижных положительно заряженных ионах.

### 3. Структурный фазовый переход

Исследование оптических характеристик франциситов привело к открытию структурного фазового перехода в соединении с хлором при температуре  $\sim 115$  К [30]. Ниже этой температуры в фоновом спектре появились 16 дополнительных мод, кроме того, с понижением темпера-

туры наблюдалось заострение многих мод. В дополнение к новым фононам было обнаружено смягчение низкочастотной моды (при 5 К до  $\sim 30\%$  от величины при 300 К) вдоль направления  $b$ , характерное для сегнетоэлектриков типа "смещения". Точно новую группу симметрии установить не удалось, поскольку и  $P2_1mn$  (полярная), и  $Pcmm$  (неполярная) группы в общем отвечали изменениям фононных мод.

Прямым доказательством структурного фазового перехода второго рода при 115 К стало появление новых низкотемпературных рефлексов в спектрах синхротронной дифракции высокого разрешения [26] и аномалии в теплоёмкости и диэлектрической проницаемости  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [27]. Отметим, что, как показано на рис. 3, в соединении с бромом структурный фазовый переход не наблюдается, хотя магнитный фазовый переход наблюдается в том же интервале температур, что и в соединении с хлором. Аномалия диэлектрической проницаемости в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  при  $T_S = 115$  К невелика ( $\Delta\varepsilon/\varepsilon \sim 2\%$ ), а сама аномалия широко растянута по температуре. Также была найдена размытая петля поляризации  $P(E)$ , которая появляется при  $T < T_S$ , однако форма петли не соответствует ожиданиям для антиферроэлектрика, а говорит скорее о присутствии небольших включений полярной фазы в исследованном образце [27].

Методами структурного анализа в работе [26] было подтверждено, что при  $T > 200$  К кристаллическая группа симметрии  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) отвечает пр. гр.  $Pm\bar{m}n$ . При  $T < T_S = 115$  К в решётке  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  формируется сверхструктура с удвоением периода вдоль оси  $c$ :  $a \times b \times 2c$  (рис. 4). Удвоение периода решётки позволило описать появление 16 дополнительных фононных мод, найденных в работе [30], без использования полярной группы  $P2_1mn$ . Чёткие низкотемпературные рефлексы соответствуют симметрии  $Pcmm$  с антипараллельными смещениями ионов Cl и Cu2 вдоль оси  $a$ . Отмечалось также [26], что даже при  $T > T_S$  кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  лучше описывается в рамках искажённой  $Pcmm$ -модели, чем в рамках более симметричной  $Pm\bar{m}n$ -модели. Такое поведение встречается в ферро- и антиферроэлектриках, где диполи формируются при температурах выше температуры перехода в упорядоченное состояние.

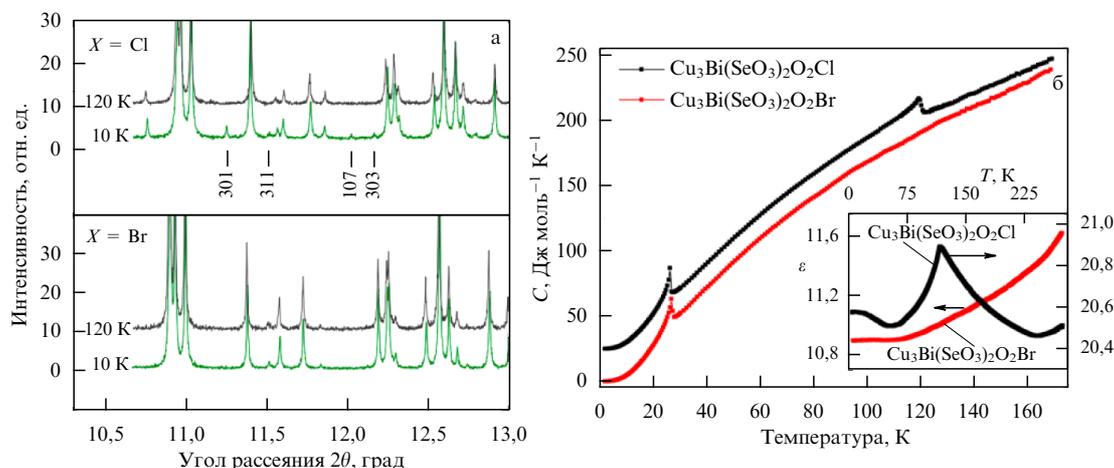


Рис. 3. (а) Дифрактограммы соединений  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [26]; (б) температурные зависимости теплоёмкости этих соединений (на вставке температурные зависимости диэлектрической проницаемости) [27].

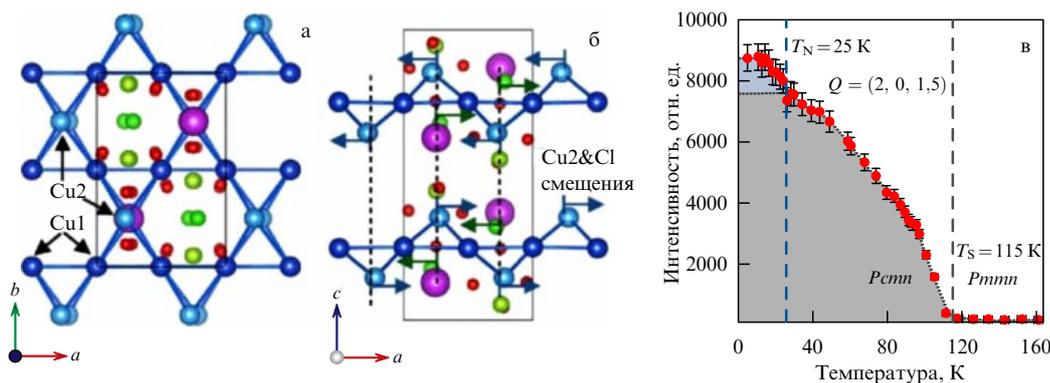


Рис. 4. (а, б) Коллективные смещения Cl и Cu2 в низкотемпературной фазе  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ; (в) температурная зависимость интенсивности рефлекса  $Q = (2, 0, 1,5)$  [28].

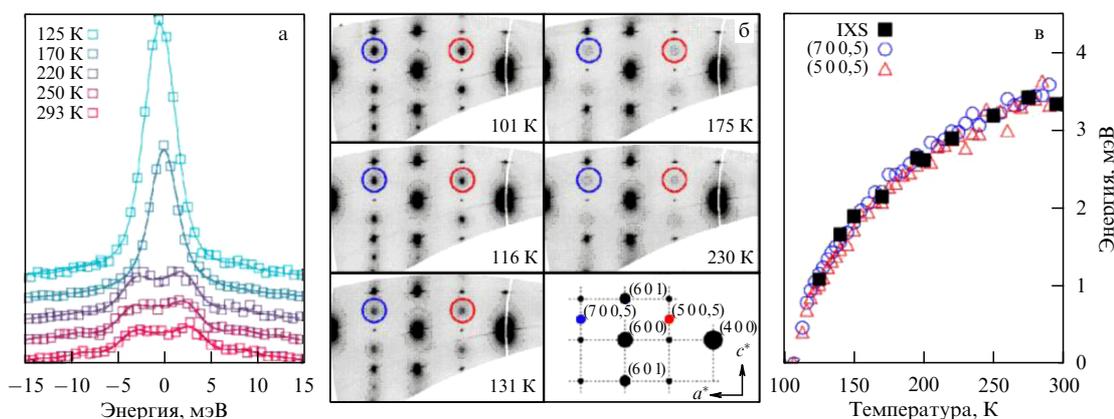


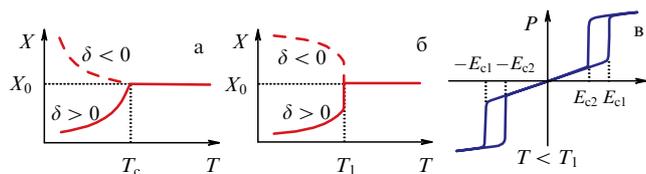
Рис. 5. (а) Эволюция спектра неупругого рассеяния рентгеновского излучения от комнатной температуры до  $T_S$ ; (б) реконструированный  $(h0l)$  слой  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в обратном пространстве при нескольких температурах; (в) эволюция энергии мягкой моды с температурой (IXS — неупругое рассеяние рентгеновского излучения) [22].

Детальные исследования нейтронной дифракции и неупругого рассеяния нейтронов на монокристалле  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  подтвердили симметрию низкотемпературной фазы  $Pcmn$  и характер коллективных смещений Cl и Cu2 [28]. Было установлено, что эти смещения происходят из положения  $x/a = 1/4$  при  $T > T_S$  в положение  $x/a = 1/4 + \Delta_{\text{Cu}2, \text{Cl}}$  ниже  $T_S$ , где  $\Delta_{\text{Cu}2} = 0,026$  и  $\Delta_{\text{Cl}} = 0,031$  при 50 К. В результате такого смещения связь Cl–Cu2 в низкотемпературной фазе  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  укорачивается. В  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  также имеют место смещения ионов Br и Cu2, однако нет чётко выраженной низкотемпературной фазы, в которой эти смещения были бы упорядочены. В  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{I}$  смещения ионов не обнаружены. Недавно с помощью неупругого рассеяния рентгеновского излучения и термодиффузионного рассеяния была обнаружена мягкая фоновая мода в интервале  $T > 115$  К [22]. Как показано на рис. 5, при высоких температурах в высокосимметричной фазе мягкая мода наблюдается на границе зоны Бриллюэна при  $(0, 0, 0,5)$ . В фазе с низкой симметрией в результате удвоения элементарной ячейки эта мягкая мода перемещается в центр зоны Бриллюэна и представляет собой полностью симметричную моду, которую удалось зафиксировать в рамановских спектрах.

Согласно теории антиферроэлектрических фазовых переходов [23], антиферроэлектрики претерпевают структурный переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную, в которой возникают или упорядочи-

ваются электрические диполи. Эти диполи образуют подрешётки противоположной поляризации, которые макроскопически гасят друг друга. По аналогии с сегнетоэлектриками антиферроэлектрические переходы можно классифицировать по двум идеализированным моделям: переход порядок–беспорядок и переход типа смещения. Концептуально, антиферроэлектрический переход типа смещения должен быть вызван антиполярной мягкой фоновой модой, т.е. структурной неустойчивостью на границе зоны Бриллюэна. Такая мода включает только антипараллельные смещения ионов, прямо связанные через фоновую ветвь с полярной модой в центре зоны, вызванной синфазными движениями тех же ионов. При понижении температуры частота антиполярного фона уменьшается, и ионные смещения в конечном счёте замерзают при  $T_S$ , понижая симметрию в структуре антиферроэлектрика, где полярная нестабильность проявляется под действием электрического поля. Феноменологически антиферроэлектрические переходы первого и второго рода распознаются как переходы между двумя неполярными фазами, сопровождающиеся аномалией диэлектрической проницаемости в виде скачка. В фазе с низкой симметрией приложение электрического поля приводит к фазовому переходу в полярную фазу (ферри или ферроэлектрическую), что даёт характерную двойную петлю гистерезиса на зависимости  $P(E)$  (рис. 6).

Для реальных веществ пока нет чёткого критерия по определению антиферроэлектрической кристаллической



**Рис. 6.** (а, б) Теоретические зависимости диэлектрической проницаемости для антиферроэлектрического перехода второго (а) и первого (б) рода; (в) двойная петля гистерезиса  $P(E)$ , сопровождающая переход из антиферроэлектрической фазы в ферроэлектрическую [23].

структуры и нет консенсуса относительно строгого определения антиферроэлектрических переходов. В классической работе Киттеля [24] описана модель элементарного антиферроэлектрического кристалла, которая до сих пор не находила воплощения в эксперименте. Авторы работы [23] на основании экспериментальных исследований и расчётов по теории функционала плотности делают вывод, что переход при  $T_S = 115$  К в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  представляет собой редкий тип антиполярного перехода, вызванного мягкой фононной модой. Наблюдаемый переход ближе всего отвечает элементарному переходу в модели Киттеля.

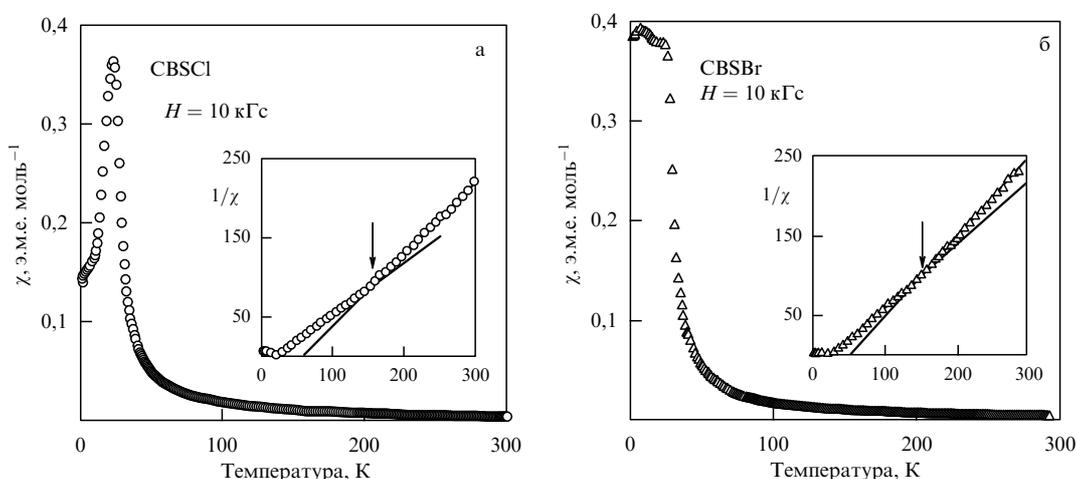
#### 4. Магнитные свойства

Изучение физических свойств синтетических аналогов францисита началось с отработки гидротермального синтеза  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  и установления его кристаллической структуры при комнатной температуре [20]. Только после этого методом химического транспорта были впервые получены монокристаллы синтетического  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  и определены температурные зависимости параметров кристаллической решётки в интервале температур 273–743 К [21]. Позднее методом твердофазного синтеза были получены соединения с замещением галогена  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [11], и проведено уточнение кристаллической структуры. Было установлено, что медные слои в плоскости  $ab$  имеют структуру типа искажённой решётки кагоме с двумя неэквивалентными позициями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В этой

работе были исследованы также магнитные свойства франциситов с Cl и Br в широком интервале температур. Как показано на рис. 7, при низких температурах было установлено формирование дальнего магнитного порядка при температуре Нееля 23,5 и 24,2 К для  $X = \text{Cl}$  и Br соответственно. Кроме того, оказалось, что температурные зависимости магнитной восприимчивости при  $T < T^* \sim 150$  К и  $T > T^*$  описываются законом Кюри–Вейсса с различными наборами параметров. В частности, температура Вейсса  $\Theta$ , определяемая масштабом обменных взаимодействий, при  $T > T^*$  примерно в два раза превосходит значение  $\Theta$  при  $T < T^*$ . С переходом от высоких к низким температурам заметно уменьшается также величина постоянной Кюри  $C$ , связанной с величиной эффективного магнитного момента в веществе. Это обусловлено, скорее всего, тем, что при низких температурах, сравнимых по порядку величины с основными параметрами обменного взаимодействия, описание экспериментальных данных с помощью закона Кюри–Вейсса некорректно.

Всплеск интереса к синтетическим аналогам францисита связан с выходом ряда экспериментальных работ, в которых обсуждались структурные и магнитные превращения в этих веществах. В двух работах из этой серии были опубликованы доказательства анизотропного метамагнитного перехода в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  [31] и  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [30]. На полевых зависимостях намагниченности  $M(B)$  монокристаллов указанных соединений в упорядоченном состоянии ( $T < T_N$ ) наблюдались яркие аномалии в виде скачков и петли гистерезиса вдоль различных осей. В слабом магнитном поле  $B_C \sim 0,8$  Тл, приложенном вдоль оси  $c$ , в соединениях с хлором и бромом наблюдался метамагнитный фазовый переход из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу. Анизотропия проявилась и в температурных зависимостях магнитной восприимчивости (рис. 8).

Метамагнетики представляют собой магнитоупорядоченные материалы, испытывающие индуцированные магнитным полем фазовые переходы из состояния с малой намагниченностью (обычно это антиферромагнитное состояние) в состояние с большой намагниченностью (обычно это ферромагнитное состояние). Из-за размагничивающих полей переходы из одного состояния в



**Рис. 7.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  (а) и  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  (б) [11]. На вставках приведены зависимости обратной магнитной восприимчивости в этих образцах.

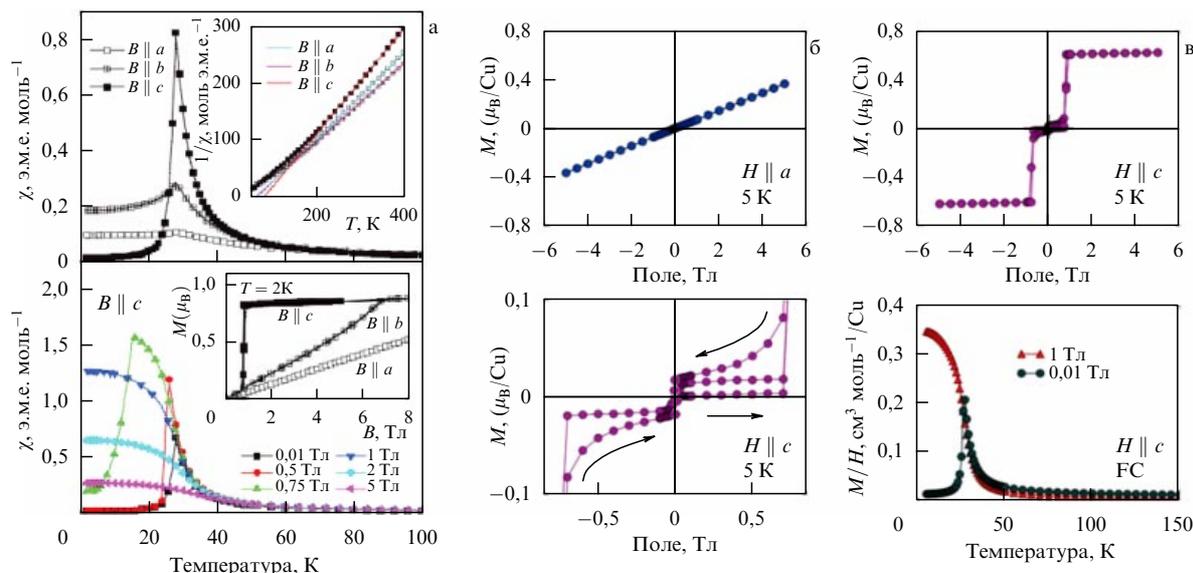


Рис. 8. (а) Температурные и полевые зависимости намагниченности в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  [31]. (б, в) Температурные и полевые зависимости намагниченности в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора [30].

другое оказываются растянутыми по магнитному полю. В соответствующей промежуточной области домены антиферромагнитной и ферромагнитной фаз сосуществуют. Благодаря многим возможным конфигурациям этих доменов реализуется широкий, практически непрерывный спектр магнитных возбуждений. Наиболее изученным в этом направлении является, по-видимому, зонный метамагнетизм, наблюдаемый при скачкообразном переходе парамагнитной системы зонных электронов в магнитоупорядоченное состояние под действием магнитного поля [25]. Экспериментально это явление наблюдалось в некоторых интерметаллических соединениях, в частности, в работах [32, 33] был описан метамагнитный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

По результатам нейтронографических измерений было установлено, что при низких температурах в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  реализуется неколлинеарная шести-подрешёточная антиферромагнитная структура, показанная на рис. 9 [31]. Эту структуру можно представить как последовательность антиферромагнитно связанных трёхподрешёточных ферромагнитных слоёв. Угол подкоса магнитных моментов на Cu1 составляет  $\sim 52^\circ$  от оси  $c$  к оси  $b$ . Моменты на ионах Cu2 ориентированы параллельно оси  $c$ . Под воздействием внешнего магнитного поля  $B_C$  с индукцией менее 1 Тл, направленного вдоль оси  $c$ , происходит переворот каждого второго слоя

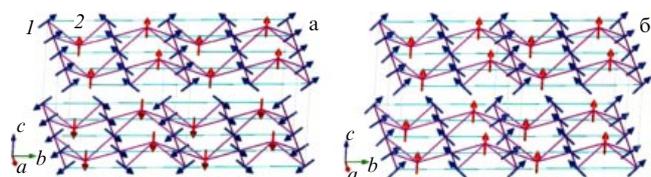


Рис. 9. (В цвете онлайн.) (а) Магнитная структура  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  в отсутствие внешнего поля; (б) во внешнем поле  $B_C = 1$  Тл. Магнитные моменты на ионах в позиции Cu1 показаны синими наклонными стрелками (1), в позиции Cu2 — красными вертикальными (2) [31].

в положительном направлении оси  $c$ . Заметно большие магнитные поля нужны для вывода магнитных моментов меди на кристаллографические направления  $a$  и  $b$ . Этот переворот и представляет собой метамагнитное превращение первого рода.

Интерес научных групп, занимающихся первопринципными расчётами обменных интегралов, к новым объектам с магнитной структурой типа кагоме настолько велик, что эти расчёты для франциситов были выполнены раньше, чем был подтверждён структурный переход в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Гамильтониан задачи и результаты расчётов были скорректированы несколько раз в серии работ [26, 28, 34, 35], прежде чем удалось описать и основное состояние, и все экспериментально наблюдаемые явления, включая замену одного галогена другим. Напомним, что в случае доминирующего антиферромагнитного взаимодействия основным состоянием решётки кагоме на гейзенберговских ионах со спином  $S = 1/2$  является спиновая жидкость. Это состояние характеризуется сильными спин-спиновыми корреляциями, но при этом не достигает дальнего магнитного порядка. Наиболее известным примером реализации такого состояния служит минерал гербертсмитит  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  [36, 37], в котором при сильном антиферромагнитном взаимодействии ( $\Theta \sim 300$  К) дальний магнитный порядок не устанавливается вплоть до 50 мК. В синтетических аналогах францисита  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , напротив, величина парамагнитной температуры Вейсса  $\Theta$  невелика,  $\sim 50$  К, и отвечает ферромагнитному взаимодействию, а дальний магнитный порядок устанавливается при  $\sim 24$  К.

Формирование неколлинеарной магнитной структуры указывает на конкуренцию магнитных взаимодействий, а также на необходимость учёта взаимодействия Дзялошинского–Мория между Cu1 и Cu2, которое стабилизирует основное состояние. Оценки основных магнитных взаимодействий для франциситов были получены в работе [34] методом расчёта функционала плотности для пространственной группы симметрии  $Pm\bar{3}m$ . Было установлено, что изотропные взаимодействия бли-

жайших соседей ( $J_1$ ) между спинами Cu1 вдоль оси  $a$  и  $J'_1$  между спинами Cu1 и Cu2 по диагонали  $a-b$  являются преимущественно ферромагнитными. Сравнительно большее взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, между спинами Cu1 вдоль оси  $b$  ( $J_2$ ) является антиферромагнитным и служит причиной фрустрации. Также необходимо учесть слабые межслоевые (вдоль  $c$ ) антиферромагнитные взаимодействия  $J_{\perp 1}$  и  $J_{\perp 2}$  между ионами Cu1 и Cu2. Для стабилизации основного состояния гамильтониан задачи дополнен антисимметричным анизотропным взаимодействием Дзялошинского–Мория между спинами Cu1 и Cu2 с доминирующей компонентой вектора взаимодействия  $D_a$  вдоль оси  $a$ , знак которой чередуется по оси  $b$ . Другие компоненты вектора были выбраны как  $D_b \approx D_c \approx D_a/3$ . Также была рассмотрена симметричная часть анизотропного обменного взаимодействия с использованием тензоров второго порядка, однако её роль была признана несущественной. Моделирование метамагнитного поведения в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  вдоль трёх кристаллографических направлений было выполнено в работе [35] с использованием среднеполевого решения для модели Хаббарда методом Хартри–Фока. С метамагнитным переходом связана уникальная особенность франциситов — широкополосное поглощение электромагнитного излучения.

### 5. Квантовое основное состояние

Уточнённая симметрия низкотемпературной фазы потребовала пересмотра и уточнения гамильтониана задачи, неколлинеарной магнитной структуры основного состояния, знаков и величин обменных интегралов, определяющих его. Было установлено, что магнитная структура  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в основном состоянии аналогична определённой ранее структуре  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ , но с большим отклонением (на  $59^\circ$ ) магнитных моментов ионов Cu1 от оси  $c$  к оси  $b$  [28]. Адекватное описание результатов нейтронных экспериментов в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  было достигнуто при следующем наборе параметров в гамильтониане:

$$H_0 = J_1 \sum_{i=1,3; j=2,4} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J'_1 \sum_{i=1-4; j=5} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{i=1,2; j=3,4} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J_{\perp 1} \sum_{i=1-4; j=6} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J_{\perp 2} \sum_{i=5; j=6} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \sum_{i=1-4; j=5} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$$

(величины указаны в мэВ): три обменных интеграла внутри слоя  $J_1 = -6,6(3)$ ,  $J'_1 = -5,8(5)$ ,  $J_2 = 5,7(3)$ , два межслоевых обменных интеграла  $J_{\perp 1} = -0,04(4)$ ,  $J_{\perp 2} = 0,02(2)$ , компоненты вектора взаимодействия Дзялошинского–Мория  $D_a = 1,3(1)$ ,  $D_b = D_c = D_a/10$ . Кроме того, дополнительно потребовалось учесть тензоры второго порядка  $\Gamma_{1,2}$ ,  $\Gamma_{5,2}$  и  $\Gamma_{3,2}$ , описывающие симметричные анизотропные модификации обменного взаимодействия  $H_{\text{AE}}$ , возникающие благодаря спин-орбитальному взаимодействию,

$$H_{\text{AE}} = \mathbf{S}_i \Gamma_{i,j} \mathbf{S}_j.$$

Отметим, что при расчётах структуры основного состояния для францисита с бромом вычисленные взаимодействия  $H_{\text{AE}}$  оказались несущественно малыми (рис. 10).

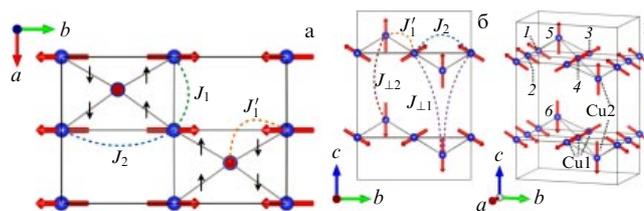
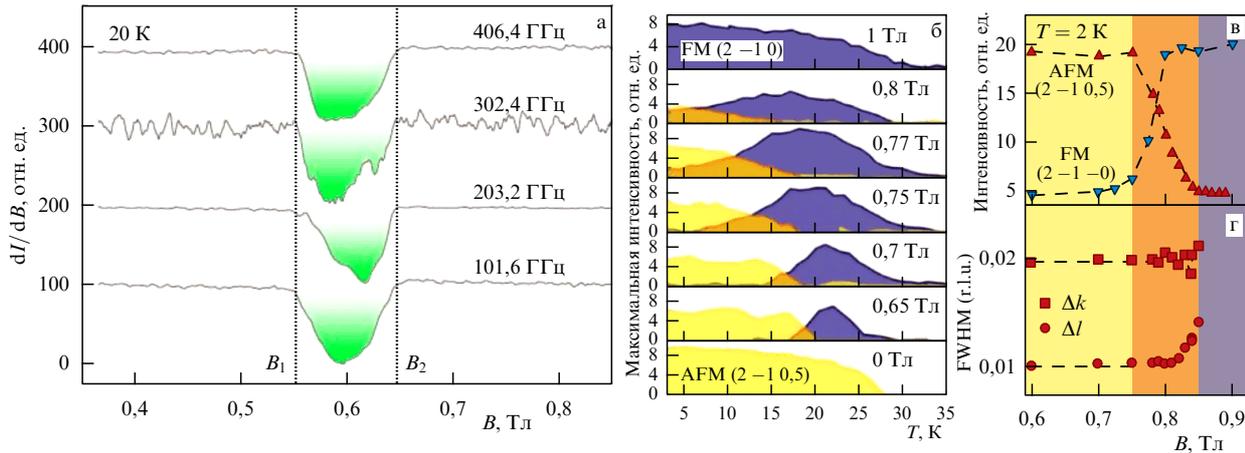


Рис. 10. Уточнённая магнитная структура  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [28]. (а) Ориентации спинов в  $ab$ -плоскости, (б) ориентации спинов в  $bc$ -плоскости, (в) расположение спинов в трёхмерном представлении.

### 6. Широкополосное поглощение электромагнитного излучения

Интересной задачей, возникшей при исследовании метамагнитных превращений в низкоразмерных и фрустрированных магнетиках со структурой францисита, стало установление механизмов, ответственных за широкополосное поглощение электромагнитного излучения, контролируемое внешним магнитным полем. Это фундаментальная научная проблема, многие аспекты которой (в частности, мультиферроэлектрическое поведение) только начинают проявляться. Однако масштаб задачи выходит далеко за рамки академического исследования. Это тот случай, когда сложное, ранее не наблюдавшееся физическое явление имеет ясные перспективы практического использования. Обработка микроволновых и оптических сигналов с использованием элементов на основе францисита будет возможна лишь при низких температурах (ниже 24 К), но этот фактор только способствует улучшению отношения сигнал/шум в электронных системах. Собственно, техника, предполагаемая для работы с метамагнитными материалами, та же, что и используемая в настоящее время при работе со сверхпроводящими болометрами. Для регулирования поглощения (пропускания) электромагнитного излучения, требуется создание умеренно сильных ( $B \sim 1$  Тл) магнитных полей. Такие поля создаются либо электромагнитами, либо стационарными хальбач-системами.

Явление широкополосного поглощения электромагнитных волн наблюдалось экспериментально в квазидвумерном метамагнетике  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  [30, 38–40]. Диапазон широкополосного поглощения перекрывал, по меньшей мере, десять декад по частоте, от нескольких сотен герц до нескольких сотен гигагерц. Особенно важным представляется то, что в смешанном состоянии францисита удаётся контролировать поглощение с помощью внешнего магнитного поля. Широкополосное поглощение электромагнитного излучения чрезвычайно востребовано в современной электронике. Применения этого эффекта включают радиочастотное/микроволновое фильтрование, обработку оптических сигналов, электромагнитное экранирование и т.д. Главным недостатком используемых в настоящее время материалов является сравнительно узкий диапазон поглощения, перекрывающий лишь несколько декад по частоте. Более того, поглощение таких материалов не контролируется внешними воздействиями. В этом отношении контролируемое широкополосное поглощение электромагнитного излучения в метамагнетиках представляет чрезвычайно полезным эффектом, раскрывающим новые функциональные свойства этих объектов.



**Рис. 11.** (В цвете онлайн.) (а) Набор нерезонансных спектров поглощения при 20 К и при различных частотах. Каждый спектр смещён по вертикали на величину, соответствующую частоте. Вертикальными линиями показаны нижнее  $B_1$  и верхнее  $B_2$  критические поля, соответствующие границам сильно поглощающей смешанной фазы в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  [40]. (б) Температурные зависимости ферромагнитного (ФМ, синий) и антиферромагнитного (АФМ, жёлтый) отражений в дифракции нейтронов, соответствующие высоко- и низкосолевой фазе соответственно, измеренные в магнитном поле, приложенном вдоль оси  $c$ . Полевые зависимости интенсивности (в) и ширины антиферромагнитного пика ( $\Gamma$ ) при 2 К [39]. Последние не изменяются (они ограничены инструментальным разрешением), поскольку пик практически полностью исчезает — это означает, что оба типа упорядочения сильно скоррелированы в смешанной фазе  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ .

В плане изучения (и использования) широкополосного поглощения электромагнитных волн интерес представляют как поликристаллы, так и монокристаллы франциситов. Полосы поглощения заметно шире в поликристаллах, однако монокристаллы позволяют "вырезать" определённые окна в заданном диапазоне частот. Основной результат этих исследований представлен на рис. 11а. Видно, что независимо от частоты в гигагерцовом диапазоне в определённом интервале магнитного поля в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  имеет место сильное нерезонансное поглощение электромагнитного излучения. Именно в этом интервале сосуществуют антиферромагнитно и ферромагнитно упорядоченные домены, как показано на рис. 11в, г. Область существования метамгнитного превращения ограничена температурой формирования дальнего магнитного порядка. Эта величина составляет 24 К в классическом францисите и достигает 40 К в редкоземельных франциситах.

## 7. Мультиферроэлектрические свойства $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

В одной из последних работ по изучению физических свойств францисита [41] показано, что этот материал представляет собой диэлектрик с индуцируемой магнитным полем поляризацией, т.е. мультиферроик. В работе [27] была обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости при  $T_S$ , однако при  $T_N$  аномалии не наблюдалось. Как оказалось, аномалия при  $T_N$  появляется при приложении магнитного поля определённого направления. На температурной зависимости теплоёмкости острый пик при  $T_N$  сохраняется лишь в магнитных полях  $B < B_C$ , а при более высоких полях пик превращается в сильно размытую аномалию, смещённую к более высоким температурам. На температурной зависимости  $\varepsilon(T)$  наблюдается анизотропное поведение: при  $B = 0$  аномалии нет, в полях  $B \perp c$  аномалия не наблюдается, но в случае  $B \parallel c$  в полях  $B > B_C$  и  $T < T_N$  наблюдается резкое возрастание диэлектрической проницаемости, похожее на модельный антиферроэлектрический переход второго рода, описанный в работе [23].

Для установления связи между магнетизмом и электрическими свойствами в работе [41] были проведены исследования полевых зависимостей намагниченности, диэлектрической проницаемости и поляризации при одной и той же температуре ниже  $T_N$  в поле, направленном вдоль оси  $c$ . При метамгнитном переходе на кривой  $M(B)$  наблюдается ступенька, связанная с переворотом магнитных моментов в каждом втором слое ( $ab$ ) и переходом в ферримагнитное состояние с большой намагниченностью. В полях  $B < B_C$  значение  $\varepsilon$  постоянно, при достижении величины  $B_C$  зависимость  $\varepsilon(B)$  претерпевает разрыв со скачком вниз, при дальнейшем увеличении поля  $\varepsilon(B)$  возрастает, и наблюдается гистерезис при вводе и выводе магнитного поля при  $B > B_C$ . Величина вектора поляризации также нечувствительна к магнитному полю при  $B < B_C$ , при достижении  $B_C$  появляется пик поляризации, а в области  $B > B_C$  происходит убывание  $P(B)$ , которое сопровождается гистерезисом при вводе и выводе поля. Гистерезис может быть связан с высокой инерционностью электрических диполей по сравнению с магнитными спинами (рис. 12).

В результате детального исследования намагниченности, теплоёмкости, диэлектрической проницаемости и поляризации монокристалла  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в полях  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  была составлена магнитная фазовая диаграмма, показанная на рис. 13 [41]. Утверждается, что индуцированный магнитным полем спин-флип переход приводит к переходу электрической подсистемы из антиферроэлектрического состояния в ферриэлектрическое состояние. Тем самым францисит можно считать мультиферроиком II типа, аналогичным  $\text{DyFeO}_3$ , в котором переориентация магнитных моментов Fe под действием внешнего поля создаёт обменную стрижку между слоями Dy и Fe, приводящую к ферроэлектрическому упорядочению [42].

## 8. Редкоземельные франциситы

Впервые редкоземельный францисит  $\text{Cu}_3\text{Er}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  был получен и описан в работе [20]. В работе [13] были

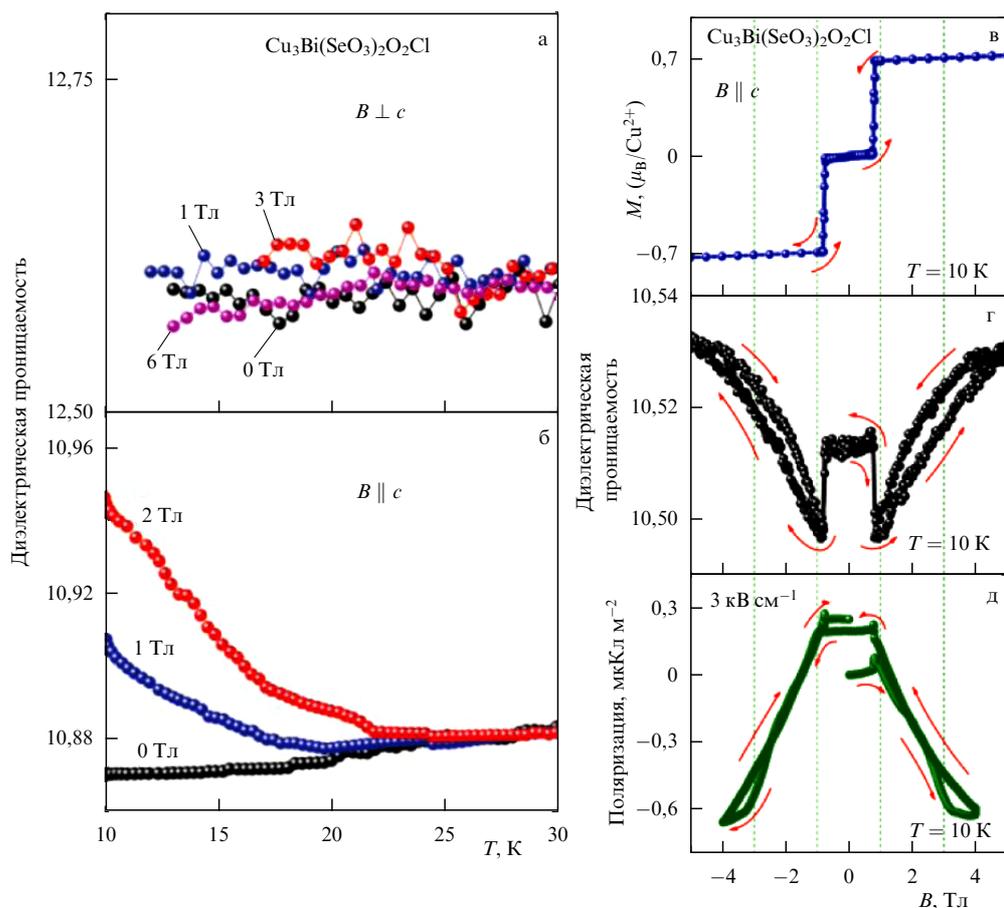


Рис. 12. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в магнитном поле, перпендикулярном (а) и параллельном (б) оси  $c$ . Полевые зависимости намагниченности (в), диэлектрической проницаемости (г) и поляризации (д) при 10 К.

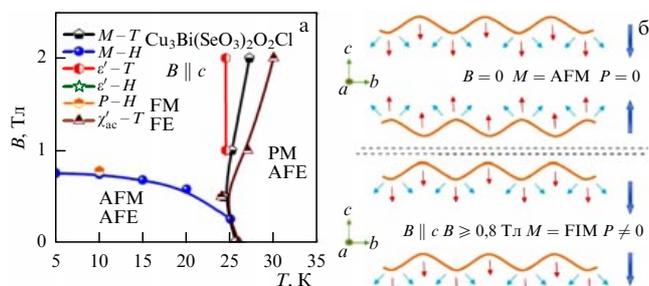


Рис. 13. (а) Магнитная фазовая диаграмма  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в поле, параллельном оси  $c$ . (б) Схема переориентации векторов намагниченности и поляризации при метамагнитном фазовом переходе [41].

синтезированы соединения  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Оксохлориды данного состава образуются для всех редкоземельных элементов, ортобромиды же формируются только для  $R = \text{La} - \text{Gd}$  из-за размерного фактора. Варьирование радиуса иона  $R^{3+}$  не приводило к существенному изменению структуры. Термодинамические свойства редкоземельных франциситов значительно отличаются между собой в зависимости от иона, входящего в их состав. Можно разделить ионы  $R^{3+}$  на две группы: не имеющие собственного магнитного момента ( $\mathbf{J} = 0$ ) и обладающие собственным магнитным моментом ( $\mathbf{J} \neq 0$ ). В первой группе экспериментально были исследованы франциситы с ионами  $\text{Y}$  [14],  $\text{La}$  [19],  $\text{Eu}$  и  $\text{Lu}$  [17], во второй  $\text{Sm}$  [16],  $\text{Yb}$  [18] и  $\text{Nd}$  [15].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , полученные на порошковых образцах, имеют общую особенность — острый пик при  $T_N = 30 - 40$  К (табл. 3), соответствующий антиферромагнитному упорядочению. Наличие фазового перехода подтверждается измерениями теплоёмкости и дифракцией нейтронов, определившей скошенную магнитную структуру  $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [14], аналогичную висмутовому франциситу [28]. На рисунке 14а представлены зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [14], измеренные в различных магнитных полях величиной до 9 Тл. Так же выглядят аналогичные зависимости других редкоземельных франциситов с "немагнитными" редкоземельными ионами. Острый пик наблюдается в полях до 1 Тл, в более сильных полях он уширяется, а  $T_N$  смещается к более низким температурам. В парамагнитной области температурные зависимости магнитной восприимчивости могут быть описаны законом Кюри–Вейсса с параметрами, представленными в табл. 3. Положительный знак температуры Вейсса  $\theta$  у всех исследованных редкоземельных франциситов указывает на преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий при высоких температурах. Поведение параметра  $C$  (вставка к рис. 14а) с понижением температуры указывает на усиление антиферромагнитных взаимодействий в системе. Для соединения  $\text{Cu}_3\text{Eu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  значительную роль играет зависящий от температуры вклад парамагнетизма ван Флека [17].

Таблица 3. Параметры магнитной системы  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$ )

$\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	Y [14]	La [19]	Eu [17]	Lu [17]
$C$ , э.м.е. моль $^{-1}$ К $^{-1}$	1,23	1,35	1,5	1,6
$\Theta$ , К	75	52,9	69	64
$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ ( $\mu_B$ )	3,1	3,3	3,5	3,5
$\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}}$ ( $\mu_B$ )	3,4	3,4	3,4	3,4
$\chi_0$ , э.м.е. моль $^{-1}$	$-1,56 \times 10^{-4}$	$-5,0 \times 10^{-4}$	$-1,8 \times 10^{-4}$	$-1,8 \times 10^{-4}$
$T_N$ , К	35	31,2	36	38
$B_C$ , Тл	2,6	2,4	2,6	2,9

Другая характерная особенность висмутового францисита — метамагнитное превращение — также наблюдается и в редкоземельных франциситах. На рисунке 14б представлены петли намагниченности порошковых образцов  $\text{Cu}_3\text{Eu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  и  $\text{Cu}_3\text{Lu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , демонстрирующие линейную зависимость в магнитных полях ниже поля метамагнитного перехода и резкое нарастание в более сильных магнитных полях. На вставках к этому рисунку схематично представлена магнитная структура: при  $B < B_C$  волнистые кагоме-слои упорядочены между собой антиферромагнитно, при  $B > B_C$  каждый второй слой переворачивается и устанавливается общий ферримагнитный порядок. Основные параметры магнитной подсистемы редкоземельных франциситов с ионами  $R$ , не обладающими собственным магнитным моментом, представлены в табл. 3.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости франциситов с редкоземельными ионами, обладающими собственным магнитным моментом,  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$ ), имеют принципиально другой вид: кроме пика при  $T_N = 30-40$  К, соответствующего антиферромагнитному упорядочению, наблюдаются дополнительные аномалии при низких температурах [15, 16, 18]. Эти аномалии связаны со спиновой переориентацией ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ , однако данный фазовый переход для каждого из редкоземельных франциситов имеет ряд особенностей. В  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Nd}$ ) спиновая переориентация при температуре  $T_R$  имеет вид острого пика, при этом, как показано на рис. 15а, ниже этого пика в самариевом францисите наблюдается аномалия

типа Шоттки, вызванная расщеплением уровней ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . В  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  фазовый переход проявляется как резкое нарастание восприимчивости, более характерное для фазового перехода первого рода. Температурные зависимости теплоёмкости подтверждают наличие фазовых переходов при  $T_R$ . В  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Nd}$ ) при данной температуре наблюдаются аномалии  $\lambda$ -типа, характерные для фазовых переходов II рода. В  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  присутствует яркая аномалия при 8,5 К, показанная на рис. 15б. Эта аномалия подавляется внешним магнитным полем, как показано на верхней вставке. На нижней вставке иллюстрируется гистерезисное поведение теплоёмкости, характерное для фазовых переходов первого рода.

Полевые зависимости намагниченности редкоземельных франциситов  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$ ) существенно меняются при фазовых переходах. На рисунке 16 показаны петли гистерезиса  $M(B)$  в  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  при  $T < T_R$  (2 К) и в интервале  $T_R < T < T_N$  (10 и 20 К). При 2 К в слабых полях на зависимости  $M(B)$  наблюдается ферромагнитная петля со значительной остаточной намагниченностью, величина которой составляет  $\sim 1 \mu_B$ . При 10 К отсутствует остаточная намагниченность в нулевом поле, но возникают узкие симметричные относительно начала координат петли, отвечающие метамагнитному переходу в слабых полях. При увеличении температуры до 20 К зависимость  $M(B)$  имеет линейный участок в области  $B < B_C$ , а узкие петли, сопровождающие переход первого рода, смещаются в сторону более высоких полей. При температурах  $T > T_N$  гистерезис

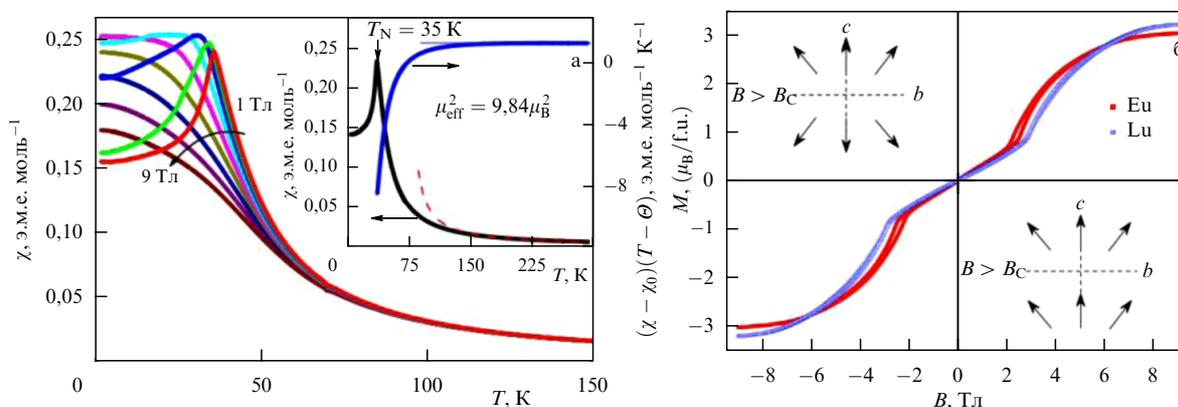
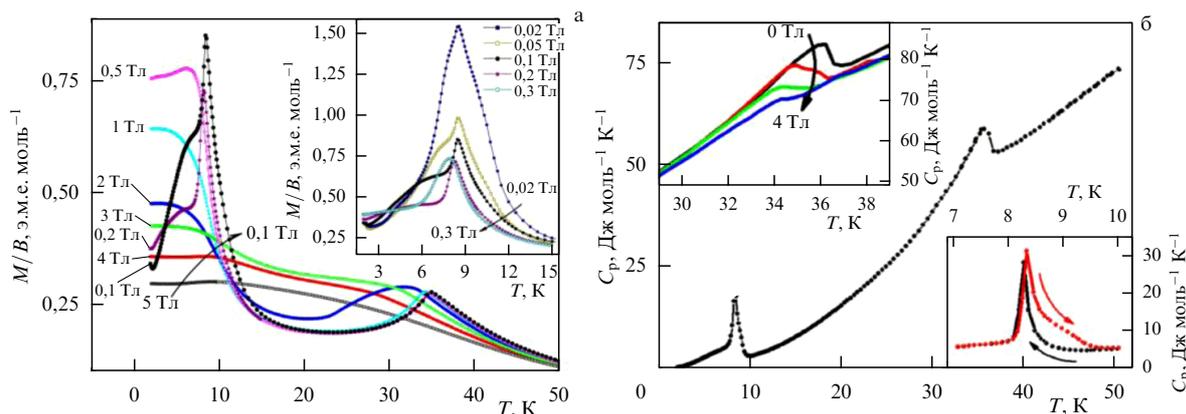
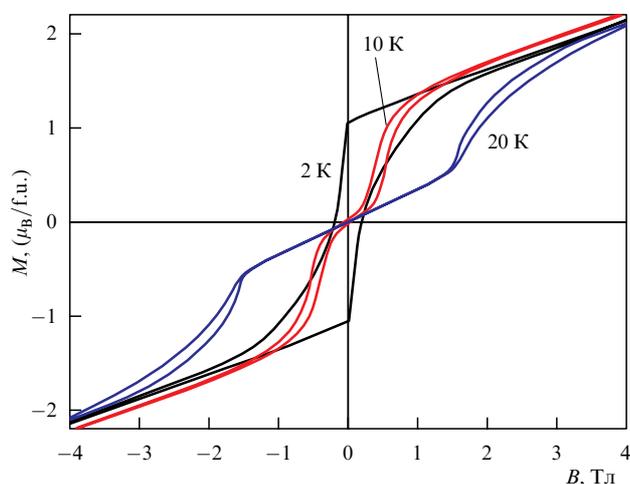


Рис. 14. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в магнитных полях 1–9 Тл [14]. На вставке: температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в поле 0,1 Тл и константы Кюри  $C$ , записанной в виде произведения  $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ . Штриховая линия — закон Кюри–Вейсса. (б) Метамагнитный фазовый переход в  $\text{Cu}_3\text{Eu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  и  $\text{Cu}_3\text{Lu}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . На вставке: схемы ориентации магнитных моментов ионов меди в слабых и сильных магнитных полях [17].



**Рис. 15.** (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , измеренные в различных магнитных полях в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля [16]. На вставке: температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  в слабых магнитных полях в окрестности температуры  $T_R$  спин-переориентационного перехода в подсистеме переходного металла. (б) Температурные зависимости теплоёмкости  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [18]. На верхней вставке — в разных магнитных полях, на нижней вставке — при понижении и повышении температуры.



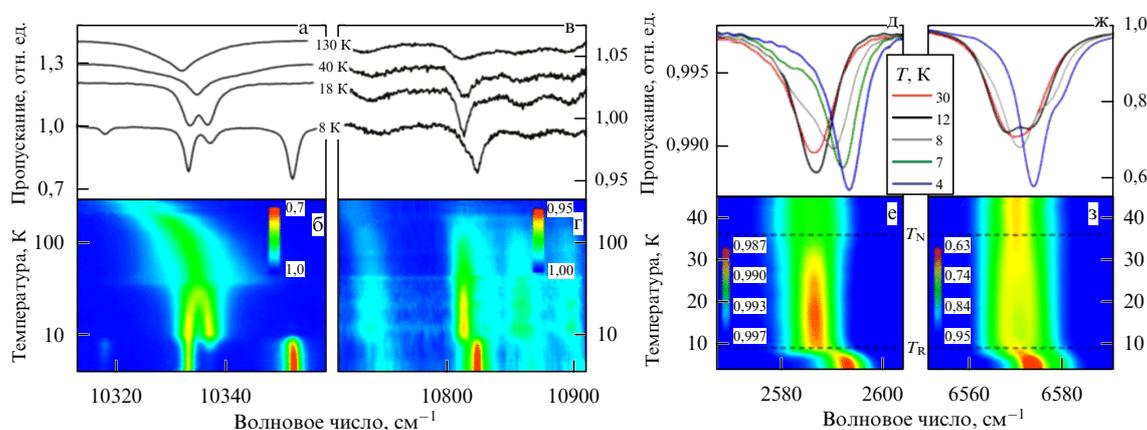
**Рис. 16.** Полевые зависимости намагниченности в  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  при  $T < T_R$  (2 К) и в интервале  $T_R < T < T_N$  (10 и 20 К).

исчезает, а зависимость  $M(B)$  в парамагнитной области становится линейной в слабых полях.

Спиновая переориентация ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в соединениях  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$ ) подтверждается

исследованием температурной эволюции оптических спектров поглощения ионов  $R^{3+}$ . На рисунке 17 представлены оптические спектры франциситов на основе  $\text{Sm}^{3+}$  (а–г) и  $\text{Yb}^{3+}$  (д–з). На картах интенсивности спектральных линий, как показано на нижних панелях рис. 17, видны две температуры:  $T_N$  и  $T_R$ , при которых происходит изменение вида линий. Большинство линий спектров при  $T_N$  демонстрирует резкое сужение, однако часть линий расщепляется при данной температуре. Расщепление дублета Крамерса однозначно указывает на возникновение локального магнитного поля, при этом основной дублет Крамерса не расщепляется при  $T_N$ . Вторая и более ярко выраженная особенность в температурном поведении уровней  $R^{3+}$  находится при  $T_R$ . При данной температуре все спектральные линии расщепляются, однако из-за падения населённости верхней компоненты расщеплённого крамерсовского дублета при низких температурах данная особенность выглядит как сдвиг в область больших энергий. В  $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  данное расщепление имеет скачкообразный вид, а в соединениях  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Nd}$ ) происходит плавно, что указывает на I и II род данного перехода соответственно.

В температурном диапазоне  $T_R < T < T_N$  франциситы  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$ ) находятся в ско-



**Рис. 17.** Характерные спектральные линии поглощения ионов  $\text{Sm}^{3+}$  (а–г) [16] и  $\text{Yb}^{3+}$  (д–з) [18] при различных температурах (а, в, д, ж), и температурные зависимости интенсивности данных спектральных линий (б, г, е, з).

шенном слоистом антиферромагнитном состоянии, причём редкоземельные ионы располагаются между слоями. Таким образом, эффективное магнитное поле  $B_{\text{eff}}$ , действующее со стороны медной подсистемы на ионы  $R^{3+}$ , направлено вдоль кристаллографической оси  $c(z)$ . Отсутствие расщепления основного крамерсовского дублета иона  $R^{3+}$  в температурном интервале  $T_R < T < T_N$  указывает на то, что  $z$ -компонента его  $g$ -фактора близка к нулю. Расщепление основного крамерсовского дублета, происходящее при температурах ниже  $T_R$ , связано с поворотом  $B_{\text{eff}}$  в результате спин-переориентационного фазового перехода в медной магнитной подсистеме. Этот переход вызван возросшей магнитной анизотропией редкоземельного иона. В работах [16, 18] были проведены первопринципные расчёты обменных взаимодействий в соединениях  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{Y}, \text{Sm}$ ). Как и в висмутовом францисите, в кагоме-слоях редкоземельных франциситов преобладает ферромагнитный обмен, а между слоями — антиферромагнитный обмен значительно меньшей величины.

В работах [15, 19], кроме оксохлоридов  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}$ ), были исследованы также термодинамические свойства оксобромидов данных составов. Варьирование галогена в этих соединениях не привело к появлению дополнительных фазовых превращений, подобных структурному переходу при  $T_S = 115 \text{ K}$  в  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Структурный фазовый переход не наблюдался и в других редкоземельных франциситах. В соединениях  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) наблюдалось различие в низкотемпературной аномалии при  $T_R$ : в  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  данная аномалия исчезала уже в магнитном поле 1 Тл, в бромиде же сохранялась до 3 Тл. Кроме этого, на полевой зависимости намагниченности  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  при температурах ниже  $T_R$  не наблюдалась область со спонтанной намагниченностью, как в других франциситах с низкотемпературным спин-переориентационным переходом.

Внедрение редкоземельных ионов  $R$  на позиции  $\text{Bi}$  в структуре францисита сопровождается резким увеличением температуры магнитного упорядочения  $T_N$ . Это связано, по-видимому, с тем, что неподелённая элект-

ронная пара висмута играет в структуре этих соединений роль "химических ножниц", оказывая влияние на параметры обменного взаимодействия. Как показано на рис. 18, зависимость этой температуры от радиуса редкоземельного иона  $r$  нетривиальна. Вначале, при переходе от  $\text{Yb}$  к  $\text{Dy}$ , величина  $T_N$  быстро возрастает, а затем, от  $\text{Gd}$  до  $\text{La}$ , эта температура монотонно уменьшается. Происхождение такого поведения требует дополнительных исследований.

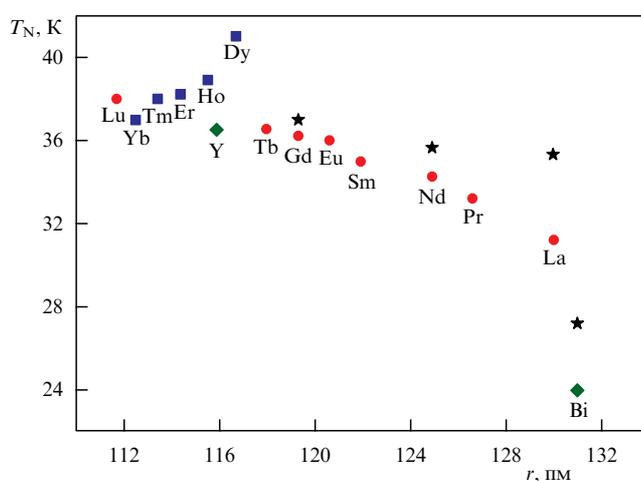
## 9. Заключение

Наряду с некоторыми другими минералами и соединениями с необычной топологией магнитной подсистемы [43–48] франциситы принадлежат к наиболее востребованным квантовым объектам физики конденсированного состояния. Это обусловлено как уникальным химическим составом, допускающим вариации по основным кристаллографическим позициям, так и комбинацией необычных свойств, проявляющихся в разнообразных физических измерениях. В волнистой кагоме-решётке франциситов доминируют ферромагнитные взаимодействия. Конкуренция этих взаимодействий со следующими за ближайшими антиферромагнитными взаимодействиями приводит к многоподрешёточному ферримагнетизму, принципиально отличному от ферримagnetизма Либя – Маттиса [49]. Примером такого ферримagnetизма является зонтичная структура в  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [50]. Под действием магнитного поля франциситы испытывают метамагнитное превращение, проявляющееся, в частности, в широкополосном поглощении электромагнитного излучения. С изменением температуры францисит претерпевает структурное превращение из неполярной фазы  $Pm\bar{m}n$  в неполярную фазу  $Pcmm$ , однако при низких температурах во францисите под действием внешнего магнитного поля наблюдаются мультиферроэлектрические эффекты. Внедрение редкоземельных элементов в позицию висмута существенно изменяет магнитные свойства францисита, причём с понижением температуры в некоторых из редкоземельных франциситов наблюдаются спин-переориентационные переходы. Целый ряд аспектов в поведении редкоземельных франциситов требует углублённого изучения. В частности, в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов предостойт установление магнитных структур этих материалов, а в теории было бы полезным проведение анализа наблюдающихся в них спин-переориентационных фазовых переходов.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов 19-12-50040, 19-33-60093 и 20-02-00015. КВЗ выражает благодарность Российскому научному фонду за поддержку по гранту 19-42-02010. АНВ выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку по контрактам 02.A03.21.0004 и 02.A03.21.0011 и НИТУ МИСиС по гранту K2-2020-008.

## Список литературы

1. Grünbaum B, Shephard G C *Tilings and Patterns* (New York: W.H. Freeman, 1987)
2. Sun Y et al. *Nano Lett.* **17** 2771 (2017)
3. Tsirlin A A et al. *Phys. Rev. B* **87** 064404 (2013)



**Рис. 18.** Зависимость температуры магнитного упорядочения в семействе соединений францисита от радиуса редкоземельного иона. Звёздочками отмечены температуры упорядочения бромовых аналогов тех же составов.

4. Meyer J C et al. *Nature* **446** 60 (2007)
5. Taniguchi S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2758 (1995)
6. Mōri N et al. *Physica B* **239** 137 (1997)
7. Kageyama H et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3168 (1999)
8. Han T-H et al. *Nature* **492** 406 (2012)
9. Francis G L *Minerals of Iron Monarch* (Whyalla, SA: Onesteel, 2010)
10. Pring A, Gatehouse B M, Birch W D *Am. Miner.* **75** 1421 (1990)
11. Millet P et al. *J. Mater. Chem.* **11** 1152 (2001)
12. Becker R, Johnsson M *Solid State Sci.* **7** 375 (2005)
13. Бердоносков П С, Долгих В А *Журн. неорг. химии* **53** 1451 (2008); Berdonosov P S, Dolgikh V A *Russ. J. Inorg. Chem.* **53** 1353 (2008)
14. Zakharov K V et al. *Phys. Rev. B* **90** 214417 (2014)
15. Markina M M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **492** 165721 (2019)
16. Zakharov K V et al. *Phys. Rev. B* **94** 054401 (2016)
17. Zakharov K V et al. *J. Alloys Compd.* **685** 442 (2016)
18. Markina M M et al. *Phys. Rev. B* **96** 134422 (2017)
19. Markina M M et al. *Phys. Chem. Min.* **44** 277 (2017)
20. Berrigan R, Gatehouse B M *Acta Cryst. C* **52** 496 (1996)
21. Nazarchuk E V et al. *Phys. Chem. Min.* **27** 440 (2000)
22. Milesi-Brault C et al. *Phys. Rev. Lett.* **124** 097603 (2020)
23. Tolédano P, Guennou M *Phys. Rev. B* **94** 014107 (2016)
24. Kittel C *Phys. Rev.* **82** 729 (1951)
25. Левитин Р З, Маркосян А С *УФН* **155** 623 (1988); Levitin R Z, Markosyan A S *Sov. Phys. Usp.* **31** 730 (1988)
26. Prishchenko D A et al. *Phys. Rev. B* **95** 064102 (2017)
27. Gnezdilov V et al. *Phys. Rev. B* **96** 115144 (2017)
28. Constable E et al. *Phys. Rev. B* **96** 014413 (2017)
29. Oliver S R J *Chem. Soc. Rev.* **38** 1868 (2009)
30. Miller K H et al. *Phys. Rev. B* **86** 174104 (2012)
31. Pregelj M et al. *Phys. Rev. B* **86** 144409 (2012)
32. Palstra T T M et al. *Phys. Rev. B* **31** 4622 (1985)
33. Kunes C J, Narasimhan K S, Butera R A J. *Phys. Chem. Solids* **34** 2003 (1973)
34. Rousochatzakis I et al. *Phys. Rev. B* **91** 024416 (2015)
35. Nikolaev S A et al. *Phys. Rev. B* **94** 144412 (2016)
36. Olariu A et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 087202 (2008)
37. Norman M R *Rev. Mod. Phys.* **88** 041002 (2016)
38. Wang Z et al. *Phys. Rev. B* **86** 174411 (2012)
39. Pregelj M et al. *Adv. Funct. Mater.* **25** 3634 (2015)
40. Zorko A et al. *AIP Adv.* **6** 056210 (2016)
41. Wu H C et al. *J. Phys. D* **50** 265002 (2017)
42. Tokunaga Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097205 (2008)
43. Sobolev A V et al. *J. Phys. Chem. C* **122** 19746 (2018)
44. Koshelev A V et al. *Phys. Rev. Appl.* **10** 034008 (2018)
45. Rahaman B et al. *Phys. Rev. B* **98** 044412 (2018)
46. Nalbandyan V B et al. *Dalton Trans.* **47** 14760 (2018)
47. Gnezdilov V P et al. *Phys. Rev. B* **99** 064413 (2019)
48. Inosov D S *Adv. Phys.* **67** 149 (2018)
49. Lieb E, Mattis D J. *Math. Phys.* **3** 749 (1962)
50. Volkova O S et al. *Phys. Rev. B* **90** 134407 (2014)

### Francisites as new geometrically frustrated quasi-two-dimensional magnets

M.M. Markina<sup>(1)</sup>, P.S. Berdonosov<sup>(1)</sup>, V.A. Dolgikh<sup>(1)</sup>, K.V. Zakharov<sup>(1)</sup>, E.S. Kuznetsova<sup>(1)</sup>, A.N. Vasiliev<sup>(1,2,3,a)</sup>

<sup>(1)</sup> *Lomonosov Moscow State University,*

*Leninskie gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>(2)</sup> *South Ural State University,*

*prosp. Lenina 76, 454080 Chelyabinsk, Russian Federation*

<sup>(3)</sup> *National University of Science and Technology MISIS,*

*Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation*

*E-mail:* <sup>(a)</sup> *vasil@lt.phys.msu.ru*

The synthesis of new geometrically frustrated layered systems has fueled experimental work and progress in building models of low-dimensional magnetism. Compounds with the structure of the francisite mineral,  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , are quasi-two-dimensional antiferromagnets with a kagome-type lattice. With the dominant ferromagnetic interaction in the layer and a weak interlayer antiferromagnetic bond, the main non-collinear state of francisite is easily destroyed by an external magnetic field, which opens the possibility of reversible switching between states with the minimum and maximum possible magnetization. In the region of metamagnetic transition, multiferroelectric effects and broadband absorption of electromagnetic waves are observed. The implantation of rare-earth ions  $R$  into the Bi position is accompanied by spin-reorientation phase transitions in  $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$  compounds, where  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ .

**Keywords:** francisite, low-dimensional and frustrated magnetism, metamagnetism, multiferroics

PACS numbers: **61.50. -f**, **75.10.Jm**, **75.25. -j**

Bibliography — 50 references

*Received 17 March 2020, revised 4 May 2020*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **191** (4) 358–371 (2021)

*Physics – Uspekhi* **64** (4) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.05.038773>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.05.038773>