

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$

Игнатъев И.А., Чаркин Д. О., Плохих И. В., Верченко В.Ю. Казаков С. М., Шевельков А.В.
МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.
e-mail ivan-ignatyev1997@yandex.ru

Пниктиды переходных и редкоземельных элементов активно изучаются в связи с большим разнообразием практически важных свойств (сверхпроводимость, магнетизм, термоэлектричество и ряд других). Ранее были получены тройные арсениды $\text{M}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}$), принадлежащие новому структурному типу [1], производному от BaHg_{11} (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 16.7467(2)\text{Å}$ для $\text{M} = \text{Sr}$ и $a = 16.6707(2)\text{Å}$ для $\text{M} = \text{Eu}$). $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ испытывает переход в ферромагнитное состояние при $\sim 17\text{K}$. Задача настоящего исследования состояла в развитии этого структурного типа, которое, ввиду небольшого количества найденных представителей, мы проводили преимущественно путем поиска и установления границ твердых растворов замещения на основе $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ и $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$.

Синтез проводили отжигом стехиометрических смесей простых веществ, варьируя температуру для достижения наибольшего выхода. Для всех исследованных вариантов замещения твердые растворы на основе $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ обладают существенно большей протяженностью по сравнению с их аналогами на основе $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Наиболее сильные различия мы наблюдаем при замещении мышьяка на сурьму: твердый раствор $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$ существует на всем протяжении и при $x = 23$ упирается в новое соединение $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23}$ ($a = 17.387(3)\text{Å}$), в то время как для $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$ $x < 3$. Твердый раствор $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$ подчиняется правилу Вегарда; распределение мышьяка и сурьмы по анионным позициям близко к статистическому. Протяженные твердые растворы $\text{A}_7\text{Cu}_{44-y}\text{M}_y\text{As}_{23}$ образуются при замещении меди на элементы триады железа ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Замещение меди на никель приводит к самым протяженным твердым растворам: $x < 20$ для $\text{A} = \text{Eu}$ и $x \leq 12$ для $\text{A} = \text{Sr}$, по мере замещения параметр кристаллической решетки уменьшается; замещение на железо и кобальт протекает в существенно меньшей степени ($x \leq 8$ для $\text{A} = \text{Eu}$ и $x \leq 6$ для $\text{A} = \text{Sr}$). Несмотря на близость атомных номеров Cu и Fe (Ni), удается получить качественную картину распределения их атомов по позициям за счет заметного (в пределах 0.1Å) изменения расстояний металл – мышьяк.

Ферромагнетизм в подрешетке европия сохраняется для всех изученных образцов твердых растворов, однако температура перехода изменяется. При замещении мышьяка на сурьму T_c понижается, а при замещении меди на никель – повышается. Мы предполагаем, что оба эффекта имеют геометрическую природу, т.е. обусловлены изменением расстояний между магнитными центрами. Более сложное магнитное поведение наблюдается в случае замещения меди на железо, где для состава $\text{Eu}_7\text{Cu}_{36}\text{Fe}_8\text{As}_{23}$ наблюдаются два магнитных перехода при ~ 12 и $\sim 35\text{K}$, которые мы соотносим с подсистемами европия и железа, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №14-13-00089).

[1] Charkin D.O. et al. // Inorg. Chem., 53, 11173 (2014).