

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.622.5

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ TbMnGe  
и TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>****А. Е. Богданов<sup>\*)</sup>, Т. И. Иванова<sup>\*)</sup>, А. С. Андреев***(кафедра общей физики и магнитоупорядоченных сред)*

E-mail: bogdanov@phys.msu.ru

**В температурном интервале 80–290 К и в магнитных полях до 6 кЭ измерены температурные зависимости намагниченности интерметаллического соединения TbMnGe и нового соединения TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>, имеющих орторомбическую и гексагональную структуры соответственно. Измерены изотермы намагниченности этих соединений в сильных магнитных полях до 135 кЭ при температуре 4.2 К. Установлено, что замещение германия галлием, наряду с изменением структурного типа, приводит к изменению характера магнитного упорядочения и сильному понижению температуры перехода в упорядоченное состояние.**

**Введение**

Интерметаллические соединения RМnX (R — редкоземельный элемент, X — *p*-элемент) являются интересными объектами для исследования взаимосвязи их магнитных и кристаллических структур [1–9]. Соединения RМnGe с редкоземельными элементами иттриевой подгруппы имеют орторомбическую кристаллическую структуру типа TiNiSi (пространственная группа Pnma), соединения RМnGa — гексагональную кристаллическую структуру типа Fe<sub>2</sub>P. В отличие от изоструктурных соединений с другими 3*d*-переходными металлами, соединения RМnX являются магнетиками с двумя магнитными подсистемами: редкоземельной и подсистемой атомов Mn, обладающей существенным локализованным магнитным моментом (1.5–3  $\mu_B$  на атом). Нейтронографические исследования данных составов показали [1, 2], что они являются антиферромагнетиками с несколькими магнитными подрешетками, при этом тип магнитного упорядочения подсистемы атомов Mn и величины их магнитных моментов зависят от межатомных расстояний Mn–Mn, X–Mn. Температуры магнитного упорядочения соединений с германием RМnGe лежат в интервале 240–600 К [3] и превышают соответствующие температуры для соединений с галлием RМnGa, лежащие в интервале 10–80 К.

В соединениях RМnX тип кристаллической структуры и магнитного упорядочения зависит от вида *p*-элемента X=Si, Ga, Ge. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование магнитных свойств нового, недавно синтезированного соединения TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> [4] и сопоставление его магнитных характеристик с полученными ранее для исходного соединения TbMnGe.

**2. Методики эксперимента**

Синтез поликристаллических образцов соединений TbMnGe и TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> был проведен методом дуговой плавки в атмосфере аргона с последующим высокотемпературным отжигом. Методика синтеза подробно описана в работах [4, 5]. Определение кристаллической структуры и расчет параметров решетки образцов проводились по порошковым дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0.

Измерения намагниченности в магнитных полях до 6 кЭ в температурном интервале 80–290 К проводились на высокочувствительном автоматизированном вибрационном магнетометре. Измерения намагниченности при температуре 4.2 К в сильных магнитных полях до 135 кЭ проводились с использованием сверхпроводящего соленоида на емкостном магнетометре в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

**3. Экспериментальные результаты  
и обсуждение**

Микроструктурный и рентгенофазовый анализ показали, что исследованные соединения близки к однофазному состоянию, однако в образце TbMnGe обнаружено незначительное количество примеси TbMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Соединение TbMnGe кристаллизуется с образованием орторомбической структуры типа TiNiSi (или Co<sub>2</sub>Si), соединение TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> — с образованием гексагональной структуры типа ZrNiAl, являющейся сверхструктурой к типу Fe<sub>2</sub>P. Кристаллические структуры дан-

<sup>\*)</sup> Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша.

ных соединений характеризуются наличием тетраэдров  $MnX_4$ , имеющих разную пространственную ориентацию.

Температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)$  для соединения  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ , измеренные при различных магнитных полях, показаны на рис. 1. Их характер позволяет предположить наличие ферро- или ферромагнитной составляющей намагниченности. Зависимость  $\sigma(T)$ , измеренная при достаточно слабом поле  $H = 0.22$  кЭ (кривая 1), позволяет оценить по точке перегиба, соответствующей максимуму производной  $d\sigma/dT$ , температуру перехода парамагнетизм–ферромагнетизм (или «слабый» ферромагнетизм)  $T_C = 100$  К. С возрастанием приложенного поля индуцируется заметный магнитный момент при температурах выше  $T_C$  (кривые 2, 3, 4). Здесь же для сравнения приведена зависимость  $\sigma(T)$  (кривая 5), измеренная в магнитном поле 5.6 кЭ для исходного соединения  $TbMnGe$ . Скачок намагниченности при  $T_1 = 188$  К (на рис. 1 отмечен стрелкой) соответствует фазовому переходу коллинеарный антиферромагнетизм – плоская спиральная структура, ранее обнаруженному в работе [6]. Из полученных результатов можно сделать вывод, что введение галлия понижает температуру фазового перехода в упорядоченное состояние.

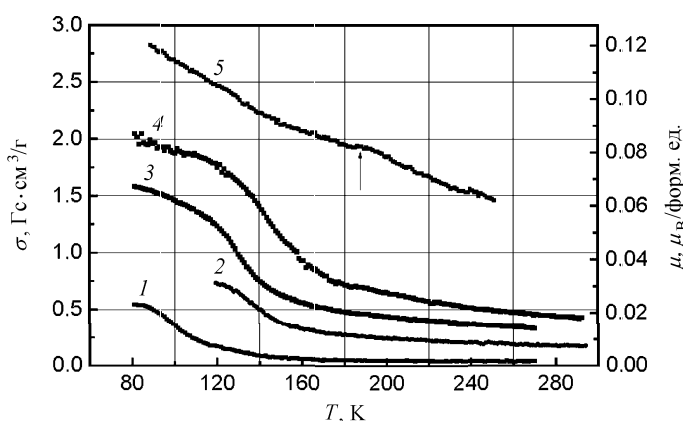


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ : (1)  $H = 0.22$  кЭ, (2) 1 кЭ, (3) 2 кЭ, (4) 3 кЭ; (5) — температурная зависимость намагниченности  $TbMnGe$ ,  $H = 5.6$  кЭ

Магнитные структуры исходных соединений  $TbMnGe$  и  $TbMnGa$  были определены нейтронографическим методом [6, 7]. В соединении  $TbMnGe$  в интервале между температурой Нееля  $T_N = 510$  К и  $T_1 = 186$  К существует коллинеарная антиферромагнитная структура, состоящая из антипараллельно направленных моментов марганца и тербия, а в температурном интервале  $T_2 < T < T_1$  ( $T_2 \sim 50$  К) обнаружена плоская несоразмерная спиральная магнитная структура с волновым вектором  $(q_x, 0, 0)$ , зависящим от температуры. Магнитные моменты атомов Tb и Mn лежат в плоскости (001). Ниже  $T_2 = 50$  К значение  $q_x$  становится постоянным, равным 1/4. В  $TbMnGa$  подрешетки марганца и тербия одновременно упорядочиваются антифер-

ромагнитно при  $T = 80$  К, а направления их магнитных моментов соответствуют оси  $c$  гексагональной кристаллической решетки. В то же время в соединении  $TbMnGa$  обнаружены [7] не упорядоченные в отсутствие поля составляющие магнитных моментов атомов, перпендикулярные оси  $c$ , которые, возможно, магнитно упорядочиваются при наложении внешнего магнитного поля. Можно предположить наличие такого же типа магнитного упорядочения в исследованном соединении  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ , что определяет вид зависимостей  $\sigma(T)$ .

Сильное понижение величины  $T_C$  соединения  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$  по сравнению с  $TbMnGe$  связано с ослаблением обменных взаимодействий между атомами Mn. Соединение  $TbMnGe$  характеризуется наличием цепочек атомов Mn вдоль направления [010] орторомбической кристаллической решетки. Величина кратчайшего расстояния между атомами марганца вдоль цепочек  $d_{Mn-Mn}$ , определенная по данным рентгеновских исследований монокристалла  $TbMnGe$ , составляет  $3.108 \text{ \AA}$  [8]. Это значение превышает критическую величину  $d_{cr} = 2.880 \text{ \AA}$ , разделяющую области ферро- и антиферромагнитного упорядочения подсистемы Mn в соединениях  $RMnX$  с  $X = Si, Ge$ . Сильное отрицательное обменное взаимодействие между атомами Mn вдоль цепочек приводит к антиферромагнитному упорядочению подсистемы Mn в достаточно широком температурном интервале вплоть до  $T_N = 510$  К.

В соединении  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$  нет непосредственных контактов между атомами Mn вдоль общих ребер тетраэдров  $MnX_4$ , приводящих к образованию антиферромагнитных цепочек. Расстояние  $d_{Mn-Mn}$  в этом соединении составляет  $2.929 \text{ \AA}$ . Различная ориентация тетраэдров  $MnX_4$  и уменьшение расстояния между атомами Mn приводят к ослаблению отрицательного обменного взаимодействия между ними по сравнению с исходным соединением  $TbMnGe$ . За упорядочение при  $T_C = 100$  К, по-видимому, ответственна подсистема Tb. Такой вывод можно сделать на основании того, что зависимости  $\sigma(T)$ , измеренные для изоструктурного соединения  $YmMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$  (на рис. 1 не показаны) с не имеющими магнитного момента атомами иттрия, не обнаруживают особенностей в интервале температур 80–290 К.

На рис. 2 и 3 представлены изотермы намагниченности соединений  $TbMnGe$  и  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ , измеренные в сильных магнитных полях до 135 кЭ при  $T = 4.2$  К (прямой и обратный ход отмечены стрелками). Ранее такая зависимость для соединения  $TbMnGe$  измерялась в значительно меньшем поле до 15 кЭ [6]. Характер изотерм для образцов  $TbMnGe$  и  $GdMnGe$  [9] определяется наличием в них геликоидальной магнитной структуры при низких температурах. Полученные изотермы имеют перегибы при значениях  $H = 67$  кЭ для  $TbMnGe$  и  $H = 53$  кЭ для  $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ , определенные

Соединение	Кристаллическая структура	Пространственная группа	$T_{N,C}$ , К	$\Theta_p$ , К	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_B$
TbMnGe <sup>*)</sup>	Орторомбическая, (тип TiNiSi)	Pnma	510	39	10.58
TbMnGe <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub>	Гексагональная, (тип ZrNiAl)	P6b2m	100	-37.7	10.70

\*) Данные для TbMnGe приведены согласно [6].

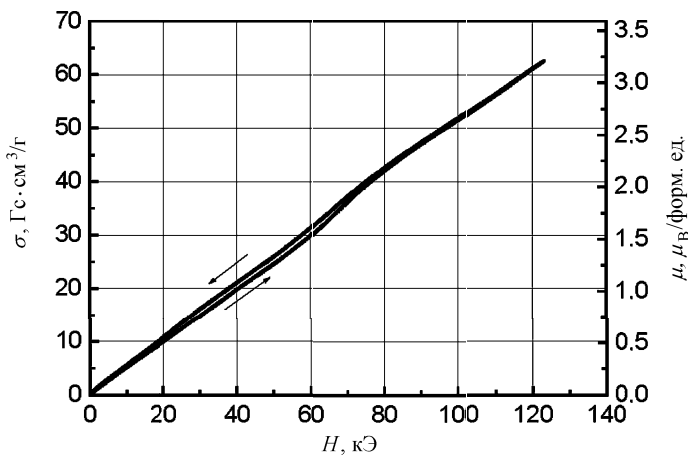


Рис. 2. Изотерма намагниченности TbMnGe при 4.2 К

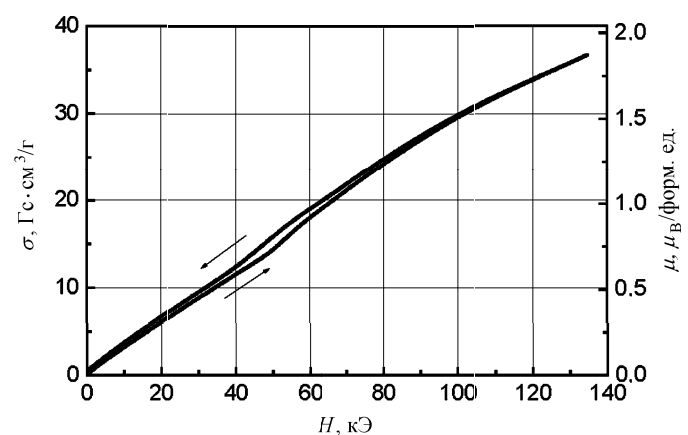


Рис. 3. Изотерма намагниченности TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> при 4.2 К

по экстремумам производной  $d\sigma/dH$  и связанные, возможно, с магнитным фазовым переходом и трансформацией геликоидальной магнитной структуры. На обеих изотермах наблюдается слабый гистерезис в области перегиба. Отсутствие насыщения свидетельствует о значительной магнитной анизотропии.

Однозначное определение магнитной структуры нового соединения TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> требует дополнительных нейтронографических исследований. Основные характеристики кристаллических и магнитных свойств соединений TbMnGe и TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> приведены в таблице. Значения  $\Theta_p$  и  $\mu_{\text{эф}}$  для TbMnGe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> были определены из закона Кюри–Вейсса. Различие магнитных свойств исследованных соединений связано с изменением типа кристаллической структуры, изменением типа электронной структуры (число  $p$ -электронов

различно у атомов германия и галлия), а также изменением величины обменных взаимодействий вследствие различной степени гибридизации атомов Mn и  $p$ -элемента. Сопоставляя полученные нами экспериментальные результаты для этих двух соединений, имеющих антиферромагнитное упорядочение как подсистемы атомов R, так и подсистемы атомов Mn, можно высказать предположение, что замещение германия на галлий приводит к появлению «слабого» ферромагнетизма, обусловленного локальным искажением кристаллических полей.

Исследования новых интерметаллических соединений  $R\text{MnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  с другими тяжелыми редкоземельными элементами (Gd, Dy, Ho) и иттрием будут продолжены с целью получения более подробной информации о типе упорядочения в них редкоземельной подсистемы и подсистемы марганца.

Коллектив авторов выражает благодарности доктору Т. Палевскому (T. Palewski) за помощь при проведении измерений в сильных магнитных полях, профессору С. А. Никитину за обсуждение экспериментальных результатов, сотруднику химического факультета МГУ А. В. Морозкину за предоставление образцов для магнитных измерений.

Исследования проведены при поддержке программы «Ведущие научные школы» министерства науки и образования РФ (грант НШ-205.2003.2) и РФФИ (грант 04-02-16643).

#### Литература

1. Klosek V., Verniere A., Ouladdiaf B., Malaman B. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. **256**. P. 69.
2. Brabers J.H.V.J., Boer F.R., Buschow K.H.J. // J. Alloys Comp. 1992. **179**. P. 227.
3. Tyszka B., Szade J. // J. Alloys Comp. 2003. **354**. P. 64.
4. Morozkin A.V. // J. Alloys Comp. 2003. **352**. P. L1.
5. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Sviridov I.A. // J. Alloys Comp. 1998. **269**. P. L1.
6. Venturini G., Malaman B., Ressouche E. // J. Alloys Comp. 1996. **243**. P. 98.
7. Bactmann M., Fruchart D., Soubeyroux J.L. // J. Alloys Comp. 1994. **209**. P. 135.
8. Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Comp. 1997. **261**. P. 19.
9. Иванова Т.И., Богданов А.Е., Вархульская И.К. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 3. С. 27.

Поступила в редакцию  
14.04.04