

Рис. 3. Зависимость магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в системе  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  от параметра замещения  $x$  при  $T = 295\text{ K}$

щения  $x$  системы  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (рис. 3). Из этого рисунка видно, что зависимость  $H_{\text{eff}}(x)$  практически линейна в диапазоне составов  $x = (0.0 \div 1.0)$ , тогда как в области составов, имеющих фрустрированную магнитную структуру, величины эффективных магнитных полей уменьшаются резко нелинейно. Ранее подобная корреляция между составом образца и его свойствами была обнаружена нами в медном феррите при легировании галлием и алюминием [3].

Таким образом, очевидно, что мёссбауэровские спектры ферритов с фрустрированной магнитной структурой в отсутствие исследований макроскопических магнитных свойств дают недостаточную информацию о самой магнитной структуре. Следовательно, для получения однозначной информации о магнитной структуре разбавленных ферритов или ферритов-хромитов необходимо проводить комплексные исследования их магнитных свойств.

#### Литература

1. Антошина Л.Г., Горяга А.Н., Кукуджанова Е.Н., Фильгус И.А. // ЖЭТФ. 1997. **111**, № 5. С. 1732.
2. Антошина Л.Г., Кукуджанова Е.Н. // ФТТ. 1998. **40**, № 8. С. 1505.
3. Опаленко А.А., Антошина Л.Г., Кокорев А.И., Фиров А.И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2002. № 5. С. 76.
4. Ohnishi H., Teranishi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. **16**, № 1. P. 35.
5. Ok H.N., Baek K.S., Choi E.J. // Phys. Rev. 1989. **B40**. P. 84.
6. Janicki J., Pietrzak J., Porebska A., Suwalski J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. **72**. P. 95.
7. Ok H.N., Kim Y.K., // Phys. Rev. 1987. **B36**. P. 5120.

Поступила в редакцию  
18.11.02

УДК 537.622.5

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{GdMnGe}$

Т. И. Иванова, А. Е. Богданов, И. К. Вархульская\*), А. В. Морозкин\*\*),  
С. А. Никитин

(кафедра общей физики и магнитоупорядоченных сред)

E-mail: ivanova@rem.phys.msu.su

Данная работа посвящена исследованию магнитных свойств нового интерметаллического соединения  $\text{GdMnGe}$ . Из измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости в интервале 4.2–740 К определена температура Нееля  $T_N = 350\text{ K}$ , при которой происходит переход парамагнетизм-антиферромагнетизм. Обнаружен низкотемпературный магнитный фазовый переход при  $T_1 = 100\text{ K}$ . Сделано заключение о трансформации магнитной структуры при критическом значении магнитного поля.

### Введение

Соединениям R–T–X редкоземельных (R) и 3d-переходных (T) металлов с германием и кремнием (X) в последние годы было посвящено значительное число публикаций [1–7]. Особое внимание уделялось составам  $\text{RTX}$ ,  $\text{RT}_2\text{X}_2$ ,  $\text{RT}_6\text{X}_6$ . Интерес к этим тройным интерметаллидам обусловлен

наличием в них разнообразных магнитных структур. Для этих соединений характерны сложные магнитные фазовые диаграммы. В случае  $T = \text{Mn}$  каждая 3d-подрешетка имеет магнитный момент (равный 2–3 магнетонам Бора на атом марганца), в то время как при  $T = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  магнитный момент 3d-подрешетки, как правило, отсутствует или очень мал [1–7]. Наличие двух типов магнитных атомов —

\*) Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав (Польша).

\*\*) Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

атомов редкой земли и марганца, а также слоистая кристаллическая структура — представляют собой две основные особенности указанных соединений. Для многих из них характерны достаточно высокие значения температур магнитного упорядочения (400–600 К) и относительно высокие значения намагниченности насыщения [1–7].

Целью настоящей работы являлось определение характера магнитного упорядочения и температур магнитных фазовых переходов редкоземельного интерметаллида GdMnGe.

### Синтез и методики эксперимента

Соединение GdMnGe было синтезировано методом электродуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона на медном водоохлаждаемом поду. Чистота исходных компонентов составляла не менее 99.9%. Рентгеновские исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (фильтрованное излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием комплекса программ «Rietan» в изотропном приближении [8].

Изотермы намагниченности в полях до 4.28 кЭ и магнитная восприимчивость измерялись в интервале температур 4.2–287 К на весах Кана, изотермы намагниченности в сильных полях до 135 кЭ измерялись в области криогенных температур на емкостном магнетометре. Измерения температурной зависимости намагниченности в постоянном поле  $H = 1000$  Э проводились в области температур 300–740 К на установке SQUID с целью обеспечения достаточно высокой чувствительности измерений ввиду малых значений намагниченности GdMnGe в высокотемпературной области. Эти измерения проводились на поликристаллических образцах в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур и в Институте низких температур и структурных исследований во Вроцлаве (Польша).

### Результаты и обсуждение

Анализ рентгеноструктурных данных, полученных на порошках из исходного образца, позволил установить, что соединение GdMnGe обладает орторомбической кристаллической структурой типа TiNiSi (пространственная группа  $R_{nma}$ ). Параметры и объем элементарной ячейки приведены в табл. 1, атомные позиции приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3.

Таблица 1

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$ , рассчитанная плотность  $\rho$  соединения GdMnGe. Значения  $R_F$  даны в процентах

Пространственная группа	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_F$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
$R_{nma}$	7.1230	4.1620	8.1800	242.504	5.5	7.799

Таблица 2

Атомные позиции в соединении GdMnGe

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(i/e)$	$N$
Gd	0.52300	1/4	0.32200	1.000	4
Mn	0.14500	1/4	0.56200	1.000	4
Ge	0.76800	1/4	0.62400	1.000	4

Таблица 3

Межатомные расстояния в соединении GdMnGe (Å)

Gd	2 Ge 2.970	2 Mn 3.207	1 Mn 3.332	1 Ge 4.075
	1 Ge 3.025	1 Mn 3.259	2 Gd 3.594	2 Gd 4.162
	2 Ge 3.028	2 Mn 3.290	2 Gd 3.751	
Mn	2 Ge 2.651	1 Ge 2.733	2 Gd 3.207	2 Gd 3.290
	1 Ge 2.714	2 Mn 3.103	1 Gd 3.259	1 Gd 3.332
Ge	2 Mn 2.651	1 Mn 2.733	1 Gd 3.025	1 Gd 4.075
	1 Mn 2.714	2 Gd 2.970	2 Gd 3.028	1 Gd 4.075

Поведение магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в температурных интервалах 4.2–287 К и 300–740 К показано на рис. 1 и 2 соответственно. Наличие пика на кривой восприимчивости, рассчитанной по данным измерений намагниченности в постоянном поле  $H = 1000$  Э (рис. 2), позволяет заключить, что температура Нееля  $T_N$ , при которой происходит переход парамагнетизм–антиферромагнетизм, для GdMnGe равна 350 К. Выше этой температуры магнитная

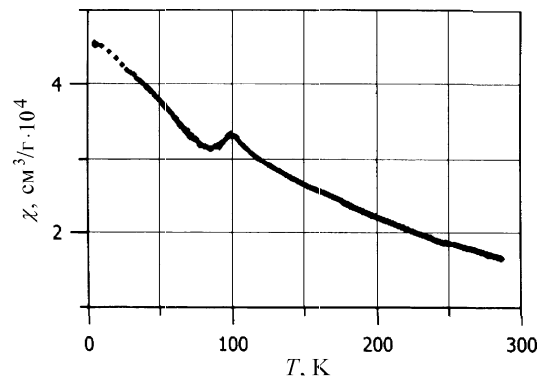


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  соединения GdMnGe в интервале 4.2–287 К

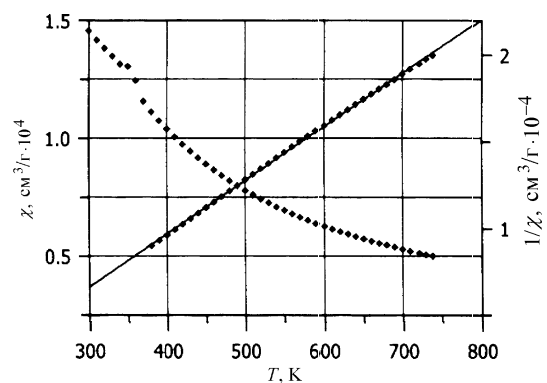


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$  соединения GdMnGe в интервале 300–740 К

восприимчивость плавно уменьшается, следуя закону Кюри–Вейсса, на что указывает строго линейная зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$  от температуры. Из этой зависимости были определены значения парамагнитной температуры Кюри  $\theta_P = 80.0$  К и эффективного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу  $\text{GdMnGe}$   $\mu_{\text{eff}} = 8.59\mu_B$ .

В родственном соединении  $\text{TbMnGe}$ , имеющем такой же тип кристаллической структуры и температуру Нееля  $T_N = 510$  К, при помощи нейтронографических исследований [5], проведенных в температурном интервале 2–300 К, было установлено наличие антиферромагнитного упорядочения как магнитных моментов атомов Tb, так и моментов атомов Mn. Кроме того, в  $\text{TbMnGe}$  обнаружен второй магнитный фазовый переход при температуре  $T_1 = 180$  К, ниже которой реализуется сложная спиральная магнитная структура с волновым вектором  $q$ , зависящим от температуры. Ввиду значительного сечения поглощения нейтронов атомами Gd проведение нейтронографических исследований для  $\text{GdMnGe}$  невозможно, и в данной работе анализ его магнитного упорядочения проводится только на основании магнитных измерений.

Можно предположить, что магнитная структура и ее изменение с температурой для соединения  $\text{GdMnGe}$  аналогичны последним для  $\text{TbMnGe}$ . Наличие пика при  $T_1 = 100$  К (рис. 1) интерпретируется нами как магнитный фазовый переход из антиферромагнитного состояния с коллинеарным расположением моментов пар атомов Gd и Mn в спиральную магнитную структуру. В температурном интервале 100–300 К наблюдается плавное уменьшение восприимчивости  $\chi(T)$  с температурой, причем обратная ей величина  $1/\chi(T)$  изменяется нелинейным образом. Отметим, что в классических антиферромагнетиках магнитная восприимчивость при подходе к  $T_N$  возрастает. Наблюдаемое «неклассическое» поведение восприимчивости, возможно, связано с антиферромагнитным упорядочением как двух подрешеток марганца, так и двух подрешеток Gd.

Изотермы намагниченности  $\text{GdMnGe}$  (рис. 3), измеренные в слабых полях до 4.28 кЭ при гелиевой, азотной и комнатной температурах, показывают отсутствие спонтанной составляющей намагниченности, а характер этих изотерм почти линейный с небольшим изгибом. Изотермы, измеренные в сильных полях до 135 кЭ для температур 4.2 К и 60 К, т.е. в области существования спиральной структуры, показаны на рис. 4 и 5 соответственно. Отсутствие насыщения вплоть до максимально приложенного магнитного поля 135 кЭ свидетельствует о значительной магнитной анизотропии соединения  $\text{GdMnGe}$ . Изменение характера кривизны этих зависимостей при внешнем поле  $B \approx 80$  кЭ может косвенным образом подтверждать трансфор-

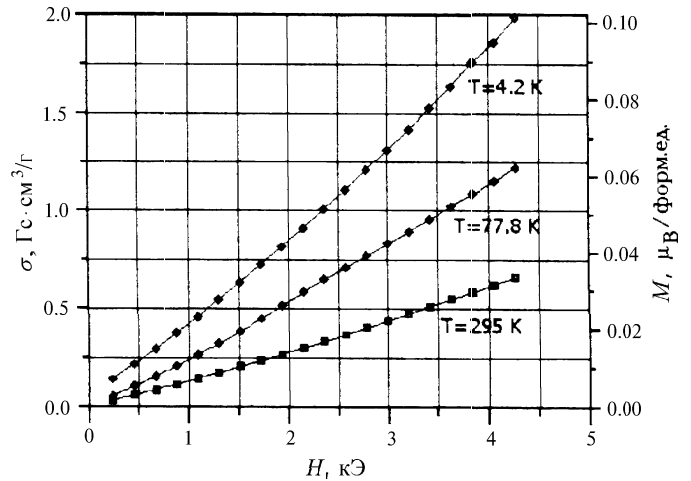


Рис. 3. Изотермы намагниченности соединения  $\text{GdMnGe}$  в полях до 4.28 кЭ

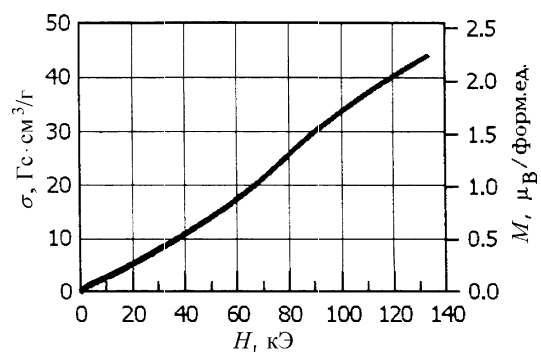


Рис. 4. Изотерма намагниченности соединения  $\text{GdMnGe}$  при  $T = 4.2$  К

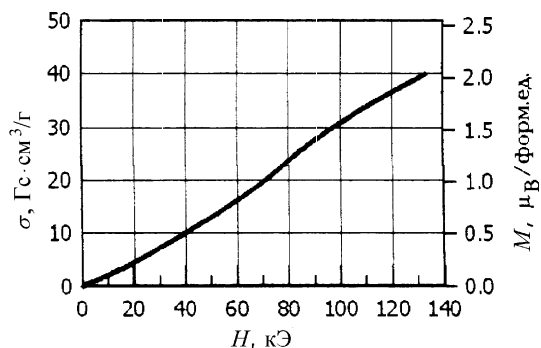


Рис. 5. Изотерма намагниченности соединения  $\text{GdMnGe}$  при  $T = 60$  К

мацию антиферромагнитной спиральной структуры при критических значениях магнитного поля в области температур  $T < 100$  К. Кривые намагничивания для слоистых геликоидальных магнитных структур в рамках модели молекулярного поля были рассчитаны Китано и Нагамией [9], и полученная ими теоретическая зависимость  $\sigma(H)$  имеет сходный характер с изотермами, приведенными на рис. 4 и 5. Следует отметить, однако, что расчеты в работе [9] были выполнены для гексагонального монокристалла при намагничивании в базисной плоскости. Для точного определения магнитной структуры  $\text{GdMnGe}$  в области магнитного упорядочения необходимы допол-

нительные экспериментальные методы (например, ЯМР).

В магнитных полях, превышающих по величине значение критического поля  $B \approx 80$  кЭ, происходит трансформация магнитной структуры  $\text{GdMnGe}$ . Это может быть связано с разрушением плоской спиральной структуры и образованием веерной структуры, которая постепенно сужается с ростом поля в связи с постепенным вращением магнитных моментов вдоль его направления.

Одним из важных вопросов, возникающих при рассмотрении магнетизма соединения  $\text{GdMnGe}$ , является вопрос о роли различных обменных взаимодействий при формировании его магнитной структуры. Очевидно, здесь имеют место три основных вида взаимодействий:  $\text{Gd-Gd}$ ,  $\text{Gd-Mn}$  и  $\text{Mn-Mn}$ . Можно утверждать, что за упорядочение при  $T_N = 350$  К (при фазовом переходе парамагнетизм-антиферромагнетизм) ответственны магнитные моменты атомов Mn, которые упорядочиваются антипараллельно в плоскостях (001) орторомбической кристаллической структуры. Заключение о том, что марганцевая подсистема играет здесь ключевую роль, можно обосновать, например, тем, что соединение  $\text{LaMnGe}$ , в котором магнитный момент редкоземельного иона La равен нулю, является антиферромагнетиком с достаточно высокой температурой Нееля  $T_N = 420$  К, сравнимой с  $T_N$  для  $\text{GdMnGe}$ . Кроме того, аналогичное поведение магнитных моментов Mn наблюдается и в других соединениях  $\text{R-Mn-X}$ , имеющих слоистую кристаллическую структуру, например в системе  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_6\text{Ge}_6$  [10]. Вслед за упорядочением моментов Mn в исследуемом соединении  $\text{GdMnGe}$  происходит ориентация моментов Gd также в двух противоположных направлениях. Это происходит, во-первых, из-за отрицательного обменного взаимодействия  $\text{Gd-Mn}$ , результирующее действие которого, однако, является достаточно малым из-за того, что момент Gd практически не испытывает действия эффективного поля, создаваемого моментами Mn. Во-вторых, может иметь место отрицательное обменное взаимодействие  $\text{Gd-Gd}$ . Вследствие этих факторов упорядочение редкоземельной подсистемы происходит постепенно при понижении температуры в соответствии с плавным возрастанием восприимчивости (рис. 1). При достижении температуры  $T_1 = 100$  К происходит второй магнитный фазовый переход, соответствующий упорядочению подсистемы Gd, и конкурирующее влияние трех перечисленных видов обменных взаимодействий приводит к появлению сложной спиральной структуры.

Характер магнитного упорядочения в соединениях  $\text{R-Mn-X}$  зависит от межатомных расстояний, электронной структуры и атомного радиуса  $p$ -элемента: Si или Ge. Для сравнения можно отметить, что два соединения со сходным составом —  $\text{GdMnGe}$  и  $\text{GdMnSi}$  — имеют различные магнитные свой-

ства. В то время как соединение  $\text{GdMnGe}$  является антиферромагнетиком, согласно нашим данным,  $\text{GdMnSi}$ , имеющий структуру типа  $\text{CeFeSi}$ , является ферромагнетиком с  $T_c = 317$  К [6]. Различия в свойствах соединений  $\text{GdMnGe}$  и  $\text{GdMnSi}$  могут быть объяснены, если учесть зависимость характера магнитного упорядочения от расстояния  $d_{\text{Mn-Mn}}$  между магнитными атомами Mn. Если величина  $d_{\text{Mn-Mn}}$  превышает некоторое критическое значение ( $2.880 \text{ \AA}$  для соединений со структурой  $\text{TiNiSi}$ ), то в соответствующих плоскостях моменты Mn упорядочены антиферромагнитным образом. В противном случае в соединении реализуется ферро- или ферримагнитное упорядочение. В  $\text{GdMnGe}$ , как следует из табл. 3, расстояние  $d_{\text{Mn-Mn}}$  ( $3.103 \text{ \AA}$ ) оказывается больше критического, что приводит к возникновению в нем антиферромагнетизма.

Дальнейшее исследование магнитных свойств  $\text{GdMnGe}$  представляет интерес в связи с установлением зависимости температур магнитного упорядочения от концентрации  $d$ - и  $p$ -элементов. Эту зависимость предполагается исследовать при помощи постепенного замещения Ge на Si, а также замещений атомов Mn атомами Ti и Sc. Дополнительную информацию о магнетизме  $\text{GdMnGe}$  можно получить с помощью измерений образцов этого соединения в более сильных магнитных полях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 00-02-17862, 02-02-06741) и Минпромнауки РФ (грант Ведущей научной школы НШ-205.2003.2).

Коллектив авторов выражает благодарность профессору В. Сусскому (W. Suski) и доктору Т. Палевскому (T. Palewski) (г. Вроцлав, Польша) за помощь при проведении данной работы.

#### Литература

1. Szytula A. Crystal structures and magnetic properties of RTX rare earth intermetallics. Krakov, Poland, 1998.
2. Welter R., Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. **205**. P. 221.
3. Ijjaali I., Welter R., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Comp. 1999. **292**. P. 4.
4. Welter R., Malaman B., Venturini G. // Solid State Commun. 1998, **108**, No. 12. P. 933.
5. Venturini G., Malaman B., Ressouche E. // J. Alloys Comp. 1996. **243**. P. 98.
6. Nikitin S.A., Tskhadadze I.A., Telegina I.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. **182**. P. 375.
7. Tyszka B., Szade J. // J. Alloys Comp. 2003. **354**. P. 64.
8. F. Izumi. // Rigaku J. 1989. **6**, No. 1. p. 10.
9. Kitano Y., Nagamiya T. // Progr. Theor. Phys. 1964. **31**, No. 1. P. 1.
10. Kelemen M.T., Rosch P., Dormann E., Buschow K.H.J. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. **188**. P. 195.

Поступила в редакцию  
25.12.02