

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

На правах рукописи

БОГДАНОВ Анатолий Евгеньевич

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАРГАНЦА R-Mn-Ge**

Специальность 01.04.11 -- физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2006

Работа выполнена
на кафедре общей физики и магнитоупорядоченных сред физического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор С. А. Никитин,
кандидат физико-математических наук,
доцент Т. И. Иванова

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент В. И. Козлов,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник В. Ю. Иванов

Ведущая организация: Тверской государственный университет

Защита состоится «15» июня 2006 г. в ____ часов на заседании диссертационного
совета К 501.001.02 в Московском государственном университете им. М. В.
Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический
факультет, аудитория _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ
им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 501.001.02,
кандидат физико-математических наук

И. А. Никанорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Тройные интерметаллические соединения R-T-X (R -- редкоземельный элемент, T -- *3d*-переходный металл, X -- *p*-элемент (Si, Ga, Ge)) являются объектами интенсивного изучения в течение двух последних десятилетий. Соединения данного класса демонстрируют широкое разнообразие магнитных свойств и характеризуются сложными магнитными фазовыми диаграммами. В ряде составов при изменении температуры обнаруживаются несколько магнитных фазовых переходов.

Особенный интерес представляют соединения с марганцем R-Mn-X ввиду того, что в таких соединениях носителями магнитного момента являются как редкоземельные атомы, так и атомы марганца. Эти две магнитные подсистемы, взаимодействующие между собой, ответственны за интересные и разнообразные магнитные свойства соединений R-Mn-X. В случае T = Fe, Co, Ni в ряде соединений R-T-X магнитный момент *3d*-подсистемы отсутствует. Актуальность изучения соединений R-Mn-X обусловлена в том числе и тем, что многие из них обладают достаточно высокими температурами магнитного упорядочения (200 - 600 K), что создает возможность их использования в технических устройствах (терромагнитные датчики и др.), работающих в области климатических температур.

Заслуживает внимания тот факт, что кристаллическая структура и магнитные свойства соединений R-Mn-X оказываются весьма восприимчивы к различным замещениям, особенно в подсистемах *3d*-металла и *p*-элемента. Варьирование концентраций атомов замещения позволяет изменять как величины температур магнитных фазовых переходов, так и характер магнитного упорядочения в соединениях R-Mn-X.

Соединения R-Mn-X являются модельными объектами для изучения различных как прямых, так и косвенных обменных взаимодействий между магнитными атомами и их зависимости от межатомных расстояний. Раскрытие физических механизмов, отвечающих за свойства этих соединений, определение взаимосвязи кристаллической структуры и магнитного упорядочения, изучение влияния замещений на кристаллическую структуру и магнитные свойства необходимы как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Цель работы.

Целью диссертационной работы являлось получение основных магнитных характеристик новых интерметаллических соединений R-Mn-Ge, изучение трансформации их магнитных структур в сильных магнитных полях, изучение влияния замещений в соединениях RMnGe и RMn₆Ge₆ на их магнитные свойства, изучение взаимосвязи кристаллических и магнитных свойств.

Научная новизна.

В работе получены следующие новые научные результаты.

1. Впервые изучены особенности поведения намагниченности и магнитной восприимчивости соединения GdMnGe. Определены температура Нееля данного соединения и температура фазового перехода антиферромагнетизм – спиральный магнетизм.

2. Впервые обнаружены особенности на кривых намагничивания соединений RMnGe ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) в сильных магнитных полях и определены значения критических магнитных полей, соответствующих магнитным фазовым переходам.
3. Впервые проведен анализ кривых намагничивания соединений TbMnGe и DyMnGe на основе теоретической модели Эрпина-Мериела.
4. Впервые исследованы магнитные свойства и определены основные магнитные характеристики (температуры Кюри и Нееля $T_{C,N}$, парамагнитные температуры Кюри θ_p , эффективные магнитные моменты μ_{eff}) новых интерметаллических соединений $\text{RMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$), исследовано поведение их намагниченности в сильных магнитных полях до 140 кОе.
5. Получена новая информация о процессах намагничивания соединения DyMn_6Ge_6 и новых соединений на его основе $\text{DyMn}_5\text{FeGe}_6$, $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$, $\text{Dy}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mn}_6\text{Ge}_6$, $\text{DyMn}_6\text{Ge}_5\text{Si}$ в сильных магнитных полях до 140 кОе.
6. Изучено влияние замещений в редкоземельной подсистеме, в подсистемах марганца и германия на магнитные свойства соединений $R\text{-Mn-Ge}$.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования особенностей поведения намагниченности и магнитной восприимчивости нового интерметаллического соединения GdMnGe в интервале температур 4.2 – 700 К в магнитных полях до 350 кОе. Данные о том, что в соединении GdMnGe ниже температуры $T_1=100$ К происходит трансформация магнитной структуры в сильном магнитном поле.
2. Данные о наличии магнитных фазовых переходов в соединениях TbMnGe и DyMnGe в магнитных полях до 350 кОе и 140 кОе, соответственно.
3. Результаты исследования в соединениях $\text{GdMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$ влияния малых замещений атомов Mn атомами Ti, при которых наблюдается изменение типа магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферримагнитному и понижение температуры магнитного упорядочения.
4. Результаты исследования магнитных свойств новых интерметаллических соединений $\text{RMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$). Экспериментальные данные об основных магнитных характеристиках данных соединений. Новые соединения $\text{RMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ с гексагональной кристаллической структурой имеют ферримагнитную составляющую суммарного магнитного момента (при $R = \text{Gd, Tb}$), в отличие от антиферромагнитных соединений RMnGe .
5. Результаты исследования соединения DyMn_6Ge_6 в сильных магнитных полях до 140 кОе. Результаты исследования магнитных свойств новых соединений $\text{DyMn}_5\text{FeGe}_6$, $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$, $\text{Dy}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mn}_6\text{Ge}_6$, $\text{DyMn}_6\text{Ge}_5\text{Si}$ в сильных магнитных полях до 140 кОе. Данные о температурах магнитных фазовых переходов в этих соединениях и о влиянии замещений атомов Mn атомами Fe и Co в соединении DyMn_6Ge_6 .
6. Результаты исследований магнитных свойств новых интерметаллических соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ с малыми замещениями атомов Gd атомами La. Данные о влиянии замещений на температуры магнитного упорядочения, из которых следует, что вклад обменного взаимодействия внутри подсистемы Mn является преобладающим.

Практическая значимость.

Результаты диссертационной работы могут быть положены в основу разработок новых магнитных материалов на основе редкоземельных элементов, марганца, германия, галлия с высокими значениями температур магнитного упорядочения и магнитного момента насыщения. Практический интерес представляет изученная в работе для ряда составов корреляция между характером магнитного упорядочения и величинами межатомных расстояний, которые зависят от параметров кристаллической структуры и концентрации атомов замещения.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: XVII, XVIII и XIX Международных школах-семинарах «Новые магнитные материалы микроэлектроники», (Москва, 2000, 2002, 2004); Московском международном симпозиуме по магнетизму (MISM) (Москва, 2002); международной конференции «Physics of magnetism» (Прага, 2002); XIII международной конференции по постоянным магнитам (Суздаль, 2000); XVI Научном совещании "Высококачественные материалы с особыми физическими свойствами" (Суздаль, 1999).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 научных статей и тезисы 8 докладов на научных конференциях (всего 13 печатных работ).

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав и списка литературы из 96 наименований. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, указана цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. Проведен краткий анализ имеющихся литературных данных по исследованию структурных и магнитных свойств германидов редкоземельных металлов и марганца $R\text{MnGe}$ и $R\text{Mn}_6\text{Ge}_6$. Эти соединения имеют две магнитные подсистемы – подсистему редкоземельных атомов и подсистему атомов марганца.

В п. 1.1 приводятся общие сведения о магнетизме редкоземельных соединений с $3d$ -переходными металлами и p -элементами, об обменных взаимодействиях R-R, R-T, T-T. В п. 1.2 описаны кристаллические структуры и магнитные свойства некоторых тройных соединений R-T-X.

В литературе имеются данные исследований соединений $R\text{MnGe}$ и $R\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ методом нейтронографии. Соединения $R\text{MnX}$ в зависимости от вида R и X атомов имеют три основных типа кристаллических структур -- тетрагональную типа CeFeSi , орторомбическую типа TiNiSi и гексагональную типа ZrNiAl . В соединениях $R\text{MnX}$ с различными R происходит трансформация кристаллической структуры в последовательности $\text{CeFeSi} \rightarrow \text{TiNiSi} \rightarrow \text{ZrNiAl}$ при уменьшении радиуса R. Физический механизм структурного перехода $\text{CeFeSi} \rightarrow \text{TiNiSi}$

обусловлен изменением расстояний Mn-X и R-X вдоль редкоземельного ряда при увеличении номера R и уменьшении его атомного радиуса. Это также приводит к изменению межатомных расстояний Mn-Mn. Структурный переход TiNiSi→ZrNiAl также связан с природой X-элемента.

Кристаллохимические формулы соединений RTX со структурами CeFeSi, ZrNiAl, TiNiSi отличаются только координацией атомов Si и Ge. Атомы переходного металла во всех трех структурах находятся в тетраэдрическом окружении атомов Si и Ge. В тройных соединениях RTX с различными редкоземельными (PЗ) атомами расстояния R-X, R-T и R-R сильно изменяются с возрастанием атомного номера R, в то время как T-X, T-T, X-X расстояния изменяются более слабо.

Соединения RMn_6Ge_6 имеют гексагональную структуру типа HfFe_6Ge_6 (пространственная группа $P6/mmm$). Кристаллическая решетка составлена из чередующихся слоев атомов R, Mn и Ge с последовательностью:



причем каждый слой атомов R находится между двумя слоями атомов Mn. Позиции редкой земли и германия обладают аксиальной симметрией, в отличие от орторомбической позиции марганца.

Соединения RMnGe кристаллизуются в тетрагональную структуру типа CeFeSi (пространственная группа $P4/nmm$) для $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ и в орторомбическую структуру типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$) для $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$. Кристаллическая структура соединений RMnGe ($R = \text{Y, Dy-Tm}$) (тип TiNiSi) определена рентгенографическим методом и подтверждена методом нейтрографии [1]. Соединения RMnGe характеризуются значительным магнитным моментом $3d$ -подсистемы, а температуры магнитного упорядочения соединений RMnGe лежат в интервале 240-600 К и превышают соответствующие температуры для изоструктурных соединений с другими $3d$ -металлами. Магнитные свойства соединений RMnGe определяются локализованным магнитным моментом редкоземельной подсистемы и частично делокализованным магнитным моментом подсистемы марганца.

Исследование магнитной структуры соединений RMnGe с тяжелыми PЗ методом нейтрографии и анализ результатов измерений магнитной восприимчивости показали, что эти соединения являются сложными антиферромагнетиками с "неклассическим" поведением температурной зависимости магнитной восприимчивости. Они имеют две магнитные подсистемы, каждая из которых упорядочена антиферромагнитно. Одним из главных результатов работы [1] является обнаружение нейтрографическим методом антиферромагнитного упорядочения подсистемы марганца, не обнаруженного магнитными измерениями. Температуры фазовых переходов, определенные из магнитных измерений, соответствуют магнитному упорядочению редкоземельной подсистемы. При низких температурах в соединениях RMnGe реализуются сложные неколлинеарные магнитные структуры.

Соединения RMn_6Ge_6 с тяжелыми редкими землями обладают высокими температурами магнитного упорядочения, лежащими в интервале 400-500 К. Эти соединения исследовались при помощи магнитных измерений, методами нейтронной дифракции и ЯМР, при этом были обнаружены спиральные структуры. Как и в соединениях RMnGe , на магнитные свойства соединений RMn_6Ge_6 существенное влияние оказывает наличие магнитного момента как у

редкоземельных атомов, так и у атомов марганца. Магнитные моменты атомов R и Mn упорядочены ферромагнитно вдоль соответствующих слоев. Направления магнитных моментов двух слоев атомов Mn, между которыми находится слой атомов R, образуют некоторый угол, и момент слоя атомов R направлен вдоль биссектрисы этого угла противоположно результирующему моменту двух соседних слоев Mn. Совокупность трех слоев Mn-R-Mn можно рассматривать как магнитный блок, суммарный магнитный момент которого поворачивается на некоторый угол при переходе от одного блока к другому при перемещении вдоль *c*-оси гексагональной структуры.

В соединении $GdMn_6Ge_6$ было установлено наличие четырех различных магнитных фаз: парамагнитной, ферримагнитной, угловой ферримагнитной и фазы, характеризующейся очень небольшой макроскопической намагниченностью. Последняя, как было установлено методами ЯМР, представляет собой спиральную структуру.

Соединение $DyMn_6Ge_6$ обнаруживает несколько различных магнитных фаз в зависимости от температуры и магнитного поля. Температура Нееля фазового перехода парамагнетизм-антиферромагнетизм для $DyMn_6Ge_6$ составляет $T_N=427$ К. При понижении температуры в этом составе последовательно реализуются ферримагнитная ($T_c=350$ К), плоская спиральная ($T_1=258$ К) и коническая спиральная ($T_2=56$ К) магнитные структуры. В работе [2] показано, что в соединении $DyMn_6Ge_6$ обменные взаимодействия между атомами Mn, принадлежащими к различным магнитным блокам, можно представить как некоторую «эффективную» анизотропию подсистемы Mn, ориентирующую магнитные моменты Mn вдоль базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки. Возникновение конической спиральной структуры в $DyMn_6Ge_6$ при низких температурах обусловлено анизотропией R3 подсистемы, которая описывается составляющими второго и четвертого порядка гамильтониана кристаллического поля, и *3d-3d* обменными взаимодействиями между различными магнитными блоками.

Из литературного обзора опубликованных работ можно сделать вывод, что влияние замещений в *4f*- и *3d*-подсистемах соединений R-Mn-X изучено недостаточно. Важно выяснить, как влияет специфика *p*-элемента на магнетизм соединений R-Mn-X. Исследование данных соединений в сильных магнитных полях более 50 кОе практически не проводилось, поэтому представлялось весьма актуальным провести измерения полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях и изучить процессы намагничивания.

Вторая глава. Во второй главе описаны методики синтеза и аттестации соединений, приводятся данные о параметрах кристаллических решеток образцов, рентгенограммы некоторых образцов и результаты металлографического анализа, описаны методики магнитных измерений.

Поликристаллические образцы для исследований были синтезированы методом электродуговой плавки с последующим высокотемпературным отжигом и аттестованы на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова (соединения $RMnGe$, $RMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$, RMn_6Ge_6) и в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (соединения $(Gd, Tb)MnGe_{1-x}Si_x$, $Gd_{1-x}La_xMn_6Ge_6$). Соединения были синтезированы методом электродуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона на медном

водоохлаждаемом поду. Чистота исходных компонентов составляла не менее 99.9%. Рентгенограммы снимались на установке DRON–3.0.

Изотермы намагниченности в полях до 4.28 kOe и магнитная восприимчивость в интервале температур 4.2 - 300 K измерялись нами на весах Кана "Cahn-1000". Измерения температурной зависимости намагниченности в постоянном поле $H=1000$ Oe и $H=5000$ Oe проводились нами в области температур 4.2-700 K на установке SQUID с целью обеспечения достаточно высокой чувствительности измерений ввиду малых значений намагниченности исследованных соединений в высокотемпературной области. Полевые зависимости намагниченности при температурах от 4.2 до 300 K в сильных магнитных полях измерялись нами на емкостном магнитометре. Для создания магнитного поля использовался сверхпроводящий соленоид фирмы "Intermagnetics", в котором можно получать магнитные поля до 140 kOe. Эти измерения проводились нами в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур и в Институте низких температур и структурных исследований во Вроцлаве (Польша).

Измерения намагниченности в магнитных полях до 6 kOe в температурном интервале 80-290 K проводились нами на высокочувствительном автоматизированном вибрационном магнитометре. Измерения намагниченности (включая термомагнитный анализ) в полях до 13 kOe в интервале температур от 78 K до 600 K были также проведены на маятниковом магнитометре. Эти измерения проводились нами на кафедре ОФМС физического факультета МГУ.

Третья глава содержит основные результаты исследований магнитных свойств соединений $R\text{MnGe}$ и $R\text{Mn}_6\text{Ge}_6$. В **п. 3.1** изложены результаты исследований магнитных свойств соединений $R\text{MnGe}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в постоянном поле соединения GdMnGe в двух температурных интервалах 4.2 - 280 K и 300 - 700 K показана на Рис. 1 и 2 соответственно. Наличие пика на кривой восприимчивости, рассчитанной по данным измерений намагниченности в постоянном поле $H=1000$ Oe (Рис. 2), позволяет заключить, что температура Нееля T_N , при которой происходит переход парамагнетизм-антиферромагнетизм, для GdMnGe равна 350 K. Выше этой температуры магнитная восприимчивость плавно уменьшается, следуя закону Кюри-Вейсса $\chi=C/T-\theta_p$: экспериментально наблюдается строго линейная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ от температуры. Из этой зависимости были определены значения парамагнитной температуры Кюри $\theta_p=80.0$ K и эффективного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу GdMnGe $\mu_{\text{эфф}}=8.59 \mu_B$, исходя из известного соотношения $C=N\mu_{\text{эфф}}^2/3k_B$, где $\mu_{\text{эфф}}$ -- эффективный магнитный момент, k_B -- постоянная Больцмана.

Можно предположить, что магнитная структура и ее изменение с температурой для соединения GdMnGe и ранее исследованного соединения TbMnGe [3] аналогичны. Наличие максимума при $T_1=100$ K (Рис. 1) на температурной зависимости магнитной восприимчивости соответствует при понижении температуры $T<T_1$ магнитному фазовому переходу из антиферромагнитного состояния с коллинеарным расположением моментов пар атомов Gd и Mn в спиральную магнитную структуру. В температурном интервале 100-300 K наблюдается плавное уменьшение восприимчивости $\chi(T)$ с ростом температуры, 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"

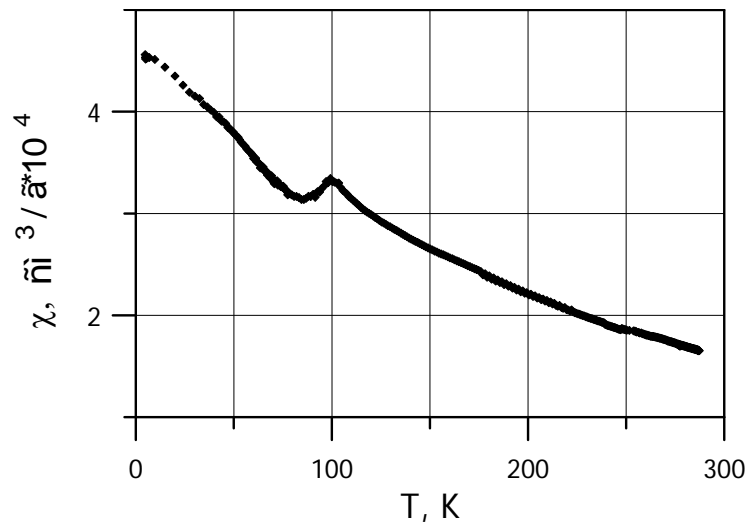


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения GdMnGe в интервале 4.2 -- 295 К

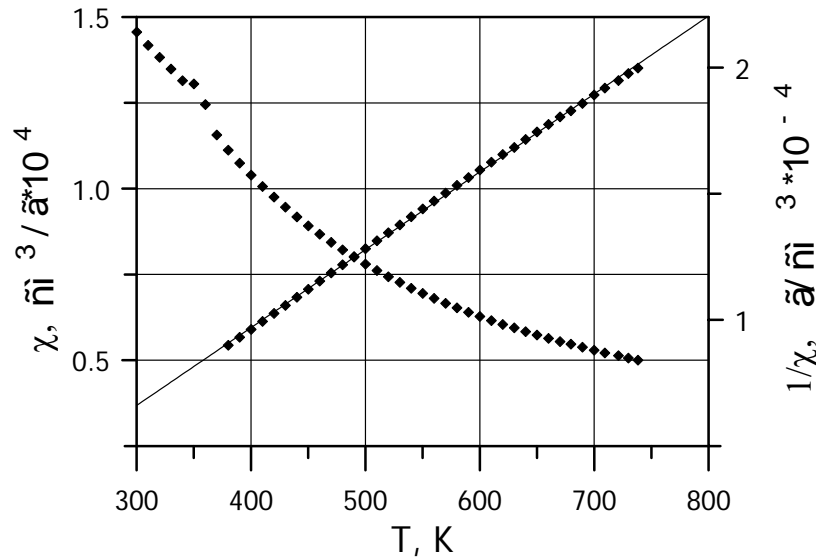


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ соединения GdMnGe в интервале 300-740 К

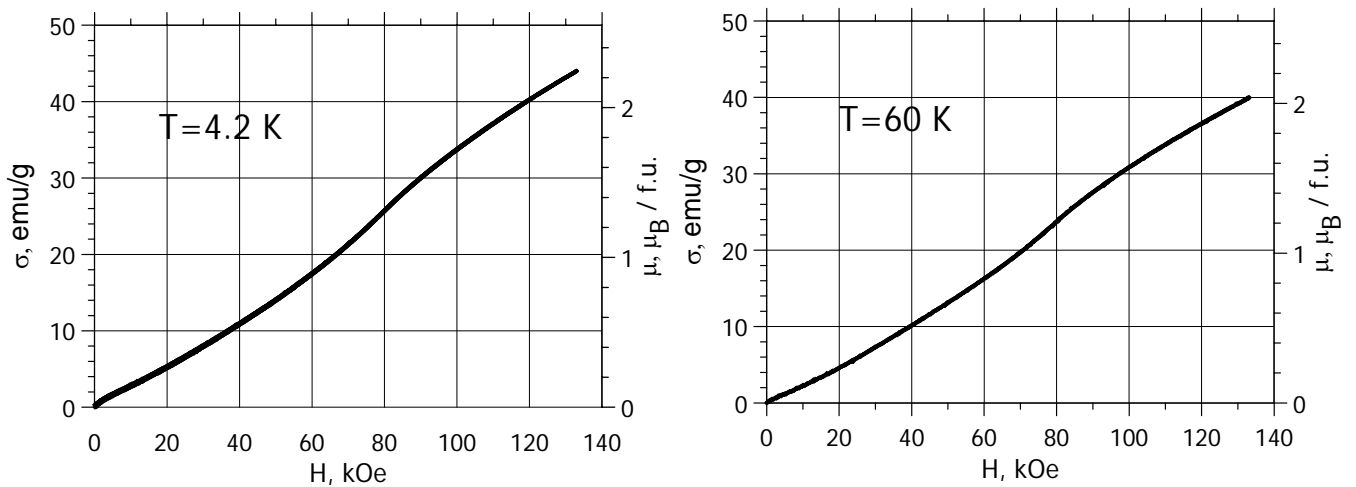


Рис. 3. Изотермы намагниченности соединения GdMnGe в полях до 140 кОе

поведение восприимчивости, возможно, связано с антиферромагнитным упорядочением как двух подрешеток марганца, так и двух подрешеток Gd.

Изотермы, измеренные в сильных полях для интервала температур 4.2 К -- 60 К, т.е. в области существования спиральной структуры, показаны на Рис. 3. Отсутствие насыщения вплоть до максимального приложенного магнитного поля 140 кОе свидетельствует о значительной магнитной анизотропии соединения GdMnGe. Наблюдается изменение характера кривизны этих зависимостей при внешнем поле $H \approx 80$ кОе. Следовательно, в магнитных полях, превышающих по величине значение критического поля $H \approx 80$ кОе, происходит трансформация магнитной структуры GdMnGe. Это связано с разрушением плоской спиральной структуры и образованием веерной структуры, в которой угол разброса векторов намагниченности постепенно уменьшается с ростом поля вследствие постепенного вращения магнитных моментов к направлению поля. Однако при этом процессе антипараллельное расположение магнитных моментов Gd и Mn сохраняется.

Измерения в более сильных импульсных магнитных полях (вплоть до 350 кОе) показывают, что наклон кривой $\sigma(H)$ при 4.2 К изменяется при $H_2 = 160$ кОе. Этот факт может означать дальнейшее изменение характера магнитного упорядочения соединения GdMnGe с ростом приложенного магнитного поля (образование углов между магнитными моментами подрешеток Gd и Mn). Намагниченность насыщения, определенная экстраполяцией линейного участка зависимости $\sigma(1/H)$, оказалась равной $5.40 \mu_B/f$ у.

В **п. 3.2** описаны результаты исследования магнитных свойств соединений $GdMn_{1-x}Ti_xGe$. В настоящей работе изучалось магнитное поведение системы $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ с концентрациями Ti $x = 0.05, 0.1, 0.2$ с целью определения эффекта малого замещения Ti на Mn в GdMnGe на характер магнитного упорядочения и установления связи между магнитными свойствами и межатомными расстояниями Mn–Mn и Mn–Ge путем измерения намагниченности и магнитной восприимчивости. Исследованные соединения обнаруживают различное магнитное упорядочение как антиферромагнитного, так и ферримагнитного типа. Изотермы намагниченности образцов $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ с различными концентрациями Ti при 4.2 К показаны на Рис. 4 для приложенных магнитных полей до 140 кЭ. Введение Ti в подрешетку Mn индуцирует ферримагнетизм, так как кривые намагничивания для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 характеризуются появлением ферримагнитной составляющей намагниченности, хотя магнитное насыщение не достигается для всех концентраций Ti. Как величина намагниченности, так и характер кривых намагничивания существенно зависят от концентрации Ti. Почти линейная зависимость $\sigma(H)$ для GdMnGe и $GdMn_{0.95}Ti_{0.05}Ge$ наблюдается в магнитных полях до 10 кОе. Только для концентраций Ti $x > 0.05$ появляется спонтанный магнитный момент в соединениях $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ при $T = 4.2$ К. Его величина была определена экстраполяцией кривых $\sigma(H)$ к $H = 0$. Итак, полученные экспериментальные данные показывают, что увеличение концентрации Ti в образцах $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ приводит к появлению ферримагнитного момента в этих соединениях и изменяет характер их магнитного упорядочения. Изменение магнитных свойств при введении Ti в соединения $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ обусловлено изменением межатомных расстояний Mn - Mn, Mn - Ge и R - Mn.

В **п. 3.3** приведены результаты исследований магнитных свойств соединений $RMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$). Установлено, что замещение

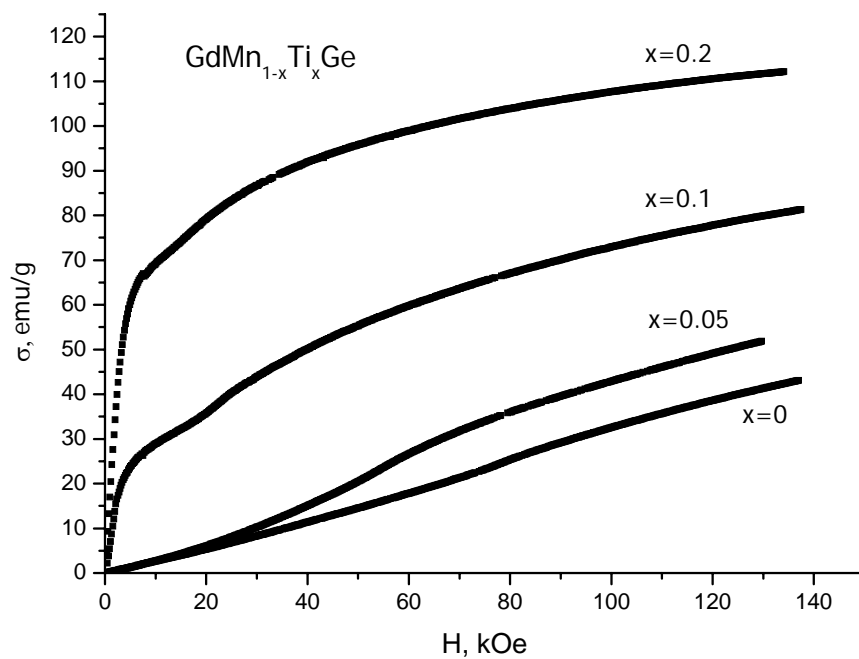


Рис. 4. Изотермы намагниченности соединений $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ при 4.2 К для концентраций титана $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$

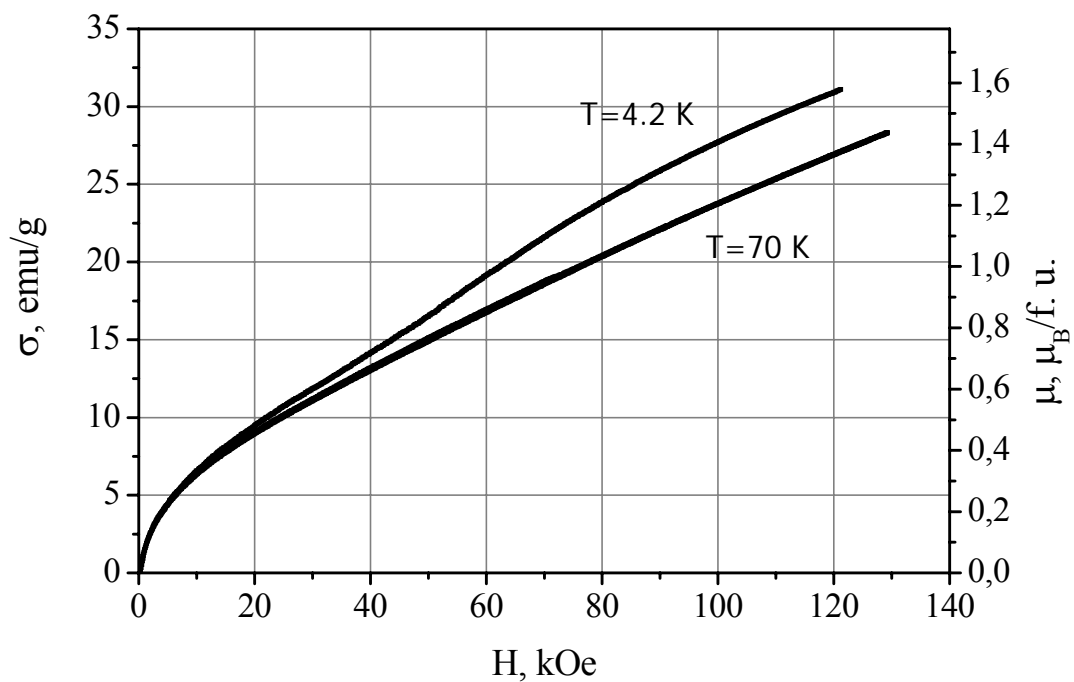


Рис. 5. Изотермы намагниченности соединения $GdMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$

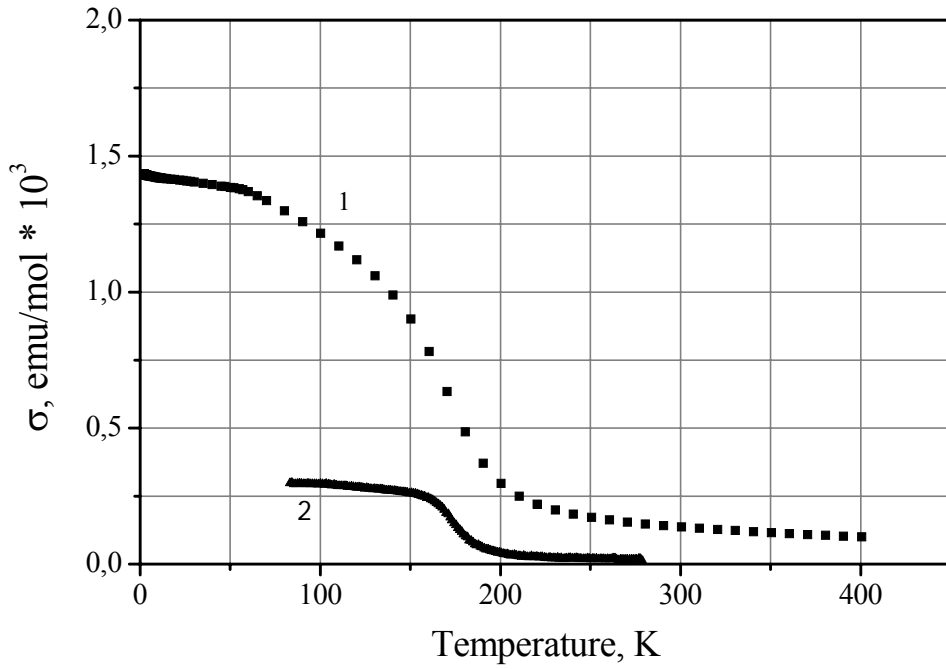


Рис. 6. 1—температурная зависимость намагниченности $\text{GdMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ при $H=5$ kOe, 2—температурная зависимость намагниченности $\text{GdMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ при $H=0.5$ kOe

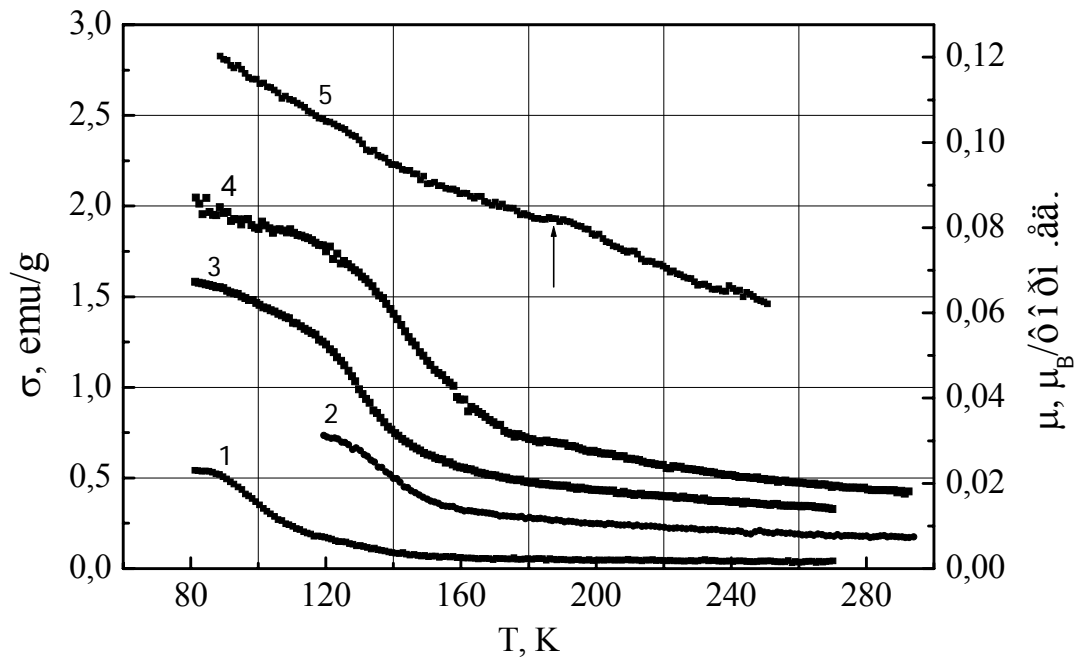


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности $\text{TbMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$. 1-- $H=0.22$ kOe, 2 -- $H=1$ kOe, 3 -- $H=2$ kOe, 4 -- $H=3$ kOe. 5 -- Температурная зависимость намагниченности TbMnGe , $H=5.6$ kOe

германия галлием приводит к изменению структурного типа кристаллической решетки (от орторомбической типа TiNiSi к гексагональной типа ZrNiAl), а также к изменению характера магнитного упорядочения и сильному понижению температуры перехода в упорядоченное состояние.

Полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ для $\text{GdMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ представлены на Рис. 5 для сильных магнитных полей до 140 кОе при температуре 4.2 К и 70 К. Как следует из рисунка, кривые намагничивания этих составов не выходят на насыщение в магнитных полях до 140 кОе. Зависимость $\sigma(H)$ для $\text{GdMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ характерна для ферримагнетика и показывает наличие некоторого спонтанного ферримагнитного момента. Из температурной зависимости намагниченности (рис. 6) можно сделать вывод о наличии магнитного фазового перехода парамагнетизм - ферримагнетизм при $T=170$ К. Как видно из этого рисунка, значения намагниченности сильно уменьшаются в температурном интервале 100-200 К. Парамагнитная температура Кюри (константа Вейсса) $\theta_p=25.9$ К была определена из линейной части зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры $1/\chi(T)$ (300 К - 400 К), эффективный магнитный момент составил $\mu_{\text{eff}}=7.75$ μ_B .

Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ для соединения $\text{TbMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$, измеренные в температурном интервале 80-290 К и в магнитных полях до 6 кОе, показаны на Рис. 7. Их характер позволяет также предположить наличие ферримагнитной составляющей намагниченности. Зависимость $\sigma(T)$, измеренная при достаточно слабом поле $H=0.22$ кОе (кривая 1), позволяет оценить температуру перехода парамагнетизм-ферримагнетизм $T_C=100$ К по точке перегиба, соответствующей максимуму производной $d\sigma/dT$. С возрастанием приложенного поля индуцируется заметный магнитный момент при температурах выше T_C (кривые 2, 3, 4). В соединении $\text{TbMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ нет непосредственных контактов между атомами Mn вдоль общих ребер тетраэдров MnX_4 , приводящих к образованию антиферромагнитных цепочек. 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 ответственна подсистема Tb. Изотермы намагниченности соединений $\text{DyMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ и $\text{HoMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ характерны для антиферромагнитного упорядочения.

В п. 3.4 описаны результаты исследований магнитных свойств соединений на основе DyMn_6Ge_6 : $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$, $\text{DyMn}_5\text{FeGe}_6$, $\text{Dy}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mn}_6\text{Ge}_6$, $\text{DyMn}_6\text{Ge}_5\text{Si}$. Изотермы намагниченности, измеренные при 4.2 К, 150 К и 300 К для базового состава DyMn_6Ge_6 приведены на Рис. 8 (слева). Поведение кривых намагничивания исходного соединения DyMn_6Ge_6 достаточно хорошо согласуется с магнитной фазовой диаграммой, ранее построенной по нейтронографическим данным в области магнитных полей $H<60$ кОе [4]. В нашей работе исследование намагниченности DyMn_6Ge_6 продолжено до более высокого значения внешнего поля $H=140$ кОе. При $T=4.2$ К происходит намагничивание в области существования конической спиральной структуры, при возрастании поля уменьшается угол θ между направлением магнитного момента блока Mn-Dy-Mn и осью c . При $50 \text{ К}<T<250$ К, согласно магнитной фазовой диаграмме [4], соединение DyMn_6Ge_6 имеет плоскую спиральную структуру ($\theta=90^\circ$) в интервале значений поля $0<H\approx 50$ кОе. При $H_1=55$ кОе на экспериментальной кривой намагничивания ($T=150$ К) имеется излом, соответствующий разрушению плоской

спиральной структуры и переходу в ферромагнитную структуру. Изотерма намагниченности DyMn_6Ge_6 , измеренная при $T=300$ К, характерна для ферромагнитного упорядочения магнитных моментов при всех значениях магнитного поля. Общей особенностью всех полученных зависимостей является отсутствие магнитного насыщения в сильных полях вплоть до максимального приложенного поля 140 кОе. По-видимому, такое поведение намагниченности обусловлено значительной магнитной анизотропией и процессами неколлинеарного вращения спинов. Слабый полевой гистерезис, наблюдающийся практически во всем интервале магнитных полей при 4.2 К, при комнатной температуре исчезает. Заслуживает внимания тот факт, что намагниченность DyMn_6Ge_6 при максимальном значении магнитного поля $\sigma(H_{\text{max}})$ растет при увеличении температуры в интервале 4.2 -- 300 К. Такой рост можно объяснить разрушением спиральной структуры с увеличением температуры и установлением ферромагнитного упорядочения магнитных моментов Dy и Mn.

Температурная зависимость намагниченности $\sigma(T)$ соединения DyMn_6Ge_6 в магнитном поле $H=5.3$ кОе представлена на Рис. 9. Видно, что σ резко возрастает ниже $T_N \approx 427$ К, что можно объяснить переходом из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Можно предположить, что в данном соединении, как и в других соединениях R-Mn-Ge, за упорядочение при T_N ответственна подсистема марганца. При дальнейшем понижении температуры происходит постепенное упорядочение редкоземельной подсистемы с ориентацией ее магнитного момента в противоположном направлении к магнитному моменту подсистемы Mn, что является причиной уменьшения результирующей намагниченности. При этом в DyMn_6Ge_6 последовательно реализуются сначала плоская, а затем коническая спиральная структура [4], в которой имеется составляющая магнитного момента вдоль c -оси гексагональной структуры.

Замещение одного атома Mn на атом Co приводит к существенному изменению характера кривой намагничивания во всем исследованном температурном интервале (Рис 8, справа). Изотерма при 4.2 К для $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ имеет сложный характер со значительным гистерезисом и двумя магнитными фазовыми переходами при $H_1=5$ кОе и $H_2 = 55$ кОе, а также спонтанной составляющей намагниченности. При комнатной температуре ($T=300$ К) намагниченность $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ прямо пропорциональна величине магнитного поля, причем при $H = 50$ кОе наблюдается незначительное изменение угла наклона прямой. Результаты измерений температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ в постоянном внешнем поле $H \approx 5.3$ кОе (Рис. 9) позволяют предположить, что для соединения $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ температура Нееля практически не отличается от ее значения для исходного DyMn_6Ge_6 и равна приблизительно 427 К, в то время как температура упорядочения РЗ подсистемы понижается на 100 К и составляет примерно 280 К.

Изменение характера поведения намагниченности соединения DyMn_6Ge_6 при разбавлении марганцевой подсистемы атомами кобальта и железа связано с изменением вклада в результирующую намагниченность моментов редкоземельных атомов и моментов атомов $3d$ -металлов. В твердых растворах $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ и $\text{DyMn}_5\text{FeGe}_6$ за счет заполнения $3d$ -зоны момент марганцевой подсистемы ослабляется, и при понижении температуры основной вклад в намагниченность вносит подсистема диспрозия. Можно предположить, что

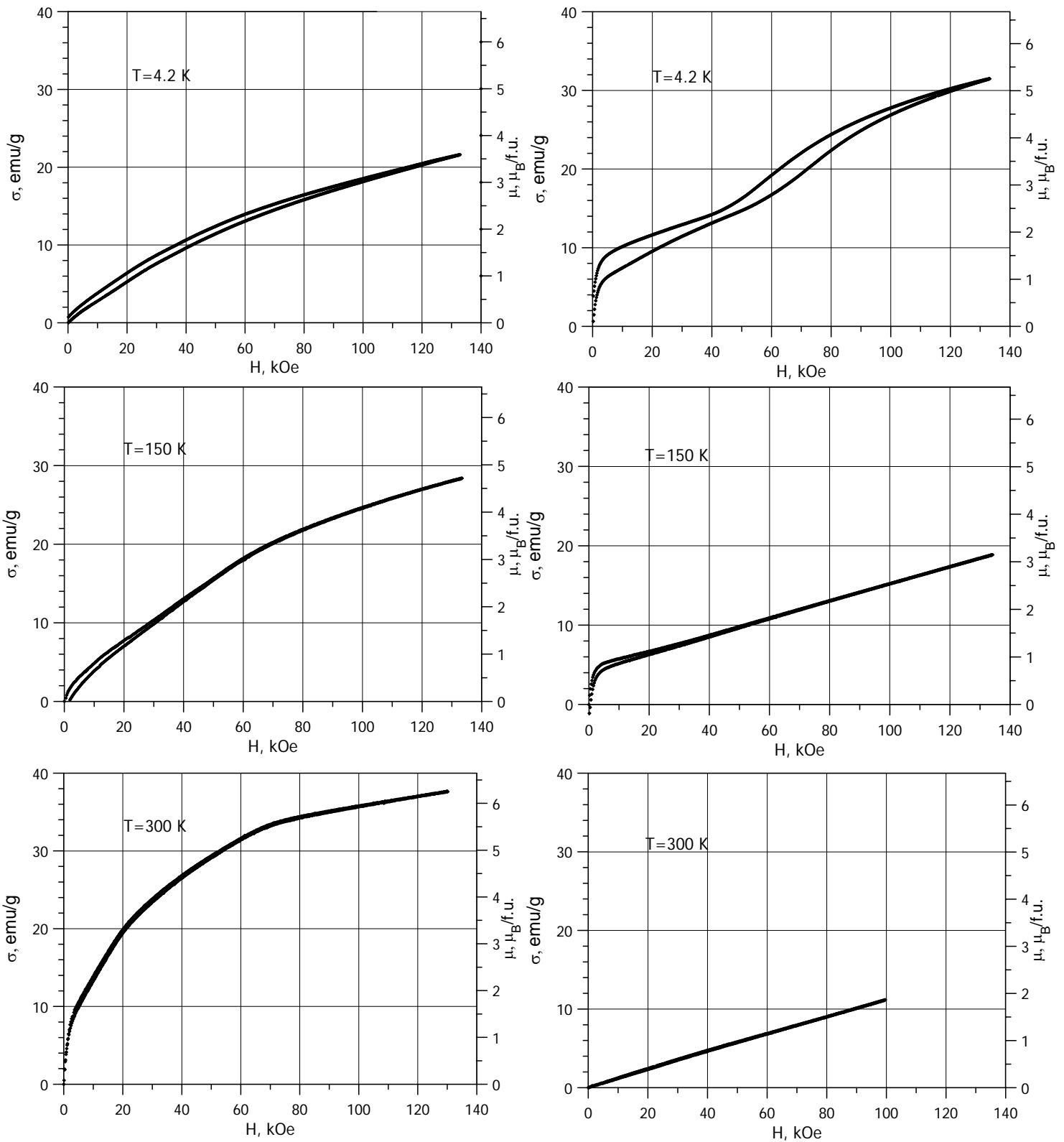
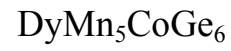


Рис. 8. Изотермы намагниченности соединений DyMn_6Ge_6 (слева) и $\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ (справа) (приведен прямой и обратный ход намагниченности)

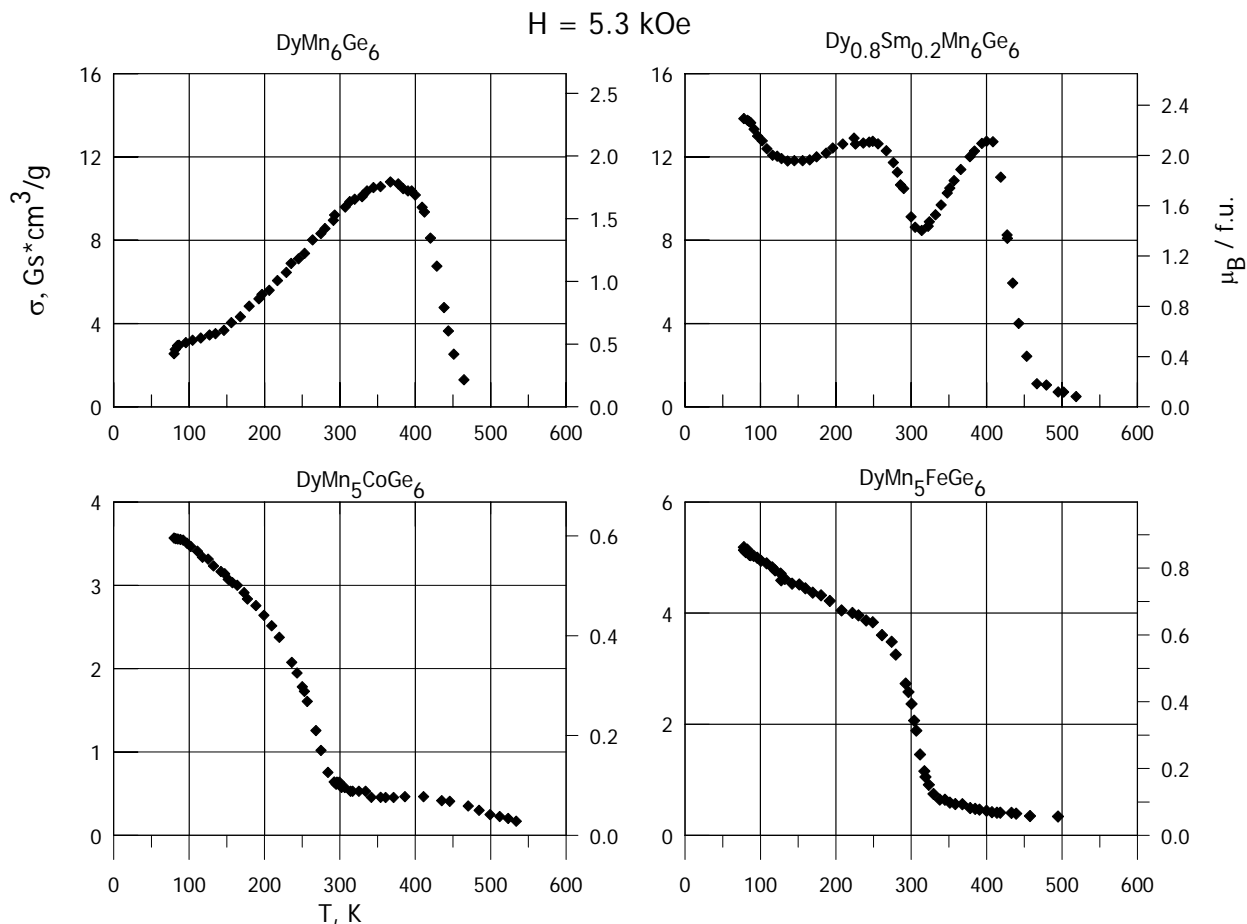


Рис. 9. Температурные зависимости намагниченности соединений на основе DyMn_6Ge_6

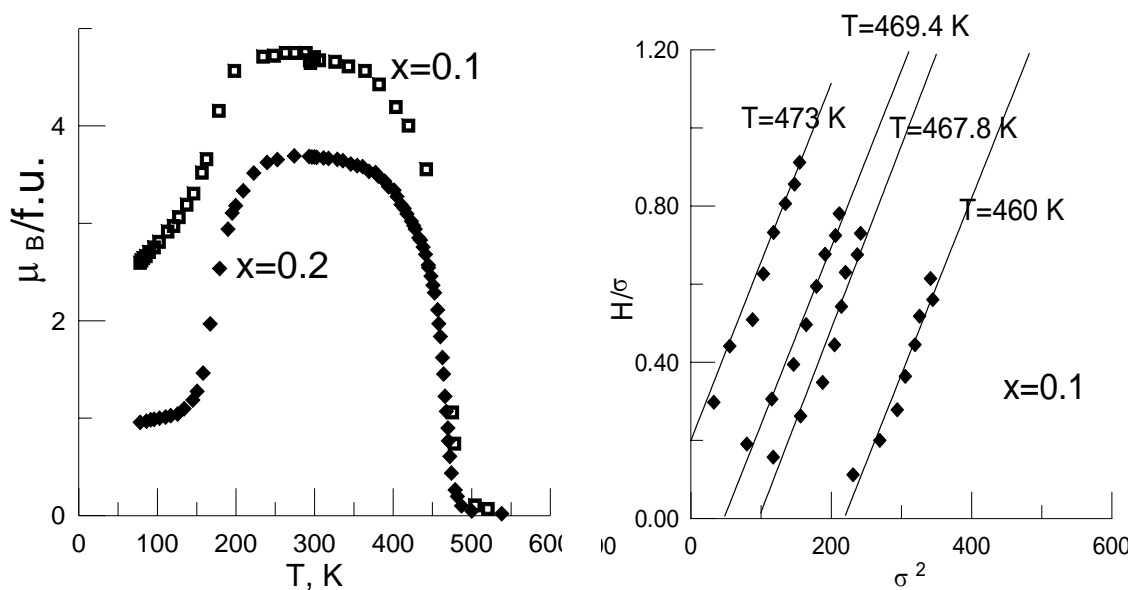


Рис. 10. Температурные зависимости намагниченности (слева) и зависимости H/σ от σ^2 (справа) для соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ (σ -- удельная намагниченность в единицах $\text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$)

магнитные моменты атомов замещения Co и Fe направлены антипараллельно магнитному моменту подсистемы Mn. Ввиду того, что $\mu_{\text{Fe}} > \mu_{\text{Co}}$, в случае разбавления железом магнитный момент $3d$ -подсистемы ослабляется сильнее, чем в случае разбавления кобальтом. Этим можно объяснить, что намагниченность и восприимчивость Fe-содержащего соединения выше, чем Co-содержащего.

В п. 3.5 описаны результаты исследования магнитных свойств соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$). На Рис. 10 приведены результаты термомангнитного исследования составов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ с концентрацией лантана $x=0.1$ и $x=0.2$. Эти зависимости снимались в постоянном внешнем магнитном поле 2.8 kOe. При охлаждении образцов этих сплавов наблюдается резкий спад намагниченности при температуре $T_A \approx 200$ K, что объясняется магнитным фазовым переходом из ферромагнитной в спиральную антиферромагнитную фазу. С целью определения температур Кюри измерялись изотермы $\sigma(H)$ в области температур 400-500 K и были построены зависимости H/σ от σ^2 (Рис. 10) в области температуры магнитного упорядочения. Из термодинамической теории фазовых переходов второго рода для ферро- и ферромагнетиков следует, что вблизи температуры Кюри должна наблюдаться линейная зависимость величины H/σ от σ^2 . Такая зависимость у исследованных нами составов действительно наблюдается, и для состава с $x=0.1$ она приведена на Рис. 10. Значения T_c , найденные по методу Белова-Аррота как температура, где прямая $H/\sigma=f(\sigma^2)$ проходит через начало координат, практически не отличаются друг от друга для всех трех составов ($T_c \approx 471$ K). Слабая зависимость T_c от концентрации лантана позволяет предположить, что за магнитное упорядочение при этой температуре ответственна подсистема марганца. Обменные взаимодействия между подрешетками гадолиния и марганца значительно слабее и не оказывают заметного влияния на температуру магнитного упорядочения.

В п. 3.6 проведено теоретическое рассмотрение кривых намагничивания соединений RMnGe . Целесообразно сравнить полученные нами экспериментальные данные по полевым зависимостям намагниченности RMnGe с аналогичными данными для РЗ элементов. В результате подробных исследований редкоземельных металлов и их сплавов [5] было установлено, что во многих из них реализуется геликоидальная магнитная структура. Для объяснения возникновения такой структуры были предложены различные теоретические модели. В настоящей работе используются результаты теории Эрпина и Мериела [6], в которой рассматривается процесс намагничивания геликоидальной магнитной структуры во внешнем магнитном поле. Теория Эрпина и Мериела для слоистых магнитных структур базируется на следующем предположении о характере обменных взаимодействий между магнитными моментами атомов внутри слоя и между слоями. Обменное взаимодействие внутри слоя -- положительное и приводит к ферромагнитному упорядочению моментов внутри слоя. Между ближайшими слоями также действует положительный обмен, в то время как взаимодействие между слоями, следующими за ближайшими, наоборот, отрицательное. "Конкуренция" обменных взаимодействий разного знака между слоями приводит к повороту магнитных моментов от одного слоя к другому, т. е. к геликоидальной магнитной структуре. При этом свободная энергия обменного взаимодействия между слоями, приходящаяся на один атом, может быть записана в виде:

$$F = -\mu^2 (J_1 \cos \alpha + J_2 \cos 2\alpha) \quad (1)$$

Здесь α -- угол между магнитными моментами соседних слоев, μ -- магнитный момент при насыщении, рассчитанный на один атом, J_1 – интеграл обменного взаимодействия между соседними слоями, J_2 – интеграл обменного взаимодействия между слоями, следующими за соседними. В соответствии с характером этих взаимодействий $J_1 > 0$, $J_2 < 0$. В этом предположении Эрпин и Мериел рассчитали кривую намагничивания геликоидального магнетика с гексагональной структурой во внешнем магнитном поле, перпендикулярном оси c . При этом предполагалось, что все магнитные моменты лежат в базисной плоскости.

В соединениях RMnGe и RMn_6Ge_6 при низких температурах реализуется геликоидальная магнитная структура, имеющая, однако, более сложный характер, чем для чистых тяжелых редкоземельных металлов. Интерпретация изотерм намагниченности соединений R-Mn-Ge затруднена тем, что суммарный вклад в намагниченность обусловлен как подсистемой R , так и подсистемой Mn . В соединениях RMnGe при низких температурах в пределах одного слоя, параллельного плоскости (001) , магнитные моменты R и Mn упорядочены неколлинеарно. Однако исследованные соединения TbMnGe и DyMnGe обладают определенными особенностями кристаллической и магнитной структур, которые позволяют обосновать применимость к ним выводов теории Эрпина и Мериела. Все магнитные моменты -- тербия, диспрозия и марганца -- в соединениях TbMnGe и DyMnGe лежат в одной плоскости (a, b) . Слои магнитных атомов R и Mn в орторомбической кристаллической структуре типа TiNiSi ориентированы перпендикулярно c -оси в следующей последовательности: $\text{Dy}_3\text{-Mn}_4\text{-Mn}_2\text{-Dy}_1\text{-Dy}_4\text{-Mn}_3\text{-Mn}_1\text{-Dy}_2$, где нижний индекс соответствует номеру атома, занимающего одну из 4(с) кристаллографических позиций. При низких температурах в соединениях TbMnGe и DyMnGe магнитные моменты, лежащие в плоскостях (001) , образуют неколлинеарную магнитную структуру. Угол поворота φ_i (в градусах) магнитного момента каждого атома может быть определен из соотношения: $\varphi_i = (x_i q_x 360) + \alpha_i$, где x_i – координата i -ого атома, q_x – волновой вектор, α_i – некоторая постоянная величина. Значения этих параметров для соединений DyMnGe и TbMnGe были определены нейтронографическим методом в работах [1], [3]. Таким образом, магнитные моменты поворачиваются на определенный угол φ_i при переходе от одной элементарной ячейки к другой вдоль a -оси. Данную структуру можно рассматривать как искаженный геликоид, в котором направления магнитных моментов поворачиваются при переходе от одного слоя к другому при одновременной трансляции вдоль a и c -осей кристаллической решетки.

В предположении, что магнитная анизотропия в направлении оси c достаточно велика, учтем действие на магнитные моменты кристаллита только составляющей поля, перпендикулярной c -оси $H_{\perp} = H \sin \theta$, θ -- угол между H и осью c . В рассматриваемых соединениях с орторомбической кристаллической структурой типа TiNiSi вращение магнитных моментов происходит в плоскости магнитных слоев перпендикулярно c -оси вследствие большой магнитной анизотропии относительно этой оси. По этим причинам теоретические кривые намагничивания можно рассчитать по формулам Эрпина-Мериела.

Введем обозначения: N_A – число Авогадро, A – атомный вес, σ_s – удельная самопроизвольная намагниченность, n_2 – обменный параметр, соответствующий обменному взаимодействию между слоями, следующими за ближайшими, α -- угол, на который поворачивается магнитный момент слоя, χ -- начальная восприимчивость, μ -- магнитный момент, приходящийся на формульную единицу, H_K – поле, при котором начинается разрушение геликоида. При $H > H_K$ происходит переход в веерную фазу, которая разрушается при $H > H_0$. В предположении, что кристаллиты ориентированы беспорядочно, намагниченность поликристаллического образца $\sigma(H)$ для трех интервалов значений H согласно расчетам Эрпина-Мериела равна:

1. Если $H < H_K$, то

$$\sigma = \frac{\chi N_A}{A} H \int_0^{\pi/2} \sin^3 \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3} \frac{\chi N_A}{A} H. \quad (2)$$

2. Если $H_K < H < H_0$, то

$$\sigma = \frac{\chi N_A H}{A} \int_0^{\arcsin \frac{H_K}{H}} \sin^3 \vartheta d\vartheta + \sigma_s \int_{\arcsin \frac{H_K}{H}}^{\pi/2} \left(1 - \frac{H_0 - H \sin \vartheta}{4f(\alpha)} \right) \sin^2 \vartheta d\vartheta. \quad (3)$$

3. Если $H > H_0$, то

$$\sigma = \frac{\chi N_A H}{A} \int_0^{\arcsin \frac{H_K}{H}} \sin^3 \vartheta d\vartheta + \sigma_s \int_{\arcsin \frac{H_K}{H}}^{\arcsin \frac{H_0}{H}} \left(1 - \frac{H_0 - H \sin \vartheta}{4f(\alpha)} \right) \sin^2 \vartheta d\vartheta + \sigma_s \int_{\arcsin \frac{H_0}{H}}^{\pi/2} \sin^2 \vartheta d\vartheta. \quad (4)$$

Здесь

$$f(\alpha) = \frac{H_0}{8} \left(2 + (1 + 2 \cos \alpha)^2 \right), \quad (5)$$

$$\chi = - \frac{\mu^2}{32n_2 \sin^4(\alpha/2)(1 + 2 \cos \alpha(1 + \cos \alpha))}. \quad (6)$$

Последовательные члены суммы в формуле (4) представляют собой вклады, которые вносят в намагниченность три группы кристаллитов. Для первой группы $H_{\perp} < H_K$, для второй группы $H_K < H_{\perp} < H_0$, для третьей группы $H_{\perp} > H_0$. В настоящей работе, измерения на монокристаллах (Tb, Dy)MnGe не проводились ввиду значительных трудностей при их изготовлении. Значения магнитных параметров H_K и H_0

определялись экспериментально, по излому на кривых $\sigma(H)$ при $H = H_K$ для поликристаллических образцов. Значения χ были найдены из экспериментальных кривых намагничивания, значения α были взяты из литературных данных нейтронографических исследований [1], [3].

Интегралы, стоящие в формулах 2-4, допускают представление в виде аналитических функций. Сравнение кривых намагничивания соединений TbMnGe и DyMnGe, измеренных в температурной области существования спиральной магнитной структуры, с построенными по формулам 2-4 теоретическими кривыми иллюстрируют Рис. 11 и 12. Из этих рисунков видно, что теоретические кривые намагничивания достаточно хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает справедливость предложенной модели. Для соединения TbMnGe при температуре $T=4.2$ К поле $H_2=H_K=162.8$ kOe значительно превышает критическое поле для соединения DyMnGe ($H_2=H_K=64.8$ kOe). Это указывает на то, что в TbMnGe стабильность спиральной структуры по отношению к внешнему магнитному полю выше, чем в DyMnGe.

Значения параметров обменного взаимодействия между магнитными слоями n_2 , определенные при помощи построения теоретических зависимостей $\sigma(H)$, составили $-0.145 \cdot 10^{-14}$ эрг ($n_2/k_B=-10.5$ К) для TbMnGe при $T=4.2$ К, $-0.26 \cdot 10^{-14}$ эрг (-18.8 К) и $-0.27 \cdot 10^{-14}$ эрг (-19.6 К) для DyMnGe при $T=4.2$ К и $T=20$ К, соответственно. Следует отметить, что приведенные значения являются некоторыми «эффективными» значениями, учитывающими взаимодействие между слоями атомов, содержащими как атомы R, так и атомы Mn. Из соотношений $n_1=\mu^2 J_1$, $n_2=\mu^2 J_2$ и формул связи между обменными интегралами и углом геликоида $|J_1|=4|J_2|\cos\alpha$ была произведена оценка этих величин. Для DyMnGe нами были получены значения $J_1=0.543 \cdot 10^{24}$ Гс²/эрг, $J_2=-1 \cdot 10^{24}$ Гс²/эрг, $n_1=0.141 \cdot 10^{-14}$ эрг (10.2 К) при температуре 4.2 К, $J_1=0.565 \cdot 10^{24}$ Гс²/эрг, $J_2=-1.04 \cdot 10^{24}$ Гс²/эрг, $n_1=0.147 \cdot 10^{-14}$ эрг (10.6 К) при температуре 20 К.

Данные, полученные в сильных магнитных полях, показывают, что в поле $H=H_K$ магнитный момент, приходящийся на молекулу TbMnGe, составляет $\mu \approx 6$ μ_B , а в соединении DyMnGe $\mu \approx 3.5$ μ_B . Из ранее полученных экспериментальных данных по нейтронографии следует, что $\mu_{Mn} \approx 3.5$ μ_B при 4.2 К. Исходя из ферримагнитной модели, для магнитного момента TbMnGe можно ожидать величину $\mu \approx 9-3.5=5.5$ μ_B , а для DyMnGe $\mu \approx 10-3.5=6.5$ μ_B . Сравнение этих значений показывает, что при $H=H_K$ не происходит разрушения антипараллельной ориентации моментов R и Mn (ферримагнетизма), а происходит разрушение спиральной структуры. В случае параллельной ориентации моментов R и Mn следовало бы ожидать значительно больших значений намагниченности. Однако если поле значительно превышает H_K , то значение магнитного момента возрастает не только вследствие разрушения спиральной структуры, но и вследствие того, что моменты R и Mn вращаются в сторону поля, в результате чего ферримагнитное расположение моментов постепенно разрушается.

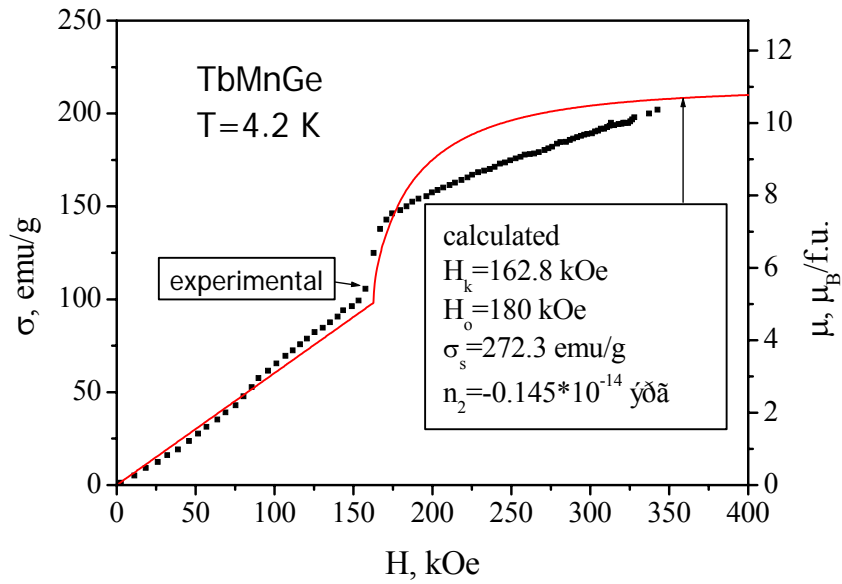


Рис. 11. Теоретическая и экспериментальная изотермы намагниченности соединения TbMnGe

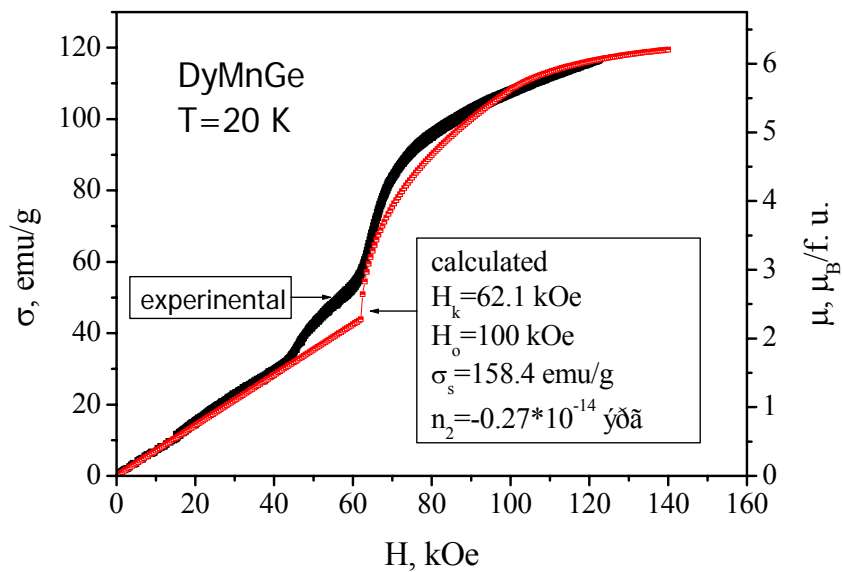
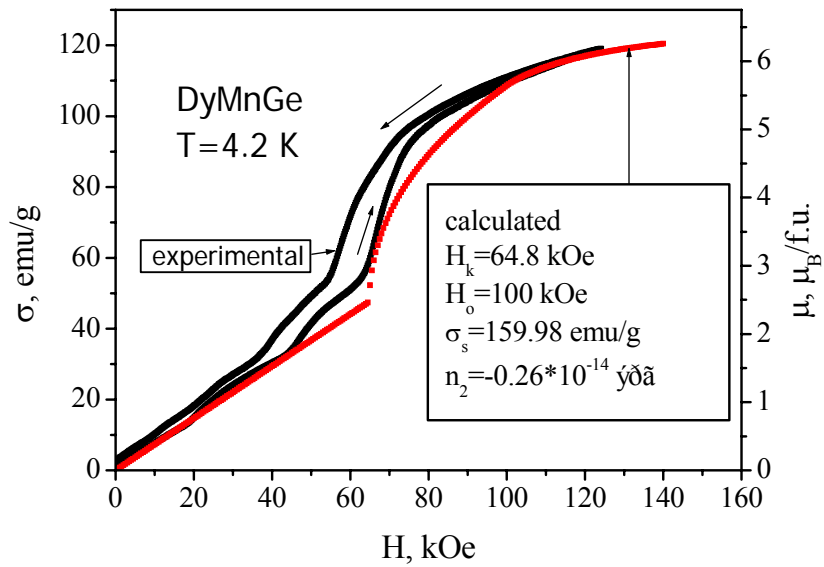


Рис. 12. Теоретические и экспериментальные (прямой и обратный ход) изотермы намагниченности соединения DyMnGe

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Особенности поведения температурных зависимостей магнитной восприимчивости GdMnGe позволяют заключить, что данное соединение является сложным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N=350$ К, в котором при $T_1=100$ К происходит низкотемпературный магнитный фазовый переход в спиральную структуру. Изменение характера кривизны изотерм намагниченности $\sigma(H)$, измеренных в интервале низких температур 4.2-60 К, указывает на трансформацию спиральной структуры в магнитных полях выше критического ($H_{кр} \approx 80$ кОе при 4.2 К).

2. Результаты исследований намагниченности и магнитной восприимчивости соединения GdMnGe позволяют заключить, что в данном соединении магнитное упорядочение редкоземельной подсистемы индуцируется магнитным упорядочением марганцевой подсистемы вследствие возникновения обменного поля на позициях, занимаемых редкоземельными атомами.

3. Замещение марганца на титан в GdMnGe в области малых концентраций титана ($x \leq 0.2$) изменяет температуру магнитного упорядочения и характер магнитного упорядочения (для $x \geq 0.1$). Данное замещение в $3d$ -подсистеме приводит к изменению магнитной структуры от антиферромагнитной к сложной неколлинеарной структуре с ферримагнитной составляющей магнитного момента.

4. Поведение намагниченности соединений RMnGe ($R=\text{Gd, Tb, Dy}$) в сильных магнитных полях характеризуется особенностями при критических значениях поля, что связано с трансформацией магнитной структуры и метамагнитными переходами.

5. Изотермы намагниченности исследованных соединений TbMnGe и DyMnGe согласуются с теоретическими кривыми намагничивания, построенными по формулам Эрпина-Мериела при значениях магнитных параметров, определенных экспериментально в данной работе, что указывает на трансформацию спиральной структуры в магнитном поле.

6. Определены основные магнитные характеристики (температуры магнитного упорядочения, парамагнитные температуры Кюри, эффективные магнитные моменты) новых соединений $\text{RMnGe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$). Показано, что изменение кристаллической структуры от орторомбической к гексагональной при замещении германия на галлий приводит к появлению ферримагнитной составляющей суммарного магнитного момента (при $R = \text{Gd, Tb}$), что следует из особенностей поведения температурных и полевых зависимостей намагниченности этих соединений.

7. Обнаружены аномальные температурные зависимости намагниченности в соединении DyMn_6Ge_6 , которые объясняются на основе ранее полученных нейтронографических данных. Показано, что в соединениях на основе DyMn_6Ge_6 с замещениями в подсистеме марганца кобальтом и железом ($\text{DyMn}_5\text{CoGe}_6$ и $\text{DyMn}_5\text{FeGe}_6$) особенности температурных зависимостей намагниченности обусловлены тем, что при понижении температуры сначала упорядочиваются магнитные моменты атомов $3d$ -элементов, а затем при значительно более низкой температуре упорядочиваются магнитные моменты диспрозия с ферримагнитным расположением магнитных моментов редкоземельных ионов и $3d$ -ионов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Effect of Ga substitution for Ge on magnetic and crystal properties of the $GdMnGe_{1-x}Ga_x$ intermetallics. T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, A. E. Bogdanov, A. V. Morozkin, W. Suski, J. K. Warchulska. *Intermetallics*, **13**, 2005, p.857-861
2. Магнитные свойства соединений $TbMnGe$ и $TbMnGe_{0.5}Ga_{0.5}$. А. Е. Богданов, Т. И. Иванова, А. С. Андреевко. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия. 2005 г., № 3, с.36-38
3. A magnetic study of TiNiSi-type $GdMn_{1-x}Ti_xGe$ alloys. T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, A. V. Morozkin, I. A. Ovchenkova, A. E. Bogdanov, W. Suski, J. K. Warchulska, A. Gilewski. *Journal of Alloys and Compounds*, **365**, 2004, p. 15-20
4. Особенности поведения намагниченности и магнитной восприимчивости нового интерметаллического соединения $GdMnGe$. Т. И. Иванова, А. Е. Богданов, И. К. Вархульская, А. В. Морозкин, С. А. Никитин. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия. 2003 г., N 3, с. 27-30.
5. Исследование намагниченности соединений $TbMnX$ ($X=Si, Ge$) в сильных магнитных полях. А. Е. Богданов, Т. И. Иванова, О. Д. Чистяков, Г. С. Бурханов. Сборник трудов XIX международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, 2004, АЮ-20, с. 191
6. Процессы намагничивания в соединениях $DyMn_6Ge_6$ и $DyMn_5CoGe_6$. А. Е. Богданов, А. В. Морозкин, С. А. Никитин, Т. И. Иванова. Сборник трудов XVIII международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, 2002, ВЦ-11, с. 520
7. Магнитные свойства новых тройных интерметаллических соединений $Gd_{1-x}La_xMn_6Ge_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$). С. А. Никитин, А. Е. Богданов, О. Д. Чистяков, Г. С. Бурханов, И. Л. Козлов. Сборник трудов XVII международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, 2000, АЮ-29, с. 220
8. К. П. Белов, С. А. Никитин, А. Е. Богданов, Т. И. Иванова, О. Д. Чистяков, Г. С. Бурханов. Новые магнитные материалы на основе соединений $Gd_{1-x}La_xMn_6Ge_6$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$). *Материаловедение*, N 2, 2002, с. 32-33.
9. T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, I. A. Ovchenkova, A. E. Bogdanov, A. V. Morozkin, J. K. Warchulska. The magnetic properties and crystal structure of the $GdMnGe$ intermetallic compound. The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM'02, ABSTRACTS, P-4-16, p.122
10. A. E. Bogdanov, A. V. Morozkin, T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, J. K. Warchulska. The influence of substitutions on the magnetization processes in compounds based on $DyMn_6Ge_6$ The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM'02, ABSTRACTS, P-4-17, p.123
11. A. E. Bogdanov, A. V. Morozkin, T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, J. K. Warchulska. The magnetic behaviour of new compounds based on $DyMn_6Ge_6$ Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-24, 2002, Book of Abstracts, 24PO11-04, с. 323
12. С. А. Никитин, А. Е. Богданов, Ю. А. Овченкова, Т. И. Иванова, М. В. Масленникова, Г. С. Бурханов, О. Д. Чистяков. Новые магнитные материалы на основе соединений R-Mn-Ge(Si). XIII Международная конференция по постоянным магнитам. 25-29 сентября 2000 г. Суздаль, Россия. Тезисы докладов. А-2-01, с.68.
13. С. А. Никитин, Г. С. Бурханов, А. Е. Богданов, О. Д. Чистяков, И. Л. Козлов. Синтез германидов редкоземельных металлов повышенной чистоты и исследование их магнитных свойств. XVI Научное совещание "Высокочистые

материалы с особыми физическими свойствами". Суздаль, Россия. 27 сентября - 1 октября 1999 года. Тезисы докладов. 2-3-01, с.59-60.

Список цитированной литературы.

- [1]. V. Klosek, A. Verniere, B. Ouladdiaf, B. Malaman. Crystal and magnetic structures of the R(=Y, Dy-Tm)MnGe compounds. Journal of magnetism and magnetic materials, 2003, **256**, 69-92
- [2]. J. H. V. J. Brabers, P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer. The magnetisation process of the ferrimagnetic spiral structure in $\text{DyMn}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_6$ compounds. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, **171**, 267-279
- [3]. G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche. Neutron diffraction study of the TbMnGe compound. Journal of Alloys and Compounds, 1996, **243**, 98-105.
- [4]. M. T. Kelemen, P. Rüsçh, E. Dormann, K. H. J. Buschow. Spiral spin structures of RMn_6Ge_6 (R=Gd, Tb, Dy). Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 223 (2001) 253-260
- [5]. С. А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. -- М.: МГУ, 1989, 248 с.
- [6]. P. A. Herpin, P. Meriel. Etude de l'antiferromagnetisme helicoidal de MnAu_2 par diffraction de neutrons. Le journal de physique et le radium. Tome 22, Juin 1961, p. 337