

Магнитный фазовый переход в синтетическом теннантите $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в диапазоне температур 120 – 130 К

А. А. Ярославцев, Д. С. Незнахин, Д. О. Аликин, А. Н. Бабушкин

Исследована магнитная восприимчивость синтетического теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в диапазоне температур от 2 до 350 К. Рассмотрено возникновение магнитного упорядочения в системе одно- и двухвалентной меди. Показано, что $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ обладает магнитным фазовым переходом в интервале температур от 120 до 130 К.

Ключевые слова: теннантит, халькогениды, SQUID, антиферромагнетизм.

Введение

Одно из основных направлений развития современного материаловедения — получение новых конструкционных и функциональных материалов для спинтроники, термоэлектрических устройств и магниточувствительных датчиков [1–3], требования к которым постоянно растут. На основе полупроводниковых магниточувствительных материалов создаются многослойные датчики измеряющие механическое напряжение, датчики угловой скорости колес для антиблокировочных тормозных систем и систем управления двигателем [4]. Магниточувствительные соединения InSb and GaAs используют в датчиках для стабилизации напряжения [5].

Полупроводниковое трёхкомпонентное соединение $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ — потенциально перспективный материал, свойства которого мало исследованы.

Соединение $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ обладает сложным ионно-ковалентным характером химической связи [6] и является кристаллохимическим аналогом природного теннантита из группы блеклых руд. Впервые подобное соединение описано Паулингом и Нейманом в 1934 году [7] как бинит ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Вотсан в работе [8] подтвердил полученные ранее результаты для бинита и ввел понятие теннантита. Особенностью природного теннантита является наличие пирамидальных комплексов AsS_3 и ограниченного изомор-

физма между Cu и замещающими медь элементами: Fe, Zn, Ag, Hg, Co, Pb [9].

В литературе встречаются две формы записи соединений данного типа — $\text{Cu}_{10}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{As}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$ [10] и $\text{Cu(I)}_6\text{Cu(II)}_6[\text{AsS}_3]\text{S}_4$ [11, 12]. По данным [10] катионы Cu^+ связаны с пирамидальными комплексами $[\text{VVI}_3]$, а катионы Cu^{2+} статистически расположены в пространстве между пирамидальными комплексами. С другой стороны, в [11, 12] показано, что в основе соединения типа $\text{Cu}_{12}\text{V}_4\text{VI}_{13}$ лежит каркас из одинаково ориентированных CuS_4 , где Cu(I) представляет собой тригональный узел окруженный одной третью двухвалентных и двумя третями одновалентных катионов, а Cu(II) представляет собой тригональную плоскость окруженную одновалентными катионами. Позже в [6, 13] осуществлена попытка обобщить данные двух существующих точек зрения на структуры. Особенности распределения меди обсуждены в [14, 15], где, по мнению авторов, существуют фазы соединения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ с высоким и низким содержанием меди. Таким образом, форма записи синтетического теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ может быть представлена как $\text{Cu}_{10-x}^+\text{Cu}_{2+x}^{2+}\text{As}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$.

Учитывая существующие данные о структуре [6, 18], можно предположить существование магнитных свойств в соединении $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, которые могут возникать из-за присутствия в кристаллической решетке ионов меди в одно- и двухвалентных состояниях.

В [6] исследовано распределение ионов меди в одно- и двухвалентных состояниях в соединении $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (аналог соединения $Cu_{12}As_4S_{13}$), методом электронной парамагнитной спектроскопии и методом магнитометрии. Рассмотрен механизм возникновения магнитного упорядочения в системе одно- и двухвалентной меди.

Цель данной работы — исследование магнитной восприимчивости соединения $Cu_{12}As_4S_{13}$ в широком диапазоне температур, определение возможных механизмов возникновения магнитного фазового перехода в синтетическом теннантите.

Материалы и методы исследования

Образец $Cu_{12}As_4S_{13}$ получен методом ампульного синтеза в среде аргона с последующей направленной перекристаллизацией в двухзонной печи по методу Стокбаера – Бриджмена. Ампулу с шихтой помещали в печь и с шагом в 50 К нагревали до 900 К в течении 60 ч. Спекание проводили при 900 К в течении 50 ч. После окончания процесса синтеза температуру в печи понижали до комнатной. После спекания полученный образец подвергали направленной перекристаллизации в двухзонной печи по методу Стокбаера – Бриджмена.

Рентгеноструктурный анализ проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения (длина волны — 0,1541 нм).

Полученный образец соединения имеет структуру подобную структуре минерала теннатита [16] и ромбоэдрическую элементарную ячейку с параметрами $a = 1,017$ нм и $\alpha = 90^{\circ}20'$ (пространственная группа $I\bar{4}3m$). По данным [16] параметр кристаллической структуры минерала теннатита варьируется от 1,0196 до 1,0233 нм.

Магнитная восприимчивость измерена на магнитоизмерительном комплексе с первичным преобразователем на основе SQUID MPMS-XL7 EC (Quantum Design, США) в диапазоне температур от 2 до 350 К и в постоянных магнитных полях напряженностью 1, 10, 35, 70 кЭ. Для проведения измерений образец крепили на длинную ленту каптона внутри пластиковой трубочки, размеры которой существенно больше линейных размеров образца и градиентометра второго порядка, состоящего из четырех измерительных витков. Вклад от элементов крепления был полностью исключен в процессе измерения. Источник постоянного магнитного поля — сверхпроводящий соленоид на основе соединения Nb_3Sn . Величину магнитной восприимчивости χ определяли по формуле

$$\chi = \frac{m}{VH},$$

где m — намагниченность, V — объём образца, H — величина магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

Магнитная восприимчивость χ имеет две основные составляющие: диамагнитную, характеризующуюся магнитным моментом, возникающим на заполненных электронных оболочках, и парамагнитную, обусловленную наличием неспаренных электронов. Согласно уравнению Кюри – Вейсса, магнитная восприимчивость может быть описана выражением:

$$\chi = \chi_{dia} + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где $\chi_{dia} = 9,1 \cdot 10^{-7}$ — величина диамагнитной составляющей, C — постоянная Кюри, $\Theta = 124$ К — парамагнитная температура Кюри.

Диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости χ_{dia} найдена из графика функции магнитной восприимчивости от обратной температуры (рис. 1а), а температура Θ — из графика функции обратной магнитной восприимчивости от температуры путём экстраполяции экспериментальной кривой (рис. 1б).

Парамагнитный вклад магнитной восприимчивости имеет близкие значения для различных значений напряжённостей магнитного поля, что говорит об отсутствии ферромагнитных примесей. В диапазоне температур от 2 до 200 К он имеет вид отличный от кривой Кюри – Вейса. Характер кривой измеренной магнитной восприимчивости образца $Cu_{12}As_4S_{13}$, показывает существование перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при температурах 120 – 130 К (рис. 1а, кривая 2).

До температуры 170 К зависимость парамагнитного вклада магнитной восприимчивости монотонно возрастает с понижением температуры и согласуется с Кюри – Вейсовским поведением, характерным для парамагнетика (рис. 1а, кривая 1). Указанное совпадение говорит о том, что в кристаллической структуре образца существуют парамагнитные ионы, в роли которых могут выступать случайно расположенные атомы меди в двух- и одновалентных состояниях [6, 18]. Избыточные атомы меди могут быть случайно распределены по структуре и не иметь сильной химической связи (расположены в пространстве между пирамидальными комплексами). Для проверки этой гипотезы необходимо дополнительное физическое моделирование.

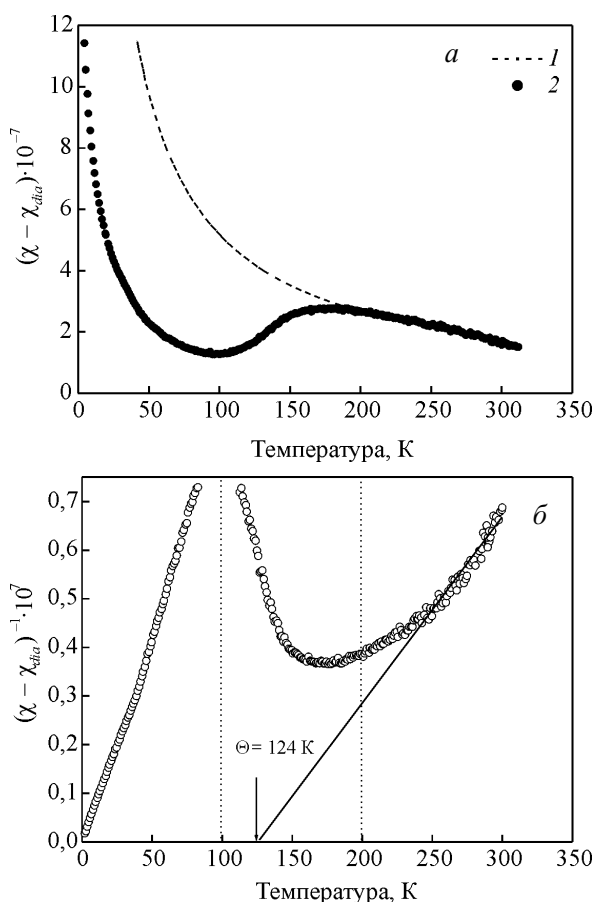


Рис. 1. *a* – Зависимость магнитной восприимчивости с учётом диамагнитного вклада от температуры $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$; 1 – поведение магнитной восприимчивости идеального парамагнетика, 2 – экспериментально полученная магнитная восприимчивость с учётом χ_{dia} ; *б* – зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры. Θ – парамагнитная температура Кюри $\Theta = 124$ К.

Наблюдаемая аномалия (рис. 1*a*, кривая 2) может быть объяснена возникновением магнитного упорядочения ионов Cu^{2+} , вследствие сверхобменного взаимодействия в кластерах типа $\text{Cu}^{2+} - \text{S}^- - \text{Cu}^{2+}$. Наличие подобного кластера косвенно подтверждается результатами работы [17], где рассмотрено возникновение спонтанной магнитострикции в диапазоне температур от 120 до 170 К и отклонении параметра кристаллической решетки от нормального хода при понижении температуры. В [18] описан процесс миграции дырок на ионах Cu^+ и Cu^{2+} , в рамках кластеров Cu_6S_{13} и тетраэдрических комплексов $\text{Cu}(\text{I})\text{S}_4$. Подобная миграция возникает за счет делокализованного электрона, который может переходить с катиона Cu^{2+} на Cu^+ выше парамагнитной температуры Кюри, аналогично обменному

взаимодействию описанному для соединения $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [19].

Полученные данные о магнитной восприимчивости соединения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ коррелируют с опубликованными данными для соединения $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, которое является аналогом соединения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ с изовалентным замещением As на Sb [6]. При замещении As на Sb изменяется размер кластера $\text{Cu}^{2+} - \text{S}^- - \text{Cu}^{2+}$, а температура магнитного фазового перехода уменьшается с 120 – 130 К до 80 – 90 К.

Выводы

Исследовано поведение магнитной восприимчивости синтетического теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в диапазоне температур от 2 до 350 К. Показано, что трёхкомпонентное соединение синтетического теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ обладает магнитным фазовым переходом антиферромагнетик – парамагнетик в диапазоне температур 120 – 130 К, наличие которого может быть обусловлено существованием ионов меди в одно- и двухвалентных состояниях.

Дальнейшие исследования изовалентного замещения в системе $\text{Cu}_{12}\text{V}_4\text{VI}_{13}$ (V – As, Sb; VI – S, Se) помогут понять особенности влияния ионов меди в одно- и двухвалентных состояниях на электрические и магнитные свойства синтетического теннантита.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ. Работа частично выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ проект №1362.

Литература

1. Tomasz D. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials* 2010, v. 9, p. 965 – 974.
2. Husmann A., Betts J. B., Boebinger G. S., Migliori A., Rosenbaum T.F., Saboungi M.-L. Megagauss sensors. *Nature*, 2002, v. 417, p. 421 – 424.
3. Alekseev P.S., Dmitriev A.P., Gomyi I.V., Kachorovskii V.Yu., Narozhny B.N., Schiitt M., Titov M. Magnetoresistance in two-component systems. *Physical review letters* 2015, v. 114, p. 156601.
4. Vopalensky M., Platil A. Temperature drift of offset and sensitivity in full- bridge magnetoresistive sensors. *IEEE Transactions on Magnetism* 2013, v. 49, p. 136 – 139.
5. Kerlain A., Mosser V. Low frequency noise suppression in III – V hall magnetic microsystems with integrated switches. *Sensor Letter*, 2007, v. 5, p. 192 – 195.
6. Benedetto F. Di, Bernardini G. P., Cipriani C., Emiliani C., Gatteschi D., Romanelli M. The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of

- tetrahedrite: $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, v. 32, no. 3, p. 155 – 164.
- Pauling L., Neuman E.W. The crystal structure of binnite, $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$, and the chemical composition and structure of minerals of tetrahedrite group. *Z. Kristallogr.* 1934, v. 88, p. 54 – 62.
 - Wuench B.J. The crystal structure of tetrahedrite, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. *Z. Kristallogr.*, 1964, v. 119, p. 437 – 453.
 - Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура швацита $(Cu_{4.4}Hg_{1.6})Cu_6Sb_4S_{12}$. Доклады академии наук СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 105 – 107.
 - Makovicky E., Karup Moller S. Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite. Part I: Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb. Unit-cell parameter changes on substitution and the structural role of Cu^{2+} . *Neues Jahrb Mineral Abh* 1994, v. 167, p. 89 – 123.
 - Belov N.V., Pobedimskaya E.A. Covellite (klockmannite), chalcocite (acanthite, stromeyerite, bornite). *Soviet Phys Crystall* 1969, v. 13, p. 843 – 847.
 - Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D. Compositional trends in tetrahedrites. *Can Mineral* 1986, v. 24, p. 385 – 397.
 - Foit F.F. Jr, Ulbricht M.E. Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral* 2001, v. 39, p. 819 – 830.
 - Makovicky E., Karanovic L., Poleti D. And Balic-Zunic T. Crystal structure of copper-rich unsubstituted tennantite, $Cu_{12.5}As_4S_{13}$. *The Canadian Mineralogist*, 2005, v. 43, p. 679 – 688.
 - Pfitzner A. Disorder of Cu^+ in Cu_3SdS_3 : structural investigations of the high- and low-temperature modification. *Z. Kristallogr.*, 1998, v. 213, p. 228 – 236.
 - Михеев В.Н. Рентгенометрический определитель минералов. М.: ГИТТЛ, 1957, 868 с.
 - Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я. Магнитная восприимчивость сульфосолей меди типа $A_3^I B^V C_3^{VI}$. Неорганические материалы, 1982, т. 18, вып. 4, с. 627 – 629.
 - Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N., Mukhamedshin I.R., Savinkov A.V., Mozgova N.N. Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies. *Physics and Chemistry of Minerals* 2008, v. 35, p. 37 – 48.
 - Ferreira J.A., Braga M.H. First principles study of copper sulfides (for Applications as Photoconductors). *Materials Science Forum* 2012, v. 730 – 732, p. 111 – 116.
 - in two-component systems. *Physical review letters* 2015, vol. 114, pp. 156601.
 - Vopalensky M., Platil A. Temperature drift of offset and sensitivity in full- bridge magnetoresistive sensors. *IEEE Transactions on Magnetics* 2013, vol. 49, pp. 136 – 139.
 - Kerlain A., Mosser V. Low frequency noise suppression in III-V hall magnetic microsystems with integrated switches. *Sensor Letter*, 2007, vol. 5, pp. 192 – 195.
 - Benedetto F. Di, Bernardini G. P., Cipriani C., Emiliani C., Gatteschi D., Romanelli M. The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of tetrahedrite: $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, vol. 32, no. 3, pp. 155 – 164.
 - Pauling L., Neuman E.W. The crystal structure of binnite, $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$, and the chemical composition and structure of minerals of tetrahedrite group. *Z. Kristallogr.* 1934, vol. 88, pp. 54 – 62.
 - Wuench B.J. The crystal structure of tetrahedrite, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. *Z. Kristallogr.*, 1964, vol. 119, pp. 437 – 453.
 - Kaplunnik L.N., Pobedimskaya Ye.A., Belov N.V. Kristallicheskaya struktura shvatsita $(Cu_{4.4}Hg_{1.6})Cu_6Sb_4S_{12}$ [The crystal structure of shvatsita $((Cu_{4.4}Hg_{1.6})Cu_6Sb_4S_{12})$]. *Doklady akademii nauk SSSR — Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1980, vol. 253, no. 1, pp. 105 – 107.
 - Makovicky E., Karup Müller S. Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite. Part I: Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb. Unit-cell parameter changes on substitution and the structural role of Cu^{2+} . *Neues Jahrb Mineral Abh* 1994, vol. 167, pp. 89 – 123.
 - Belov N.V., Pobedimskaya E.A. Covellite (klockmannite), chalcocite (acanthite, stromeyerite, bornite). *Soviet Phys Crystall* 1969, vol. 13, pp. 843 – 847.
 - Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D. Compositional trends in tetrahedrites. *Can Mineral* 1986, vol. 24, pp. 385 – 397.
 - Foit F.F. Jr, Ulbricht M.E. Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County, Oregon. *Can. Mineral* 2001, vol. 39, pp. 819 – 830.
 - Makovicky E., Karanovic L., Poleti D. And Balic-Zunic T. Crystal structure of copper-rich unsubstituted tennantite, $Cu_{12.5}As_4S_{13}$. *The Canadian Mineralogist*, 2005, vol. 43, p. 679 – 688.
 - Pfitzner A. Disorder of Cu^+ in Cu_3SdS_3 : structural investigations of the high- and low-temperature modification. *Z. Kristallogr.*, 1998, vol. 213, pp. 228 – 236.
 - Mikheyev V.N. Rentgenometricheskii opredelitel' mineralov [The roentgen metric determination of minerals]. Moscow, GITTL Publ., 1957, 868 p.
 - Babushkin A.N., Koblelev L.Ya. Magnitnaya vospriimchivost' sul'fosoley medi tipa $A_3^I B^V C_3^{VI}$ [The magnetic susceptibility of copper sulfosalts type $A_3^I B^V C_3^{VI}$]. *Neorganicheskiye materialy — Inorganic materials*, 1982, vol. 18, no. 4, pp. 627 – 629.
 - Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N., Mukhamedshin I.R., Savinkov A.V., Mozgova N.N. Copper valence, structural

References

- Tomasz D. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials* 2010, vol. 9, pp. 965 – 974.
- Husmann A., Betts J.B., Boebinger G.S., Migliori A., Rosenbaum T.F., Saboungi M.-L. Megagauss sensors. *Nature*, 2002, vol. 417, pp. 421 – 424.
- Alekseev P.S., Dmitriev A.P., Gomyi I.V., Kachorovskii V.Yu., Narozhny B.N., Schiitt M., Titov M. Magnetoresistance

separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies. Physics and Chemistry of Minerals 2008, vol. 35, pp. 37 – 48.

20. Ferreira J.A., Braga M.H. First principles study of copper sulfides (for Applications as Photoconductors). Materials Science Forum 2012, vol. 730 – 732, pp. 111 – 116.

Статья поступила в редакцию 16.09.2015 г.

Ярославцев Алексей Алексеевич — Институт естественных наук Уральского федерального университета (620000, РФ, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51), аспирант, специалист в области слабомагнитных композитных материалов. E-mail: yaroslavtcev.a@mail.ru

Незнахин Дмитрий Сергеевич — Институт естественных наук Уральского федерального университета (620000, РФ, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51), младший научный сотрудник НИИ физики и прикладной математики ИЕН УрФУ, специалист в области магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов. E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru.

Аликин Денис Олегович — Институт естественных наук Уральского федерального университета (620000, РФ, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51), старший научный сотрудник, специалист в области микроскопии и материаловедения. E-mail: denis.alikin@urfu.ru.

Бабушкин Алексей Николаевич — Институт естественных наук Уральского федерального университета (г. Екатеринбург), руководитель кафедры, специалист в области физики и техники высоких давлений. E-mail: alexey.babushkin@urfu.ru.

Magnetic phase transition in synthetic tennantite $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ in 120 to 130 K temperature range

A. A. Yaroslavtsev, D.S. Neznakhin, D.O. Alikin, A.N. Babushkin

The paper presents the study of the magnetic susceptibility of the synthetic tennantite $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. The occurrence of magnetic ordering is discussed in the system of one- and divalent copper. Magnetic susceptibility measurements are conducted in a temperature range from 2 to 350 K. The magnetic phase transition is observed in the temperature range from 110 to 140 K.

Keywords: tennantite, chalcogenides, SQUID, antiferromagnetism.

Yaroslavtsev Aleksei — Institute of Natural Science Ural Federal University (Kuybysheva 48, Ekaterinburg, Russia), post graduate student, specialist in low magnetic composite materials. E-mail: yaroslavtcev.a@mail.ru.

Neznakhin Dmitriy — Institute of Natural Science Ural Federal University (Kuybysheva 48, Ekaterinburg, Russia), junior research worker, specialist in magnetic hysteresis properties of hard magnetics materials. E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru.

Alikin Denis — Institute of Natural Science Ural Federal University (Kuybysheva 48, Ekaterinburg, Russia), senior research worker of nanosized ferroelectric materials laboratory, specialist in microscopy and materials sciences. E-mail: denis.alikin@urfu.ru.

Babushkin Aleksey — Institute of Natural Science Ural Federal University (Kuybysheva 48, Ekaterinburg, Russia), head of department of low-temperature physics, specialist in high-pressure physics. E-mail: alexey.babushkin@urfu.ru.