МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кузнецова Елена Сергеевна

Поиск и синтез сложных халькогенитов и халькогенитгалогенидов 3d-металлов

02.00.01 - неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Долгих Валерий Афанасьевич

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы	11
1.1. Свойства магнитных систем пониженной размерности	11
1.2. Ионы с неподелённой электронной парой и их влияние на структуру и свойс	тва
соединений	13
1.3. Сложные халькогениты 3 <i>d</i> -металлов	15
1.3.1. Оксоанионы Se ⁴⁺ , Te ⁴⁺	15
1.3.2. Халькогенит-галогениды меди (II)	16
1.3.3. Структурный тип францисита	23
1.3.3.1. $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br, I)	23
$1.3.3.2. Cu_3Bi(TeO_3)_2O_2Cl$	
1.3.3.3. $Cu_3Bi(Se_{1-x}Te_xO_3)_2O_2Cl \ (0 \le x \le 0,6)$	
1.3.3.4. $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2X$ (Ln = P3 \Im , X = Cl, Br)	
1.3.3.5. Магнитные свойства соединений со структурой францисита	
1.3.4. Структурный тип ильинскита	
1.3.5. Халькогениты и халькогенит-галогениды железа (III), хрома (III)	40
1.4. Постановка задач и выбор объектов исследования	46
2. Экспериментальная часть	
2.1. Реактивы и оборудование	49
2.2. Синтез образцов	50
2.2.1. Синтез соединений Cu ₃ M(SeO ₃) ₂ O ₂ X (M = In, P3Э; X = Cl, Br)	50
2.2.2. Синтез соединений MCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃ (M = Na, K, Rb, Cs)	51
2.2.3. Поиск новых халькогенит-хлоридов железа (III)	51
2.2.4. Синтез соединений $Bi_2M(SeO_3)_2OCl_3$ (M = Fe, Cr), $Bi_2Fe(SeO_3)_2OBr_3$	
2.3. Методы исследования	
2.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция	
2.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов	53
2.3.3. Порошковая нейтронная дифракция	53
2.3.4. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX)	54
2.3.5. Термический анализ	54
2.3.6. Мёссбауэровская спектроскопия	54
2.3.7. Магнитные измерения	54
3. Результаты и обсуждение	55
3.1. $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3 \Im ; X = Cl, Br)	55
3.1.1. Синтез и кристаллическая структура	55
3.1.2. Магнитные свойства	61
3.2. $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs)	69

3.3. $Bi_2M(SeO_3)_2OX_3$ (M = Fe, Cr; X = Cl, Br)	72
3.3.1. Синтез и кристаллическая структура	72
3.3.2. Магнитные свойства	77
3.4. $[Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$	81
4. Заключение	85
Выводы	95
Список литературы	97
Благодарности	106

Введение

Актуальность темы исследования

Дизайн и направленный синтез сложных неорганических соединений переходных З*d*-металлов составляют интенсивно развиваемое направление современной неорганической химии, обусловленное как фундаментальной значимостью проблемы, так и необходимостью создания новых магнитных материалов различного назначения. В рамках этого направления в настоящее время наблюдается начало становления новой области исследований, связанной с синтезом и характеризацией кристаллических поиском. фаз, обладающих пониженной магнитными подсистемами размерности, свойства которых принципиально отличаются от свойств трёхмерных магнетиков, и которые потенциально являются базой для создания функциональных материалов нового Необходимым структурным требованием для возникновения в поколения. кристалле низкоразмерного магнетизма является формирование ионами переходных металлов изолированных кластеров, цепочек, лестниц или плоскостей.

объектов соединений, Круг реальных _ проявляющих свойства низкоразмерных магнетиков, пока достаточно узок, их обнаружение носит случайный характер, в литературе не описаны подходы к направленному поиску и синтезу соединений с искомыми свойствами. Поэтому создание таких подходов, осуществление направленного систематического синтеза новых фаз, перспективных с рассматриваемых позиций, и установление их магнитных характеристик для выявления эмпирической корреляции «состав – структура – магнитные свойства соединений» как предсказательной базы для синтеза подходящих прототипов составляет одну из фундаментальных задач современной неорганической химии. Этим определяется актуальность заявленной темы исследования.

Согласно предлагаемой в данной работе концепции, вероятность формирования необходимого распределения ионов переходных металлов в кристаллической решётке, приводящего к образованию магнитных подсистем низкой размерности, велика в соединениях со слоистой структурой или открытыми каркасами (open frameworks), содержащими упорядоченно размещённые каналы,

4

полости и т.п. По кристаллохимическим соображениям, подобного типа кристаллические структуры с высокой долей вероятности следует ожидать в семействах сложных халькогенитов и халькогенит-галогенидов 3*d*-металлов. С другой стороны, на основе имеющихся теоретических моделей низкоразмерного магнетизма можно заключить, что особый интерес должны представлять системы, сформированные ионами с низким значением спина, в первую очередь, производные двухвалентной меди. В то же время относительно недавно эмпирически была продемонстрирована уникальность магнитных свойств некоторых железосодержащих соединений.

На основе изложенных соображений в качестве перспективного семейства фаз для обнаружения в них явлений низкоразмерного магнетизма нами выбраны сложные халькогениты и халькогенит-галогениды 3*d*-металлов.

Цель и задачи работы

<u>Целью</u> данного исследования является установление взаимосвязи «состав – структура – магнитные свойства» в семействе сложных халькогенитов и халькогенит-галогенидов 3*d*-металлов на примере соединений меди (II), железа (III) и хрома (III).

Для достижения цели были поставлены следующие <u>задачи</u>:

- синтез соединений состава Cu₃M(SeO₃)₂O₂X (M = In, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br) со структурой минерала францисита
- поиск и направленный синтез новых соединений MCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ (M = Na, K, Rb, Cs), производных от минерала ильинскита
- поиск новых халькогенитов и халькогенит-галогенидов железа (III), хрома (III)
- определение кристаллической структуры новых соединений с использованием комплекса дифракционных методов исследования и изучение взаимосвязи «химический состав – кристаллическая структура»

 исследование магнитных свойств полученных соединений, установление взаимосвязи «кристаллическая структура – магнитные свойства»

Научная новизна

В рамках данной работы впервые получены шесть новых соединений со структурой минерала францисита составов $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Tb(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Tm(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3In(SeO_3)_2O_2Cl$, определены их структурные характеристики. Разработана методика, позволяющая получать однофазные поликристаллические образцы соединений Cu₃M(SeO₃)₂O₂X (M = In, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br). Длябольшинства представителей данного семейства соединений уточнены структуры с применением метода Ритвельда. Подробно охарактеризованы магнитные свойства $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3La(SeO_3)_2O_2X$ (X Cl. Br). $Cu_3Eu(SeO_3)_2O_2Cl$, = $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$.

Разработана и оптимизирована методика синтеза калиевого аналога минерала ильинскита KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, позволяющая получать однофазные поликристаллические образцы. Детально исследованы магнитные свойства данного соединения.

В данной работе впервые получен новый селенит-оксохлорид висмутажелеза (III) Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃, подробно охарактеризованы особенности его кристаллической структуры, изучено локальное окружение атомов железа. Исследованы магнитные свойства данной фазы. Показана возможность замещения атомов железа на атомы хрома в данном соединении.

Впервые получен и структурно охарактеризован новый смешанный халькогенит-хлорид железа (III) состава Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе данные расширяют представления о химии и свойствах халькогенитов и халькогенит-галогенидов. В рамках данной работы предложен перспективный класс неорганических соединений для поиска потенциальных объектов, обладающих свойствами низкоразмерных магнетиков. Прослеженные в работе взаимосвязи между химическим составом, кристаллическим строением и магнитными свойствами полученных соединений могут быть использованы в дальнейшем для поиска и кристаллохимического дизайна новых функциональных материалов.

Результаты определения и уточнения кристаллических структур и дифрактограммы поликристаллических образцов новых халькогенит-галогенидов были включены в международные базы дифракционных (ICDD-PDF4) и структурных (COD, ICSD) данных для использования в качестве справочных материалов. Полученные в ходе выполнения работы данные могут быть включены в курсы лекций и учебные пособия по неорганической химии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №14-03-00604 а, №16-03-00463 а, №17-03-01168 а).

Методы исследования

В качестве методов синтеза и исследования в работе использованы:

- стандартный ампульный метод синтеза и метод химических газотранспортных реакций
- порошковая и монокристальная рентгеновская дифракция
- порошковая нейтронография
- сканирующая электронная микроскопия
- дифференциальная сканирующая калориметрия
- Мёссбауэровская спектроскопия
- измерения магнитных свойств

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Оптимизация методики синтеза и получение однофазных поликристаллических образцов соединений состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br), установление их структурных характеристик.
- Разработка и оптимизация методики синтеза соединения KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ со структурой минерала ильинскита, позволяющей получать граммовые количества поликристаллического образца.
- 3. Обнаружение нового селенит-оксохлорида состава Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃, разработка и оптимизация методики направленного синтеза данного

соединения, установление его структурных характеристик, уточнение локального окружения атомов железа; получение аналога нового соединения с хромом – Bi₂Cr(SeO₃)₂OCl₃.

- 4. Обнаружение нового халькогенит-галогенида железа (III) Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl, установление особенностей его кристаллической структуры.
- 5. Подробная характеризация магнитных свойств фаз составов $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3La(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Eu(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$, $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$, $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью данных, полученных в работе при изучении физикохимических свойств объектов исследования – синтезированных сложных халькогенит-галогенидов 3*d*-металлов.

По материалам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных журналах (10 из них – в рекомендованных изданиях, индексируемых Web of Science и/или Scopus) и 18 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты представлены на следующих конференциях:

- Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2014, 2015 и 2016 годы)
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2015, 2016, 2017 и 2018 годы)
- Национальная молодежная научная школа по современным методам исследований наносистем и материалов "Синхротронные и нейтронные исследования" (СИН-нано) (Москва, 2015 год)
- XIII Курчатовская молодёжная научная школа (Москва, 2015 год)
- VIII Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2016 год)
- RACIRI Summer School (Репино, 2016 год)

- MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials (Москва, 2017 год)
- 16th European Conference on Solid State Chemistry (Глазго, 2017 год)

Результаты диссертационной работы, были отмечены медалью Российской академии наук с премиями для молодых учёных России и для студентов высших учебных заведений России за лучшие научные работы.

<u>Личный вклад автора</u>

В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные непосредственно автором или при её участии в период 2012-2018 гг. Автор принимала непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, подборе и анализе литературных данных по теме работы. Ею осуществлён синтез и проведена аттестация физико-химических свойств исследуемых соединений, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовала в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании публикаций для международных рецензируемых научных журналов.

Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: к.х.н. Верченко В.Ю., к.х.н. Насоновой Д.И., к.х.н. Шестимеровой Т.А., к.х.н. Шаталовой Т.Б. Съёмка поликристаллических образцов для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда осуществлялась к.х.н. Оленевым А.В. (ООО «Синус Тета»). Рентгенодифракционный анализ монокристалла Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl и уточнение кристаллической структуры выполнены к.г.-м.н. Аксёновым С.М. (Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН). Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на источнике нейтронов ISIS (ISIS spallation neutron source, Rutherford Appleton Laboratory, Великобритания) при содействии Φ . Лайтфута (P. Lightfoot). Исследования железосодержащих образцов методом Мёссбауэровской спектроскопии осуществлялись сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова к.х.н. Соболевым А.В. и д.ф.-м.н. Пресняковым И.А. Измерения магнитных свойств полученных соединений выполнены на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости (группа проф. А.Н. Васильева) Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 93 наименования.

1. Обзор литературы

1.1. Свойства магнитных систем пониженной размерности

Явление магнетизма имеет квантовомеханическую природу. Магнитное поведение соединений И материалов обусловлено обменным различных взаимодействием магнитных моментов атомов или ионов, входящих в их состав. Размерность магнитной подсистемы можно определить как число независимых направлений В пространстве, вдоль которых наблюдается обменное взаимодействие между частицами, обладающими собственным магнитным моментом [1]. Часто размерность магнитной решётки задаётся геометрией расположения магнитных атомов или ионов в кристалле.

В классических трёхмерных магнетиках частицы, обладающие собственным магнитным моментом, располагаются таким образом, что могут взаимодействовать друг с другом по всем трём направлениям. Поведение таких магнетиков в макромасштабе описывается уравнениями классической физики. Однако часто за счёт особенностей структуры магнитные атомы И ионы оказываются расположенными таким образом, что формируют двумерные сетки, лестницы, цепочки, димеры или кластеры (тримеры, тетрамеры и пр.) (рисунок 1). Именно такие соединения называются низкоразмерными магнетиками – размерность магнитной подсистемы понижается до 2D, 1D или 0D, а магнитные обменные взаимодействия осуществляются по двум или одному направлению. При понижении размерности магнитной системы поведение магнетиков сильно меняется – на первый план выходят тонкие квантовые эффекты.



Рис. 1. Примеры геометрического расположения магнитных частиц в низкоразмерных магнитных системах [1].

На протяжении долгого времени низкоразмерные магнитные системы были предметом интереса исключительно физиков-теоретиков. Поиск теоретических моделей, описывающих поведение систем с различной геометрией расположения магнитных частиц и различными значениями спина, представляет собой сложную многопараметровую задачу, поэтому лишь для некоторых систем были разработаны модели, описывающие их магнитные свойства. В реальных же объектах геометрическое расположение частиц может отличаться от идеального, большую роль играет также координационное окружение магнитных атомов и ионов. Все эти факторы приводят к тому, что практически в каждом конкретном случае магнитное поведение соединений уникально, и при его описании следует учитывать много аспектов.

Наиболее подходящими ионами – кандидатами для создания магнитных подсистем пониженной размерности являются ионы с суммарным спином S = 1/2 или S = 1 [2]. Интерес к подобным системам объясняется наличием более тонких квантовых эффектов, объясняемых малой величиной суммарного спина системы. Часто низкоразмерные магнитные эффекты проявляются в соединениях, содержащих ионы 3*d*-металлов: Cu²⁺ (3d⁹), V⁴⁺ (3d¹), Ti³⁺ (3d¹), V³⁺ (3d²), Ni²⁺ (3d⁸).

Считается, что при увеличении величины суммарного спина обменное взаимодействие усиливается по всем направлениям, и вероятность установления дальнего порядка в системе значительно возрастает. Однако за последние 10 лет в литературе появились сообщения о том, что низкоразмерный магнетизм может возникать и в соединениях, содержащих ионы с большими значениями спина, например, Fe³⁺ со спином S = 5/2 и Cr³⁺ со спином S = 3/2 [3, 4].

Говорить о практическом применении низкоразмерных магнетиков пока не представляется возможным, однако по мере того, как протекали исследования в данной области, возникали идеи реального применения материалов на основе соединений с низкоразмерными магнитными подсистемами. Наиболее перспективным из них на настоящий момент представляется применение в устройствах для отвода тепла, обусловленное наличием механизма теплопереноса за счёт колебаний магнонов [5-10]. В таком случае тепло передаётся только в рамках магнитной подсистемы. В низкоразмерных магнетиках, таким образом, тепловые колебания осуществляются вдоль одного или двух направлений, что способствует эффективному направленному отводу тепла.

1.2. Ионы с неподелённой электронной парой и их влияние на структуру и свойства соединений

Термин «электронная пара» был введён американским химиком Г.Н. Льюисом ещё в 1916 году в процессе работы над созданием электронной теории химической связи [11]. Согласно классификации, электронные пары можно разделить на связывающие (или поделённые), принимающие участие в образовании химической связи, и неподелённые, которые в образовании химической связи не участвуют. Большой вклад в изучение влияния неподелённых электронных строение молекул и особенности формирования пар на кристаллической структуры вещества внесли Сиджвик, Пауэлл, Гиллеспи, Найхолм [12, 13].

	1+	2+	3	4+	5+	6+
$2s^2 2p^0$			Ν			
$3s^2 3p^0$			Р	S	C1	
$4s^2 4p^0$	Ga	Ge	As	Se	Br	
$5s^25p^0$	In	Sn	Sb	Te		Xe
$6s^26p^0$	Tl	Р	Bi	Ро		

Рис.	2.	Примеры	элементов,	образующих	катионы с	: неподелёнными	электронными	парами
------	----	---------	------------	------------	-----------	-----------------	--------------	--------

Катионы, содержащие неподелённые электронные пары (НЭП), образованы элементами 13-18 групп (*p*-блок) Периодической системы химических элементов (рисунок 2). Данные катионы имеют электронную конфигурацию внешнего слоя *ns*². Авторами [14, 15] было показано, что неподелённая электронная пара занимает в пространстве такой же объём, как анион O^{2–} или F[–] и обладает стереохимической активностью, оказывая влияние на формирование кристаллической структуры.

Неподелённые пары электронов, не принимая участия в образовании химических связей, обладают зарядом, равным заряду двух электронов. Электростатическое отталкивание пар способствует формированию структурных фрагментов пониженной размерности (полостей, каналов, «клеток», слоёв и пр.) в кристаллической структуре соединений. При этом неподелённые пары склонны проявлять тенденцию к ассоциации – в структуре они обычно направлены внутрь полости, канала или межслоевого пространства. Эта особенность позволяет рассматривать катионы, обладающие НЭП, как некие «химические ножницы»: введение подобных катионов в структуру соединений, как правило, способствует её «разрыхлению», понижению плотности упаковки структурных единиц в трёхмерном каркасе. Усиление данного эффекта наблюдается в соединениях, содержащих наряду с НЭП атомы галогена (рисунок 3). Галогенид-ионы обладают достаточно большими радиусами и проявляют низкие координационные числа; сочетание в структуре ионов с НЭП и галогенид-ионов усиливает эффект «разрыхления» структуры и повышает вероятность формирования структур пониженной размерности [16, 17].



Рис. 3. Схематичное изображение концепции совместного влияния ионов с неподелённой электронной парой и галогенид-анионов на размерность кристаллической структуры («химические ножницы») [18].

неподелёнными электронными парами Ионы С являются хорошим инструментом, который можно успешно применять для дизайна соединений, обладающих определёнными свойствами. С одной стороны, наличие нецентросимметричных оксоанионов, образованных элементами с НЭП, способствует проявлению сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических И нелинейнооптических свойств [19]. С другой стороны, выступая в качестве спейсеров, такие оксоанионы могут уменьшать число связей М-О-М (М = металл), встраиваясь между полиэдрами, образованными катионами металлов. В результате это может привести к изменению геометрии расположения катионов металлов в структуре: вместо трёхмерного упорядочения координационных полиэдров металлов возможно образование слоёв, цепочек, островных структур. Если в структуре присутствуют катионы металлов, обладающие магнитным моментом, то данный эффект понижения размерности структурных фрагментов может привести к уменьшению числа путей магнитного обмена между катионами металлов, то есть к возникновению низкоразмерных магнитных свойств.

1.3. Сложные халькогениты 3*d*-металлов

Катионы Se⁴⁺, Te⁴⁺ обладают стереохимически активными неподелёнными электронными образуют семейства селенитов парами И И теллуритов, соответственно. Согласно концепции, изложенной в предыдущем разделе, данные семейства могут рассматриваться как перспективные с точки зрения направленного поиска и кристаллохимического дизайна соединений, обладающих определёнными физическими свойствами. В рамках данной работы круг рассматриваемых объектов ограничивается халькогенитами переходных 3d-металлов, которые потенциально могут проявлять свойства низкоразмерных магнетиков. Так как особенности поведения низкоразмерных магнитных систем во многом обусловлены величиной суммарного спина катиона металла, в качестве катионов были выбраны Cu^{2+} (S = 1/2), Cr^{3+} (S = 3/2) и Fe³⁺ (S = 5/2).

В рамках данного раздела рассматриваются особенности строения оксоанионов селена (IV) и теллура (IV), а также приводятся известные из литературных данных сведения о халькогенит-галогенидах меди (II), халькогенитах хрома (III) и железа (III).

1.3.1. Оксоанионы Se⁴⁺, Te⁴⁺

Селен и теллур образуют ряд оксоанионов. Самым распространённым типом оксоанионов является ChO_3^{2-} (Ch = Se, Te), имеющий геометрию треугольной пирамиды [ChO₃E], где E – неподелённая пара электронов (рисунок 4, *a*). Как правило, такие пирамидальные группировки обеспечивают сшивку полиэдров в структурах халькогенитов, формируя в конечном итоге трёхмерный каркас.

Селен способен образовывать также диселенитную группировку Se₂O₅²⁻, а разнообразие оксоанионов теллура намного шире. Вследствие гораздо большего значения ионного радиуса по сравнению с селеном теллур склонен проявлять большие координационные числа, поэтому образует набор мономерных

оксоанионов составов TeO_3^{2-} , TeO_4^{4-} , TeO_5^{6-} (рисунок 4). При этом анион TeO_4^{4-} может иметь различное геометрическое строение.



Рис. 4. Мономерные анионы $ChO_3^{2^-}$ (Ch = Se, Te) (*a*), TeO₄⁴⁻ (*b-d*), TeO₅⁶⁻ (*e*) [20]. Атомы халькогенов обозначены тёмно-зелёным цветом, атомы кислорода – красным цветом, неподелённые электронные пары – светло-зелёным цветом.

По аналогии с селеном теллур образует дителлуритный анион $Te_2O_5^{2-}$, однако этим круг полиоксоанионов теллура (IV) не ограничивается. В работе [20] описаны несколько основных типов оксоанионных комплексов Te^{4+} (рисунок 5). Наряду с перечисленными оксоанионами выделяют также более сложные цепочечные и слоистые анионные комплексы теллура (IV), некоторые из них приведены на рисунке 6.

Склонность теллура к образованию полимерных оксоанионов оказывает влияние и на особенности кристаллической структуры соединений. Так, довольно объёмные теллуритные полианионы усиливают «разрыхляющий» эффект, в результате чего степень изолированности катионов металлов увеличивается. Кроме того, такая особенность оксоанионов теллура часто делает невозможным получение изоструктурных или изоформульных аналогов селенитов.

1.3.2. Халькогенит-галогениды меди (II)

На настоящий момент в литературе описано множество халькогенитгалогенидов, в состав которых входят катионы меди (II). Так, в системе CuO– CuCl₂–SeO₂ описаны фазы составов Cu₃(SeO₃)₂Cl₂ (две модификации) [21, 22], Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂ (две модификации) [27-30], Cu₅(SeO₃)₄Cl₂ [25], Cu₇O₂(SeO₃)₂Cl₆ [31], Cu₉O₂(SeO₃)₄Cl₆ (две модификации) [32-34] (таблица 1). Стоит отметить, что некоторые из перечисленных соединений существуют в природе в виде минералов, при этом попытки синтеза зачастую приводят к получению новых кристаллических модификаций.

Магнитные свойства описаны только для одной фазы – Cu₅(SeO₃)₄Cl₂ [25]. Ионы Cu²⁺ в структуре данного соединения формируют трёхмерный каркас.



Рис. 5. Полиоксоанионы теллура (IV) [20]. Атомы теллура обозначены тёмно-зелёным цветом, атомы кислорода – красным цветом.



Рис. 6. Примеры слоистых (a-f) и цепочечных (g-k) полимерных оксоанионных комплексов теллура (IV) [20]. Атомы теллура обозначены тёмно-зелёным цветом, атомы кислорода – красным.

Измерения теплоёмкости в зависимости от температуры показывают наличие магнитного перехода; результаты обработки данных по измерению магнитной восприимчивости позволяют сделать вывод о преимущественно

антиферромагнитном характере обменных взаимодействий в системе. Однако, повидимому, пути магнитного обмена достаточно сложны и требуется привлечение дополнительных методов (расчёты из первых принципов) для установления точной магнитной структуры.

У моноклинной модификации $Cu_3(SeO_3)_2Cl_2$ есть изоструктурный аналог $Cu_3(TeO_3)_2Br_2$ [23, 24], демонстрирующий свойства квазиодномерного магнетика. Его магнитное поведение описывается моделью так называемых «алмазных цепей» (рисунок 7). В остальных случаях совпадений стехиометрии соединений, содержащих теллуритные и селенитные группировки, не наблюдается. В системах CuO-CuX₂-TeO₂ (X = Cl, Br) описаны также фазы Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br) [35-40], Cu₄Te₅O₁₂Cl₄ [39, 41, 42]. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех описанных в литературе теллурит-галогенидов меди имеется информация о магнитных свойствах, причём во всех случаях данный вопрос изучен достаточно подробно. Несмотря на различия в кристаллической структуре (рисунок 8), перечисленные фазы демонстрируют сходное магнитное поведение, которое можно описать моделью изолированных тетраэдров (рисунок 9).



Рис. 7. Схематичное изображение кристаллической структуры Cu₃(TeO₃)₂Br₂ с указанием путей обменного взаимодействия *J*₁ и *J*₂ внутри «алмазных» цепей (*a*); изменение спинового упорядочения в Cu₃(TeO₃)₂Br₂ в различных интервалах температур (*b*) [24]

Таблица 1

Соединения, описанные в системах $CuO-CuX_2-ChO_2$ (X = Cl, Br; Ch = Se, Te)

Формула соединения	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	<i>a</i> , °	β , °	γ, °	Z	Магнитные свойства	Лит-ра
	<i>P</i> -1	6.1240(4)	7.7880(5)	8.5170(6)	92.755(4)	95.735(4)	92.853(4)	2	-	[21]
$Cu_3(SeO_3)_2Cl_2$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	8.9333(12)	6.2164(7)	7.5815(12)		110.238(13)		2	-	[22]
Cu ₃ (TeO ₃) ₂ Br ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	9.3186(18)	6.2781(9)	8.1999(16)		107.39(2)		2	T _N = 67K квази-1D	[23, 24]
$Cu_5(SeO_3)_4Cl_2$	$P2_{1}/c$	10.9104(8)	8.3134(6)	7.5490(5)		90.715(6)		2	T _C ~ 45K	[25]
$C_{\rm H}$ (SoO ₂) $P_{\rm T}$	<i>P</i> -1	6.2096(12)	7.8553(16)	7.9006(17)	65.538(6)	83.111(7)	75.291(7)	2	-	[26]
Cu ₅ (SeO ₃) ₄ D ₁₂	$P2_{1}/c$	11.1089(18)	8.3233(13)	7.5668(12)		90.893(3)		4	-	[26]
$C_{22} \cap (C_{22} \cap C_{22}) \cap C_{22}$	$P2_{1}/c$	6.030(1)	13.744(3)	5.562(1)		95.71(1)		2	-	[29]
$Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$	$P2_{1}/c$	5.3982(5)	8.0543(8)	11.1277(10)		99.258(2)		2	-	[30]
Cu ₇ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₆	$P2_{1}/c$	10.958(9)	14.483(5)	10.494(14)		113.61(7)		4	-	[31]
$C_{22} \cap (S_{22} \cap) \cap C_{22}$	I2/m	14.11(1)	6.274(2)	13.00(1)		113.0(1)		2	-	[33]
$Cu_9O_2(SeO_3)_4Cl_6$	$P2_{1}/n$	12.922(3)	6.262(2)	14.042(4)		112.88(2)		2		[34]
Cu ₂ Te ₂ O ₅ Cl ₂	<i>P</i> -4	7.6209(3)		6.3200(4)				2	0D (изолированные тетраэдры)	[35]
Cu ₂ Te ₂ O ₅ Br ₂	<i>P</i> -4	7.8355(2)		6.3785(2)				2	0D (изолированные тетраэдры)	[35]
Cu ₄ Te ₅ O ₁₂ Cl ₄	P4/n	11.3474(16)		6.3319(9)				2	0D (изолированные тетраэдры)	[41]



Рис. 8. Сравнение кристаллических структур соединений $Cu_4Te_5O_{12}Cl_4$ (*a*) и $Cu_2Te_2O_5X_2$ (X = Cl, Br) (*b*): проекции вдоль оси *c*; структурные фрагменты $Cu_4Te_5O_{12}Cl_4$: кластер [$Cu_4O_8Cl_4$], построенный из квадратных пирамид [CuO_4Cl], атомы меди образуют тетраэдр (*c*); полителлуритная группировка [$Te_4O_{12}E_4$] (E – неподелённая электронная пара) и образующие её квадратные пирамиды [TeO_4E] (*d*) [41].



Рис. 9. Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости фаз $Cu_4Te_5O_{12}Cl_4(a)$, $Cu_2Te_2O_5Br_2(b)$, $Cu_2Te_2O_5Cl_2(c)$. Сплошной линией чёрного цвета показана аппроксимация по модели изолированных тетраэдров с параметрами $J_1 = 32.9$ K, $J_2 = 18.4$ K. Пунктирной линией красного цвета показана аппроксимация по закону Кюри-Вейсса.

Семейство халькогенит-галогенидов, сочетающих в структуре атомы меди и атомы других металлов, насчитывает гораздо больше представителей (таблица 2). Некоторые из них были получены путём частичного замещения атомов меди в уже описанных ранее халькогенит-галогенидах меди. Так, путём замены одного атома меди на атом кальция, стронция или свинца в моноклинной модификации $Cu_3(SeO_3)_2Cl_2$ получены фазы MCu_2(SeO_3)_2Cl_2 (M = Ca, Sr, Pb) [43-45]. Интересно отметить, что при этом структура претерпевает изменения: моноклинная модификация $Cu_3(SeO_3)_2Cl_2$ кристаллизуется в пространственной группе C2/m, в то время как фазы $CaCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ и $PbCu_2(SeO_3)_2Cl_2$ имеют пространственную группу C2/c, а соединение со стронцием – группу $P2_1$. Попытка синтеза аналогов, содержащих теллуритные группировки, привела к получению ряда соединений состава M'Cu₂(TeO₃)₂Cl₂ (M' = Sr, Pb, Ba) [45-47]. Все они кристаллизуются в пространственной группе $P2_1$ и изоструктурны SrCu₂(SeO₃)₂Cl₂. Также в литературе сообщается о синтезе соединения $Sr_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$ (пр. гр. $P2_1/n$) [44]. Для всех перечисленных соединений были проведены измерения магнитной восприимчивости, теплоёмкости и намагниченности в поле. Полученные данные свидетельствуют о формировании магнитных систем низкой размерности в указанных соединениях. В ряде случаев экспериментальные данные удалось описать в приближении модели линейных цепей Гейзенберга (CaCu₂(SeO₃)₂Cl₂, $PbCu_2(SeO_3)_2Cl_2$, $Sr_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$), в остальных случаях использовалась модель взаимодействующих димеров (SrCu₂(SeO₃)₂Cl₂, M'Cu₂(TeO₃)₂Cl₂ (M' = Sr, Pb, Ba)). Влияние замены селенитной группировки на теллуритную на структурные характеристики и магнитные свойства фаз можно продемонстрировать на примере соединений PbCu₂(SeO₃)₂Cl₂ и PbCu₂(TeO₃)₂Cl₂ [45]. Природа группировки ChO₃²⁻ влияет на координационное окружение атомов меди (рисунок 10) и, как следствие, приводит к образованию структур разных типов. Оба соединения проявляют свойства одномерных магнетиков, однако магнитные подсистемы устроены совершенно по-разному: если в случае селенит-хлорида PbCu₂(SeO₃)₂Cl₂ в кристаллической структуре формируются линейные цепи Гейзенберга из атомов меди (рисунок 11, *a*), то в теллурит-хлориде $PbCu_2(TeO_3)_2Cl_2$ атомы меди составляют димеры, которые взаимодействуют между собой по сложному пути (рисунок 11, b). Эти принципиальные отличия в организации магнитных подсистем соединений наблюдаются и на температурных зависимостях магнитной восприимчивости фаз (рисунок 11, *c*-*d*).



Рис. 10. Координационное окружение атомов меди в структурах соединений PbCu₂(SeO₃)₂Cl₂ и PbCu₂(TeO₃)₂Cl₂ [45]



Рис. 11. Магнитная Гейзенберговская цепь в структуре PbCu₂(SeO₃)₂Cl₂ (*a*). Система из взаимодействующих димеров Cu-Cu в структуре PbCu₂(TeO₃)₂Cl₂; внутридимерный магнитный обмен *J* показан сплошной линией, междимерные взаимодействия *J*' – пунктирной (*b*). Температурные зависимости магнитной восприимчивости фаз PbCu₂(SeO₃)₂Cl₂ (*c*) и PbCu₂(TeO₃)₂Cl₂ (*d*). Экспериментальные точки показаны полыми окружностями; аппроксимация по моделям линейной цепи Гейзенберга и взаимодействующих димеров, соответственно, – сплошной красной линией [45].

Часто смешанные халькогенит-галогениды меди встречаются в природе в виде минералов: бёрнсит $KCdCu_7O_2(SeO_3)_2Cl_9$ [48], прюиттит $KPb_{1.5}Cu_6ZnO_2(SeO_3)_2Cl_{10}$ [49], ильинскит $(Na,K)Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ [50, 51], францисит $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$ [53]. Только последние два минерала имеют синтетические аналоги, причём свойства аналогов францисита изучены достаточно

подробно. Особенности кристаллической структуры и свойств соединений со структурой францисита и ильинскита рассмотрены в следующих разделах.

1.3.3. Структурный тип францисита

В мае 1987 года в Австралии были найдены мелкие кристаллы яблочнозелёного цвета. Рентгеновский анализ, проведенный минералогами, показал, что в состав образца входят медь, висмут, селен и хлор. Дальнейшие исследования образца позволили установить точную формулу соединения – Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl, а также его структуру [53]. Позднее соединение Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl было получено синтетическими методами [54]. В дальнейшем была показана возможность замещения атома хлора на бром и иод [54], селенитной группировки на теллуритную [55, 56], а атома висмута – на атом редкоземельного элемента [57, 58].

1.3.3.1. $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X (X = Cl, Br, I)$

Синтетические аналоги минерала францисита были получены методом твердофазного синтеза [54]. В качестве исходных веществ использовались оксид меди (II) CuO, оксид селена (IV) SeO₂, оксид висмута (III) Вi₂O₃. Для получения иодидного аналога францисита в смесь добавляли порошок меди и кристаллический иод; в случае аналогов с хлором и бромом применялись хлорид и бромид меди (II), соответственно.

Исходные вещества брали в соотношении 5 CuO : 4 SeO₂ : 1 CuX₂ : 1 Bi₂O₃ для Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br) или 5 CuO : 4 SeO₂ : 1 Cu : 1 I₂ : 1 Bi₂O₃ для Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂I. Для получения поликристаллических образцов смеси исходных веществ помещали в ампулы из пирексного стекла, которые затем вакуумировали и запаивали. Отжиг проводили при температуре t[°] = 400[°]C в течение 24 часов. Монокристаллы вышеуказанных соединений получали из смесей того же состава, но отжиг вели при более высокой температуре t[°] = 550[°]C в течение 36 часов, а затем смесь охлаждали до комнатной температуры со скоростью 5[°]C/час.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал, что все три соединения $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br, I) являются изоструктурными. Они кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Рттп*). Параметры уточнения кристаллической структуры соединений приведены в таблице 3. Структура францисита $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$ представлена на рисунке 12.

Таблица 2

Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	<i>α</i> , °	<i>β</i> , °	γ, °	Z	Магнитные свойства	Лит-ра
C2/c	12.759(3)	9.0450(18)	6.9770(14)		91.03(3)		4	Взаимодействующие цепи	[43]
<i>P</i> 2 ₁	7.1630(14)	7.2070(14)	8.0430(16)		95.92(3)		2	Цепи взаимодействующих димеров	[44]
<i>P</i> 2 ₁	7.215(2)	7.2759(15)	8.239(2)		96.56(4)		2	Цепи взаимодействующих димеров	[46]
C2/c	13.056(1)	9.5567(9)	6.9006(6)		90.529(7)		4	Взаимодействующие цепи	[45]
<i>P</i> 2 ₁	7.2401(2)	7.2688(2)	8.2846(2)		96.416(2)		2	Цепи взаимодействующих димеров	[45]
<i>P</i> 2 ₁	7.434(2)	7.448(2)	8.271(2)		97.42(3)		2	Цепи взаимодействующих димеров	[47]
$P2_{1}/n$	5.22996(3)	6.50528(4)	12.34518(7)		91.3643(2)		2	Взаимодействующие цепи	[44]
Pnma	17.7489(18)	6.4412(6)	10.4880(12)				4	-	[52]
Pnma	18.1691(6)	6.4483(2)	10.5684(4)				4	_	[52]
Pmmn	6.3540(4)	9.6350(5)	7.2330(4)				2	Квази-2D	[53, 54]
Pcmn	6.3179(8)	9.8524(12)	14.358(2)					-	[55]
Pmmn	6.3900(3)	9.6940(4)	9.7510(3)				2	Квази-2D	[53, 54]
Pmmn	6.4360(2)	9.7510(4)	7.3770(3)				2	Квази-2D	[53, 54]
	Пр. гр. C2/c P21 P31 P41 <th< td=""><td>IIp. rp.$a, Å$$C2/c$$12.759(3)$$P2_1$$7.1630(14)$$P2_1$$7.215(2)$$C2/c$$13.056(1)$$P2_1$$7.2401(2)$$P2_1$$7.434(2)$$P2_1/n$$5.22996(3)$$Pnma$$17.7489(18)$$Pnma$$18.1691(6)$$Pmmn$$6.3540(4)$$Pcmn$$6.3179(8)$$Pmmn$$6.4360(2)$</td><td>Inp. rp.$a, Å$$b, Å$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$Pmmn$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$Pcmn$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$Pmmn$$6.4360(2)$$9.7510(4)$</td><td>Hp. rp.$a, \dot{A}$$b, \dot{A}$$c, \dot{A}$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$6.9770(14)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$8.239(2)$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$6.9006(6)$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$8.2846(2)$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$8.271(2)$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$12.34518(7)$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$10.4880(12)$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$10.5684(4)$$Pnma$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$7.2330(4)$$Pcmn$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$Pmmn$$6.3900(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$Pmmn$$6.4360(2)$$9.7510(4)$$7.3770(3)$</td><td>IIp. rp.$a, Å$$b, Å$$c, Å$$a, \circ$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$6.9770(14)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$8.239(2)$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$6.9006(6)$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$8.2846(2)$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$8.271(2)$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$12.34518(7)$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$10.4880(12)$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$10.5684(4)$$Pmmn$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$Pmmn$$6.3900(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$Pmmn$$6.4360(2)$$9.7510(4)$$7.3770(3)$</td><td>Inp. rp.$a, Å$$b, Å$$c, Å$$a, \circ$$\beta, \circ$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$6.9770(14)$$91.03(3)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$8.239(2)$$96.56(4)$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$6.9006(6)$$90.529(7)$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$8.2846(2)$$96.416(2)$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$8.271(2)$$97.42(3)$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$12.34518(7)$$91.3643(2)$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$10.4880(12)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$10.5684(4)$$10.4880(12)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$7.2330(4)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$7.2330(4)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3300(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3300(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$12.34518(7)$$12.34518(7)$$Pnma$$6.3300(3)$$9.6940(4)$<td< td=""><td>Inp. rp.$a, \dot{A}$$b, \dot{A}$$c, \dot{A}$$a, \circ$$\beta, \circ$$\beta, \circ$$\gamma, \circ$$C2/c$12.759(3)9.0450(18)6.9770(14)91.03(3)91.03(3)$P2_1$7.1630(14)7.2070(14)$8.0430(16)$95.92(3)95.92(3)$P2_1$7.1630(14)7.2070(14)$8.0430(16)$96.56(4)96.56(4)$P2_1$7.215(2)7.2759(15)$8.239(2)$96.56(4)90.529(7)$C2/c$13.056(1)9.5567(9)6.9006(6)90.529(7)91.061(2)$P2_1$7.2401(2)7.2688(2)$8.2846(2)$96.416(2)96.416(2)$P2_1$7.434(2)7.448(2)$8.271(2)$97.42(3)91.3643(2)$P2_1/n$5.22996(3)6.50528(4)12.34518(7)91.3643(2)1$Pnma$17.7489(18)6.4412(6)10.4880(12)11$Pnma$18.1691(6)6.4483(2)10.5684(4)11$Pnmn$6.3540(4)9.6350(5)7.2330(4)11$Pnmn$6.3179(8)9.8524(12)14.358(2)11$Pnmn$6.3900(3)9.6940(4)9.7510(3)11$Pnmn$6.4360(2)9.7510(4)7.3770(3)11</td><td>Inp. rp.$a, \dot{A}$$b, \dot{A}$$c, \dot{A}$$a, \circ$$\beta, \circ$$\gamma, \circ$$Z$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$6.9770(14)$$91.03(3)$$4$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$2$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$2$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$8.239(2)$$96.56(4)$$2$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$6.9006(6)$$90.529(7)$$4$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$8.2846(2)$$96.416(2)$$2$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$8.271(2)$$97.42(3)$$2$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$12.34518(7)$$2$$91.3643(2)$$2$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$10.4880(12)$$2$$4$$4$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$10.5684(4)$$2$$4$$4$$Pnma$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$7.2330(4)$$2$$4$$4$$Pnma$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$2$$2$$2$$Pnma$$6.3300(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$2$$2$$2$$Pnma$$6.4360(2)$$9.7510(4)$$7.3770(3)$$2$$2$$2$</td><td>Inp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} a, \circ β, \circ γ, \circ Z Marmmedication ceoderma $C2/c$ 12.759(3) 9.0450(18) 6.9770(14) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.05(6) 2 Baumodeficrey/onuple mesamodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 96.56(4) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.2401(2) 7.2688(2) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern uern uern uern uern uern uern $P2_1$ 7.340(2) 7.48(2) 8.271(2) 91.3643(2) 2</td></td<></td></th<>	IIp. rp. $a, Å$ $C2/c$ $12.759(3)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $P2_1$ $7.215(2)$ $C2/c$ $13.056(1)$ $P2_1$ $7.2401(2)$ $P2_1$ $7.434(2)$ $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $Pnma$ $17.7489(18)$ $Pnma$ $18.1691(6)$ $Pmmn$ $6.3540(4)$ $Pcmn$ $6.3179(8)$ $Pmmn$ $6.4360(2)$	Inp. rp. $a, Å$ $b, Å$ $C2/c$ $12.759(3)$ $9.0450(18)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $P2_1$ $7.215(2)$ $7.2759(15)$ $C2/c$ $13.056(1)$ $9.5567(9)$ $P2_1$ $7.2401(2)$ $7.2688(2)$ $P2_1$ $7.434(2)$ $7.448(2)$ $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $6.50528(4)$ $Pnma$ $17.7489(18)$ $6.4412(6)$ $Pnma$ $18.1691(6)$ $6.4483(2)$ $Pmmn$ $6.3540(4)$ $9.6350(5)$ $Pcmn$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $Pmmn$ $6.4360(2)$ $9.7510(4)$	Hp. rp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} $C2/c$ $12.759(3)$ $9.0450(18)$ $6.9770(14)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $P2_1$ $7.215(2)$ $7.2759(15)$ $8.239(2)$ $C2/c$ $13.056(1)$ $9.5567(9)$ $6.9006(6)$ $P2_1$ $7.2401(2)$ $7.2688(2)$ $8.2846(2)$ $P2_1$ $7.434(2)$ $7.448(2)$ $8.271(2)$ $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $6.50528(4)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $17.7489(18)$ $6.4412(6)$ $10.4880(12)$ $Pnma$ $18.1691(6)$ $6.4483(2)$ $10.5684(4)$ $Pnma$ $6.3540(4)$ $9.6350(5)$ $7.2330(4)$ $Pcmn$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $14.358(2)$ $Pmmn$ $6.3900(3)$ $9.6940(4)$ $9.7510(3)$ $Pmmn$ $6.4360(2)$ $9.7510(4)$ $7.3770(3)$	IIp. rp. $a, Å$ $b, Å$ $c, Å$ a, \circ $C2/c$ $12.759(3)$ $9.0450(18)$ $6.9770(14)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $P2_1$ $7.215(2)$ $7.2759(15)$ $8.239(2)$ $C2/c$ $13.056(1)$ $9.5567(9)$ $6.9006(6)$ $P2_1$ $7.2401(2)$ $7.2688(2)$ $8.2846(2)$ $P2_1$ $7.434(2)$ $7.448(2)$ $8.271(2)$ $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $6.50528(4)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $17.7489(18)$ $6.4412(6)$ $10.4880(12)$ $Pnma$ $18.1691(6)$ $6.4483(2)$ $10.5684(4)$ $Pmmn$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $14.358(2)$ $Pmmn$ $6.3900(3)$ $9.6940(4)$ $9.7510(3)$ $Pmmn$ $6.4360(2)$ $9.7510(4)$ $7.3770(3)$	Inp. rp. $a, Å$ $b, Å$ $c, Å$ a, \circ β, \circ $C2/c$ $12.759(3)$ $9.0450(18)$ $6.9770(14)$ $91.03(3)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $95.92(3)$ $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $95.92(3)$ $P2_1$ $7.215(2)$ $7.2759(15)$ $8.239(2)$ $96.56(4)$ $C2/c$ $13.056(1)$ $9.5567(9)$ $6.9006(6)$ $90.529(7)$ $P2_1$ $7.2401(2)$ $7.2688(2)$ $8.2846(2)$ $96.416(2)$ $P2_1$ $7.434(2)$ $7.448(2)$ $8.271(2)$ $97.42(3)$ $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $6.50528(4)$ $12.34518(7)$ $91.3643(2)$ $Pnma$ $17.7489(18)$ $6.4412(6)$ $10.4880(12)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $18.1691(6)$ $6.4483(2)$ $10.5684(4)$ $10.4880(12)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3540(4)$ $9.6350(5)$ $7.2330(4)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3540(4)$ $9.6350(5)$ $7.2330(4)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $14.358(2)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3300(3)$ $9.6940(4)$ $9.7510(3)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $14.358(2)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3300(3)$ $9.6940(4)$ $9.7510(3)$ $12.34518(7)$ $12.34518(7)$ $Pnma$ $6.3300(3)$ $9.6940(4)$ <td< td=""><td>Inp. rp.$a, \dot{A}$$b, \dot{A}$$c, \dot{A}$$a, \circ$$\beta, \circ$$\beta, \circ$$\gamma, \circ$$C2/c$12.759(3)9.0450(18)6.9770(14)91.03(3)91.03(3)$P2_1$7.1630(14)7.2070(14)$8.0430(16)$95.92(3)95.92(3)$P2_1$7.1630(14)7.2070(14)$8.0430(16)$96.56(4)96.56(4)$P2_1$7.215(2)7.2759(15)$8.239(2)$96.56(4)90.529(7)$C2/c$13.056(1)9.5567(9)6.9006(6)90.529(7)91.061(2)$P2_1$7.2401(2)7.2688(2)$8.2846(2)$96.416(2)96.416(2)$P2_1$7.434(2)7.448(2)$8.271(2)$97.42(3)91.3643(2)$P2_1/n$5.22996(3)6.50528(4)12.34518(7)91.3643(2)1$Pnma$17.7489(18)6.4412(6)10.4880(12)11$Pnma$18.1691(6)6.4483(2)10.5684(4)11$Pnmn$6.3540(4)9.6350(5)7.2330(4)11$Pnmn$6.3179(8)9.8524(12)14.358(2)11$Pnmn$6.3900(3)9.6940(4)9.7510(3)11$Pnmn$6.4360(2)9.7510(4)7.3770(3)11</td><td>Inp. rp.$a, \dot{A}$$b, \dot{A}$$c, \dot{A}$$a, \circ$$\beta, \circ$$\gamma, \circ$$Z$$C2/c$$12.759(3)$$9.0450(18)$$6.9770(14)$$91.03(3)$$4$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$2$$P2_1$$7.1630(14)$$7.2070(14)$$8.0430(16)$$95.92(3)$$2$$P2_1$$7.215(2)$$7.2759(15)$$8.239(2)$$96.56(4)$$2$$C2/c$$13.056(1)$$9.5567(9)$$6.9006(6)$$90.529(7)$$4$$P2_1$$7.2401(2)$$7.2688(2)$$8.2846(2)$$96.416(2)$$2$$P2_1$$7.434(2)$$7.448(2)$$8.271(2)$$97.42(3)$$2$$P2_1/n$$5.22996(3)$$6.50528(4)$$12.34518(7)$$2$$91.3643(2)$$2$$Pnma$$17.7489(18)$$6.4412(6)$$10.4880(12)$$2$$4$$4$$Pnma$$18.1691(6)$$6.4483(2)$$10.5684(4)$$2$$4$$4$$Pnma$$6.3540(4)$$9.6350(5)$$7.2330(4)$$2$$4$$4$$Pnma$$6.3179(8)$$9.8524(12)$$14.358(2)$$2$$2$$2$$Pnma$$6.3300(3)$$9.6940(4)$$9.7510(3)$$2$$2$$2$$Pnma$$6.4360(2)$$9.7510(4)$$7.3770(3)$$2$$2$$2$</td><td>Inp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} a, \circ β, \circ γ, \circ Z Marmmedication ceoderma $C2/c$ 12.759(3) 9.0450(18) 6.9770(14) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.05(6) 2 Baumodeficrey/onuple mesamodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 96.56(4) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.2401(2) 7.2688(2) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern uern uern uern uern uern uern $P2_1$ 7.340(2) 7.48(2) 8.271(2) 91.3643(2) 2</td></td<>	Inp. rp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} a, \circ β, \circ β, \circ γ, \circ $C2/c$ 12.759(3)9.0450(18)6.9770(14)91.03(3)91.03(3) $P2_1$ 7.1630(14)7.2070(14) $8.0430(16)$ 95.92(3)95.92(3) $P2_1$ 7.1630(14)7.2070(14) $8.0430(16)$ 96.56(4)96.56(4) $P2_1$ 7.215(2)7.2759(15) $8.239(2)$ 96.56(4)90.529(7) $C2/c$ 13.056(1)9.5567(9)6.9006(6)90.529(7)91.061(2) $P2_1$ 7.2401(2)7.2688(2) $8.2846(2)$ 96.416(2)96.416(2) $P2_1$ 7.434(2)7.448(2) $8.271(2)$ 97.42(3)91.3643(2) $P2_1/n$ 5.22996(3)6.50528(4)12.34518(7)91.3643(2)1 $Pnma$ 17.7489(18)6.4412(6)10.4880(12)11 $Pnma$ 18.1691(6)6.4483(2)10.5684(4)11 $Pnmn$ 6.3540(4)9.6350(5)7.2330(4)11 $Pnmn$ 6.3179(8)9.8524(12)14.358(2)11 $Pnmn$ 6.3900(3)9.6940(4)9.7510(3)11 $Pnmn$ 6.4360(2)9.7510(4)7.3770(3)11	Inp. rp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} a, \circ β, \circ γ, \circ Z $C2/c$ $12.759(3)$ $9.0450(18)$ $6.9770(14)$ $91.03(3)$ 4 $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $95.92(3)$ 2 $P2_1$ $7.1630(14)$ $7.2070(14)$ $8.0430(16)$ $95.92(3)$ 2 $P2_1$ $7.215(2)$ $7.2759(15)$ $8.239(2)$ $96.56(4)$ 2 $C2/c$ $13.056(1)$ $9.5567(9)$ $6.9006(6)$ $90.529(7)$ 4 $P2_1$ $7.2401(2)$ $7.2688(2)$ $8.2846(2)$ $96.416(2)$ 2 $P2_1$ $7.434(2)$ $7.448(2)$ $8.271(2)$ $97.42(3)$ 2 $P2_1/n$ $5.22996(3)$ $6.50528(4)$ $12.34518(7)$ 2 $91.3643(2)$ 2 $Pnma$ $17.7489(18)$ $6.4412(6)$ $10.4880(12)$ 2 4 4 $Pnma$ $18.1691(6)$ $6.4483(2)$ $10.5684(4)$ 2 4 4 $Pnma$ $6.3540(4)$ $9.6350(5)$ $7.2330(4)$ 2 4 4 $Pnma$ $6.3179(8)$ $9.8524(12)$ $14.358(2)$ 2 2 2 $Pnma$ $6.3300(3)$ $9.6940(4)$ $9.7510(3)$ 2 2 2 $Pnma$ $6.4360(2)$ $9.7510(4)$ $7.3770(3)$ 2 2 2	Inp. a, \dot{A} b, \dot{A} c, \dot{A} a, \circ β, \circ γ, \circ Z Marmmedication ceoderma $C2/c$ 12.759(3) 9.0450(18) 6.9770(14) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.03(3) 4 Baumodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.1630(14) 7.2070(14) 8.0430(16) 91.05(6) 2 Baumodeficrey/onuple mesamodeficrey/onuple uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 96.56(4) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.215(2) 7.2759(15) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern $P2_1$ 7.2401(2) 7.2688(2) 8.239(2) 90.529(7) 4 Baumodeficrey/onuple uern uern uern uern uern uern uern uern $P2_1$ 7.340(2) 7.48(2) 8.271(2) 91.3643(2) 2

Некоторые соединения, описанные в системах M_xO_y -CuO-CuX₂-ChO₂ (M = металл; X = Cl, Br; Ch = Se, Te)



Рис. 12. Структура францисита $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$: общий вид (*a*), сетка кагоме из атомов меди, находящихся в кислородном окружении (*b*, *c*).

Таблица 3

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры соединений состава Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br, I) [54]

Формула соединения	Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Br	Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ I			
Сингония		ромбическая				
Пространственная группа	Pmmn					
a, Å	6.3540(4)	6.3900(3)	6.4360(2)			
b, Å	9.6350(5)	9.6940(4)	9.7510(4)			
<i>c</i> , Å	7.2330(4)	7.2870(3)	7.3770(3)			
$V, Å^3$	442.81(4)	451.39(3)	462.96(3)			
Ζ	2	2	2			
Цвет кристаллов	зелёный	тёмно-зелёный	розовый			
Форма кристаллов	квадратная пластина					
<i>R</i> , %	2.81	3.13	2.31			
<i>R</i> _w , %	5.67	7.91	5.44			
GOF	1.345	1.070	1.116			

Структура соединений Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br, I) представляет собой открытый каркас, образованный искаженными кубами [BiO₈], плоскими квадратами [CuO₄] и пирамидами [SeO₃E], где E – неподелённая электронная пара атома селена. Квадраты [CuO₄] соединены вершинами, и атомы меди формируют

искажённую сетку кагоме. Интерес представляет тот факт, что при замене атома хлора на атомы брома и иода происходит увеличение длин связей Bi–O; повидимому, это является следствием взаимодействия атома галогена и неподелённой электронной пары атома висмута.

1.3.3.2. Cu₃Bi(TeO₃)₂O₂Cl

Монокристаллы теллуритного соединения, имеющего такой же стехиометрический состав, что и францисит, были получены с применение метода химических транспортных реакций [55]. Исходную смесь, содержавшую оксид меди (II) CuO, хлорид меди (II) CuCl₂, оксид висмута Bi_2O_3 и оксид теллура (IV) TeO₂, взятых в мольном соотношении 2 : 2 : 1 : 2, соответственно, поместили в кварцевую транспортную ампулу. Синтез проводили в градиентной печи с градиентом температур от 575°C до 15°C в течение 75 часов. Полученный продукт представлял собой кристаллы зелёного цвета.

Таблица 4

структуры соединения Cu ₃ Bi(TeO ₃) ₂ O ₂ Cl [55]						
Формула соединения	Cu ₃ Bi(TeO ₃) ₂ O ₂ Cl					
Сингония	ромбическая					
Пространственная группа	Pcmn					
<i>a</i> , Å	6.3179(8)					
b, Å	9.8524(12)					
<i>c</i> , Å	14.358(2)					
$V, Å^3$	901.4(2)					
Ζ	4					
Цвет кристаллов	зелёный					
Форма кристаллов	объёмный кристалл					
<i>R</i> , %	8.69					
<i>R</i> _w , %	11.88					
GOF	1.66					

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры соединения Cu₃Bi(TeO₃)₂O₂Cl [55]

Структура соединения представлена на рисунке 13. Параметры уточнения кристаллической структуры полученного соединения приведены в таблице 4.

В структуре соединения Cu₃Bi(TeO₃)₂O₂Cl атомы меди находятся в двух кристаллографически независимых позициях. Оба независимых атома меди имеют

плоскоквадратное окружение из атомов кислорода. Квадраты соединены вершинами и атомы меди образуют, таким образом, искажённую сетку типа кагоме. Расстояния медь-кислород варьируются от 1.933 до 1.985 Å для Cu(1)–O и от 1.950 до 1.977 Å для Cu(2)–O. Атомы хлора находятся на довольно большом расстоянии от атома меди Cu(1) – 3.012 и 3.210 Å, что не позволяет говорить о том, что Cu(1) образует искажённый октаэдр [Cu(1)O₄Cl₂]. Расстояния Cu(2)–Cl составляют 2.718 и 3.754 Å. Согласно расчётам, произведённым в соответствии с методом валентных усилий, один атом хлора входит в координационную сферу атома Cu(2). Таким образом, координационным полиэдром для атома меди (2) является квадратная пирамида [Cu(2)O₄Cl].



Рис. 13. Структура $Cu_3Bi(TeO_3)_2O_2Cl$: общий вид (*a*), сетка кагоме из атомов меди (*b*) [45].

Атомы висмута находятся в окружении 8 атомов кислорода. В результате образуются четыре связи длиной 2.3 Å, две связи длиной 2.59 Å и две связи длиной 2.83 Å, что позволяет рассматривать координационный полиэдр висмута как искажённый куб.

Атом теллура образует треугольные пирамиды [TeO₃E], где E – неподелённая электронная пара. Атомы хлора и неподелённые электронные пары атомов теллура расположены внутри каналов вдоль направления [001]. Приведённые данные показывают, что замена селена на более крупный по радиусу теллур приводит к существенному изменению окружения атомов меди в структуре и искажению сетки кагоме.

1.3.3.3. $Cu_3Bi(Se_{1-x}Te_xO_3)_2O_2Cl \ (0 \le x \le 0, 6)$

Была показана возможность частичного замещения атомов селена на теллур в соединениях со структурой францисита [56]. Поликристаллические образцы получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали оксид меди (II) CuO, хлорид меди (II) CuCl₂, оксид селена (IV) SeO₂, оксид теллура (IV) TeO₂ и оксид висмута Bi₂O₃, взятые в стехиометрических соотношениях. Смеси гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке, образцы спрессовывали в таблетки и отжигали в кварцевых ампулах в интервале температур 450-540°C в течение 72 часов. Отжиг повторяли три раза с промежуточными перетираниями образцов. Полученные поликристаллические образцы исследовали методом рентгеновской дифракции на синхротронном излучении.

Известно, что при полном замещении селена на теллур происходит искажение кристаллической структуры – теллуритный аналог францисита кристаллизуется в другой пространственной группе [55]. Однако при частичном замещении вплоть до значения x = 0,6 структура францисита сохраняется. Показано, что в полученных твёрдых растворах с увеличением степени замещения x происходит увеличение параметров a и b кристаллической решётки, в то время как параметр c уменьшается (таблица 5).

Таблица 5

	1 1	17 13	
	a, Å	b, Å	c, Å
x = 0	6.27115(8)	9.50509(14)	7.13894(10)
x = 0,2	6.28352(19)	9.52432(35)	7.13953(22)
x = 0,4	6.30374(10)	9.57760(17)	7.13238(11)
<i>x</i> = 0,6	6.31166(10)	9.60912(17)	7.12366(12)

Параметры ячейки для соединений состава Cu₃Bi(Se_{1-x}Te_xO₃)₂O₂Cl ($0 < x \le 0,6$), пространственная группа *Pmmn* [56]

1.3.3.4. $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2X$ ($Ln = P3\Im, X = Cl, Br$)

Впервые возможность замены атома висмута в структуре францисита на атом редкоземельного элемента – эрбия была показана в работе [57]. Ярко-зелёные кристаллы соединения состава $Cu_3Er(SeO_3)_2O_2Cl$ были получены методом гидротермального синтеза. Исходными соединениями служили оксид эрбия Er_2O_3 , оксид меди (II) CuO, дигидрат хлорида меди (II) CuCl₂·2H₂O и оксид селена (IV) SeO₂, взятые в мольном соотношении 1 : 5 : 1 : 4, соответственно. Смесь из 0.5 г Er_2O_3 , 0.52 г CuO, 0.22 г CuCl₂·2H₂O и 0.58 г SeO₂ помещали в стальной автоклав с тефлоновым покрытием. Синтез проводили при температуре t° = 200°C в течение 5 дней, а затем медленно охлаждали автоклав до комнатной температуры. К сожалению, в литературном источнике [57] отсутствуют сведения о количестве добавляемой в реактор воды, что затрудняет воспроизведение эксперимента. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что полученное соединение имеет ту же структуру, что и францисит $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$. Параметры уточнения кристаллической структуры эрбиевого аналога францисита приведены в таблице 6.

Поиск аналогичных соединений, содержащих другие ионы РЗЭ, продолжили авторы [58]. В качестве исходных соединений для синтеза селенитоксогалогенидов меди-РЗЭ со структурой францисита были использованы оксогалогениды РЗЭ LnOX (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y; X = Cl, Br), оксид меди (II) CuO, диоксид селена SeO₂.

Оксогалогениды РЗЭ предварительно получали, проводя пирогидролиз гидратов трихлоридов соответствующих РЗЭ в токе воздуха при t° = 400-550°C в зависимости от типа соединения. Диоксид селена был получен при дегидратации селенистой кислоты (98%) в условиях динамического вакуума при умеренных температурах с дальнейшей возгонкой в токе NO₂, образовывавшегося в результате термического разложения нитрата свинца (II) Pb(NO₃)₂, и осушенного воздуха.

Из описанных выше исходных соединений готовили стехиометрические смеси в соответствии с уравнением реакции:

$$3CuO + LnOX + 2SeO_2 \rightarrow Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2X$$

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической

Формула соединения	Cu ₃ Er(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl
Сингония	орторомбическая
Пространственная группа	Pmmn
<i>a</i> , Å	6.299(1)
b, Å	9.432(3)
<i>c</i> , Å	6.967(2)
$V, Å^3$	413.92(2)
Ζ	2
Цвет кристаллов	зелёный
Форма кристаллов	объёмный кристалл
<i>R</i> , %	3.4
<i>R</i> _w , %	3.9

структуры соединения Cu₃Er(SeO₃)₂O₂Cl [57]

Смеси гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке, затем помещали в кварцевые ампулы, которые впоследствии запаивали под вакуумом ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) и помещали в отжиговые печи с контролируемым нагреванием. Сначала производили нагрев до t° = 300°C за 6-12 часов и выдерживали смеси при данной температуре в течение 12-24 часов. Затем температуру повышали до 550°C за 6 часов и выдерживали шихту при данной температуре в течение 7 суток.

Полученные соединения представляли собой порошки зелёного цвета. Авторами [58] было показано, что соединения состава $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2Cl$ образуются для Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y, а аналогичные соединения с бромом $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2Br$ – только для Ln = La-Gd.

Рентгенограммы образцов $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2Cl$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y) и $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2Br$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) удалось проиндицировать в ромбической сингонии. Параметры элементарных ячеек приведены в таблице 7.

Для двух полученных соединений – Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl и Cu₃Nd(SeO₃)₂O₂Cl – было проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Параметры уточнения приведены в таблице 8.

Таблица 7

Параметры и объём элементарных ячеек соединений $Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br),
$\Pi n \Gamma n Pmmn [58]$

Для X = Cl	a, Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$V, Å^3$
La	6.398(1)	9.725(1)	7.154(1)	445.05(8)
Nd	6.362(1)	9.606(1)	7.074(1)	432.36(8)
Eu	6.333(3)	9.497(4)	7.016(3)	422.00(2)
Gd	6.3220(6)	9.501(1)	7.0202(8)	421.66(6)
Dy	6.313(1)	9.465(2)	6.987(2)	417.5(1)
Но	6.2999(6)	9.440(1)	6.9723(8)	414.65(5)
Er	6.2921(7)	9.4257(9)	6.9632(9)	412.97(6)
Yb	6.2803(8)	9.381(1)	6.927(2)	408.1(1)
Y	6.2938(9)	9.438(1)	6.970(1)	414.33(8)
Для X = Br	a, Å	b, Å	c, Å	$V, Å^3$
La	6.405(2)	9.888(4)	7.142(3)	452.4(2)
Nd	6.382(2)	9.698(3)	7.091(2)	438.9(2)
Sm	6.348(1)	9.581(2)	7.079(2)	430.6(1)
Gd	6.337(1)	9.5515(8)	7.0540(9)	426.96(7)

Таблица 8

Кристаллографические данные и параметры рентгенодифракционного структурного эксперимента для $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$ [58]

Формула соединения	$Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$	$Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$
Сингония	ромбическая	
Пр. гр.	Pmmn	
Параметры ячейки		
<i>a</i> , Å	6.30963(5)	6.37775(10)
b, Å	9.45627(7)	9.62685(16)
<i>c</i> , Å	6.98355(5)	7.09341(11)
Ζ	2	2
R_p	0.0499	0.0273
wR _p	0.0726	0.0390

1.3.3.5. Магнитные свойства соединений со структурой францисита

Для синтетических аналогов францисита Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br) были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости (рисунок 14).



Рис. 14. Температурные зависимости магнитной восприимчивости синтетических аналогов францисита состава Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl (*a*) и Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Br (*b*) [54]. Измерения проводились в режиме ZFC (zero field cooling). На вставках представлены зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры.

В соединении $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$ при $T_N = 23.5(5)$ К наблюдается антиферромагнитное упорядочение в системе кагоме из атомов меди. Выше данной температуры магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

На кривой зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от температуры можно выделить два линейных участка и рассчитать, соответственно, константы C_1 , θ_1 , C_2 , θ_2 . Выше температуры ~ 150 К магнитная восприимчивость характеризуется температурой Вейсса $\theta_1 = 57(2)$ К и константой Кюри $C_1 = 0.370(5)$ см³·К/(моль). Рассчитанный средний эффективный магнитный момент $\mu_{eff1} =$ 1.72(5) μ_B , что очень близко к теоретическому значению $\mu_{eff} = 1.73$ μ_B , рассчитанному для системы с S = 1/2. Средний *g*-фактор составляет $g_1 = 2.0(1)$. При температуре от 35 до 150 К значения констант составляют $\theta_2 = 20(2)$ К, $C_2 =$ 0.506(5) см³·К/(моль); путем расчета получены значения $\mu_{eff2} = 2.02(5)$ μ_B , $g_2 =$ 2.3(1). Все величины получены в расчете на 1 атом меди. Для синтетического аналога францисита Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Br были проведены измерения намагниченности и магнитной восприимчивости на монокристаллах. Данные, полученные методом нейтронной дифракции, позволили провести уточнение магнитной структуры в данном соединении. Антиферромагнитный переход наблюдается при T_N = 24.2(5) K, при этом в каждом *ab* слое формируется скошенное ферримагнитное упорядочение, тогда как вдоль оси *c* эти слои образуют антиферромагнитную структуру (рисунок 15, *a*). Ниже этой температуры магнитная восприимчивость χ слабо зависит от температуры, а при T = 6.7 K наблюдается аномалия. Выше 150 K магнитная восприимчивость характеризуется константами $\theta_1 = 51(2)$ K, $C_1 = 0.338(5)$ см³·K/(моль) и рассчитанными значениями $\mu_{effl} = 1.64(5) \mu_B, g_1 = 1.9(1)$. При температуре от 35 до 150 K характеристиками магнитной восприимчивости являются $\theta_2 = 26(2)$ K, $C_2 = 0.419(5)$ см³·K/(моль), $\mu_{eff2} = 1.83(5) \mu_B, g_2 = 2.1(1)$.

Магнитное поле величиной порядка 0.8 Т (измерения проводились при T = 6.5 K), приложенное вдоль кристаллографической оси *c*, вызывает метамагнитный переход, в ходе которого магнитные моменты ионов в каждом втором слое меняются на противоположные (рисунок 15, *b*). Результатом этого является новая ферримагнитная структура. Существенно большие значения намагниченности поля необходимы для того, чтобы развернуть ферромагнитную компоненту вдоль оси *b* (порядка 7 T) или вдоль оси *a* (порядка 15 T). Оценки обменных интегралов, сделанные в работе [59], указывают на антиферромагнетизм *xy* типа в этом соединении.



Рис. 15. Уточнённая магнитная структура соединения Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Br в отсутствие магнитного поля (*a*) и при приложении магнитного поля ~ 0.8 T (*b*) [59].



Рис. 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений $Cu_3Bi(Se_{1-x}Te_xO_3)_2O_2Cl \ (0 < x \le 0,6)$. На вставке представлены зависимости температуры антиферромагнитного перехода T_N и значений магнитной восприимчивости при температуре Нееля M_{peak} от степени замещения x [56].

Измерения магнитной восприимчивости образцов $Cu_3Bi(Se_{1-x}Te_xO_3)_2O_2Cl$ (0 < $x \le 0.6$) показывают, что при увеличении содержания теллура в образце происходит линейное возрастание температуры антиферромагнитного перехода в подсистеме из атомов меди (рисунок 16). При этом видно, что значение магнитной восприимчивости понижается. Более детальное исследование магнитной структуры образцов позволяет сделать вывод о том, что при увеличении содержания теллура происходит увеличение угла между спинами атомов Cu(1) и Cu(2) в структуре, то кристаллографически есть спины атомов меди, находящихся В двух неэквивалентных позициях, ориентированы практически перпендикулярно друг другу. Как следствие, возрастает значение критического поля метамагнитного перехода В_С.

1.3.4. Структурный тип ильинскита

Изумрудно-зелёные кристаллы ильинскита были впервые обнаружены в середине 1970-х годов в фумаролах вулкана Толбачик (Камчатка, СССР). Данные химического анализа позволили установить примерный состав природного минерала – $(Na_{0.88}K_{0.12})Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ [50]. Позднее была установлена структура ильинскита [51], а также были получены его синтетические аналоги NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ и KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ [52]. Параметры элементарной ячейки минерала и его синтетических аналогов приведены в таблице 9.

Синтетические образцы были получены в виде монокристаллов методом ампульного синтеза в протяжённой кварцевой ампуле с использованием градиента температур. В качестве исходных реагентов были взяты оксид меди (II) CuO (0,318 г, 4 ммоль), хлорид меди (II) CuCl₂ (0,134 г, 1 ммоль), диоксид селена SeO₂ (0,222 г, 2 ммоль), хлориды натрия NaCl (0,058 г, 1 ммоль) и калия KCl (0,075 г, 1 ммоль).

Смесь исходных веществ перетирали и помещали в узкую кварцевую ампулу длиной около 15 см, которую затем вакуумировали и запаивали. Отжиг вели в горизонтальной градиентной печи в течение 3 суток, после чего проводили медленное охлаждение до комнатной температуры. Температура в зоне испарения составляла 773 К (500°С), градиент температур – около 50 К.

В результате синтеза было получено несколько продуктов: в зоне конденсации на стенках ампулы образовались мелкие кристаллы гидроселенита меди (II) Cu(HSeO₃)₂, в средней части ампулы – оксоселенит меди (II) Cu₂O(SeO₃), в зоне испарения в основном была обнаружена α -модификация Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂ с примесью зелёных игольчатых кристаллов – соединений со структурой ильинскита (NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ и KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, соответственно). Основная масса продуктов сосредоточена в зоне испарения ампулы.

Следует отметить, что описанные в работе [52] условия не поддаются воспроизведению: на основе анализа полученных продуктов можно сделать вывод о том, что, по-видимому, в реакционную ампулу попала вода в неконтролируемом количестве. Авторы позиционируют предложенный метод получения соединений $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ и $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ как метод газотранспортных реакций, однако при столь низких температурах и в отсутствие специального транспортёра трудно ожидать образования летучих соединений, содержащих катионы щелочных металлов. Как было отмечено, основная масса кристаллов была обнаружена в зоне испарения, поэтому в данном случае затруднительно говорить о газовом транспорте как методе получения соединений со структурой ильинскита.

Анализ кристаллической структуры синтетических аналогов ильинскита показывает, что соединения являются изотипными; при этом NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ имеет ту же структуру, что и природный ильинскит, а в калиевом аналоге наблюдаются некоторые отличия, обусловленные различием в ионных радиусах

Na⁺ и K⁺. Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в таблице 9.

В структуре ильинскита атомы меди занимают четыре кристаллографически неэквивалентные позиции И образуют различные смешаннолигандные координационные полиздры (рисунок 16, a). Атом Cu(1) находится в окружении четырёх атомов кислорода и одного атома хлора [(4O)+Cl] и формирует квадратную пирамиду [Cu(1)O₄Cl]. Атом Cu(2) также находится в пирамидальном окружении, однако его полиэдр сформирован тремя атомами кислорода и двумя атомами хлора $[Cu(2)O_3Cl_2]$. Атом Cu(3) имеет искажённое плоскоквадратное окружение [Cu(3)O₃Cl], а Cu(4) – искажённое октаэдрическое окружение $[Cu(4)O_4Cl_2)]$. Атом натрия занимает одну кристаллографически неэквивалентную позицию и находится в окружении четырёх атомов хлора и пяти атомов кислорода. Анализ с применением метода валентных усилий связи показал, что существенный вклад вносят только связи с атомами хлора и с одним из атомов кислорода, таким образом, КЧ(Na) = 5. В структуре ильинскита также присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома селена, которые формируют тригонально-пирамидальные группировки [SeO₃E] (Е – неподелённая электронная пара). Величины межатомных расстояний в структуре ильинскита представлены в таблице 10.

Синтетический аналог ильинскита NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, как уже было отмечено выше, имеет структуру, полностью идентичную природному минералу. В калиевом же аналоге наблюдается тот же общий принцип построения структуры, однако проявляются различия в координационном окружении атомов меди Cu(2) и Cu(4) (рисунок 16). Ион калия имеет больший по сравнению с ионом натрия радиус $(r(Na^+) = 1.02 \text{ Å}, r(K^+) = 1.38 \text{ Å} [49])$, что приводит к смещению атома Cl(3). Как следствие, в структуре KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ атом Cu(2) имеет искажённое октаэдрическое окружение [Cu(2)O₃Cl₃] вместо пирамидального, а атом Cu(4), напротив, за счёт увеличения длины одной из связей Cu(4)-Cl(3) приобретает пирамидальное, а не октаэдрическое окружение, проявляя KЧ = 5 и образуя полиэдр [Cu(4)O₄Cl]. Меняется также и координационное окружение иона щелочного металла, обусловленное возрастанием ионного радиуса: в структуре калиевого аналога KЧ(K) = 9 ([K(1)O₅Cl₄]), в то время как в ильинските и в его
натриевом аналоге КЧ(Na) = 5. Сравнение величин межатомных расстояний в структуре природного минерала и его синтетических аналогов приведено в таблице 10.

Таблица 9

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической	структуры
соединений MCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃ (M = Na, K) [52]	

Формула соединения	(Na, K)Cu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃	NaCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃	KCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃			
Сингония		Ромбическая				
Пространственная группа	Pnma					
<i>a</i> , Å	17.769(7)	17.7489(18)	18.1691(6)			
b, Å	6.448(3)	6.4412(6)	6.4483(2)			
<i>c</i> , Å	10.522(4)	10.4880(12)	10.5684(4)			
$V, Å^3$	1205.6(8)	1199.0(2)	1238.19(7)			
Ζ	4	4	4			
<i>R</i> , %	4.4	4.9	1.8			
<i>R</i> _w , %	8.0	6.5	4.0			
GOF	1.054	0.991	1.035			
Литература	[51]	[52]	[52]			



Рис. 17. Координационные полиэдры атомов меди, селена и щелочного металла (*a*) и общий вид кристаллической структуры (*b*) минерала ильинскита (Na,K)Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ [41]. Атомы меди показаны зелёным цветом, атомы кислорода – красным, атомы хлора – голубым, атомы селена – жёлтым, атомы щелочного металла обозначены серым цветом.

В общем виде кристаллическая структура ильинскита представляет собой сложный трёхмерный каркас, в котором можно выделить слои, образованные полиэдрами меди и расположенные перпендикулярно направлению (100). Эти слои 27

сшиваются между собой посредством селенитных групп (рисунок 17, *b*). Каркас содержит полости достаточно большого диаметра; их формирование обусловлено эффектом неподелённой электронной пары селенит-аниона SeO₃^{2–}. Селенитные группировки в структуре располагаются таким образом, чтобы неподелённые электронные пары были направлены в одну область пространства. В результате происходит «разрыхление» структуры. В образовавшихся полостях располагаются также катионы щелочных металлов.

Таблица 10

Длины связей между атомами в структуре минерала ильинскита и его синтетических аналогов состава ACu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ (A = Na, K) [42]. *Курсивом* выделены значения межатомных расстояний, которые не вносят вклад в суммарное значение суммы

r	валентных усилии связи.							
		$KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$	NaCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃	$(Na,K)Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$				
A1–O4		2.786(2)	2.545(8)	2.585(4)				
A1–C12		2.9009(11)	2.657(6)	2.688(3)				
A1–C13		2.9575(11)	2.713(6)	2.702(3)				
A1–C11	x2	3.2276(1)	3.2253(4)	3.230(1)				
	x2	3.1529(18)	3.098(7)	3.095(5)				
	x2	3.1043(16)	3.157(7)	3.150(4)				
Cu1–O2		1.9163(19)	1.919(6)	1.910(3)				
Cu1–O4		1.9191(18)	1.922(6)	1.921(3)				
Cu1–O6	x2	2.0238(15)	2.010(4)	2.009(2)				
Cu1–Cl1		2.5874(8)	2.621(3)	2.628(2)				
Cu2–O1		1.9611(18)	1.961(6)	1.964(3)				
Cu2–O3	x2	1.9876(15)	1.977(4)	1.975(2)				
Cu2–Cl2		2.1896(9)	2.210(3)	2.211(2)				
Cu2–Cl1		2.7989(8)	2.772(3)	2.779(2)				
Cu2–Cl3		3.0419(9)	3.209(3)	3.208(2)				
Cu3–O1		1.8996(19)	1.890(6)	1.897(3)				
Cu3–O2		1.9128(19)	1.902(6)	1.914(3)				
Cu3–O5		1.957(2)	1.985(7)	1.972(3)				
Cu3–Cl1		2.3680(7)	2.360(3)	2.360(2)				
Cu3–Cl3	x2	3.3045(2)	3.2550(5)	3.260(3)				
Cu4–O1		1.8823(9)	1.871(3)	1.876(2)				
Cu4–O2		1.8863(10)	1.879(3)	1.878(2)				
Cu4–O3		2.0333(13)	2.019(4)	2.022(2)				
Cu4–O6		2.0307(14)	2.022(4)	2.023(2)				
Cu4–Cl3		2.9242(9)	3.016(3)	3.012(2)				
Cu4–Cl3		3.3057(9)	3.159(3)	3.179(2)				
Se1–O4		1.688(2)	1.692(6)	1.695(3)				
Se1–O6	x2	1.7083(14)	1.701(4)	1.705(2)				
<se1–o></se1–o>		1.702	1.698	1.702				
Se2–O5		1.662(2)	1.655(6)	1.665(4)				
Se2–O3	x2	1.7238(14)	1.729(4)	1.734(2)				
<se2–o></se2–o>		1.703	1.704	1.711				

Стоит отметить влияние замены атома щелочного металла на изменение структурных характеристик: увеличение ионного радиуса приводит к увеличению расстояния между слоями Cu-O-Se-Cl, вследствие чего наблюдается существенное увеличение параметра *а* элементарной ячейки (таблица 9).



Рис. 18. Координационные полиэдры атомов в структурах соединений $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3(a)$ и $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3(b)$ [52].



Рис. 19. Расположение атомов меди в структуре $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$: проекция на плоскость *ab* (*a*), проекция на плоскость *bc* (*b*).

Данные о магнитных свойствах аналогов ильинскита на настоящий момент в литературе отсутствуют. Однако если рассмотреть геометрическое расположение ионов меди в структуре, можно найти некоторые общие черты с магнитной подсистемой францисита (рисунок 19). В структуре францисита ионы Cu^{2+} образуют искажённую сетку кагоме из плоских треугольников и шестиугольников (рисунок 12, *b*, *c*), в случае соединений со структурой ильинскита сетка кагоме образована тетраэдрами, в вершинах которых расположены ионы меди. Расстояния Cu–Cu в такой сетке лежат в диапазоне от 2.85 до 3.19 Å. Такие значения межатомных расстояний позволяют предполагать наличие магнитного обмена между ионами Cu²⁺. Слои из тетраэдров находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, однако это не позволяет исключить возможность магнитного обмена между атомами меди двух соседних слоёв.

1.3.5. Халькогениты и халькогенит-галогениды железа (III), хрома (III)

Хром и железо относятся к 3*d*-переходным металлам. Вследствие близости ионных радиусов ($r(Cr^{3+}) = 0.615$ Å, $r(Fe^{3+}) = 0.645$ Å (КЧ = 6, высокоспиновое состояние) [60]) и устойчивости степени окисления +3 хром и железо часто рассматривают как некие химические аналоги, способные образовывать изоформульные и изоструктурные соединения.

К настоящему времени в литературе описаны три состава в системе Fe_2O_3 -SeO₂: $Fe_2(SeO_3)_3$ [61], $Fe_2(Se_2O_5)_3$ [65], $Fe_2O(SeO_3)_2$ [66], тогда как в системе Fe_2O_3 -TeO₂ наблюдается образование фаз Fe_2TeO_5 , $Fe_2Te_3O_9$ и $Fe_2Te_4O_{11}$ [62-64]. Что касается хрома, то в системах Cr_2O_3 -ChO₂ (Ch = Se, Te) описана всего одна фаза – это диселенит хрома (III) $Cr_2(Se_2O_5)_3$ [65], изоструктурный диселениту железа (таблица 11).

В случае халькогенит-галогенидов Fe(III), Cr(III) для хрома описано только соединение состава $Cr_3Te_5O_{13}Cl_3$ [67], для железа имеются сведения о фазах Fe₃Te₃O₁₀Cl [68], FeTe₃O₇X (X = Cl, Br) [69], Fe₅(TeO₃)₆Cl₂ [70], Fe₈Te₁₂O₃₂Cl₃Br₃ [70], FeTe₂O₅X (X = Cl, Br) [71, 72]. Структурные характеристики перечисленных соединений представлены в таблице 11.

Данный набор соединений демонстрирует разнообразие кристаллических структур, обусловленное особенностями строения халькогенитных группировок. Так, в соединениях Fe₂(SeO₃)₃ и Fe₂O(SeO₃)₂ трёхмерный каркас образован

полиэдрами железа, соединёнными посредством селенит-анионов SeO₃²⁻ (рисунок 20); в диселенитах железа (III) и хрома (III) образование трёхмерной кристаллической структуры происходит за счёт мостиковых диселенитных группировок (рисунок 21). Особенностью структур данных соединений является наличие протяжённых каналов, внутрь которых направлены неподелённые электронные пары атомов селена.



Рис. 20. Структура $Fe_2(SeO_3)_3$: проекция на плоскость ab(a), димеры $[Fe_2O_9]$, расположенные вдоль оси c(b) [61]; общий вид структуры оксоселенита железа (III) $Fe_2O(SeO_3)_2$ (проекция на плоскость bc) (c) [66].



Рис. 21. Структура $M_2(\text{Se}_2O_5)_3$, где M = Fe(III), Cr (III): проекция вдоль оси a [65].

Описанные в литературе теллуриты и теллурит-галогениды железа (III) и хрома (III) обладают преимущественно слоистой структурой, при этом слои сформированы из полиэдров металла, соединённых общими рёбрами, и полителлуритных анионов (рисунок 22). За счёт особенностей структуры в

соединениях, содержащих теллуритные группировки, происходит разделение металла. Взаимодействие фрагментов, построенных ИЗ полиэдров между правило, слабое; обусловлено соседними слоями В структуре, как ЭТО формированием так называемых несвязывающих областей (non-bonding regions [70]), внутрь которых направлены неподелённые электронные пары атомов теллура.





Рис. 22. Структура FeTe₃O₇X (X = Cl, Br): проекция на плоскость ac (a); димеры [Fe₂O₈], разделённые полителлуритными группировками (b); бесконечные слои [Te₃O₉]_∞, направленные вдоль оси с (c). Полиэдры железа обозначены синим цветом, атомы теллура – серым, атомы кислорода – красным, атомы галогена – зелёным [69].

Для многих описанных соединений были проведены магнитные измерения. Практически во всех случаях наблюдается дальний антиферромагнитный порядок в системах. Однако, как и в случае с халькогенит-галогенидами меди (II), имеются представители, обладающие свойствами низкоразмерных магнетиков – это, прежде всего, фазы $FeTe_2O_5X$ (X = Cl, Br) и $FeTe_3O_7X$ (X = Cl, Br). Если в последних магнитные системы образованы взаимодействующими димерами, то в структуре $FeTe_2O_5X$ ионы железа расположены таким образом, что формируют ромбические тетрамеры (рисунок 23). Ближайшее расстояние Fe–Fe между двумя $[Fe_4O_{16}]^{20-}$ группировками в одном слое равно 4.76 Å, а между двумя слоями – 10.1 Å. Такое большое разделение и отсутствие прямых связей между слоями свидетельствуют о том, что между ними могут осуществляться только очень слабые магнитные взаимодействия.



Рис. 23. Кристаллическая структура $FeTe_2O_5X(a)$; эскиз тетрамера Fe^{3+} в структуре (*b*). Сплошными красными линиями показаны наиболее короткие расстояния железо-железо [71].

Поведение магнитной восприимчивости соединений $FeTe_2O_5X$ (X = Cl, Br) подчиняется закону Кюри-Вейсса при температурах выше 100 К и характеризуется широкими максимумами при 41.8 К и 48.4 К для FeTe₂O₅Cl и FeTe₂O₅Br, соответственно. Такое поведение схоже с наблюдаемым у низкоразмерных или фрустрированных антиферромагнетиков. Предполагается, что обменное взаимодействие между ионами железа в тетрамерах $[Fe_4O_{16}]^{20-}$ должно происходить вдоль ребер (J_1) и через два противоположных иона Fe³⁺ (J_2) (рисунок 23, b), свойства Магнитные фаз описываются рамках кластерного В подхода взаимодействующих антиферромагнитно тетрамеров с учетом спиновой фрустрации и ферромагнитного межтетрамерного взаимодействия.

На рисунке 24 красными линиями показаны теоретически рассчитанные данные, чёрными точками — экспериментальные данные по измерению температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости FeTe₂O₅X (X = Cl, Br). На вставках через z'J' обозначены обменные взаимодействия между тетрамерными кластерами. Все рассчитанные магнитные параметры приведены в таблице 12 [71].

Таблица 11

Формула соединения	Пр. гр.	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>α</i> , °	<i>β</i> , °	γ, °	Z	Магнитные свойства	Лит-ра
Fe ₂ (SeO ₃) ₃	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	7.8720(9)	7.3258(10)					2	Взаимодействующие димеры	[61]
Fe ₂ Te ₃ O ₉	Pnma	9.505(4)	7.503(9)	11.003(9)				4		[62, 63]
$Fe_2(Se_2O_5)_3$	$P2_{1}/n$	11.325(1)	11.038(1)	11.563(2)		102.56(1)		4	3D AFM	[65]
$Cr_2(Se_2O_5)_3$	$P2_{1}/n$	10.904(1)	11.369(2)	11.673(2)		95.11(2)		4	Парамагнетик	[65]
Fe ₂ O(SeO ₃) ₂	Pccn	6.639(2)	12.839(4)	13.266(4)				8		[66]
Fe ₂ TeO ₅	$P2_{1}/c$	7.665(2)	4.934(3)	10.815(3)		103.10(2)		4		[64]
Fe ₂ Te ₄ O ₁₁	$P2_{1}/c$	11.88(1)	6.95(1)	14.13(1)		123.44(3)		4		[62]
Fe ₃ Te ₃ O ₁₀ Cl	$P2_{1}/c$	4.91880(10)	16.2572(3)	12.9323(2)		110.018(1)		4		[68]
FeTe ₂ O ₅ Cl	$P2_{1}/c$	13.1526(9)	6.5950(4)	14.1454(9)		108.771(6)		8	Взаимодействующие тетрамеры	[71]
FeTe ₂ O ₅ Br	$P2_{1}/c$	13.3964(8)	6.5966(4)	14.2897(9)		108.118(6)		8	Взаимодействующие тетрамеры	[71, 72]
FeTe ₃ O ₇ Cl	$P2_{1}/c$	10.7938(5)	7.3586(4)	10.8714(6)		111.041(5)		4	0D (изолированные димеры)	[69]
FeTe ₃ O ₇ Br	$P2_{1}/c$	11.0339(1)	7.3643(1)	10.8892(1)		109.598(1)		4	0D (изолированные димеры)	[69]
Fe ₅ (TeO ₃) ₆ Cl ₂	<i>P</i> -1	4.901(6)	10.381(5)	9.256(8)	105.61(6)	104.32(7)	90.43(7)	2		[70]
$Fe_8Te_{12}O_{32}Cl_3Br_3$	$P2_{1}/c$	9.921(3)	5.0109(5)	36.7749(10)		90.710(8)		2		[70]
$Cr_3Te_5O_{13}Cl_3$	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	4.9018(1)	17.3394(2)	17.5405(2)				4	3D AFM	[67]

Некоторые соединения, описанные в системах M_2O_3 -ChO₂ и M_2O_3 -ChO₂-MX₃ (M = Cr, Fe; Ch = Se, Te; X = Cl, Br)



Рис. 24. Кривые температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости фаз FeTe₂O₅Cl (верхний график) и FeTe₂O₅Br (нижний график). Сплошной линией красного цвета показана аппроксимация по модели взаимодействующих тетрамеров с сильными внутрикластерными взаимодействиями [71].

Знак интеграла обменного взаимодействия показывает тип взаимодействий: J < 0 соответствует антиферромагнитному обмену, а J > 0 – ферромагнитному обмену. Отрицательное значение температуры Кюри-Вейсса (Θ) свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента говорят о том, что атомы железа находятся в высокоспиновом состоянии (S = 5/2).

Таблица 12

Магнитные параметры	FeTe ₂ O ₅ Cl	FeTe ₂ O ₅ Br
$\Theta_{\mathrm{CW}}\left(\mathrm{K} ight)$	-124(2)	-98(2)
μ_{eff}/μ_{B}	6.04	5.6
T _{max} (K)	41.8	48.4
$T_{N}(K)$	11/12.6	9.7
$J_{l}(\mathbf{K})$	-10.2	-11.7
$J_2(\mathrm{K})$	-10.9	-12.3
<i>z'J'</i> (K)	11.6	17.4

Магнитные параметры теллурит-галогенидов FeTe₂O₅Cl и FeTe₂O₅Br [71]

По внешнему виду температурной зависимости магнитной восприимчивости для обоих соединений можно судить о доминирующей роли корреляций ближнего порядка в системе, что характерно для низкоразмерных магнетиков. Однако несмотря на изолированность псевдоромбических тетрамеров, в системе наступает дальний антиферромагнитный порядок при низких температурах. Таким образом, можно сделать вывод о квазиодномерном поведении в данных соединениях.

1.4. Постановка задач и выбор объектов исследования

В данной работе предполагается установить взаимосвязь между составом, структурой и магнитными свойствами в семействе сложных халькогенитов и халькогенит-галогенидов 3*d*-металлов на примере соединений меди (II), хрома (III) и железа (III). Выбор данного класса объектов обусловлен тем, что такие соединения, благодаря наличию в их составе группировок со стереохимически активной парой электронов, которые часто склонны к ассоциации, что приводит к формированию довольно экзотических структур и, в том числе, приводит к понижению размерности, образованию слоёв. Галогенид-анионы, как правило, проявляющие низкие координационные числа, выступают в таких соединениях в качестве так называемых «спейсеров», или распорок, т.е усиливают эффект от неподелённых электронных пар. Сочетание в одной кристаллической структуре халькогенитных группировок с неподелёнными электронными парами, галогенидионов и катионов 3*d*-элементов, обладающих собственным магнитным моментом, может повысить вероятность формирования магнитных подсистем низкой размерности.

Анализ современного состояния исследований в области синтеза и исследования свойств сложных халькогенит-галогенидов меди (II), хрома (III) и железа (III) позволяет сделать вывод об отсутствии системного подхода к решению фундаментальной задачи установления взаимосвязи «состав-структура-свойства» в данном классе соединений.

Руководствуясь литературными данными, можно выделить ряд соединений со структурой минерала францисита Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl. Минерал францисит Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl является родоначальником целого ряда соединений и предоставляет широкие возможности для детального изучения взаимосвязи структурных характеристик и магнитных свойств в системе кагоме из атомов меди

с S = 1/2. Замена катиона висмута на катионы редкоземельных элементов, равно как и замена хлора на бром и частичная замена селена на теллур, приводит к изменению параметров элементарных ячеек с сохранением принципиальных особенностей структуры соединений. Варьирование длин контактов «медь-медь», вероятно, должно повлечь за собой изменение магнитного поведения фаз. С другой стороны, замена в структуре францисита немагнитных катионов висмута на катионы, обладающие магнитным моментом, приводит к формированию второй магнитной подсистемы, что неизбежно скажется на магнитных свойствах соединений. Таким образом, перед нами встаёт проблема разделения двух составляющих, оказывающих влияние на свойства фаз, – структурной и магнитной. С этой точки зрения представляется логичным изучение свойств соединений со структурой францисита, содержащих ионы Ln³⁺, не обладающие магнитным моментом. В ряду лантанидов таких ионов два – La³⁺ и Lu³⁺. Расширить ряд объектов можно путем поиска фаз, содержащих ионы *p*- или *d*-элементов. Известно, что ионный радиус катиона иттрия Y³⁺ довольно близок к ионному радиусу катиона гольмия Ho^{3+} , а ионные радиусы катионов индия In^{3+} и скандия Sc³⁺ меньше, чем ионный радиус катиона лютеция Lu³⁺ [60]. Этот факт предоставляет возможность, во-первых, расширить ряд соединений со структурой францисита и, во-вторых, сравнить магнитные характеристики соединений Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl и Cu₃Ho(SeO₃)₂O₂Cl со сходными параметрами элементарных ячеек [58], но разным спином $(S(Y^{3+}) = 0, S(Ho^{3+}) = 2)$. На основании вышеизложенного была сформулирована одна из задач данной работы – синтез соединений состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br) со структурой минерала францисита.

Ряд соединений, производных от минерала францисита, являет собой, таким образом, уникальный массив объектов для выявления искомой зависимости между составом, структурой и магнитными свойствами фаз. Однако для полной структурной и магнитной характеризации этого класса необходимо было прежде всего разработать или оптимизировать методики синтеза этих соединений, обеспечивающие получение практически однофазных образцов для всех представителей данного семейства.

Как было отмечено в обзоре литературы, в структурах францисита и другого $K)Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ наблюдается минерала ильинскита (Na, сходное геометрическое расположение атомов меди в кристаллической структуре. Если в случае францисита они образуют плоскую искажённую сетку кагоме, то в структуре ильинскита катионы меди располагаются в вершинах тетраэдров, которые, соединяясь друг с другом, формируют некое подобие сетки кагоме. Это даёт основания предполагать наличие обменных взаимодействий в синтетических аналогах ильинскита. Однако в литературе отсутствует описание методики получения соединений со структурой ильинскита, позволяющей добиться значительного выхода продукта – в работе [52] были получены единичные монокристаллы, пригодные для структурного анализа, но не подходящие для проведения магнитных измерений, отсутствуют сведения получении 0 поликристаллических образцов. Кроме того, ничего не известно о попытках расширения семейства соединений и поиске аналогов ильинскита с другими катионами щелочных металлов – рубидия и цезия. Поэтому второй задачей настоящего исследования является поиск и направленный синтез новых соединений $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs), производных от минерала ильинскита.

В результате анализа литературы, посвящённой халькогенитам И халькогенит-галогенидам железа (III) и хрома (III), можно сделать вывод о том, что данный класс соединений насчитывает немного представителей. В основном это соединения железа, для хрома описаны фазы только двух стехиометрий. Также можно отметить, что систематический поиск халькогенитов и халькогенитгалогенидов железа и хрома не проводился, обнаружение соединений различного состава носит случайный характер. Часто удавалось получать новые соединения в виде отдельных мелких кристаллов, редко удаётся встретить сведения о получении однофазных порошкообразных образцов. Интересно отметить, что в литературе не описаны аналоги соединений железа с хромом, за исключением диселенитов железа и хрома, которые, к тому же, изоструктурны. Поэтому актуальную задачу представляет, с одной стороны, поиск новых соединений железа (III) в выбранном классе, а с другой стороны – попытка получения их хромовых аналогов.

48

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы и оборудование

В данной работе использовались следующие реактивы:

 H_2SeO_3 (98%), H_6TeO_6 (ч.), CuO (ос.ч. 9-2), CuCl₂ (> 99%), CuBr₂ (> 99%), Bi₂O₃ (ч.д.а.), Fe₂O₃ (ч.д.а.), Cr (металл. порошок, 99,9%, Реахим), Fe (металл. порошок, 99,9%, Реахим), FeCl₃·6H₂O (ч.), FeBr₃ (> 98%), BiOCl (х.ч.), NaCl (ч.д.а.), KCl (ч.д.а.), RbCl (ч.д.а.), CsCl (ч.д.а.), In₂O₃ (98%), Sc₂O₃ (98%), Y₂O₃ (> 99%), La₂O₃ (> 99%), Nd₂O₃ (> 99%), Sm₂O₃ (> 99%), Eu₂O₃ (EвO-Л), Gd₂O₃ (> 99%), Dy₂O₃ (> 99%), Ho₂O₃ (> 99%), Er₂O₃ (> 99%), Tm₂O₃ (> 99%), Yb₂O₃ (> 99%), Lu₂O₃ (ЛюО-Д), PrCl₃·6H₂O (ч), PrBr₃·6H₂O (ч), TbCl₃·6H₂O (ч).

Указанный фазовый состав реактивов подтверждён методом РФА.

Синтез необходимых прекурсоров осуществляли по следующим методикам:

- SeO₂ получали из селенистой кислоты H₂SeO₃, которую подвергали дегидратации при умеренных температурах (70-80°С) в условиях динамического вакуума. Полученный продукт затем возгоняли в токе смеси осушенного воздуха и NO₂, полученного путем термического разложения нитрата свинца Pb(NO₃)₂ (марки ч.д.а.) [73]. Конечный продукт представлял собой игольчатые кристаллы белого цвета.
- TeO₂ получали методом термического разложения теллуровой кислоты H₆TeO₆ при температуре 600°C [74]. Фазовый состав продукта подтверждали методом РФА.
- Оксогалогениды LnOX получали пирогидролизом гидратов тригалогенидов соответствующих РЗЭ в токе воздуха при температуре 400-500°С в зависимости от вида галогена и РЗЭ [75].
- Безводные FeCl₃ и CrCl₃ получали по методике, описанной в [76]: над нагретой железной стружкой или порошком хрома, соответственно, пропускали ток хлора, полученного при взаимодействии соляной кислоты и перманганата калия.
- FeOCl получали по методике, сходной с описанной в [77]: оксид железа (III) и хлорид железа (III), взятые в стехиометрическом соотношении, перетирали в агатовой ступке, помещали в кварцевую ампулу, которую

запаивали под вакуумом и помещали в отжиговую печь. Отжиг проводили при температуре 370°С в течение 48 часов.

Взятие навесок на воздухе осуществляли на весах Sartorius GP Gem^{Plus} 603S (точность 0.0005 г). Все операции по взятию навесок и подготовке образцов с диоксидом селена проводили в сухом боксе, продуваемом аргоном. Взвешивание SeO₂, FeX₃ (X = Cl, Br), CuX₂ (X = Cl, Br), CrCl₃ осуществляли на весах OHAUS SPU-123 (точность 0.001 г). Общая масса навески не превышала 2 г.

Отжиги исходных смесей проводили в печах типа СНОЛ, Nabertherm. Синтез с применением метода газотранспортных реакций осуществляли в двухзонных печах типа СНОЛ и фирмы «Теплоприбор».

2.2. Синтез образцов

2.2.1. Синтез соединений $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P33; X = Cl, Br)

Для синтеза образцов $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br) и $Cu_3Tb(SeO_3)_2O_2Cl$ применяли методику, описанную в [58]. В качестве исходных реагентов использовали предварительно полученные оксогалогениды РЗЭ (PrOCl, PrOBr и TbOCl), оксид меди (II) CuO и оксид селена (IV) SeO₂. Синтез проводили в соответствии с уравнением реакции:

$3CuO + LnOX + 2SeO_2 = Cu_3Ln(SeO_3)_2O_2X$ (Ln = Pr, Tb; X = Cl, Br)

Смесь исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке, помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Отжиг проводили в печах с контролируемым нагревом. На первом этапе проводили нагрев до температуры 300°C за 12 часов, затем образцы выдерживали при данной температуре в течение 24 часов. На втором этапе температуру повышали до 550°C (нагрев за 6 часов) и вели отжиг при данной температуре в течение 168 часов.

Синтез образцов состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br) проводили в соответствии с разработанной методикой, в которой в качестве исходных реагентов использовали оксид меди (II) CuO, оксид индия или оксид P3Э M₂O₃, соответствующий галогенид меди (II) (CuCl₂ или CuBr₂) и оксид селена (IV) SeO₂. Оксиды индия и P3Э предварительно прокаливали в печи при температуре 500-600°C для удаления следов влаги. Синтез осуществляли в соответствии с уравнением реакции:

 $5CuO + CuX_2 + M_2O_3 + 4SeO_2 = 2Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3 \Im ; X = Cl, Br)

Смесь исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке, помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Отжиг проводили в печах с контролируемым нагревом. На первом этапе проводили нагрев до температуры 300°C за 12 часов, затем образцы выдерживали при данной температуре в течение 24 часов. На втором этапе температуру повышали до 575°C (нагрев за 6-12 часов) и вели отжиг при данной температуре в течение 72 часов.

2.2.2. Синтез соединений $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs)

Для получения соединений со структурой минерала ильинскита использовали оксид меди (II) CuO, хлорид меди (II) CuCl₂, оксид селена (IV) SeO₂ и хлориды щелочных металлов NaCl, KCl, RbCl, CsCl. Хлориды щелочных металлов предварительно выдерживали в сушильном шкафу при температуре 140°C в течение 2-3 часов для удаления следов влаги. Навески исходных веществ брали в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением реакции:

$MCl + CuCl_2 + 4CuO + 2SeO_2 = MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs)

Смесь тщательно перетирали в агатовой ступке и помещали в кварцевые ампулы, которые затем отпаивали под вакуумом. Отжиг проводили в печах с контролируемым нагревом. Шихту, содержащую диоксид селена, нагревали до 300°C за 12 часов, затем выдерживали при данной температуре в течение 24 часов. На втором этапе проводили нагрев до конечной температуры синтеза за 12 часов и вели отжиг в течение 168 часов. Для подбора оптимальных условий синтеза варьировали конечную температуру отжига и провели 4 серии экспериментов для температур 500°C, 450°C, 400°C и 380°C.

2.2.3. Поиск новых халькогенит-хлоридов железа (III)

Поиск новых соединений в системе $FeCl_3$ - Fe_2O_3 - SeO_2 - TeO_2 осуществляли с применением метода газотранспортных реакций (ГТР). В качестве исходных реагентов брали Fe_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в мольном соотношении 1 : 3 : 3 : 1. Смесь гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке и помещали в транспортную кварцевую ампулу (внутренний диаметр 12 мм, длина 16 см, объем 18 см³), которую вакуумировали, запаивали и помещали в двухзонную

горизонтальную печь с заданными температурами зон испарения и конденсации. Температура горячей зоны $t^{\circ}_{1} = 480^{\circ}$ С, температура холодной зоны $t^{\circ}_{2} = 380^{\circ}$ С. Синтез проводили в течение 528 часов (22 суток).

Поиск новых селенит-хлоридов висмута-железа (III) осуществляли с применением ампульного метода синтеза. В качестве исходных реагентов использовали предварительно полученный FeOCl, BiOCl и SeO₂ в мольном соотношении 1 : 1 : 2. Смесь гомогенизировали путём перетирания в агатовой ступке и помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Отжиг проводили в печи с контролируемым нагревом при температуре 300°C в течение 168 часов (7 суток).

2.2.4. Синтез соединений $Bi_2M(SeO_3)_2OCl_3$ (M = Fe, Cr), $Bi_2Fe(SeO_3)_2OBr_3$

Синтез поликристаллических образцов селенит-оксохлоридов висмутажелеза (III) и висмута-хрома (III) осуществляли в соответствии с уравнениями реакций:

$$\begin{split} Bi_2O_3 + MCl_3 + 2SeO_2 &= Bi_2M(SeO_3)_2OCl_3 \ (M = Fe, \ Cr) \\ Bi_2O_3 + FeBr_3 + 2SeO_2 &= Bi_2Fe(SeO_3)_2OBr_3 \end{split}$$

Оксид висмута предварительно прокаливали при температуре порядка 700°С для удаления следов влаги. Операции по взятию навесок хлоридов переходных металлов и диоксида селена проводили в сухом боксе, продуваемом аргоном. Смеси исходных веществ перетирали в агатовой ступке, помещали в кварцевые ампулы. Ампулы вакуумировали, отпаивали и помещали в отжиговые печи с контролируемым нагревом. Шихту нагревали до 300°С за 12 часов, а затем выдерживали при данной температуре в течение 108 часов.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с использованием данных, полученных с дифрактометра STOE STADI-Р (излучение CuK α_1 , Ge (111) монохроматор, $\lambda = 1.5406$ Å). Съёмку проводили при комнатной температуре в интервале углов 20 10-115°. Для обработки полученных дифрактограмм и проведения рентгенофазового анализа образцов использовали стандартный пакет программ STOE WinXPOW и базу данных ICDD PDF2.

Для уточнения кристаллической структуры с применением метода Ритвельда съёмку поликристаллических образцов проводили на дифрактометрах STOE Theta-Theta (СиКа излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, интервал съёмки 5-120° 20) со сцинтилляционным счетчиком и плоским вторичным монохроматором; PANalytical Empirean (СиКа₁, СиКа₂ излучение, интервал съёмки 10-120° 20 с шагом 0.017°) с линейным детектором X'celerator. Уточнение структур соединений осуществляли с помощью программы JANA2006 [78].

2.3.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Съёмку монокристалла $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$, полученного методом газотранспортных реакций, проводили на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II с графитовым монохроматором и CCD детектором (МоКа излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, температура съёмки 90 K). Сбор данных проводили при помощи пакета программ SAINT [79]. Коррекцию поглощения проводили с помощью программы SADABS [80]. Для решения и уточнения структуры использовали пакет программ SHELX [81].

Съёмку монокристалла [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl, полученного методом газотранспортных реакций, проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX II Duo с графитовым монохроматором и CCD детектором (МоКа излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, температура съёмки 120 K). Сбор данных проводили при помощи пакета программ SAINT [79]. Коррекцию поглощения проводили с помощью программы SADABS [80]. Для решения и уточнения структуры использовали пакет программ JANA2006 [78].

2.3.3. Порошковая нейтронная дифракция

Данные нейтронной порошковой дифракции для образца $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$ получены с использованием дифрактометра GEM на источнике нейтронов ISIS (ISIS spallation neutron source, Rutherford Appleton Laboratory, Великобритания). Образец массой 5,18 г помещали в ванадиевый контейнер (внешний диаметр 8 мм), который затем охлаждали в криостате с жидким гелием. Съёмку проводили в диапазоне температур 5-280 К. Уточнение магнитной структуры проводили по данным нейтронной порошковой дифракции методом Ритвельда с применением пакета программ GSAS [82, 83].

2.3.4. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX)

Для определения элементного состава монокристаллов использовали электронный микроскоп Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия), оснащённый системой для проведения рентгеноспектрального анализа Inca Energy 350 X-max 80 (Oxford Instrument, Великобритания).

2.3.5. Термический анализ

Термический анализ образцов проводили на термическом анализаторе (TG-DSC) STA-409 PC/PG (Netzsch, Германия) в потоке высокочистого Ar, скорость нагрева 10 К/мин.

2.3.6. Мёссбауэровская спектроскопия

Железосодержащий образец $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ изучали методом ядерного гамма-резонанса (Мессбауэровской спектроскопии) на ядрах ⁵⁷Fe при комнатной температуре. В качестве источника γ -квантов использовали ⁵⁷Co в матрице родия (⁵⁷Co/Rh). Изомерные сдвиги приводили относительно высокочистого α -Fe-стандарта. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного пакета «SpectrRelax» [84]. Измерения проводились на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

2.3.7. Магнитные измерения

Измерения магнитных свойств осуществлялись на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости (группа проф. А.Н. Васильева) физического факультете МГУ имени М.В. Ломоносова на автоматизированной установке Система Измерения Физических Свойств PPMS-9T «Quantum Design» (Quantum Design Physical Properties Measurement System). Температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости получены в интервале температур 2-300 К в магнитных полях напряжённостью до 9 Т. Температурные зависимости теплоёмкости получали в интервале температур 2-300 К.

3. Результаты и обсуждение

3.1. $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3 \ni ; X = Cl, Br)

3.1.1. Синтез и кристаллическая структура

Образцы состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3Э; X = Cl, Br) получали ампульным методом. В ходе данной работы предложена альтернативная по отношению к описанной в [58] методика синтеза с использованием в качестве исходных веществ оксидов индия и РЗЭ и галогенидов меди (II) вместо оксогалогенидов металлов. Температуру синтеза подбирали экспериментально, опираясь на рекомендованное в [58] значение 550°С. Время отжига составляло около 168 часов (7 суток). Полученные при данных условиях образцы содержали небольшие количества примесей. Для оптимизации методики варьировали конечную температуру отжига с шагом 25°С в сторону её уменьшения и увеличения; таким образом, проводили три серии экспериментов с конечными температурами отжига 525°C, 550°C и 575°C при фиксированном времени отжига 168 часов. На основе рентгенофазового анализа полученных образцов был сделан вывод о том, что оптимальной температурой синтеза является температура 575°С – образцы, полученные при данной температуре, согласно данным РФА, не содержали примесей. На втором этапе варьировали время отжига при выбранной температуре: время отжига при конечной температуре составляло 60, 72, 120 и 168 часов. На основании данных РФА можно заключить, что время отжига может быть сокращено до 72 часов (3 суток). В образцах, время отжига которых при конечной температуре синтеза составляло 60 часов, содержались примеси, в то время как в остальных образцах они отсутствовали. Это свидетельствует о том, что для установления равновесия в системе требуется больше 60 часов. Анализируя дифрактограммы образцов, время отжига которых составляло 72, 120 и 168 часов, можно заключить, что увеличение времени отжига не приводит к видимым изменениям. На основании полученных данных при синтезе образцов использовали оптимизированные условия – конечная температура отжига составляла 575°С, время отжига при конечной температуре – 72 часа. Данная методика позволяет получать чистые образцы в граммовых количествах; так, с применением разработанной методики синтеза удалось получить более 5 граммов образца состава $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$ для нейтронографического исследования.

55

В соответствии с предложенной новой методикой не удаётся получить образцы составов $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br) и $Cu_3Tb(SeO_3)_2O_2Cl$. Празеодим и тербий образуют смешанные оксиды составов Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 , соответственно. Получение сесквиоксидов этих элементов, которые предполагается использовать в качестве исходных реагентов для получения соединений со структурой францисита, представляет собой достаточно трудоёмкую задачу. Поэтому синтез проводили в соответствии с методикой, описанной в [58]: проводили пирогидролиз кристаллогидратов галогенидов празеодима и тербия состава для получения соответствующих оксогалогенидов, которые впоследствии служили исходными реагентами для получения целевых соединений.

Из ряда рассматриваемых лантанидов исключили церий ввиду возможности существования разных степеней окисления у данного элемента. Предположительно сочетание в одной структуре типичного восстановителя – церия (III) и элементов, способных выступать в качестве окислителей (Cu^{2+} , Se^{4+}), может привести к протеканию окислительно-восстановительного взаимодействия. Поэтому в данной работе синтез соединений состава $Cu_3Ce(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br) не проводили.

Всего в рамках работы получены 14 соединений состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2Cl$ (M = Y, In, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и 6 соединений состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2Br$ (M = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Следует отметить, что соединения $Cu_3In(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2Br$, $Cu_3Tb(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Tm(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$ получены впервые. Конечные соединения представляли собой поликристаллические образцы зелёного цвета, устойчивые при хранении в эксикаторе над осушителем. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы не содержали примесных фаз.

Для ряда соединений (Cu₃M(SeO₃)₂O₂Cl (M = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu), Cu₃M(SeO₃)₂O₂Br (M = La, Pr, Nd, Eu)) было проведено уточнение структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. В качестве модели использовали структурные данные для Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl [54]. Все соединения являются изоструктурными. В качестве примера на рисунке 25 приведён профиль уточнения структуры Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl, параметры уточнения приведены в таблице 13, координаты атомов и параметры тепловых колебаний – в таблице 14. Межатомные расстояния в структуре Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl перечислены в таблице 15.



Рис. 25. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl. Вертикальными штрихами отмечены положения рефлексов основной фазы.

Таблица 13

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl методом Ритвельда

Состав	Cu ₃ Lu(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl
Пространственная группа	Pmmn
Дифрактометр	STOE Theta-Theta
Излучение	$CuK_{\alpha}, \lambda = 1.5418 \text{\AA}$
Параметры элементарной ячейки	
<i>a</i> , Å	6.2681(1)
b, Å	9.3756(2)
<i>c</i> , Å	6.9326(1)
$V, Å^3$	407.41(1)
Ζ	2
Температура съёмки, К	293
Диапазон 20, °	10-120
Шаг съёмки, °	0.05
Число уточняемых параметров	46
R_p	0.0216
wR_p	0.0297
wR exp	0.0117

Таблица 14

Атом	Позиция	x	y	Z	$U_{iso},{ m \AA}^2$
Lu(1)	2a	0.25	0.25	0.2658(2)	0.0331(6)*
Cu(1)	4c	0	0	0	0.052(1)*
Cu(2)	2a	0.25	0.25	0.7933(6)	0.048(8)*
Se(1)	4e	0.25	0.5620(2)	0.5911(3)	0.037(1)*
Cl(1)	2b	0.25	0.75	0.147(1)	0.059(3)*
O(1)	4e	0.25	0.120(1)	1.009(1)	0.060(4)
O(2)	8g	0.034(1)	0.5908(8)	0.737(1)	0.051(3)
O(3)	4e	0.25	0.118(1)	0.576(1)	0.041(4)

Координаты атомов и значения тепловых параметров (Å²) соединения Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl. Параметры, отмеченные знаком *, рассчитывали по уравнению $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Таблица 15

Межатомные расстояния в структуре соединения Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl.

Связь		<i>d</i> , Å
Lu(1)–O (1)	x2	2.150(12)
Lu(1)–O (2)	x4	2.324(8)
Lu(1)–O (3)	x2	2.481(12)
Cu(1)–Cl(1)	x2	2.997(2)
Cu(1)–O(1)	x2	1.935(7)
Cu(1)–O(2)	x2	2.022(9)
Cu(2)–O(1)	x2	1.926(12)
Cu(2)–O(3)	x2	1.948(12)
Cu(2)–Cl(1)	x2	3.162(1)
Se(1)–O(2)	x2	1.712(8)
Se(1)–O(3)		1.693(10)

В данной работе впервые получен индиевый аналог францисита состава Cu₃In(SeO₃)₂O₂Cl. Дифрактограмма образца данного соединения приведега на рисунке 26. Следует отметить, что рентгенограмма индиевого образца схожа с рентгенограммами других соединений из рассматриваемого семейства. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показал отсутствие рефлексов известных фаз, набор линий практически полностью соответствует соединениям со Если сравнивать дифрактограммы структурой францисита. индиевого И лютециевого образцов (рисунок 26), можно отметить характерный сдвиг линий $Cu_3In(SeO_3)_2O_2Cl$ В сторону больших значений 2θ по сравнению с $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$, что можно объяснить разницей в ионных радиусах катионов In^{3+} и Lu^{3+} ($r(In^{3+}) = 0.92$ Å, $r(Lu^{3+}) = 0.977$ Å для KЧ = 8). На рентгенограмме наблюдаются рефлексы, которые отсутствуют на регтгенограммах других

соединений семейства, однако их не удалось приписать известным фазам. Это позволяет сделать предположение о том, что структура данного соединения францисита. Ho является производной от структуры несмотря на структуры нового соединения предположительное сходство co структурой францисита, провести индицирование дифрактограммы образца Cu₃In(SeO₃)₂O₂Cl не удалось.



Рис. 26. Дифрактограммы образцов Cu₃Lu(SeO₃)₂O₂Cl (вверху) и Cu₃In(SeO₃)₂O₂Cl (внизу).

Образования соединения Cu₃Sc(SeO₃)₂O₂Cl не наблюдалось ни в одном из проведённых экспериментов. Это можно объяснить размерным фактором – катион скандия обладает очень малым ионным радиусом, что, вероятнее всего, не способствует формированию устойчивой структуры.

В таблице 16 приведены параметры элементарных ячеек всех соединений со структурой минерала францисита, полученные в данной работе, в сравнении с литературными данными для $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Er(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$. Как видно из приведённых данных, с уменьшением радиуса вводимого катиона РЗЭ происходит плавное уменьшение

параметров ячейки. Аналогичная монотонная зависимость наблюдается при замене галогенид-иона: введение бромид-иона с большим значением радиуса приводит к увеличению параметров ячейки.



Рис. 27. Сетка из ионов Cu²⁺ в структуре францисита: проекция на плоскость *ab* (a), проекция на плоскость *bc* (b). Позиции Cu(1) и Cu(2) обозначены на рисунке. Зависимость расстояний Cu(1)-Cu(1) и Cu(1)-Cu(2), а также степени искажения сетки кагоме (угол Cu(1)-Cu(2)-Cu(1)) от ионного радиуса катиона металла в соединениях Cu₃M(SeO₃)₂O₂Cl со структурой францисита (*c*).

Проанализировав структурные характеристики соединений, полученных в данной работе и описанных в литературе [57, 58], можно проследить, как изменяются геометрические параметры сетки кагоме из атомов меди в структуре $Cu_3M(SeO_3)_2O_2Cl (M = Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu)$ при замене атома

висмута на атомы РЗЭ. На рисунке 27 приведена зависимость величин расстояний Cu(1)-Cu(1) и Cu(1)-Cu(2) от радиуса иона M³⁺. Следует отметить, что данная зависимость является практически монотонной: наблюдается тенденция к уменьшению длин контактов медь-медь с уменьшением радиуса вводимого иона.

Полученные результаты позволяют проследить зависимость степени искажения сетки кагоме от радиуса вводимого иона (рисунок 27). В данном случае монотонности не наблюдается, установить корреляции между радиусом катиона M^{3+} и степенью искажения сетки кагоме не удаётся.

3.1.2. Магнитные свойства

Все полученные в рамках данной работы соединения со структурой францисита можно разделить на две группы. К первой относятся соединения, в которых катион M^{3+} не имеет неспаренных электронов, а потому обладает суммарным магнитным моментом, равным нулю; магнитные свойства таких соединений обусловлены поведением подсистемы из катионов Cu^{2+} . Это соединения $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3La(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br) и $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$. К этой же группе следует отнести соединения европия $Cu_3Eu(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), в которых катион Eu^{3+} обладает нулевым магнитным моментом. Во вторую группу входят соединения, в которых ион редкоземельного элемента обладает ненулевым магнитным моментом; в таких соединениях магнитное поведение изменяется за счёт взаимного влияния магнитного момента иона РЗЭ и подсистемы из катионов меди (II).

На некоторых полученных в работе поликристаллических образцах соединений со структурой францисита были проведены измерения магнитной восприимчивости и теплоёмкости в широком интервале температур, а также измерения намагниченности в зависимости от напряжённости прикладываемого магнитного поля.

Таблица 16

	$\mathbf{D}(\mathbf{M}^{3+}) \stackrel{\text{s}}{\to} \mathbf{I}(0)$		Cu ₃ M(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl				Cu ₃ M(SeO ₃) ₂ O ₂ Br				
	$\mathbf{K}(\mathbf{M}), \mathbf{A}[00]$	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³	a, Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³		
Bi [54]	1.17	6.3540(4)	9.6350(5)	7.2330(4)	442.81(4)	6.3900(3)	9.6940(4)	7.2870(3)	451.39(3)		
La	1.16	6.39407(18)	9.7310(3)	7.1547(2)	445.17(2)	6.40071(5)	9.75675(7)	7.17800(5)	448.267(6)		
Pr	1.126	6.37677(11)	9.64742(7)	7.09831(11)	436.68(1)	6.38259(4)	9.68548(7)	7.12157(5)	440.244(5)		
Nd [58]	1.109	6.37775(10)	9.62685(16)	7.09341(11)		6.36840(8)	9.64497(14)	7.10058(10)	436.139(10)		
Sm	1.079	6.34616(4)	9.56090(7)	7.04378(5)	427.382(6)			-			
Eu	1.066	6.3384(1)	9.5341(2)	7.0273(1)	424.67(2)	6.34440(7)	9.57597(12)	7.05978(9)	428.908(9)		
Gd	1.053	6.3252(2)	9.5092(3)	7.0207(2)	422.28(2)			-			
Tb	1.04	6.31785(15)	9.4874(2)	7.0049(2)	419.88(2)						
Y [58]	1.019	6.30963(5)	9.45637(7)	6.98355(5)							
Er [57]	1.004	6.299(1)	9.432(3)	6.967(2)	413.92(2)						
Tm	0.994	6.28719(16)	9.4111(2)	6.95120(18)	411.30(2)						
Yb	0.985	6.28278(3)	9.39486(5)	6.93291(3)	409.221(3)						
Lu	0.977	6.2681(1)	9.3756(2)	6.9326(1)	407.41(1)						

Параметры элементарных ячеек соединений $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = Bi, P3Э; X = Cl, Br) (пр. гр. *Рттп*, Z = 2).

*Соединения Cu₃M(SeO₃)₂O₂Br (M = Tb, Y, Er, Tm, Yb, Lu) не образуются – соответствующие ячейки в таблице выделены серым цветом.

и её обработка по закону Кюри-Вейсса позволяют рассчитать температуру Вейсса эффективный магнитный момент. Для каждого конкретного соединения И температура Вейсса имеет разное значение и разный знак: положительное значение этой константы свидетельствует о преобладании ферромагнитных взаимодействий в системе, отрицательное – о преимущественно антиферромагнитном обмене. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента для указанных соединений лежат в диапазоне от $1,81\mu_B$ до $1,95\mu_B$ (рассчитанное значение для иона Cu²⁺ составляет 1,73µ_B). Приложение магнитного поля приводит к уширению максимума и сдвигу температуры Нееля в область более низких значений. В сильных полях происходит разрушение антиферромагнитного порядка – все спины ориентируются параллельно приложенному полю, это отражается на кривых $\chi(T)$ и $C_{n}(\mathbf{T})$ максимум исчезает. Значения температур антиферромагнитного упорядочения T_N и температур Вейсса для соединений Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl, $Cu_3La(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Eu(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$ приведены в таблице 17.



Рис. 28. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединения Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl при приложении поля напряжённостью 1-9 T с шагом 1 T; на вставке представлены зависимость χ(T) в поле 0,1 T (чёрная сплошная линия, аппроксимация по закону Кюри-Вейсса в области высоких температур показана красной штриховой линией) и температурная зависимость константы Кюри (*a*). Температурные зависимости теплоёмкости соединения Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl при приложении поля напряжённостью 0-5 T с шагом 1 T (*b*).

Полевые зависимости для Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl представлены на рисунке 29. Обращает себя внимание характерный районе 2,5 Τ, на ИЗЛОМ В свидетельствующий о наличии метамагнитного перехода при низких температурах. Метамагнитные переходы наблюдаются во всех исследованных соединениях со францисита, структурой значения критического поля B_C, котором при 63 наблюдаются данные переходы в соединениях $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3La(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Eu(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$, приведены в таблице 3.4.



Рис. 29. Полевые зависимости намагниченности соединения Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl в интервале температур 5-30 K с шагом 5 K; на вставке представлена зависимость M(B) при температуре 2 K (чёрная кривая) и производная намагниченности по полю (красная кривая).

На основании данных, полученных при установлении структурных и магнитных характеристик рассмотренных соединений, содержащих немагнитные катионы РЗЭ, можно сделать вывод о том, что уменьшение радиуса вводимого катиона М³⁺ приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, а следовательно, и к уменьшению межатомных расстояний Cu-Cu в структуре. В свою очередь, изменение геометрических характеристик оказывает влияние на величины параметров магнитных взаимодействий: уменьшение расстояний между атомами меди приводит к увеличению температуры Нееля, а также к увеличению значения критического поля метамагнитного перехода.

В рамках выполнения данной работы было проведено нейтронографическое исследование образца $Cu_3Y(SeO_3)_2O_2Cl$ с целью уточнения магнитной структуры данного соединения и построения спиновой модели. На рисунке 30 представлены профили уточнения магнитной структуры с применением метода Ритвельда при температурах выше T_N и ниже температуры антиферромагнитного перехода. При низких температурах на нейтронограмме наблюдаются два магнитных рефлекса (d = 4.5Å и 4.9Å). По результатам уточнения магнитной структуры, а также используя данные, полученные ранее для соединения $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Br$ [59], удалось установить спиновую модель, описывающую поведение соединений со структурой минерала францисита, содержащих немагнитные ионы M^{3+} (рисунок 31).

Таблица 17

	a, Å	<i>b</i> , Å	c, Å	T _N , K	Θ, Κ	В _С , Т (при Т = 5 К)		
Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl [54]	6.3540(4)	9.6350(5)	7.2330(4)	24.2	51	-		
Cu ₃ La(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.39407(18)	9.7310(3)	7.1547(2)	31.2	52.9	2.40		
Cu ₃ Eu(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.3384(1)	9.5341(2)	7.0273(1)	36	73	2.6		
Cu ₃ Y(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.30963(5)	9.45637(7)	6.98355(5)	36.3	75	2.6		
Cu ₃ Lu(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.2681(1)	9.3756(2)	6.9326(1)	38	86	3.0		
Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Br [54, 59]	6.3900(3)	9.6940(4)	7.2870(3)	27.4	80	0.8		
Cu ₃ La(SeO ₃) ₂ O ₂ Br	6.40071(5)	9.75675(7)	7.17800(5)	34.3	55.1	2.45		

Структурные параметры и магнитные характеристики соединений $Cu_3M(SeO_3)_2O_2Cl$ (M = Bi, Y, La, Eu, Lu) и $Cu_3M'(SeO_3)_2O_2Br$ (M' = Bi, La)



Рис. 30. Экспериментальные, рассчитанные и разностные нейтронограммы соединения Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl, полученные при температурах 280 K (*a*) и 5 K (*b*). Вертикальными штрихами отмечены положения рефлексов основной фазы.



Рис. 31. Спиновая модель для соединений Cu₃M(SeO₃)₂O₂X (M = Bi, La, Eu, Y, Lu; X = Cl, Br). Зелёным цветом обозначены атомы меди в кристаллографической позиции Cu(1), красным – атомы меди в кристаллографической позиции Cu(2).

Среди соединений со структурой францисита, содержащих магнитные катионы РЗЭ, исследованы с точки зрения магнитных свойств Cu₃Sm(SeO₃)₂O₂Cl и Cu₃Yb(SeO₃)₂O₂Cl. Магнитное поведение этих фаз отличается от вышеперечисленных соединений, содержащих катионы металла с нулевым магнитным моментом.

В самариевого соединения Cu₃Sm(SeO₃)₂O₂Cl на кривой случае зависимости магнитной восприимчивости (рисунок 32, aтемпературной наблюдаются два острых максимума: один при T_N = 35 K соответствует антиферромагнитному упорядочению в подсистеме из атомов меди, аналогично тому, как это наблюдалось в описанной ранее группе соединений; второй максимум, наблюдаемый при T_C = 8.5 K, обусловлен спин-переориентационным переходом в подсистеме меди, индуцированным магнитным моментом катиона самария (III) с S = 5/2. Эти переходы подтверждаются наличием двух аномалий λ типа, присутствующих на зависимости теплоёмкости от температуры (рисунок 32, *b*).



Рис. 32. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединения Cu₃Sm(SeO₃)₂O₂Cl
при приложении поля напряжённостью 0.02 T; зависимости получены в режимах FC (синяя линия)
и ZFC (чёрная линия); на вставке представлены зависимость χ(T) в поле 0,02 T (чёрная сплошная линия, аппроксимация по закону Кюри-Вейсса в области высоких температур показана красной штриховой линией) и температурная зависимость константы Кюри (*a*). Температурные зависимости теплоёмкости соединения Cu₃Sm(SeO₃)₂O₂Cl при приложении поля напряжённостью 0-9 T; на вставке показана температурная зависимость магнитной энтропии (*b*).

Что касается полевых зависимостей намагниченности, полученных для $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$, то их вид существенно меняется в зависимости от температуры (рисунок 33): при высоких температурах кривая гладкая, насыщение не достигается даже при высоких значениях напряжённости приложенного магнитного поля; ниже T_N на кривой наблюдается излом, соответствующий метамагнитному переходу, и

гистерезис, наличие которого обусловлено *f-d*-взаимодействием магнитных подсистем ионов РЗЭ и ионов меди (II). Ниже температуры второго перехода (T $< T_C$) форма петли гистерезиса усложняется; по-видимому, это может быть обусловлено тонкими эффектами взаимного влияния магнитных моментов ионов Sm³⁺ и Cu²⁺ при низких температурах, не исключается вклад магнитной анизотропии. Однако для более точной трактовки подобного хода кривой намагниченности требуются более детальные исследования.



Рис. 33. Полевые зависимости намагниченности соединения Cu₃Sm(SeO₃)₂O₂Cl, полученные при температурах 2-50 K; на вставке представлены производные намагниченности по напряжённости поля в зависимости от напряжённости магнитного поля при разных температурах.

Аналогичное поведение наблюдается и в случае соединения, содержащего ионы иттербия $Cu_3Yb(SeO_3)_2O_2Cl$. На кривой $\chi(T)$ также наблюдаются два максимума при T_N = 36.7 К (антиферромагнитное упорядочение в подсистеме из ионов меди (II)) и при $T_R = 8.7$ К (спин-переориентационный переход) (рисунок 34, а). Эти два перехода подтверждаются на кривой $C_p(T)$, однако в отличие от аналогичной зависимости для самариевого соединения, в данном случае при более то высокой температуре наблюдается аномалия λ -типа, В время как низкотемпературный переход является переходом первого рода (рисунок 32, b).



Рис. 34. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединения $Cu_3Yb(SeO_3)_2O_2Cl$ при приложении поля напряжённостью 1-9 T; на вставке представлены зависимость $\chi(T)$ в поле 1

Т (чёрная сплошная линия) и 1/χ(Т) (синяя кривая, аппроксимация по закону Кюри-Вейсса в области высоких температур показана красной штриховой линией) (*a*). Температурные зависимости теплоёмкости соединения Cu₃Yb(SeO₃)₂O₂Cl при приложении поля напряжённостью 0-4 T (*b*).

В таблице 18 суммированы данные о структурных и магнитных характеристиках фаз $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3Yb(SeO_3)_2O_2Cl$, содержащих ионы РЗЭ, обладающие ненулевым магнитным моментом. Как видно из приведённых данных, в представленных соединениях в целом сохраняется тенденция, аналогичная ситуации в описанном ранее ряду соединений с немагнитными катионами металлов: уменьшение радиуса вводимого катиона приводит к уменьшению геометрических характеристик, таких как параметры элементарной ячейки и длины связей между атомами в структуре. Вследствие этого происходит закономерное увеличение температуры Нееля, а также температуры спинпереориентационного перехода. На основании экспериментальных данных можно судить о том, что в самариевом и иттербиевом соединении реализуются метамагнитные переходы, однако точно установить значение критического поля перехода при низких температурах представляется затруднительным вследствие сложного поведения двух магнитных подсистем.

Таблица 18

Структурные параметры и магнитные характеристики соединений $Cu_3Sm(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_2Yb(SeO_2)_2O_2Cl$

	a, Å	b, Å	c, Å	T _N , K	T _R , K
Cu ₃ Sm(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.34616(4)	9.56090(7)	7.04378(5)	35	8.5
Cu ₃ Yb(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	6.28278(3)	9.39486(5)	6.93291(3)	36.7	8.7

Таким образом, с одной стороны, в данных соединениях проявляются свойства, характерные для всех представителей семейства соединений со структурой францисита, а с другой стороны, в целом магнитное поведение в данных соединениях становится гораздо более сложным и затруднительным для интерпретации.

3.2. $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs)

Синтез образцов состава $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs) осуществляли ампульным методом. Как было отмечено в обзоре литературы, предложенная в работе [52] методика синтеза сложна для воспроизведения и не позволяет получить конечное соединение с хорошим выходом. Поэтому в первую очередь необходимо было разработать методику, позволяющую получать существенные количества вещества с минимальным содержанием примесей.

В качестве исходных реагентов были выбраны хлориды соответствующих щелочных металлов, а также хлорид меди (II), оксид меди (II) и оксид селена (IV). На первом этапе перед нами стояла задача установить, будет ли протекать взаимодействие между выбранными исходными веществами и происходить образование искомых фаз. Отработку методики проводили на составах NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ и KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃. Для каждого состава брали навески исходных веществ в стехиометрическом соотношении (серия 1) и с пятикратным избытком хлорида щелочного металла (серия 2). Температуру отжига выбрали равной 450°С. Выбор такой температуры был сделан на основе имеющихся литературных данных (в работе [52] температура составляла 500°С), а также на основе сведений о термической устойчивости селенитов. Известно, что обычно селениты сложного состава разлагаются при температурах порядка 500-600°С, поэтому слишком высокие температуры выбирать нецелесообразно. С другой стороны, при относительно низких температурах (300-350°C) реакция может протекать в течение достаточно длительного периода времени. Исходя из этих посылок, в качестве тестовой температуры синтеза была выбрана температура 450°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов показал, что во всех случаях происходило образование фаз искомого состава, однако образцы содержали примеси исходных хлоридов натрия и калия, не вступивших во взаимодействие.

Наименьшее примесей содержал образец $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$, количество полученный при отжиге стехиометрической смеси исходных реагентов. Данный проанализирован дифференциальной образец был методом сканирующей калориметрии (ДСК), термограмма приведена на рисунке 35. Данные термического анализа позволили сделать вывод о том, что термическое разложение соединения $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ начинается при температуре порядка 400-430°C, поэтому в качестве температур отжига для оптимизации методики синтеза были выбраны значения 400°С (серия 3) и 380°С (серия 4).

На основании рентгенофазового анализа полученных образцов можно заключить, что оптимальной температурой синтеза соединений со структурой минерала ильинскита является температура 380°С: образец состава NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, полученный в данных условиях, содержал наименьшее количество примесей, а образец состава KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ по данным РФА не содержал примесей. Время отжига выбрали равным 120 часам (5 суток); при увеличении продолжительности отжига в случае образца, содержащего натрий, изменений на дифрактограмме не наблюдалось.



Рис. 35. Термограмма образца КСu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, полученного при температуре 450°С

На основе рентгенофазового анализа образцов номинального состава MCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ (M = Na, K, Rb, Cs) (температура отжига 380°C, время синтеза 120 ч) можно сделать вывод о том, что образование искомых фаз с рубидием и цезием не происходит – в конечной смеси после отжига содержались хлориды рубидия и цезия, соответственно, а также одна из модификаций селенита меди (II) 70 $CuSeO_3$, Cu_2OSeO_3 и селенит-оксохлорид меди (II) $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$. Образование фазы NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ наблюдалось, однако образцы, полученные при разных температурах отжига, неизменно содержали значительное количество примесей. Часть образца, полученного 380°C, рефлексов на рентгенограмме при индицируется в предположении ромбической сингонии (пр. гр Рпта) с параметрами a = 17.737(12) Å, b = 6.436(4) Å, c = 10.548(7) Å, объем ячейки V = 1204.2(2) Å³. Данные параметры ячейки коррелируют с приведёнными в литературе для монокристалла состава NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ [52].

По данным порошковой рентгеновской дифракции для образца KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ было проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Профиль уточнения представлен на рисунке 36. Полученные параметры ячейки согласуются с приведёнными в литературе [52].



Рис. 36. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$. Вертикальными штрихами отмечены положения рефлексов основной фазы. *Pnma*, *a* = 18.133(8) Å, *b* = 6.438(3) Å, *c* = 10.546(6) Å, *R*₁ = 0.019, *R*_p = 0.013, *wR*_p = 0.018.

На полученном образце KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ были проведены измерения магнитной восприимчивости и теплоёмкости в широком интервале температур (рисунок 37). На зависимости χ (T) наблюдается широкий максимум в интервале температур 25-120 K, который соответствует установлению ближнего магнитного порядка в системе из ионов меди (II). Согласно данной зависимости, дальний порядок в системе не устанавливается вплоть до самых низких температур. Зависимость $1/\chi$ (T) аппроксимируется по закону Кюри-Вейсса с параметрами $\theta = -60$ K, C = 2.3 ети·K/моль. Отрицательное значение температуры Вейсса

свидетельствует о преимущественно антиферромагнитных взаимодействиях в системе. Величина эффективного магнитного момента составляет 1.91µ_B.



Рис. 37. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ при приложении магнитного поля напряжённостью 0.5 T и 5 T; на вставке представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости (сплошная красная линия) и её аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (зелёная линия) (*a*). Полевая зависимость намагниченности при T = 1.5 K (синяя линия) и температурная зависимость теплоёмкости (красная линия) $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (*b*).

Отсутствие дальнего магнитного порядка в калиевом аналоге ильинскита подтверждается измерениями температурной зависимости теплоёмкости (рисунок 37. *b*). Ha ланной зависимости не наблюдается аномалии λ -типа. свидетельствующей о наличии магнитного фазового перехода. Применение комплекса методов исследований, включающего квантовохимические расчёты, соединения позволило определить характер магнитного поведения $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ как квазиодномерного магнетика с фрустрированными взаимодействиями между одномерными единицами (спиральными лестницами). Стоит отметить, что в данном соединении реализуются ферромагнитные и антиферромагнитные взаимодействия, а косвенный обмен осуществляется через селенитные группировки.

3.3. $Bi_2M(SeO_3)_2OX_3$ (M = Fe, Cr; X = Cl, Br)

3.3.1. Синтез и кристаллическая структура

Одной из задач настоящей работы является поиск новых халькогенитов и халькогенит-галогенидов железа (III) и хрома (III). В данной работе осуществлялся поиск новых сложных селенит-галогенидов железа (III)-висмута. Катион висмута (III) обладает неподелённой электронной парой, которая в зависимости от
особенностей структуры может проявлять стереохимическую активность. В соответствии с концепцией, обозначенной в постановочной части, наличие ионов с неподелёнными парами электронов может повысить вероятность образования структурных фрагментов пониженной размерности. В соответствии с данным предположением в качестве парного к железу (III) элемента для образования сложных селенит-галогенидов был выбран висмут.

Поиск проводили методом ампульного синтеза. При отжиге смеси, содержавшей FeOCl, BiOCl и SeO₂ в качестве исходных компонентов, при температуре 300°C в течение 168 часов наблюдали образование игольчатых кристаллов тёмного красно-коричневого цвета. Анализ монокристалла с применением метода рентгеновской дифракции позволил установить состав и уточнить структуру нового соединения – сложного селенит-оксохлорида железа (III)-висмута Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃. Параметры уточнения кристаллической структуры полученного соединения приведены в таблице 19.

Таблица 19

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической

Формула соединения	Bi ₂ Fe(SeO ₃) ₂ OCl ₃
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i>
<i>a</i> , Å	8.5703(18)
b, Å	7.1374(15)
<i>c</i> , Å	8.6043(18)
<i>β</i> , °	107.090(3)
$V, Å^3$	503.08(19)
Ζ	2
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	44.355
Температура съёмки, К	90(2)
Излучение	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
<i>R</i> , %	5.40
$R_w, \%$	8.89
GOF	0.999

структуры соединения состава Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃

В структуре $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ атомы висмута занимают лве кристаллохимически неэквивалентные позиции и находятся в смешанном кислорода образуя окружении атомов И хлора, сильно искажённые координационные полиэдры $[Bi(1)O_4Cl_3]$ и $[Bi(2)O_3Cl_3]$; атомы железа окружены атомами кислорода и образуют практически идеальные октаэдры [FeO₆] (рис. 38). Искажение полиэдров висмута объясняется, по-видимому, стереохимической активностью неподелённой электронной пары атома висмута.

Атомы селена находятся в окружении атомов кислорода, формируя группировки SeO₃. Наличие неподелённой электронной пары Е у атома селена приводит к образованию пирамид [SeO₃E]. Координаты атомов и параметры тепловых колебаний представлены в таблице 20, расстояния между атомами в структуре приведены в таблице 21.



Рис. 38. Координационные полиэдры атомов Bi(1), Bi(2) и Fe в структуре Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃.

Структура соединения $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ представлена на рисунке 39. Октаэдры [FeO₆] соединены вершинами через общий атом кислорода O(3) в зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси *b*. С висмутовыми полиэдрами октаэдры [FeO₆] соединяются общими рёбрами O(1)–O(3) (в случае [Bi(1)O₄Cl₃]) и вершинами O(2) (в случае [Bi(2)O₃Cl₃]). В свою очередь, полиэдры висмута соединены друг с другом вершинами – атомами хлора Cl(1) и Cl(2). С селенитными группировками [Se(1)O₃] и [Se(2)O₃] полиэдры железа соединены через атомы кислорода O(2) и O(1). Атомы O(4) и O(5) являются общими для селенитных пирамид и полиэдров висмута. Таким образом, структура Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ представляет собой каркас из полиэдров железа и висмута, в котором селенитные группировки играют роль дополнительных связующих звеньев между октаэдрами [FeO₆] и искажёнными полиэдрами висмута. Длина расстояния Fe–Fe в пределах цепи составляет 3.569(1) Å, в то время как расстояние между атомами железа в соседних цепях намного больше – 8.570(2) Å и 8.604(2) Å.

Таблица 20

Атом	x	x y		$U_{ani},{ m \AA}^2$		
Bi(1)	0.79804(7)	0.25	0.75851(8)	0.00911(18)		
Bi(2)	0.72507(7)	0.25	0.26606(8)	0.00918(19)		
Se(1)	0.26196(19)	0.25	0.1778(2)	0.0079(4)		
Se(2)	0.3918(2)	0.25	0.7856(2)	0.0080(3)		
Fe(1)	0.5	0	0.5	0.0076(5)		
Cl(1)	0.9754(5)	0.25	0.5229(5)	0.0133(9)		
Cl(2)	0.8828(3)	0.0153(4)	1.1201(3)	0.0110(6)		
O(1)	0.7040(9)	-0.0615(11)	0.6861(10)	0.0091(17)		
O(2)	0.6287(9)	-0.0628(11)	0.3443(9)	0.0088(17)		
O(3)	0.6044(14)	0.25	0.5222(14)	0.010(2)		
O(4)	0.5939(13)	0.25	0.8743(13)	0.0078(17)		
O(5)	0.4345(13)	0.25	0.1261(13)	0.0078(17)		

Координаты атомов и значения тепловых параметров (Å²) соединения Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃

Таблица 21

Длины связей между атомами в структуре Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃

Связь		Расстояние	Связь		Расстояние
Bi(1)-O(3)		2.214(11)	Bi(2)-O(3)		2.696(12)
Bi(1)-O(4)		2.253(11)	Se(1)-O(5)		1.665(11)
Bi(1)-O(1)	x 2	2.384(8)	Se(1)-O(1)	x 2	1.751(8)
Bi(1)-Cl(1)		2.869(4)	Se(2)-O(4)		1.675(11)
Bi(1)-Cl(2)	x 2	3.237(4)	Se(2)-O(2)	x 2	1.718(8)
Bi(2)-O(5)		2.427(11)	Fe-O(3)	x 2	1.980(5)
Bi(2)-O(2)	x 2	2.539(8)	Fe-O(2)	x 2	2.020(8)
Bi(2)-Cl(1)	x 2	2.589(4)	Fe-O(1)	x 2	2.041(8)
Bi(2)-Cl(2)		2.685(3)			

Новый селенит-оксохлорид железа(III)-висмута $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ был получен также в виде поликристаллического образца методом ампульного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали FeCl₃, Bi_2O_3 и SeO₂, взятые в мольном соотношении 1 : 1 : 2. Выбор оптимальной температуры синтеза осуществлялся на основании данных ДТГ анализа монокристаллов $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$, согласно которым вещество разлагается при температуре порядка 380-400°C (рисунок 40), поэтому отжиг проводили при сравнительно низкой температуре 300°C.



Рис. 39. Кристаллическая структура соединения Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ (проекции вдоль осей *a* (*a*), *b* (*b*) и *c* (*c*)). Серым цветом показаны полиэдры висмута, коричневым – полиэдры железа; атомы кислорода обозначены красным цветом, атомы хлора – зелёным, атомы селена – жёлтым.

Конечный продукт представлял собой порошок желтовато-коричневого цвета. Согласно данным РФА, поликристаллический образец содержал небольшое количество примеси оксохлорида висмута BiOCl. Увеличение времени отжига позволяет лишь незначительно уменьшить содержание примесной фазы в образце.



Рис. 40. Термограмма образца Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃

Попытки синтеза бромидного аналога нового соединения состава Bi₂Fe(SeO₃)₂OBr₃ оказались неудачными, образования искомого соединения не наблюдали. Однако в ходе данной работы был получен другой аналог, содержащий хром, – соединение состава $Bi_2Cr(SeO_3)_2OCl_3$. На дифрактограмме данного образца присутствует набор рефлексов, отвечающий соединению co структурой $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$. Проведённый рентгенофазовый анализ показал наличие значительного количества примеси оксохлорида висмута в образце. Удалось провести индицирование дифрактограммы методом аналогии в предположении моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/m$) с параметрами a =8.544(5) Å, b = 7.120(3) Å, c = 8.579(4) Å, $\beta = 107.00(3)^{\circ}$, V = 499.0(6) Å³; Figure of Merit F (36) = 17.0. Результат индицирования приведен в таблице 22.

В таблице 23 для сравнения приведены параметры элементарных ячеек двух новых изоструктурных селенит-оксохлоридов железа (III)-висмута и хрома (III)висмута. Можно отметить, что при замене катиона железа на катион хрома, имеющий меньший радиус ($r(Fe^{3+}) = 0.645$ Å, $r(Cr^{3+}) = 0.615$ Å для KЧ = 6, высокоспиновое состояние), происходит уменьшение параметров элементарной ячейки.

Таблица 23

	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, °	V, Å ³
Bi ₂ Fe(SeO ₃) ₂ OCl ₃	8.5703(18)	7.1374(15)	8.6043(19)	107.090(3)	503.08(19)
Bi ₂ Cr(SeO ₃) ₂ OCl ₃	8.544(5)	7.120(3)	8.579(4)	107.00(3)	499.0(6)

Параметры элементарных ячеек соединений $Bi_2M(SeO_3)_2OCl_3$ (M = Fe, Cr) (пр. гр. $P2_1/m$)

3.3.2. Магнитные свойства

На поликристаллическом образце $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ были проведены измерения магнитной восприимчивости в широком интервале температур. На рисунке 41 приведена зависимость $\chi(T)$ для данного соединения, на которой виден широкий максимум с $T_{max} \sim 130$ К. Его наличие характерно для соединений с магнитными системами пониженной размерности. При низких температурах наблюдается острый максимум, соответствующий антиферромагнитному упорядочению в подсистеме, образованной ионами Fe³⁺ ($T_N = 13$ K). Высокотемпературный участок зависимости $\chi(T)$ может быть аппроксимирован в

Таблица 22

Результат индицирования дифрактограммы	соединения $B_{12}Cr(SeO_3)_2OCI_3$
----------------------------------------	-------------------------------------

N⁰	<u>№ h k l</u>		Int	d _{obs} ,Å	d _{calc} ,Å	
1	0	1	1	73.3	5.3875	5.3771
2		not	indexed	21.0	5.1274	
3	-1	1	1	10.5	4.9608	4.9482
4	2	0	0	67.3	4.0896	4.0853
5	-2	1	1	22.6	3.6022	3.6024
6	0	2	0	100.0	3.5599	3.5598
	0	1	2	3.5542		
7	-2	0	2	18.5	3.4394	3.4410
8	2	0	1	8.0	3.2923	3.2929
9	1	2	0	12.7	3.2596	3.2635
10	2	1	1	23.9	2.9864	2.9887
11	- 1	2	1	14.8	2 9165	2 9176
12	_2	2	1	37.3	2.7183	2.7170
12	-2	2	1	97.5 80.4	2.7005	2.7092
13	2	2	0	16.2	2.0039	2.0050
14	-5	0	2	2 6512	2.0317	2.0340
15	-1	1	5	2.0315	25116	2 5462
15	2	0	2	25.7	2.3440	2.3402
16	3	1	0	2.5457	0 4000	2 4972
10	-3	1	2	13.9	2.4885	2.48/3
17	-2	2	2	20.6	2.4/36	2.4/41
18	2	2	1	7.2	2.4166	2.4173
19	0	3	l	21.5	2.2787	2.2797
• •	1	3	0	2.2790		
20	3	1	l	7.4	2.2615	2.2612
21	-3	1	3	7.0	2.1828	2.1835
22	-1	3	2	15.7	2.0643	2.0650
	-2	3	1	2.0634		
23	-4	1	1	12.2	2.0448	2.0439
	4	0	0	2.0426		
24	2	1	3	10.3	1.9380	1.9400
	3	1	2	1.9378		
25	1	3	2	10.4	1.9256	1.9266
	2	3	1	1.9253		
26	-3	1	4	8.7	1.8640	1.8647
	1	0	4	1.8647		
27	-1	3	3	4.7	1.8261	1.8255
28	-4	2	2	13.9	1.8005	1.8012
29	0	4	0	39.6	1.7804	1.7799
30	4	2	0	15.0	1.7719	1.7717
	-2	3	3	1.7709		
31	3	0	3	5.4	1.6966	1.6975
	-4	2	3	1.6961		
32	-2	1	5	9.1	1.6578	1.6578
33	2	0	4	8.2	1.6492	1.6497
	-3	3	3	1.6494		
34	0	4	2	15.1	1.6327	1.6328
	-3	0	5	1.6321		
	2	4	0	1.6318		
35		not	indexed	6.6	1.5889	
36	3	3	2	5.6	1.5354	1.5355
	-5	2	1	1.5346		



Рис. 41. Температурная зависимость магнитной восприимчивости Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ (синяя линия) и её аппроксимация по модели невзаимодействующих цепей Гейзенберга с антиферромагнитным внутрицепочечным взаимодействием (красная линия). На вставке представлена зависимость производной теплоёмкости по температуре от квадрата температуры.

предположении модели невзаимодействующих гейзенберговских цепей с антиферромагнитным внутрицепочечным обменом.

Образец $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ охарактеризован методом спектроскопии Мёссбауэра на ядрах ⁵⁷Fe. Спектры записывали при T = 300 K (выше температуры антиферромагнитного упорядочения) и при T = 4.6 K (ниже температуры антиферромагнитного упорядочения) (рисунок 42).



Рис. 42. Мёссбауэровские спектры $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$, полученные при температуре 300 К (*a*) и 4.6 К (*b*).

Спектр, полученный при комнатной температуре (рисунок 40, *a*), может быть описан одним квадрупольным дублетом с величиной изомерного сдвига $\delta_{300 \text{ K}}$

= 0.39±0.01 мм/с, что соответствует высокоспиновому состоянию железа в степени окисления +3, находящемуся в октаэдрическом окружении атомов кислорода. При этом среднее значение квадрупольного расщепления $\Delta_{300 \text{ K}} = 0.20\pm0.01 \text{ мм/с}$ несколько превышает характерное значение для железа в подобном окружении. Предположительно это может быть обусловлено искажением октаэдров [FeO₆] в структуре Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃. При охлаждении не наблюдали никаких видимых аномалий на зависимостях $\delta(\text{T})$ и $\Delta(\text{T})$, что говорит об отсутствии структурного фазового перехода при низких температурах.

Спектр, полученный при низкой температуре, после перехода фазы в антиферромагнитно упорядоченное состояние, может быть описан Зеемановским секстетом (рисунок 42, *b*). Рассчитанная величина сверхтонкого поля насыщения $H_{hf}(T\rightarrow 0) = 44$ T имеет существенно заниженное значение по сравнению с характерным значением для высокоспинового состояния ионов Fe³⁺, которое составляет обычно порядка 56 T [85]. Эту аномалию невозможно объяснить влиянием структурных искажений, она может быть обусловлена квантовыми эффектами, вызывающими уменьшение суммарного спина системы, что характерно для квазиодномерных антиферромагнетиков [86].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что новый селенит-оксохлорид железа (III)-висмута демонстрирует свойства квазиодномерного магнетика. Это обусловлено особенностями кристаллической структуры соединения, в которой атомы железа формируют зигзагообразные цепи, разделённые полиэдрами висмута. На основании анализа кристаллической структуры можно было предварительно предположить, что внутрицепочечные обменные взаимодействия намного сильнее, чем взаимодействия между цепями. Наличие максимума на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости при низких температурах свидетельствует об установлении порядка в системе, обусловленного межцепочечным дальнего магнитного взаимодействием при низких температурах. Применение комплекса методов, включая теоретические расчёты из первых принципов, позволило подтвердить предварительные выводы И установить магнитную данные структуру $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$.

3.4. [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl

В ходе поиска новых халькогенит-галогенидов железа (III) методом газотранспортных реакций были получены кристаллы состава [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl. В литературе описана фаза FeTe₂O₅Cl [71], которая проявляет свойства квазинульмерного магнетика, однако отсутствуют сведения об аналогичной стехиометрии с селеном. В рамках данной работы были предприняты попытки получения фазы предполагаемого состава FeSe₂O₅Cl (отжиг в вакуумированных ампулах смесей FeOCl+SeO₂ при различных температурах; химический транспорт с использованием шихты состава Fe_2O_3 , безводный $FeCl_3$ или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; SeO_2 и HCl в качестве транспортёра), однако все они приводили к получению оксоселенита железа (III) Fe₂O(SeO₃)₂. В ходе эксперимента была предпринята попытка поиска новых соединений из шихты, содержавшей SeO₂, TeO₂, Fe₂O₃ и FeCl₃·6H₂O. В результате в зоне конденсации транспортной ампулы были обнаружены кристаллы четырёх различных типов, среди которых два типа кристаллов представляют собой известные соединения Fe₂O(SeO₃)₂ и Fe₂(SeO₃)₃, а два других типа – новые соединения. В данной работе удалось установить состав и структурные характеристики одного из них.

Таблица 24

	0.5)05]01
Формула соединения	$[Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
a, Å	5.183(3)
b, Å	15.521(9)
<i>c</i> , Å	7.128(5)
<i>β</i> , °	107.16(1)
$V, Å^3$	547.9(6)
Ζ	4
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	14.419
Излучение	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
<i>R</i> , %	6.03
<i>R</i> _w , %	7.98
GOF	1.06

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры [Fe(Te) - Seo - 5)O-5]Cl Состав нового смешанного халькогенит-галогенида железа (III) установлен с применением методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и монокристальной рентгеновской дифракции. Новое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2₁/*c*. Параметры уточнения кристаллической структуры нового соединения приведены в таблице 24. Координаты атомов и параметры тепловых колебаний представлены в таблице 25, длины связей между атомами в структуре приведены в таблице 26.

В кристаллической структуре нового халькогенит-хлорида железа (III) атомы железа занимают одну кристаллографическую позицию и находятся в окружении пяти атомов кислорода и одного атома хлора, формируя искажённые октаэдры [FeO₅Cl] (рисунок 43). Расстояния Fe-O и Fe-Cl составляют 1.925-2.072 Å и 2.367 Å, Октаэдры $[FeO_5Cl]^{8-}$ объединены в димеры $[Fe_2O_8Cl_2]^{12-}$, соответственно. расстояние между атомами железа в димере составляет 3.30 Å. Атомы теллура занимают в структуре две кристаллографически независимые позиции: атомы Te(1) находятся в окружении четырёх атомов кислорода, при этом длины связей атома теллура с тремя атомами кислорода составляют 1.84-2.07 Å, а с одним – 2.25 Å. Таким образом, координационное окружение атома Te(1) можно представить как 3+1. Такая координация является характерной для теллура (IV) [20]. Соседние полиэдры $[Te(1)O_4]$ соединены рёбрами O(4)-O(4). Во второй позиции находятся атомы теллура и атомы селена, заселённость составляет примерно 50% (таблица 25). Атомы халькогенов в данной позиции находятся в окружении трёх атомов кислорода и формируют пирамиды [Se/TeO₃E], Е – неподелённая электронная пара. Полиэдры, образованные атомами Te(1) и Se/Te, объединены через атомы кислорода в сложную группировку $[Te_3SeO_{10}]^{4-}$ (рисунок 43). Расстояния (Se, Te)-О в данной группировке длиннее, чем характерные расстояния Se-O, и короче, чем типичные длины связей Те-О. В литературе не встречается описание полианионов такого типа, что даёт основания сделать вывод о получении нового соединения с уникальной кристаллической структурой, включающей сложный полианион, образованный атомами двух халькогенов.

Общий вид структуры [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl представлен на рисунке 44. Полианионы $[Te_3SeO_{10}]^{4-}$ и димеры $[Fe_2O_8Cl_2]^{12-}$ соединяются друг с другом, формируя незаряженные слои, расположенные в плоскости *ac*. С кристаллохимической точки зрения структуру нового соединения можно рассматривать как слоистую. Неподелённые электронные пары атомов халькогенов и атомы хлора располагаются в пространстве между слоями.

Таблица 25

x	у	z	$U_{eq}, { m \AA}^2$	Заселённость
0.2224(3)	0.9339(1)	-0.3578(3)	0.0235(5)	1
0.8660(4)	0.9043(1)	0.0141(3)	0.0227(3)	1
0.6015(5)	0.8517(2)	-0.6085(4)	0.0288(4)	0.54(2)/0.46(2)
0.1196(6)	0.7940(2)	-0.2689(4)	0.0273(8)	1
0.566(2)	0.8644(5)	-0.867(1)	0.026(2)	1
-0.169(2)	0.9414(5)	-0.534(1)	0.026(2)	1
0.600(2)	0.9201(6)	-0.220(1)	0.028(2)	1
0.865(2)	1.0183(5)	0.118(1)	0.022(2)	1
0.298(2)	0.9006(5)	-0.610(1)	0.027(3)	1
	x 0.2224(3) 0.8660(4) 0.6015(5) 0.1196(6) 0.566(2) -0.169(2) 0.600(2) 0.865(2) 0.298(2)	xy0.2224(3)0.9339(1)0.8660(4)0.9043(1)0.6015(5)0.8517(2)0.1196(6)0.7940(2)0.566(2)0.8644(5)-0.169(2)0.9414(5)0.600(2)0.9201(6)0.865(2)1.0183(5)0.298(2)0.9006(5)	x y z $0.2224(3)$ $0.9339(1)$ $-0.3578(3)$ $0.8660(4)$ $0.9043(1)$ $0.0141(3)$ $0.6015(5)$ $0.8517(2)$ $-0.6085(4)$ $0.1196(6)$ $0.7940(2)$ $-0.2689(4)$ $0.566(2)$ $0.8644(5)$ $-0.867(1)$ $-0.169(2)$ $0.9414(5)$ $-0.534(1)$ $0.600(2)$ $0.9201(6)$ $-0.220(1)$ $0.865(2)$ $1.0183(5)$ $0.118(1)$ $0.298(2)$ $0.9006(5)$ $-0.610(1)$	xyz $U_{eq}, Å^2$ 0.2224(3)0.9339(1)-0.3578(3)0.0235(5)0.8660(4)0.9043(1)0.0141(3)0.0227(3)0.6015(5)0.8517(2)-0.6085(4)0.0288(4)0.1196(6)0.7940(2)-0.2689(4)0.0273(8)0.566(2)0.8644(5)-0.867(1)0.026(2)-0.169(2)0.9414(5)-0.534(1)0.026(2)0.600(2)0.9201(6)-0.220(1)0.028(2)0.865(2)1.0183(5)0.118(1)0.022(2)0.298(2)0.9006(5)-0.610(1)0.027(3)

Координаты атомов и значения тепловых параметров ($Å^2$) соединения [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl

Таблица 26

Длины связей между атомами в структуре [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Fe-O(3)	1.925(9)	Te(1)-O(4)	1.918(8)
Fe-O(5)	2.014(10)	Te(1)-O(1)	2.071(10)
Fe-O(4)	2.036(9)	Te(1)-O(4)	2.246(9)
Fe-O(2)	2.050(8)	Se/Te-O(5)	1.745(10)
Fe-O(2)	2.072(8)	Se/Te-O(3)	1.806(8)
Fe-Cl	2.367(3)	Se/Te-O(1)	1.808(9)
Te(1)-O(3)	1.839(8)		



Рис. 43. Координационные полиэдры атомов железа, теллура и селена в структуре [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl.



Рис. 44. Структура [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl: проекция на плоскость *ac* (*a*), проекция на плоскость *bc* (*b*). Атомы железа обозначены голубым цветом, атомы кислорода – красным, атомы хлора – зелёным, атомы Te(1) – жёлтым, позиции Se/Te обозначены оранжевым цветом.

В структуре нового халькогенит-хлорида можно проследить некоторые сходства со структурными мотивами FeTe₂O₅Cl [71]. Так, кристаллическую структуру обоих соединений можно рассматривать как слоистую; слои разделены так называемыми несвязывающими областями, в которых располагаются неподелённые электронные пары атомов халькогенов и атомы хлора. В структурах обоих соединений атомы халькогенов формируют полианионы сложного состава и строения: в случае FeTe₂O₅Cl это $[Te_4O_{10}Cl_2]^{6-}$, в случае $[Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl - [Te_3SeO_{10}]^4$. Отличие состоит в формировании структурных единиц, образованных полиэдрами железа: если в теллурит-хлориде происходит формирование тетрамеров, то в смешанном халькогенит-хлориде полиэдры соединяются парами, образуя димеры. При этом расстояния Fe-Fe в димерах сопоставимы с аналогичными расстояниями в тетрамерах в соединении FeTe₂O₅Cl (3.30 Å в [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl, 3.15-3.43 Å в FeTe₂O₅Cl), что даёт основания предполагать наличие обменных взаимодействий в новом соединении.

4. Заключение

Результаты, полученные в ходе выполнения экспериментальной работы, в кратком виде представлены на рисунке 45.

Соединения со структурой францисита	Соединения со структурой ильинскита
$Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu,	MCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃ (M = Na, K, Rb, Cs)
Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br)	Разработана методика синтеза
Получены 6 новых соединений	поликристаллического образца
Уточнены структуры 14 соединений	KCu ₅ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₃
Размерность магнитной подсистемы: 2D	Размерность магнитной подсистемы: 1D
$Bi_2M(SeO_3)_2OCl_3$ (M = Fe, Cr)	[Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl
Получены 2 новых соединения	Получено впервые (в виде
Уточнена структура соединения	монокристаллов)
$Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$	Уточнена структура соединения
Размерность магнитной подсистемы: 1D	Магнитные свойства не исследовались

Рис. 45. Краткое представление результатов экспериментальной работы.

свидетельствует Представленный выше фактический материал об проведения поиска соединений, обладающих структурами, оправданности благоприятствующими образованию в них магнитных подсистем низкой размерности, в классе сложных халькогенитов и халькогенит-галогенидов 3dметаллов. Как и постулировалось нами, неподелённые электронные пары ионов халькогенов (и висмута (III) в композициях с его участием) локализуются в несвязанных областях структуры, способствуя возникновению в кристаллической решётке изученных фаз каналов, слоёв. Все синтезированные нами фазы принадлежат либо к соединениям с открытыми каркасами (медьсо-держащие системы), либо к слоистым структурам (железо-, хромсодержащие системы). Измерения магнитных свойств, проведённые на наших образцах, показали, что во всех тестированных соединениях реализуются магнитные системы пониженной размерности.

Наши данные и имеющаяся в литературе информация свидетельствуют об отсутствии взаимозаменяемости селена и теллура в нашей группе соединений. Известно, что теллурит-хлорид состава $Cu_3Bi(TeO_3)_2O_2Cl$ принадлежит другому, не франциситному типу структуры, а область твёрдых растворов $Cu_3Bi(Se_{1-x}Te_xO_3)_2O_2Cl$ на основе селенитного компонента имеет ограниченную протяжённость. С другой стороны, мы не смогли получить селенового аналога

85

известного теллурит-хлорида железа FeTe₂O₅Cl [71], а эксперименты по синтезу смешанных халькогенитных производных пока привели к обнаружению фазы лишь с небольшим содержанием селена [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl с заметными структурными изменениями по отношению к теллуровому прототипу. В данном случае помимо размерных обстоятельств важна ещё и большая координационная варьируемость теллура по сравнению с координационными возможностями селена. В полученном нами смешанном соединении кристаллографическая позиция, занимаемая совместно селеном и теллуром, обладает координацией типа TO_3 , типичной для атомов Se(IV), в то время как «чисто» теллуровая позиция в рассматриваемой структуре характеризуется координацией типа TO_4 , известной для атомов Te(IV) и не встречающаяся у атомов Se(IV).

Совокупность полученных данных совместно с имеющимися в литературе сведениями позволяют выявить основные корреляции «состав – структура – магнитные свойства» в ряду соединений со структурой францисита. Наличие широкого круга производных, полученных в результате изовалентных замещений (рисунок 46), предоставляет возможность обозначить основные тенденции в варьировании магнитных характеристик представителей обозначенного семейства соединений в зависимости от их композиционных особенностей.

	Sc	Y	ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CI			V		v					v				v		v
Br					V											

 Соединение образуется, получен практически однофазный образец
 Соединение не образуется
 Образец содержит значительное количество примесей

V Соединение получено впервые

Рис. 46. Графическое представление результатов синтеза соединений состава Cu₃M(SeO₃)₂O₂X (M = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; X = Cl, Br) со структурой минерала францисита. Серым цветом на рисунке обозначены составы, невозможность получения которых была ранее показана в литературных источниках.

Основной структурной особенностью селенитных франциситных фаз данного класса, определяющей их фундаментальные магнитные свойства, является наличие в структуре слоёв из связанных вершинами плакеток [CuO₄], которые

образуют изогнутые сетки кагоме. Эти слои расположены параллельно друг другу перпендикулярно оси с и дополнительно сшиваются тригонально-пирамидальными образом, группировками [SeO₃] таким что вдоль оси С формируются гексагональные каналы, в которых располагаются атомы галогена (рисунок 12). Соседние слои вдоль плоскости (ab) соединяются только полиэдрами висмута или замещающего его катиона РЗЭ. Расстояние между слоями превосходит расстояния Cu-Cu внутри слоя, и это приводит к ослаблению магнитного взаимодействия между соседними слоями. Как уже было отмечено в обсуждении результатов, можно обозначить несколько факторов, оказывающих влияние на изменение магнитного поведения в ряду изоструктурных соединений, производных от минерала францисита. С одной стороны, это сочетание в структуре катионов меди (II) и ионов РЗЭ, которые могут иметь нулевой и ненулевой магнитный момент. С этой позиции всё семейство можно разделить на две группы, причём сочетание двух типов магнитных катионов приводит к усложнению магнитного поведения соединений, требует привлечения дополнительных методов исследования для более корректной интерпретации экспериментальных данных и затрудняет выявление корреляций «состав – структура – магнитные свойства». На данном этапе можно лишь отметить, что особенности магнитного поведения фаз $Cu_3M(SeO_3)_2O_2Cl$ (M = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) определяются в большей степени природой вводимого редкоземельного элемента. С другой стороны, показано, что в ряду соединений с немагнитными катионами РЗЭ $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = La, Eu, Y, Lu; X = Cl, Br) наблюдается однозначная корреляция между геометрическими факторами (параметрами элементарных ячеек) И значениями температуры антиферромагнитного упорядочения в медной подсистеме.

Однако стоит отметить, что синтетические аналоги францисита $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br, I) несколько отличаются от изоструктурных аналогов, содержащих ионы редкоземельных элементов. Анализируя кристаллическую структуру франциситоподобных фаз, можно отметить, что размер сечения гексагонального канала в висмутовом представителе относительно велик для ионов хлора (R = 1.81 Å [60]); это приводит к относительно высокой подвижности хлорид-ионов, к возможным смещениям внутри канала. Такой свободой ион брома

(R = 1.96 Å) уже не обладает, что делает бромидную «конструкцию» наиболее устойчивой, а вот в случае иодидного аналога можно предположить, что вследствие большого значения ионного радиуса иода (R = 2.2 Å) возникают напряжения в структуре, поэтому данный синтетический аналог францисита может рассматриваться скорее как метастабильная фаза. Опираясь на данные закономерности, можно предположить, что неустойчивость фазы Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂I [54] и невозможность получения иодидных аналогов состава Cu₃M(SeO₃)₂O₂I (M = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [58] связана с размерным фактором.

В семействе редкоземельных франциситов по мере движения по ряду лантанидов происходит сужение гексагональных каналов (так, оцененная нами площадь поперечного сечения в структуре лантанового представителя составляет 40,1 Å², а эрбиевого – 38,8 Å²), с чем может быть связан наблюдаемый нами обрыв бромидного ряда искомых фаз 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 меди внутри сеток. В то же время расстояния Se-O в этом подсемействе практически не меняются; остаются они практически постоянными и в лантанидных производных.

Отсутствие существенных деформаций в решётках кагоме селенитных франциситов только что упомянутых фаз обуславливает принципиальную схожесть их магнитного поведения. Во всех случаях основными магнитными единицами являются слои из плакеток меди, расположенные перпендикулярно оси *с*. Для всех фаз применима базовая модель магнитной подсистемы меди, предложенная авторами [59]: внутри слоя кагоме реализуется скошенная ферримагнитная конфигурация спинов, в то время как спины двух соседних слоёв упорядочиваются антиферромагнитно (рисунок 15, *а*). При приложении магнитного поля (с напряжённостью выше 0,8 Т) перпендикулярно плоскости слоев возникает метамагнитный переход с формированием общей ферримагнитной структуры. Такая картина характерна и для хлоридов, и для бромидов, отличие здесь только в углах наклона спинов и значениях критического магнитного поля. Это позволяет заключить, что метамагнитный переход является характерной особенностью всех франциситоподобных фаз, обусловленной уникальной кристаллической структурой данного семейства соединений.

Тем не менее, в публикациях последних лет отмечается различное поведение хлоридного и бромидного аналогов францисита при низких температурах: если для $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Br$ удаётся подобрать адекватную модель, описывающую магнитное поведение данной фазы, и наблюдаемые на экспериментальных кривых аномалии связаны исключительно с магнитными фазовыми переходами, то в случае хлоридного аналога предположительно имеет место структурный фазовый переход при низких температурах [87-89], вследствие чего наблюдаются тонкие магнитные и оптические эффекты в данной фазе [90, 91]. Низкотемпературное поведение $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$ (CBSCl) имеет одно принципиальное отличие, не обнаруженное пока ни у какого-либо другого представителя семейства. При T_S = 115 К в этой фазе зафиксирован структурный фазовый переход, приводящий к изменению симметрии кристалла от Рттп до более низкой и, возможно, ацентричной и сопровождающийся удвоением параметра с, что связывают со смещением атомов Cu2 и Cl при T \leq T_S со своих исходных позиций. При этом уменьшается расстояние Cu2-Cl с 3.20 Å при 150 K до 2.82 Å при 50 K. Это ещё одно проявление отмеченного нами выше влияния соотношения величины канала в решётке кагоме и ионного радиуса расположенного в нём атома галогенид-иона. На настоящий момент вопрос о структурных изменениях и сопряжённых с ними магнитных и оптических свойствах синтетического аналога францисита остаётся неразрешённым. Ситуация в наиболее близком к CBSC1 по геометрическим параметрам лантановом францисите в этом отношении пока не дает указаний на существование в нем описываемого структурного изменения.

В структуре ильинскита, как было отмечено ранее, реализуется другая, не плоская геометрия решётки кагоме, построенной из тетраэдров, в вершинах которых расположены ионы меди, координированные атомами кислорода и хлора (рисунок 17, 19). Разработанная нами синтеза монофазного методика поликристаллического $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ получить достаточное позволила количество образца этого соединения для тестирования его магнитных свойств.

89

[51, 52] трактуют Авторы структуру ильинскита терминах В оксоцентрированных тетраэдров [OCu₄], для рассмотрения же её магнитных особенностей представляется целесообразным нам обсудить структуру $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ в рамках использованного ранее подхода с применением медьцентрированных полиэдров. Описываемая структура включает в себя четыре кристаллографически неэквивалентных атома меди, характеризующихся смешанной анионной координацией. В соответствии с результатами расчёта валентных усилий для каждого из них, осуществлённых авторами [52], координационный полиэдр атома Cu(1) – искажённая квадратная пирамида $[Cu(1)O_4Cl]$, полиэдр атома Cu(2) – искажённый октаэдр $[Cu(2)O_3Cl_3]$, атома Cu(3)– искажённый квадрат [Cu(3)O₃Cl], атома Cu(4) – деформированная квадратная пирамида [Cu(4)O₄Cl] с протяжённой осью Cu(4)-Cl (рисунок 18). Эти пирамиды $[Cu(4)O_4Cl]$ попарно связываются между собой через общее ребро O(2)-Cl(3), а образованные таким образом пары, связываясь через общую вершину O(1), формируют протяжённые цепи, направленные вдоль оси b (рисунок 47, a). В пространстве над местом стыковки (вдоль оси c) указанных пар располагается пирамида [Cu(1)O₄Cl], обобщаясь по ребру O2-O6 с каждой из спаренных пирамид $[Cu(4)O_4Cl]$ (рисунок 47, b). Октаэдр $[Cu(2)O_3Cl_3]$ делит свою вершину Cl(3) с общей хлорной вершиной пары пирамид [Cu(4)O₄Cl], а два своих ребра O1-ОЗобъединяет с рёбрами разных пирамид [Cu(4)O₄Cl] соседней (вдоль оси c) цепи, обеспечивая тем самым двумерность построения (рисунок 47, b). Последняя $[Cu(3)O_3Cl]$ усиливается обобщением квадратом своей вершины 01 с сочленёнными пирамидами [Cu(4)O₄Cl] одной цепи, а вершины O2 – другой цепи (рисунок 47, *b*). В итоге формируется гофрированный медь-хлорид-оксидный слой, расположенный в плоскости (bc) (рисунок 47, c).

Слой содержит большие каналы, в которых размещены атомы селена (рисунок 47, *c*). Кристаллографически неэквивалентных таких атомов два. Конфигурационно их оксидные полиэдры схожи: оба типа описываются в виде характерных тетраэдров SeO₃E, где E – неподелённая электронная пара селена, расположенная в каналах и межслоевом пространстве структуры. В обоих случаях оксидные вершины этого тетраэдра являются общими с вершинами полиэдров меди, однако, если вершины тетраэдра Se(1) принадлежат в то же время оксидным полиэдрам меди одного слоя, то в случае Se(2) – разным (рисунок 47, *d*). Поэтому, хотя основным структурным элементом ильинскита является слой, кристаллическая структура в целом оказывается трёхмерной.



Рис. 47. Элементы кристаллической структуры ильинскита: *a*) цепочка оксид-галогенидных полиэдров атома Cu(4); *b*) «декорированные» цепочки; *c*) слой из полиэдров атомов меди и селена; *d*) слои, параллельные плоскости (*bc*).

В упомянутых каналах размещаются и атомы калия, чередуясь вдоль направления *c* с атомами Se(1), так что в целом структура ильинскита может быть представлена в виде каркаса, представленного на рисунке 48.

Сложность кристаллической структуры предопределило сложность магнитного поведения $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$. Однако не все упомянутые связи существенны с позиций реализации магнитных свойств. Так, атомы меди с этой точки зрения могут быть подразбиты на две группы: первую составят атомы Cu(1) и Cu(4). Только что рассмотренные их полиэдры включают в свой состав атомы

хлора (на расстоянии 2,59 Å и 2,93 Å, соответственно), которые не могут оказать какого-либо влияния на магнитные взаимодействия, т.к. орбитали этих атомов не пересекаются с орбиталями Cu^{2+} , и в качестве структурной единицы с этих позиций должна рассматриваться плакетка [CuO₄]. В то же время в качестве плакеток атомов Cu(2) и Cu(3) должны выступать композиции [CuClO₃], в которых орбитали атомов хлора (расстояние Cu-Cl 2,19 Å и 2,37 Å, соответственно) взаимодействуют с орбиталями атомов меди. Структура $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ при таком подходе изображена на рисунке 49, на котором видны слои из плакеток в плоскости (*bc*). Эти слои связываются мостиковыми группировками [SeO₃], имеющими форму тригональной пирамиды.



Рис. 48. Полиэдрическое представление кристаллической структуры ильинскита.



Рис. 49. Структура КСu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ в представлении из плоских плакеток [CuO₄] и [CuClO₃]

Основной мотив магнитной структуры – слои из связанных вершинами тетраэдров [Cu₄], однако на характер магнитного взаимодействия существенное воздействие оказывает разнородный характер связи в ближайшем окружения атомов меди в плакетках, что порождает как ферромагнитное, так и антиферромагнитное взаимодействие и значительное ослабление фрустрации. Микроскопически это может быть описано через комбинацию воздействия Си-О-Си суперобмена и эффекта немагнитных мостиковых (SeO₃)²⁻ групп. Подобное влияние не является неожиданным. Оно фиксировалось и в некоторых других селенитных минералах, например, в рассмотренном выше висмутовом францисите Cu₃Bi(SeO₃)O₂Cl [92]. Совокупность упомянутых магнитных особенностей KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ может быть описана в представлении квазиодномерного магнетика с фрустрированными взаимодействиями между одномерными единицами (спиральными лестницами).

Как свидетельство продуктивности предложенных нами подходов к поиску новых низкоразмерных структур переходных металлов могут рассматриваться результаты синтезов сложных селенит-хлоридов железа (III). Оба обнаруженных соединения, Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ И $[Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl,$ обладают слоистыми структурами, в которых базовым строительным элементом слоя в обоих случаях являются ансамбли координационных полиэдров железа – зигзагообразные цепи из связанных вершинами октаэдров [FeO₆] в висмутсодержащем соединении и димеры [Fe₂O₈Cl₂] из октаэдров [FeO₅Cl] – во втором. Трансформация только что упомянутых железооксидных цепей в рыхлый слой происходит путём обобщения их рёбер или вершин с висмутовыми оксид-хлоридными полиэдрами. Селенитная группировка [SeO₃E] играет здесь лишь роль дополнительной сшивки слоя, в то время как димеры $[Fe_2O_8Cl_2]$ в теллурит-селенитном производном сочленяются в слой как раз халькогенитными группировками [Te₃SeO₁₀], причём формирование последних наблюдается впервые.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что новый селенит-оксохлорид железа (III)-висмута является квазиодномерным магнетиком [93], что и следовало ожидать из его структурных особенностей – цепи из оксидных октаэдров железа, разделённые полиэдрами висмута. Однако при низких температурах наблюдается и некоторое межцепочечное взаимодействие,

приводящее к установлению дальнего магнитного порядка. Проведенные в [93] теоретические расчёты подтверждают наблюдающуюся картину магнитного поведения этой фазы, а обнаружение нами его хромового аналога потенциально предоставляет возможность расширения информации о структурных и функциональных особенностях кристаллов этого типа.

Магнитные свойства нового халькогенит-хлорида [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl пока не известны, в то же время в FeTe₂O₅Cl при низких температурах наблюдается фрустрированное антиферромагнитное взаимодействие между ионами железа. Хотя в структурном отношении синтезированное нами соединение отлично от FeTe₂O₅Cl, некоторое сходство построения этих фаз может быть замечено. Оба соединения обладают слоистой кристаллической структурой, основной строительной единицей которой являются координационные октаэдры железа, группирующиеся в тетрамеры в теллуритной фазе и В димеры – в смешанохалькогенитной. Указанные ансамбли октаэдров сшиваются в слой оксид хлоридными группировками теллура в первом соединении и оксидными группировками теллура-селена – во втором. Расстояния Fe-Fe в только что и димерах сопоставимы очерченных тетрамежду собой. Отмеченные обстоятельства дают основание ожидать наличия искомых магнитных свойств и в новом [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl.

Таким образом, стереохимическая активность неподеленных электронных пар Se(IV) и Te(IV) вкупе со спейсер-эффектом концевых галогенид ионов в структурах тестированных разного типа сложных халькогенит-, халькогенит галогенидов 3*d*-металлов (Cu, Fe) способствовала формированию низкоразмерных кристаллических структур, приводящих к одно-, двумерному распределению в них катионов переходных металлов, благоприятствующему образованию в изученных кристаллах магнитных подсистем пониженной размерности.

Выводы

- 1. Разработана и оптимизирована методика синтеза соединений состава $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3Э; X = Cl, Br) со структурой минерала францисита в виде однофазных поликристаллических образцов. Впервые получены соединения $Cu_3Pr(SeO_3)_2O_2X$ (X = Cl, Br), $Cu_3Tb(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Tm(SeO_3)_2O_2Cl$, $Cu_3Lu(SeO_3)_2O_2Cl$ и $Cu_3In(SeO_3)_2O_2Cl$. Показано, что вследствие размерного фактора образование соединения $Cu_3Sc(SeO_3)_2O_2Cl$ не происходит.
- Проанализированы структурные характеристики некоторых представителей семейства соединений со структурой францисита. Показано, что уменьшение радиуса вводимого катиона M³⁺ приводит к уменьшению расстояний между ионами меди.
- 3. Проведён анализ корреляций «состав-структура-магнитные свойства» в ряду соединений $Cu_3M(SeO_3)_2O_2X$ (M = In, P3Э; X = Cl, Br) со структурой минерала францисита. Установлено, что уменьшение параметров элементарной ячейки и длин контактов медь-медь приводит к увеличению темпераутры антиферромагнитного упорядочения в подсистеме из ионов Cu^{2+} , а также к увеличению значений критического поля метамагнитного перехода. На полученных в данной работе образцах продемонстрировано влияние катионов P3Э, обладающих ненулевым магнитным моментом, на магнитное поведение фаз.
- 4. Разработана И оптимизирована методика синтеза соединения $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ со структурой минерала ильинскита. Показано, что данная методика позволяет получать однофазные поликристаллические образцы, пригодные для проведения магнитных измерений. Установлено, что вследствие размерного фактора образование аналогов ильинскита, содержащих ионы рубидия и цезия, не происходит. В предложенных условиях синтеза происходит образование синтетического аналога NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, однако образцы содержат значительные количества примесей.
- 5. Получен новый сложный селенит-хлорид висмута-железа Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ в виде монокристаллов и поликристаллического образца, установлены его

характеристики. Предложена структурные И магнитные методика направленного синтеза данного соединения в виде поликристаллического образца. Осуществлён синтез аналога нового селенит-оксихлорида висмутажелеза – соединения состава Bi₂Cr(SeO₃)₂OCl₃; установлено, что в условиях синтеза всегда образуется примесь BiOCl, а соединения составов $Bi_2Fe(SeO_3)_2OBr_3$ и $Bi_2Cr(SeO_3)_2OBr_3$ В предложенных условиях не образуются.

6. Впервые получен и структурно охарактеризован новый халькогенит-хлорид железа (III) [Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O₅]Cl, содержащий полианионы [Te₃SeO₁₀]⁴⁻. Установлено, что данное соединение обладает уникальной кристаллической структурой и является, по-видимому, первым представителем халькогенитов, содержащим в составе аниона атомы селена (IV) и теллура (IV).

Список литературы

- 1. Х. Кагеяма, А.Н. Васильев. Сетка ортогональных димеров в уникальном металлоксиде. // Природа. 2002. №2. С. 21-28.
- Shollwöck U., Richter J., Farnell D.J.J., Bishop R.F. Quantum Magnetism. // Lect. Notes Phys. Springer, Berlin Heidelberg. 2004. V. 645. P. 433-479.
- Lu H., Yamamoto T., Yoshimune W., Hayashi N., Kobayashi Y., AjiroY., and Kageyama H. A Nearly Ideal One-dimensional S = 5/2 Antiferromagnet FeF₃(4,4'-bpy) (4,4'-bpy = 4,4'-bipyridyl) with Strong Intrachain Interactions. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9804-9807.
- 4. Hu S., Johnsson M., Law J., Bettis J., Whangbo M.-H., Kremer R. Crystal Structure and Magnetic Properties of FeSeO₃F Alternating Antiferromagnetic S = 5/2 chains. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 4250-4256.
- Zotos X., Naef F., Prelovsek P. Transport and conservation laws. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 11029.
- Zotos X. Finite Temperature Drude Weight of the One-Dimensional Spin-1/2 Heisenberg Model. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1764.
- Miike H., Hirakawa K.. Evidence of the Diffusive Thermal Conduction in a One-Dimensional Antiferromagnet KCuF₃ above T_N. //J. Phys. Soc. Jpn. 1975. V. 38. P. 1279.
- Hess C., Büchner B., Ammerahl U., Colonescu L., Heidrich-Meisner F., Brenig W., Revcolevschi A. Magnon Heat Transport in Doped La₂CuO₄. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 197002.
- Hess C., Baumann C., Büchner B. Scattering processes and magnon thermal conductivity in La₅Ca₉Cu₂₄O₄₁. // J. Mag. Mag. Mater. 2005. V. 290-291. P. 322.
- 10. Sologubenko A.V., Gianno K., Ott H.R., Vietkine A., Revcolevschi A. Heat transport by lattice and spin excitations in the spin-chain compounds SrCuO₂ and Sr₂CuO₃. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 054412.
- 11.Lewis J.N. The atom and the molecule. // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 762-785.
- 12. Sidgwick N.V., Powell H.M. Bakerian Lecture. Stereochemical Types and Valency Groups. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1940. V. **176**. P. 153-180.

- 13.Gillespie R.J., Nyholm R.S. Inorganic Stereochemistry. // Quart. Rev. 1957. V. 11. P. 339-380.
- 14. Galy J. The crystal chemistry of some new mixed oxides of tellurium +IV. // Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 1972. V. 364. P. 29-39.
- 15.Galy J., Meunier G., Andersson S., Åström A. Stéréochimie des Eléments Comportant des Paires Non Liées: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), et Bi(III) (Oxydes, Fluorures et Oxyfluorures).
 // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 142-159.
- 16. Millet P., Johnsson M., Pashchenko V., Ksari Y., Stepanov A., Mila F. New copper (II) lone electron pair elements oxyhalides compounds: syntheses, crystal structures, and magnetic properties. // Solid State Ionics. 2001. V. 141-142. P. 559-565.
- 17. Johnsson M., Lidin S., Törnroos K.W., Bürgi H.-B., Millet P. Host-Guest Compounds in the Family of Tellurium-Nickel Oxohalogenides. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4292-4295.
- 18. Shichao Hu. Transition metal oxofluorides comprising lone pair elements: Synthesis and Characterization. // Doctoral thesis. 2014.
- 19. Halasyamani P.S., Poeppelmeier K.R. Noncentrosymmetric Oxides. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2753-2769.
- 20. Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R. A review of structural architecture of tellurium oxycompounds. // *Mineralogical Magazine*. 2016. V. **80**(3). P. 415-545.
- 21. Millet P., Bastide B., Johnsson M. Cu₃(SeO₃)₂Cl₂: a new oxochloride of copper (II) and selenium (IV). // Solid State Commun. 2000. V. 113. P. 719-723.
- 22. Becker R., Berger H., Johnsson M. Monoclinic Cu₃(SeO₃)₂Cl₂: an oxohalide with an unusual CuO₄Cl trigonal-bipyramidal coordination. // Acta Cryst. C. 2007. V. 63. P. i4-i6.
- 23. Becker R., Johnsson M., Kremer R.K., Lemmens P. Crystal structure and magnetic properties of Cu₃(TeO₃)₂Br₂ a layered compound with a new Cu (II) coordination polyhedron. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2024-2029.
- 24. Uematsu D., Sato M. Magnetic Properties of Cu₃(TeO₃)₂Br₂ with Spin 1/2 Diamond Lattice. // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. V. 76. P. 084712.

- 25.Zhang D., Berger H., Kremer R.K., Wulferding D., Lemmens P., Johnsson M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of the Copper Selenite Chloride Cu₅(SeO₃)₄Cl₂. // *Inorg. Chem.* 2010. V. **49**. P. 9683-9688.
- 26.Charkin D.O., Kayukov R.A., Zagidullin K.A., Siidra O.I. Chemical vapor transport and solid-state exchange synthesis of new copper selenite bromides. // *Solid State Sciences*. 2017. V. 64. P. 109-113.
- 27.Galy J., Bonnet J.-J., Andersson S. The Crystal Structure of a New Oxide Chloride of Copper (II) and Selenium (IV): Cu₅Se₂O₈Cl₂. // Acta Chem. Scand. A. 1979. V.
 33. P. 383-389.
- 28.Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Филатов С.К., Кривовичев С.В., Шувалов Р.Р., Ананьев В.В. Георгбокиит Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂ – новый минерал вулканических эксгаляций. // Доклады Академии Наук. 1999. Т. 364. С. 527-531.
- 29. Krivovichev S.V., Shuvalov R.R., Semenova T.F., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra III. Crystal structure of georgbokiite, Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂. // Z. Kristallogr. 1999. V. 214. P. 135-138.
- 30. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C., Vergasova L.P. The crystal structure of parageorgbokiite, β-Cu₅O₂(SeO₃)₂Cl₂. // *The Canadian Mineralogist*. 2007. V. 45. P. 929-934.
- 31. Vergasova L.P., Semenova T.F., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Zolotarev A.A., Ananiev V.V. Nicksobolevite, Cu₇O₂(SeO₃)₂Cl₆, a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia. // *Eur. J. Mineral.* 2014. V. 49. P. 439-449.
- 32. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F., Rozhdestvenskaya I.V. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra I. Crystal structure of chloromenite, Cu₉O₂(SeO₃)₄Cl₆. // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 645-649.
- 33. Vergasova L., Krivovichev S., Semenova T., Filatov S., Ananiev V. Chloromenite, Cu₉O₂(SeO₃)₄Cl₆, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia.
 // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 119-123.

- 34. Bastide B., Millet P., Johnsson M., Galy J. Synthesis of copper (II) and selenium (IV) oxochlorides by chemical transport reaction: crystal structure of Cu₉O₂(SeO₃)₄Cl₆. // Materials Research Bulletin. 2000. V. 35. P. 847-855.
- 35. Johnsson M., Tornroos K.W., Mila F., Millet P. tetrahedral Clusters of Copper (II): Crystal Structures and Magnetic Properties of Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br). // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 2853-2857.
- 36. Lemmens P., Choi K.Y., Ionescu A., Pommer J., Guntherodt G., Valenti R., Gros C., Brenig W., Johnsson M., Millet P., Mila F. Low energy singlets in the excitation spectrum of the spin tetrahedra system Cu₂Te₂O₅Br₂. // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 1115-1117.
- 37.Lemmens P., Choi K.Y., Guntherodt G., Johnsson M., Millet P., Mila F., Valenti R., Gros C., Brenig W. Search for quantum criticality in the spin tetrahedra system Cu₂Te₂O₅(Br_xCl_{1-x})₂. // *Physica B*. 2003. V. **329-333**. P. 1049-1050.
- 38. Wang X., Loa I., Syassen K., Lemmens P., Hanfland M., Johnsson M. The effect of pressure on the structural properties of the spin-tetrahedra compound Cu₂Te₂O₅Br₂. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. S807-S812.
- 39. Valenti R., Saha-Dasgupta T., Jeschke H.O., Rahaman B., Rosner H., Lemmens P, Takagi R., Johnsson M. Comparative investigation of the coupled-tetrahedra quantum spin systems Cu₂Te₂O₅X₂, X = Cl, Br, and Cu₄Te₅O₁₂Cl₄. // *Physica C*. 2007. V. **460-462**. P. 462-463.
- 40. Besara T., Choi E.S., Choi K.-Y., Kuhns P.L., Reyes A.P., Lemmens P., Berger H., Dalal N.S. Spin dynamics and magnetoelectric properties of the coupled-spin tetrahedral compound Cu₂Te₂O₅Cl₂. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 054418.
- 41. Takagi R., Johnsson M., Gnezdilov V., Kremer R.K., Brenig W., Lemmens P. Investigation of the oxohalide Cu₄Te₅O₁₂Cl₄ with weakly coupled Cu (II) tetrahedra. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014413.
- 42. Rahaman B., Jeschke H., Valenti R., Saha-Dasgupta T. Microscopic model for the frustrated Cu (II) spin-tetrahedron-based Cu₄Te₅O₁₂X₄ (X = Cl, Br) systems. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. **75**. P. 024404.
- 43. Janson O., Tsirlin A.A., Osipova E.S., Berdonosov P.S., Olenev A.V., Dolgikh V.A., Rosner H. CaCu₂(SeO₃)₂Cl₂: Spin-1/2 Heisenberg chain compound with complex frustrated interchain coupling. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 144423.

- 44. Berdonosov P.S., Olenev A.V., Dolgikh V.A. Strontium-copper selenite-chlorides: Synthesis and structural investigation. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2368-2373.
- 45.Berdonosov P.S., Janson O., Olenev A.V., Krivovichev S.V., Rosner H., Dolgikh V.A., Tsirlin A.A. Crystal structures and variable magnetism of PbCu₂(XO₃)₂Cl₂ with X = Se, Te. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9547.
- 46. Takagi R., Johnsson M., Kremer R.K., Lemmens P. Crystal structure and magnetic properties of the coupled spin dimer compound SrCu₂(TeO₃)₂Cl₂. // J. Solid State Chem. 2006. V. **179**. P. 3763-3767.
- 47.Feger K.R., Kolis J.W. Synthesis and Characterization of Two New Copper Tellurites, Ba₂Cu₄Te₄O₁₁Cl₄ and BaCu₂Te₂O₆Cl₂, in Supercritical H₂O. // *Inorg. Chem.* 1998. V. **37**. P. 4046-4051.
- 48. Burns P.C., Krivovichev S.V., Filatov S.K. New Cu²⁺ coordination polyhedral in the crystal structure of burnsite, KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉. // Can. Mineral. 2002. V.
 40. P. 1587-1595.
- 49. Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevsky N.S. Prewittite, KPb_{1.5}Cu₆ZnO₂(SeO₃)₂Cl₁₀, a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: Description and crystal structure. // Am. Mineral. 2013. V. **98**. P. 463-469.
- 50. Vergasova L.P., Semenova T.F., Shuvalov R.R., Filatov S.K., Ananiev V.V. Ilinskite NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ a new mineral of volcanic exhalations. // Dokl. Akad. Nauk. 1997. V. 353. P. 641–644.
- 51. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Vergasova L.P. The crystal structure of ilinskite, NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, and review of mixed-ligand CuO_mCl_n coordination geometries in minerals and inorganic compounds. // *Miner. Petrol.* 2013. V. 107. P. 235-242.
- 52. Kovrugin V.M., Siidra O.I., Colmont M., Mentre O., Krivovichev S.V. Emulating exhalative chemistry: synthesis and structural characterization of ilinskite, Na[Cu₅O₂](SeO₃)₂Cl₃, and its K-analogue. // *Miner. Petrol.* 2015. V. **109**. P. 421-430

- 53. Pring A., Gatehouse B.M., Birch W.D. Francisite, Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl, a new mineral from Iron Monarch, South Australia: Description and crystal structure. // *American Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 1421-1425.
- 54. Millet P., Bastide B., Pashchenko V., Gnatchenko S., Gapon V., Ksari Y., Stepanov A. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of francisite compounds Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br and I). // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 1152-1157.
- 55.Becker R., Johnsson M. Crystal structure of Cu₃Bi(TeO₃)₂O₂Cl: a Kagomé lattice type compound. // *Solid State Sciences*. 2005. V. **7**. P. 375-380.
- 56. Wu H.C., Tseng W.J., Yang P.Y., Chandrasekhar K.D., Berger H., Yang H.D. Anisotropic pressure effects on the Kagome Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl metamagnet. // J. *Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. **50**. P. 265002.
- 57.Berrigan R., Gatehouse B.M. Cu₃Er(SeO₃)₂O₂Cl, the Erbium Analogue of Francisite. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 496-497.
- 58.Бердоносов П.С., Долгих В.А. Селенит-оксогалогениды меди-РЗЭ со структурой типа францисита: синтез, структурные характеристики. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. №9. С. 1-6.
- 59. Pregelj M., Zaharko O., Günther A., Loidl A., Tsurkan V., Guerrero S. Magnetic ground state and 2D behavior in pseudo-Kagome layered system Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Br. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 144409.
- 60. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Cryst. A.* 1976. V. **32**. P. 751-767.
- 61. Kovrugin V.M., Gordon E.E., Kasapbasi E.E., Whangbo M.-H., Colmont M., Siidra O.I., Colis S., Krivovichev S.V., Mentré O. Bonding Scheme, Hyrdide Character, and Magnetic Paths of (HPO₃)^{2–} Versus (SeO₃)^{2–} Building Units in Solids. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. **120**. P. 1650-1656.
- 62. Jumas J.C., Fournes L., Wintenberger S.M., Philippot E. Proprietes magnétiques et etude par spectroscopie Mössbauer des tellurites de fer Fe₂Te₃O₉ et Fe₂Te₄O₁₁: Structure magnétique de Fe₂Te₄O₁₁ à 4,2 K. // *J. Solid State Chem.* 1981. V. **39**. P. 39-48.
- 63. Wintenberger M., Jumas J.C. Structure magnétique de Fe₂Te₃O₉ à 4,2 K. // *Phys. Stat. Sol. A.* 1981. V. 68. P. 11-18.

- 64. Jumas J.C., Wintenberger M., Philippot E. Étude magnétique des phases du système Fe₂O₃-TeO₂: Structure magnétique de Fe₂TeO₅ à 4,2 K. // *Mat. Res. Bull.* 1977. V. 12. P. 1063-1070.
- 65.Lafront A.-M., Bonvoisin J., Trombe J.-C. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Measurement of Two New Diselenites: M₂(Se₂O₅)₃ with M = Fe(III), Cr(III). // J. Solid State Chem. 1996. V. **122**. P. 130-138.
- 66. Giester G. Crystal structure of Fe₂O(SeO₃)₂, a new oxoselenite compound with ferric iron in distorted tetrahedral coordination. // Z. Kristallogr. 1996. V. 211. P. 603-606.
- 67.Zimmerman I., Kremer R.K., Reuvekamp P., Johnsson M. Crystal structure and magnetic properties of Cr₃Te₅O₁₃Cl₃. // *Dalton Trans*. 2013. V. **42**. P. 8815-8819.
- 68. Zhang D., Johnsson M., Berger H., Kremer R.K., Wulferding D., Lemmens P. Separation of the Oxide and Halide Part in the Oxohalide Fe₃Te₃O₁₀Cl Due to High Lewis Acidity of the Cations. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 6599-6603.
- 69.Zhang D., Kremer R.K., Lemmens P., Choi K.-Y., Liu J., Whangbo M.-H., Berger H., Skourski Y., Johnsson M. Crystal Structure and Magnetic Properties of Two New Antiferromagnetic Spin Dimer Compounds: FeTe₃O₇X (X = Cl, Br). // *Inorg. Chem.* 2011. V. **50**. P. 12877-12885.
- 70.Becker R., Johnsson M. Three new tellurite halides with unusual Te⁴⁺ coordinations and iron honeycomb lattice variants. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 1750-1758.
- 71.Becker R., Johnsson M., Kremer R.K., Klauss H.-H., Lemmens P. Crystal Structure and Magnetic Properties of FeTe₂O₅X (X = Cl, Br): A Frustrated Spin Cluster Compound with a New Te (IV) Coordination Polyhedron. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. **128**. P. 15469-15475.
- 72. Pregelj M., Jeglic P., Zorko A., Zaharko O., Apih T., Gradisek A., Komelj M., Berger H., Arcon D. Evolution of magnetic and crystal structures in the multiferroic FeTe₂O₅Br. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 144408.
- 73.Berdonosov P.S., Olenev A.V., Dolgikh V.A., Lightfoot P. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides MNd₁₀(SeO₃)₁₂Cl₈ (M = Ca and Sr). // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 3019-3025.

- 74. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 2. // М.: Мир. 1985. С. 475.
- 75. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4. // М.: Мир. 1985. С. 1175-1178.
- 76. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. // М.: Мир. 1985.
- 77. Kauzlarich S.M., Stanton J.L., Faber J., Averill B.A. Neutron Profile Refinement of the Structure of FeOCl and FeOCl(TTF)_{1/8.5}. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7946-7951.
- 78. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. // Z. Krystallogr. 2014. V. 229. P. 345-352.
- 79.Bruker. SMART and SAINT. // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2012.
- 80. Sheldrick G.M. SADABS. // University of Göttingen, Göttingen, Germany. 1996.
- 81. Sheldrick G.M. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination. // Acta Cryst., Sect. A. 2015. V. A71. P. 3-8.
- 82. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). // Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. 1994.
- 83. Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. // J. Appl. Cryst. 2001.V. 34. P. 210-213.
- 84. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178-185.
- 85.Menil F. Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (\rightarrow Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). // *J. Phys. Chem. Solids.* 1985. V. **46**. P. 763-789.
- 86. Van der Woude F., Sawatzky G.A. Hyperfine Magnetic Fields at Fe57 Nuclei in Ferrimagnetic Spinels. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3159-3164.
- 87. Miller K.H., Stephens P.W., Martin C., Constable E., Lewis R.A., Berger H., Carr G.L., Tanner D.B. Infrared phonon anomaly and magnetic excitations in single-crystal Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. **86**. P. 174104.

- 88. Gnezdilov V., Pashkevich Yu, Lemmens P., Kurnosov V., Berdonosov P., Dolgikh V., Kuznetsova E., Pryadun V., Zakharov K., Vasiliev A. Lattice and magnetic instabilities in Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X=Br, Cl). // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 115144.
- 89. Prishchenko D.A., Tsirlin A.A., Tsurkan V., Loidl A., Jesche A., Mazurenko V.G. Antiferroelectric instability in the kagome francisites Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Cl, Br). // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 064102.
- 90. Wu H.C., Chandrasekhar K.D., Yuan J.K., Huang J.R., Lin J.-Y., Berger H., Yang H.D. Anisotropic spin-flip-induced multiferroic behavior in kagome Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl. // *Phys. Rev. B.* 2017. V. **95**. P. 125121.
- 91.Constable E., Raymond S., Petit S., Ressouche E., Bourdarot F., Debray J., Josse M., Fabelo O., Berger H., de Brion S., Simonet V. Magnetic and dielectric order in the kagome-like francisite Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl. // arXiv:1704.00915v1 [cond-mat.mtrl-sci] 4 Apr 2017.
- 92.Rousochatzakis I., Richter J., Zinke R., Tsirlin A.A. Frustration and Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in the kagome francisites Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂X (X = Br, Cl). // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 024416.
- 93. Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Olenev A.V., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Zakharov K.V., Zvereva E.A., Volkova O.S., Vasiliev A.N.. Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin S = 5/2 Zigzag Chain Compound Bi₂Fe(SeO₃)₂OCl₃ // *Inorg. Chem.* 2014. V. **53**. P. 5830-5838.

Благодарности

Автор диссертации благодарит сотрудников кафедры низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова профессора Васильева А.Н., Волкову О.С., Маркину М.М., Захарова К.В., Звереву Е.А. за проведение магнитных измерений образцов и помощь в интерпретации полученных экспериментальных данных. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии Химического факультета МГУ Преснякову И.А. и Соболеву А.В. за экспериментов с применением Мёссбауэровской проведение метода спектроскопии, а также за помощь в интерпретации полученных данных. Автор выражает признательность Цирлину А.А. и Верченко В.Ю. за помощь в организации ряда экспериментов, позволивших установить магнитную структуру синтетического аналога ильинскита, а также Бадртдинову Д.И. за проведение квантовохимических расчётов. Автор благодарит Оленева А.В. и Аксёнова С.М. за помощь в проведении рентгенодифракционных экспериментов.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за ценные комментарии, замечания и советы, высказанные в ходе обсуждения работы. Искреннюю благодарность автор выражает сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории направленного неорганического синтеза и лично заведующему лабораторией Шевелькову А.В. за проявленное к работе внимание, ценные замечания и рекомендации, сформулированные во время обсуждения результатов диссертационной работы.

Автор выражает особую благодарность и глубокую признательность своим научным руководителям Долгих В.А. и Бердоносову П.С., без постоянной помощи, поддержки, терпения, советов и замечаний которых выполнение настоящей работы было бы невозможным.