

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ СОЕДИНЕНИЯ MnCuAs

А.Н. Натепров\*, В.Х. Кравцов\*, В. Фрич\*\*, Г. фон Лёнайзен\*\*\*

\*Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [kravtsov.xray@phys.asm.md](mailto:kravtsov.xray@phys.asm.md)

\*\*Физический институт Технологического центра Карлсруэ, 76131, г. Карлсруэ, Германия

\*\*\*Институт физики твердого тела Технологического центра Карлсруэ, 76131,  
г. Карлсруэ, Германия

## Введение

Тройные соединения на основе марганца и мышьяка привлекают внимание своими интересными магнитными свойствами и возможностью их практического применения [1, 2]. В тройной системе Cu-Mn-As к настоящему времени известны два соединения – MnCuAs и CuMn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [3, 4]. Согласно [3] соединение MnCuAs обладает ромбической структурой (пространственная группа *Rnma*, № 64) с параметрами решетки  $a = 6,5773(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8540(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,3096(6) \text{ \AA}$ . Это соединение по измерениям магнитной восприимчивости в интервале температур 65–285K определено как антиферромагнетик [3]. В процессе изучения фазовых взаимодействий в системе Yb-Cu-Mn-As нами были впервые получены кристаллы соединения MnCuAs тетрагональной модификации. Их строение (кристаллическая структура) определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Проведено измерение магнитных свойств новой фазы.

## Получение образцов

Кристаллы тетрагональной фазы MnCuAs были выделены из слитка состава YbCuMnAs<sub>2</sub>. Синтез слитка проводился путем прямого сплавления четырех исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 1100°C в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, помещенном в откаченную до давления 10<sup>-3</sup> бар кварцевую ампулу. Продукт синтеза представлял многофазную систему, содержащую по данным дисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) в качестве основных фаз MnCuAs и YbAs. Выделенная из слитка фаза MnCuAs использовалась для рентгеноструктурного анализа и изучения магнитных свойств. Согласно данным EDAX в изученных образцах MnCuAs наблюдалось нарушение стехиометрического соотношения элементов. Во всех образцах установлен избыток мышьяка (~7 ат.%) и меди (~2 ат.%), а также дефицит марганца (~8 ат.%).

## Кристаллическая структура

Кристаллы соединения MnCuAs тетрагональной модификации принадлежат пространственной группе *P4/nmm* (№129). Рентгеновские дифракционные данные измерены от монокристаллического образца размером 0,07×0,06×0,02 мм<sup>3</sup> при комнатной температуре в дифрактометре “Xcalibur E”, оборудованном EOS CCD пространственным детектором и монохроматизированным источником MoK $\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор). Сбор и обработка данных выполнены с использованием программы CrysAlis<sup>Pro</sup> Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66. Измеренные данные были скорректированы с учетом факторов Лоренца и поляризации, а также поглощения. Структура решена прямым методом и уточнена анизотропно методом наименьших квадратов в полноматричном приближении на основе  $F^2$  по программе SHELXL-97 [5].

В табл. 1 приведены кристаллографические данные структуры и характеристика эксперимента, позиции атомов и тепловые параметры в табл. 2. Эти данные в CIF формате депонированы в Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +49 7247-808-666; e-mail: [crysdata\(at\)fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata(at)fiz-karlsruhe.de)) под CSD-423230 и могут быть получены при обращении в Fachinformationszentrum при цитировании данного CSD-номера.

Из особенностей структуры следует отметить ярко выраженные слои копланарных атомов меди, параллельные кристаллографической плоскости *ab*, что должно приводить к сильной анизотропии электропроводности монокристаллов MnCuAs тетрагональной модификации. Каждый атом меди в слое окружен четырьмя соседними атомами меди на расстоянии 2,6873(3)Å. Расстояние между слоями равно параметру  $c = 6,3218(10) \text{ \AA}$  элементарной ячейки. В ближайшее окружение атома меди по вершинам искаженного тетраэдра входят атомы мышьяка на расстоянии Cu-As = 2,5292(7)Å, углы As-Cu-As в тетраэдре равны 97,40(4) и 115,82(2)°. Четыре ближайших к атому меди атома марганца находятся в структуре на расстоянии Cu-Mn = 2,8516(14)Å.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры для тетрагональной фазы MnCuAs

Параметр	Значение
Стехиометрическая формула	MnCuAs
Молекулярный вес	193,40
Температура	293(2) К
Длина волны	0,71073 Å
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/nmm$
Параметры элементарной ячейки	$a = 3,8004(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 3,8004(4) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 6,3218(10) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Объем	$91,31(2) \text{ Å}^3$
$Z$	2
Плотность (расчетная)	$7,035 \text{ Mg/m}^3$
Коэффициент поглощения	$35,967 \text{ мм}^{-1}$
$F(000)$	174
Размер кристалла	$0,07 \times 0,06 \times 0,02 \text{ мм}^3$
Диапазон сбора данных по $\theta$	от $3,22^\circ$ до $27,34^\circ$ .
Диапазон $h, k, l$	$-4 \leq h \leq 4, -4 \leq k \leq 4, -8 \leq l \leq 8$
Число измеренных рефлексов	1097
Число независимых рефлексов	82 [ $R(\text{int}) = 0,0821$ ]
Полнота сбора данных до $\theta = 27,34^\circ$	100,0%
Максимальное и минимальное пропускание	0,5332 и 0,1874
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число рефлексов/ограничений/параметров	82 / 0 / 10
$S$ -фактор по $F^2$	1,001
Заключительный $R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0194, wR2 = 0,0649$
$R$ -фактор (все данные)	$R1 = 0,0198, wR2 = 0,0651$
Коэффициент экстинкции	0,034(9)
Макс. и миним. остаточной электронной плотности	0,775 и $-1,001 \text{ e/Å}^3$

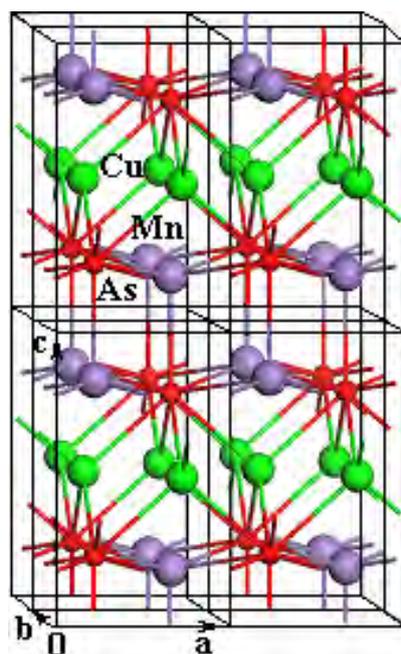


Рис. 1. Кристаллическая структура тетрагональной фазы соединения MnCuAs

Таблица 2. Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для тетрагональной фазы MnCuAs

Атом	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
As(1)	2500	2500	2360(2)	11(1)
Cu(1)	-2500	2500	5000	15(1)
Mn(1)	2500	2500	-1637(3)	18(1)

Кристаллическая структура тетрагональной фазы соединения MnCuAs представлена на рис. 1.  
**Магнитные свойства**

Исследование магнитных свойств соединения MnCuAs проводилось на поликристаллических образцах на вибрационном магнитометре. Были изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости (интервал температур 40–300К) и намагниченность при 5К. На рис. 2 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости MnCuAs в магнитном поле 100 мТ.

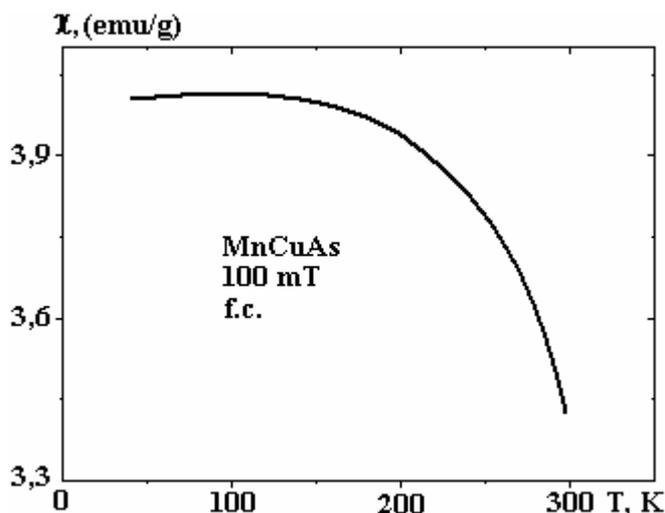


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости MnCuAs

Магнитная восприимчивость в интервале температур 40–300К демонстрирует характерный для ферромагнетика ход в области спонтанной намагниченности. При температурах выше 100К наблюдается снижение значения магнитной восприимчивости, связанное с приближением к температуре Кюри. Оценка температуры Кюри по кривой магнитной восприимчивости дает величину  $T_K \sim 300\text{К}$ .

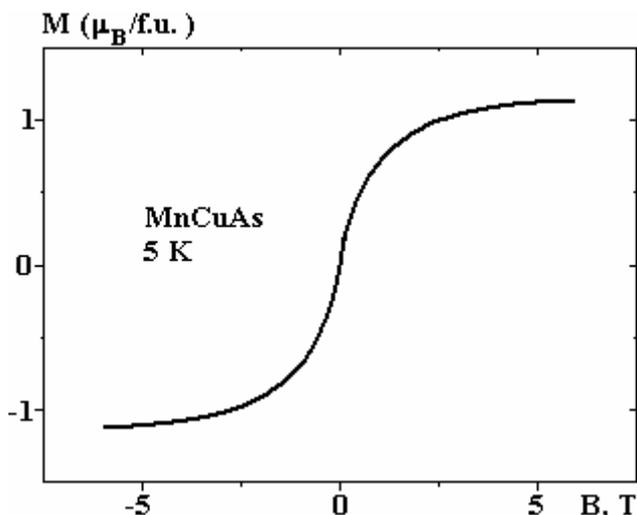


Рис. 3. Зависимость намагниченности MnCuAs при 5 К

В то же время зависимость намагниченности соединения MnCuAs от магнитного поля при температуре 5К (рис. 3) отличается от обычно наблюдаемых зависимостей для ферромагнитных материалов. В частности, при смене направления магнитного поля отсутствует гистерезис, а ход кривой

намагниченности отличен от типичного для ферромагнетиков [6], несмотря на то что измерения проводились в области предположительного ферромагнитного упорядочения (5K). Определенная из кривой намагниченности (при 6Т, где практически достигнуто насыщение намагниченности) величина эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет  $1,13\mu_B$  (магнетона Бора) на атом марганца. Это существенно ниже, чем должно быть для ионов марганца, в любом из возможных для данного соединения зарядовых состояний. Подобное поведение намагниченности свидетельствует о более сложной, чем просто ферромагнитное упорядочение, магнитной структуре в MnCuAs при низких температурах.

Пока не ясно, какие факторы способствуют кристаллизации соединения MnCuAs в тетрагональной или ромбической структуре. Известны тройные соединения на основе переходных 3d металлов и мышьяка, в которых наблюдается полиморфизм [7], связанный с существованием тетрагональных и ромбической фаз в соответствии с группа-подгруппа связью между I4/mmm и Fmmm. Тетрагональная фаза, как более высокосимметричная по сравнению с ромбической, существует при более высоких температурах, и переход из одной фазы в другую хорошо прослеживается при проведении дифференциального термического анализа (ДТА). Согласно [3] при проведении ДТА фазовые переходы ниже температуры плавления для соединения MnCuAs не обнаружены, то есть можно предположить, что полученные в работе [2] образцы кристаллизуются непосредственно в ромбической структуре. Одним из факторов, способствующих наблюдаемой нами кристаллизации соединения MnCuAs в тетрагональной структуре, может быть (по данным EDAX) нарушение соотношения марганец-медь в изученных нами образцах.

*А.Н. Натепров выражает благодарность фонду STCU (проект 5062) за финансовую поддержку.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sih V.A., Johnston-Halperin E. and Awschalom D.D. Optical and Electronic Manipulation of Spin Coherence in Semiconductors. *Proceedings of the IEEE*. 2003, **91**, 5.
2. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., Gandra F.C.G., dos Santos A.O., Cardoso L.P., von Ranke P.J. and de Oliveira N.A. Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$  Compounds. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 242507.
3. Mundelein J. and Schuster H-U. Preparation and Crystal Structure of Compounds  $\text{MnCuX}$  ( $X=\text{P, As, P}_x\text{As}_{1-x}$ ), *J. Z. Naturforsch.* 1992, **47b**, 925–928.
4. Nateprov A., Cisowski J., Heimann J., Kravtsov V. Crystal Structure and Properties of  $\text{CuMn}_3\text{As}_2$ . *J. of Alloys and Compounds*. 1997, **248**, 98–100.
5. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst.* 2008, **A64**, Part 1, 112–122.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
7. Tegel M., Rotter M., Weiss V., Schappacher F.M., Poettgen R., Johrendt D. Structural and Magnetic Phase Transitions in the Ternary Iron Arsenides  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008, **20**, 452201.

*Поступила 01.04.11*

#### Summary

New tetragonal modification (space group  $P4/nmm$ , №129) of ternary intermetallic compound MnCuAs has been prepared at the first time. Their crystal structure is determined from single crystal X-ray measurements data. Investigation of magnetic properties tetragonal phase MnCuAs in temperatures interval 5–300K shown low magnetic moment of Mn ions.