

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

**Кульчу Александр Николаевич**

**Фазы внедрения на основе кубической структуры  $R\text{Ga}_3$  в системах  $R\text{-T-}$   
 $(\text{Ga,Ge})$  ( $R = \text{Sm, Gd-Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$ )**

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024 г.

Диссертация подготовлена в лаборатории направленного неорганического синтеза на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Научный руководитель** – *Шевельков Андрей Владимирович*  
*доктор химических наук, член-корреспондент*  
*РАН*
- Официальные оппоненты** – *Пресняков Игорь Александрович*  
*доктор физико-математических наук,*  
*кафедра радиохимии Московского*  
*государственного университета им. М.В.*  
*Ломоносова, ведущий научный сотрудник*
- Кискин Михаил Александрович*  
*доктор химических наук, профессор РАН,*  
*Институт общей и неорганической химии имени*  
*Н. С. Курнакова РАН, ведущий научный сотрудник*
- Турсина Анна Ильинична*  
*кандидат химических наук, доцент*  
*кафедра общей химии Химического факультета*  
*Московского государственного университета им.*  
*М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «20» декабря 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: alex010396@bk.ru (Кульчу А.Н., соискатель), ea\_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3214>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Тройные интерметаллические соединения в системах R (редкоземельный металл) – T (переходный металл) – *p*-элемент привлекают большое внимание последние десятилетия как магнитные материалы, применяемые в различных областях науки и техники [1]. Хорошо известно, что фазы в данных системах могут демонстрировать различные виды магнитного упорядочения [2], состояние спинового стекла [3], Кондо эффект [4], флуктуации валентности [5], эффект гигантского магнетосопротивления [6], магнетокалорический эффект [7], а также сверхпроводимость [8]. Такое большое разнообразие демонстрируемых физических свойств мотивирует на поиски и дизайн новых интерметаллидов с заданной кристаллической структурой, которая могла бы обеспечить определенные электронные и магнитные характеристики.

Так как во многих случаях именно сочетание локализованных магнитных моментов от *4f*-электронов атомов R [9] с зонным магнетизмом, создаваемым переходным металлом T, приводит к формированию нетривиального магнитного поведения, то изучение сосуществования и влияния друг на друга двух магнитных подсистем (R и T) является одним из ключевых в данных соединениях.

Фазы, производные от кубической  $R\text{Ga}_3$  (структурный тип  $\text{AuCu}_3$ ) представляют собой уникальную возможность для исследования влияние переходного металла (T) как на кристаллическую структуру, так и на магнитные свойства интерметаллидов. Так, тетрагональные фазы, принадлежащие структурным типам  $\text{HoCoGa}_5$  и  $\text{Ho}_2\text{CoGa}_8$ , могут проявлять как сверхпроводящие свойства [10], так и магнитное упорядочение [11]. Тем не менее, в данных соединениях особенности физических свойств, главным образом, зависят от природы редкоземельного элемента, а атомы переходного металла значимой роли не играют.

В кубических фазах внедрения общего состава  $\text{RT}_\delta\text{Ga}_3$ , наоборот, магнитное поведение в значительной степени зависит от конкретного гостевого атома T, при этом содержание внедренного переходного металла T ( $\delta$ ) может варьироваться в широком диапазоне вплоть до  $\delta = 0.5$ . Так соединения с  $T = \text{Pt}$  ( $\text{Er}_4\text{PtGa}_{12}$  и  $\text{Ho}_4\text{PtGa}_{12}$  структурного типа  $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$ ) демонстрируют высокие значения магнетосопротивления в 220% и 900% соответственно [12]. Фазы с *3d*-металлами (Fe, Co) в основном являются антиферромагнетиками [13, 14], тогда как ферро- и ферримагнитные свойства были обнаружены для некоторых соединений с Cr и Mn.  $\text{R}_4\text{CrGa}_{12}$  (R = Tb, Dy) демонстрируют ферримагнитное поведение с температурами магнитного

упорядочения порядка 20 К [15],  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12}$  проявляет ферромагнетизм ( $T_C = 155$  К) [16], который обусловлен ферромагнитным упорядочением подрешетки Mn. Также было показано, что допирование атомами Ge может приводить к увеличению содержания Mn и значительному увеличению как магнитного момента, так и температуры Кюри. Так твердый раствор  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  может иметь  $T_C$  до 225 К. Фазы с Mn, где в качестве R выступают элементы, обладающие магнитным моментом, остаются малоизученными при этом ожидается, что такие фазы могут также иметь ферромагнитный тип упорядочения.

Несмотря на разнообразие демонстрируемых свойств, представленные в литературе исследования данных соединений несистематичны, зачастую неполны [17] и в некоторых случаях противоречат друг другу [17, 18]. Поэтому для установления взаимосвязи между составом, структурой и магнитными свойствами необходимо подробное и последовательное изучение целого ряда подобных соединений. Для этого наиболее разумным представляется изучение фаз внедрения на основе  $RGa_3$  с  $4f$ -металлами середины ряда при варьировании содержания  $3d$ -металла (Cr и Mn) и допирующего  $p$ -элемента (Ge).

**Целью** данной работы является поиск и синтез фаз внедрения на основе  $RGa_3$  в системах  $R - T - Ga(Ge)$ , где  $R = Sm, Gd - Dy$ ,  $T = Cr, Mn$ , определение их кристаллических структур, изучение магнитных свойств и выявление взаимосвязей между составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Разработка методики синтеза монокристаллов фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$  на основе кубической структуры  $RGa_3$  в системах  $R - T - Ga(Ge)$ , где  $R = Sm, Gd - Dy$ ,  $T = Cr, Mn$ ;
2. Определение области гомогенности полученных соединений по соотношению Ga/Ge и установление влияния содержания Ge на образование фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$ ;
3. Определение кристаллического строения полученных интерметаллидов и его локальных особенностей (вакансий, антиструктурных дефектов, смещение атомов в междоузлия);
4. Исследование магнитных свойств полученных фаз, установление роли R ( $Sm, Gd - Dy$ ) и T ( $Cr, Mn$ ) а также соотношения Ga/Ge на магнитное поведение соединений.

**В работе в качестве методов синтеза и исследования были использованы:**

- синтез монокристаллов в расплаве с использованием Ga в качестве флюса,
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы,
- сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ,

- измерение в широком диапазоне температур магнитных свойств, а также теплоемкости.

### **Научная новизна работы.**

В данной работе впервые выращены и охарактеризованы монокристаллы 11 новых фаз внедрения на основе кубической структуры  $R\text{Ga}_3$ . Определены пары элементов  $R$  и  $T$ , для которых возможно образование фаз внедрения  $RT_\delta(\text{Ga,Ge})_3$  ( $R = \text{Sm, Gd} - \text{Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$ )

Методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифракции определены составы, кристаллическое строение полученных соединений. Показана определяющая роль частичного замещения  $\text{Ga}$  на  $\text{Ge}$  в образовании сверхструктурных фаз типа  $R_4T\text{Ga}_{12}$  и  $R_2T\text{Ga}_6$ . Впервые были детально охарактеризованы особенности кристаллического строения некоторых сверхструктурных фаз с неполной заселенностью позиции  $3d$ -металла ( $\text{Dy}_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ ,  $\text{Tb}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_6-y\text{Ge}_y$ ).

Показано влияние подрешетки переходного металла ( $T$ ) на подрешетку редкоземельного элемента ( $R$ ), а также сосуществование двух взаимодействующих магнитных подрешеток в большинстве полученных фаз. Установлено влияние частичного замещения  $\text{Ga}$  на  $\text{Ge}$  на магнитные характеристики на примере фазы  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 1.8-3.4$ ). Установлена взаимосвязь между составами, кристаллическими структурами и экспериментально измеренными магнитными свойствами.

### **Практическая и теоретическая значимость работы.**

Полученные в работе данные расширяют представления об интерметаллических соединениях на основе редкоземельных элементов и вносят вклад в создание и совершенствование научных основ направленного синтеза новых интерметаллидов с требуемыми магнитными свойствами. Результаты работы явно демонстрируют закономерности в строении и магнитных свойствах полученных фаз и могут быть использованы для создания новых магнитных материалов.

Материалы работы используются в курсе лекций «Теория и практика рентгеноструктурного анализа монокристаллов», читаемом на химическом факультете МГУ. Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC) для использования в качестве справочных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00006).

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Синтез фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ , их установленные области гомогенности, кристаллическое строение, его локальные особенности.
2. Выявленные закономерности фазообразования и зависимость кристаллического строения фаз от содержания Ge в соединениях.
3. Установленное магнитное поведение фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$ , особенности взаимодействий двух магнитных подрешеток (R и T) и их роль в магнитном упорядочении.
4. Выявленная зависимость магнитных характеристик от содержания Ge на примере фазы  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $y = 1.3-3.4$ ).

**Достоверность результатов работы** обеспечивается использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, включая рентгеновскую дифракцию, растровую электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, измерение магнитных и термодинамических свойств, применением надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – фаз внедрения  $RT_8Ga_3$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ). Результаты, полученные в ходе научно-квалификационной работы, были представлены в докладах на российских и международных конференциях.

### **Публикации и апробация работы.**

Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях. По материалам настоящей работы были представлены доклады на конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово 2021-2023 гг.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020-2024 гг.), XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва 2022 г), VIII Российском дне редких земель (Нижний Новгород 2024 г).

### **Личный вклад автора.**

В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии в период 2020 – 2024 гг. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке,

планировании и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Часть инструментальных исследований была выполнена к.х.н. Верченко В.Ю. и доктором Raivo Stern (измерение магнитных свойств и теплоемкости) в National Institute for Chemical Physics and Biophysics (Таллинн, Эстония); к.х.н. Мироновым А.В. (дифракционный эксперимент на монокристаллах) на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; к.х.н. Хрыкиной О.Н. (дифракционный эксперимент на монокристаллах) в институте кристаллографии имени А.В. Шубникова; д.х.н. Аксеновым С. М. (дифракционный эксперимент на монокристаллах) в Кольском научном центре; д.х.н. Лыснеко А. В. (дифракционный эксперимент на монокристаллах); к. ф-м. н. Богачем А. В. (измерение магнитных свойств) в институте общей физики им. А.М. Прохорова; к. ф-м. н. Козляковой Е. С. (измерение магнитных свойств) на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости МГУ им. Ломоносова. Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных.

#### **Объем и структура работы.**

Научно-квалификационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, включающие заключение), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 169 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** показана и обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, перечислены использованные методы синтеза и исследований, показаны научная новизна, ее теоретическая и практическая значимости, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе (обзор литературы)** рассмотрены основные тройные фазы, производные от кубической структуры  $R\text{Ga}_3$ , которые образуются в основном двумя способами: путем срастания или внедрения. В первом случае чередование строительных блоков  $R\text{Ga}_3$  и  $\text{TGa}_2$  в разной последовательности приводит к образованию фаз семейства  $R_n\text{T}_m\text{Ga}_{3n+2m}$ . Вторым способом, обусловленный внедрением атомов переходного металла (Т), способствует образованию фаз общего состава  $R\text{T}_\delta\text{Ga}_3$ . В зависимости от значений параметра  $\delta$  могут

формироваться фазы типа  $RT_xGa_3$  ( $\delta < 0.25$ ),  $R_4TGa_{12}$  ( $\delta = 0.25$ ) или  $R_2TGa_6$  ( $\delta = 0.5$ ). Подробно описаны особенности их кристаллического строения и пары элементов (R и T), которые могут образовывать те или иные соединения.

Отдельно обсуждены магнитные свойства фаз типа  $R_nT_mGa_{3n+2m}$  и  $RT_\delta Ga_3$ , в которых показана роль атомов R и T в формировании магнитного поведения; также рассмотрено влияние частичного замещения Ga на Ge на магнитные характеристики фазы  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ . В завершении обзора литературы сформулирована постановка задачи, в которой обозначены причины выбора объектов исследования в соответствии с поставленной целью работы, определены задачи для ее реализации.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведен перечень использованных в работе исходных элементов и реагентов, подробно описаны методика выращивания монокристаллов целевых соединений и экспериментальные методы исследования полученных образцов.

Синтез образцов проводили из простых веществ: Sm (99.9 %), Gd (99.99 %) Tb (99.9%), Dy (99.9%), Mn (99.95%), Cr (99.9%), Ge (99.99%) и Ga (99.999%). Синтезы в данной работы (выращивание монокристаллов) проводили по стандартной ампульной методике: кварцевые ампулы с навесками исходных элементов вакуумировали до давления  $10^{-3}$  мм. рт. ст., запаивали и отжигали по предварительно подобранному температурно-временному режиму в программируемой электропечи.

Диагностику полученных образцов проводили комплексом инструментальных методов исследования.

Первичную характеристику образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометров STOE STADI-P (Cu  $K_{\alpha 1}$ ) и Huber G670 (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.54069$  Å). Обработку данных проводили с использованием стандартного пакета программ STOE WinXPOW и Jana2006. Для установления качественного и количественного элементного состава проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6490LV, оснащенного приставкой INCA x-Sight. Исследование кристаллического строения и его особенностей проводили с помощью монокристалльных дифракционных экспериментов на дифрактометрах Enraf Nonius CAD-4 (излучение Ag  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.56083$  Å), Oxford Diffraction Xcalibur EOS (излучение Mo  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å), Bruker Smart Apex II (излучение Mo  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) и Rigaku Oxford (излучение Mo  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å). Для решения кристаллической структуры использовали программу SIR2002, а для уточнения кристаллических структур – программы Jana2000 и Jana2006.



Магнитные измерения монокристаллов  $RMn_xGa_3$  и  $R_4Mn_{1-x}Ga_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ) проводили с помощью приставки вибрационного магнетометра к системе измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design) во внешних магнитных полях от 0.01 до 14 Тл в температурном интервале от 2 до 380 К. Намагниченность в переменных магнитных полях для  $R_4Mn_{1-x}Ga_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ) регистрировали с помощью опции ACMSII в интервале температур 2-300 К в нулевом магнитном поле с колебательным полем возбуждения 0.5 мТл при частоте 100, 1000 и 10000 Гц. Температурные зависимости теплоемкости регистрировали на калориметре релаксационного типа (PPMS, Quantum Design) в нулевом магнитном поле в интервале температур от 2 до 200 К.

Измерения монокристаллов  $Sm_2Mn_{0.7}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ ,  $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ ,  $Gd_4MnGa_{10}Ge_2$  и  $Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$  проводили на сквид-магнетометре (MPMS-XL5, Quantum Design) в магнитных полях 0.01 Тл, 0.1Тл и 1 Тл в интервале температур 2-350 К. Полевые зависимости намагниченности измеряли в диапазоне внешних магнитных полей от -5 Тл до 5 Тл при различных температурах.

Магнитные измерения на монокристаллах  $RCr_{0.2}Ga_3$ ,  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  и  $R_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  ( $R = Tb, Dy$ ) проводили во внешних магнитных полях до 7 Тл в интервале температур 2-300 К с использованием сквид магнетометра MPMS-XL7 (Quantum Design).

**Третья глава (обсуждение результатов)** посвящена представлению и обсуждению полученных результатов.

**Синтез и область гомогенности фаз внедрения  $RT_\delta(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ .** Согласно результатам РФА и РСМА кристаллы тройных фаз среднего состава  $RT_{0.2}Ga_3$  были получены только для Tb и Dy, тогда как для Sm и Gd искомым фаз обнаружено не было, а полученные монокристаллы представляли собой фазы  $RGa_{2+x}$ . Добавление различного содержания Ge в исходную смесь способствовало образованию фаз с большим содержанием переходного металла, а также фаз с Sm и Gd для  $T = Mn$ , которых при отсутствии Ge обнаружено не было ( $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ,  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ). В случае  $T = Cr$  целевые фазы с Sm и Gd не были обнаружены и при добавлении Ge. Нами было также обнаружено, что существуют заметные различия как между d-элементами, так и между f-элементами в границах областей существования фаз по содержанию германия.

В случае фаз с Cr, при малом содержании Ge в исходной смеси ( $n = 0.5$  и  $1$ ), полученные кристаллы представляли собой кубические фазы  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $x \sim 0.19-0.23$ ,  $y = 0-0.4$ ,  $a \sim 4.27-4.30$  Å), при  $n = 1.5$  имеет место тетрагональное искажение изначальной кубической фазы ( $a = 4.3017(3)$  Å и  $c = 4.2771(2)$  Å,  $a/c = 1.006$ ). Дальнейшее увеличение

содержания Ge ( $n = 2, 2.5, 3, 3.5$  и  $4$ ) приводит к образованию сверхструктурных фаз  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy; x = 0-0.13, y = 3-4, a \sim 8.56-8.60 \text{ \AA}$ ) (Рисунок 1).

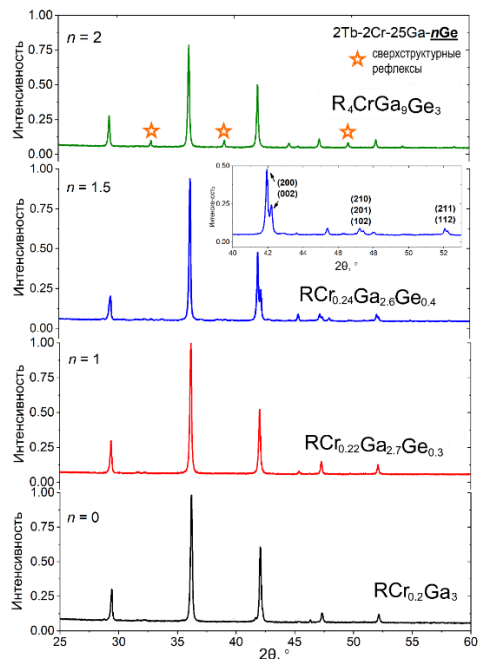


Рисунок 1. Порошковые дифрактограммы образцов  $2Tb:2Cr:25Ga:nGe$  с различным содержанием Ge в исходной смеси, которые указывают на тетрагональное искажение кубической структуры ( $n = 1.5$ ) и наличие дополнительных рефлексов ( $n = 2.0$ ), свидетельствующие о сверхструктурном

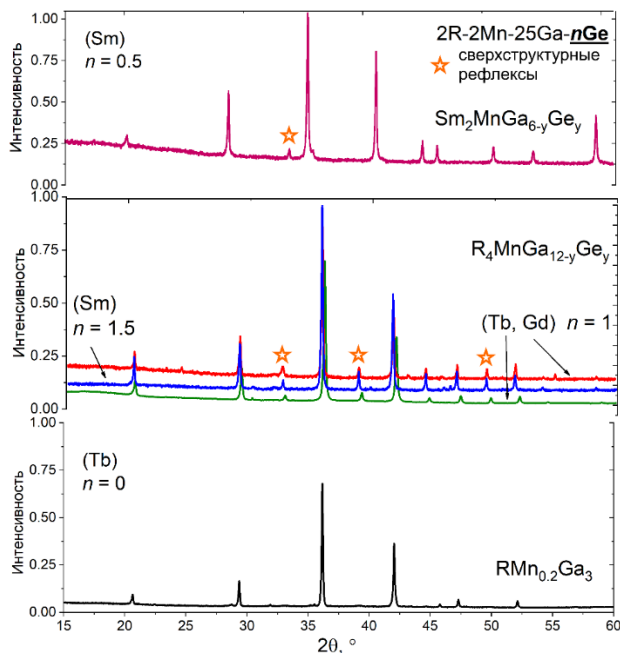


Рисунок 2. Порошковые дифрактограммы образцов  $2R:2Mn:25Ga:nGe$  с различным содержанием Ge в исходной смеси, которые указывают на наличие дополнительных рефлексов, свидетельствующие о сверхструктурном упорядочении фаз

В случае соединений с Mn добавление даже малого количества Ge сразу приводит к образованию сверхструктурных фаз, причем, фазы были получены уже не только для Tb и Dy, но и для Sm и Gd. Сверхструктурные фазы  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $x \sim 0-0.25; y = 0.4-4$ ) образуются для Gd-Dy в диапазоне концентраций Ge  $n = 0.25-4$  (для Tb, Dy) и  $n = 0.5-3$  (для Gd). В системе Sm-Mn-Ga(Ge) мы наблюдали иной характер фазообразования. При малой концентрации Ge в исходной смеси ( $n = 0.5$  и  $1.0$ ) нами была получена фаза среднего состава  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  ( $x \sim 0-0.25; y = 0.6-0.9$ ). При увеличении количества Ge ( $n = 1.5-3.0$ ) образуется фаза  $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $y = 3.0-3.5$ ), как и в случае с Gd-Dy (Рисунок 2).

**Кристаллические структуры фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ .**

**Неупорядоченные фазы типа  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ).** Согласно результатам РСА кристаллическую структуру неупорядоченных фаз типа  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ) можно описать в рамках структурного типа перовскита  $ABO_3$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ), где атомы редкоземельного элемента занимают позицию катиона А, Ga или E (Ga/Ge) – позицию кислорода, а атомы переходного металла (Cr, Mn) частично заселяют позицию В катиона. В данной структуре атомы R находятся в кубоктаэдрическом, а Mn – в октаэдрическом окружении из атомов Ga или E (Ga/Ge) (Рисунок 3).

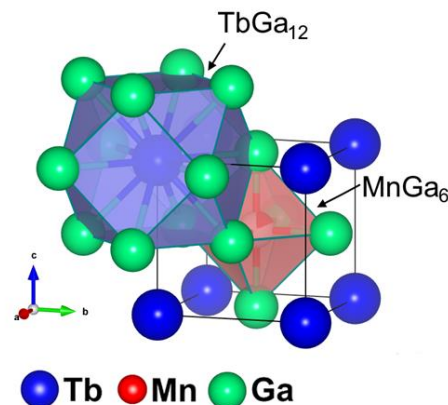


Рисунок 3. Кристаллическая структура  $RT_x(Ga,Ge)_3$  на примере фазы  $TbMn_{0.18}Ga_3$  и координационные полиэдры атомов Tb и Mn

Внедрение атомов T в октаэдрические пустоты  $Ga_6/E_6$  возможно благодаря смещению части атомов Ga/Ge из своей исходной позиции Ga/E ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) в позицию Ga'/E' ( $\sim 0.08, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), предотвращая образование слишком коротких расстояний T–Ga/E  $\sim 2.13-2.15 \text{ \AA}$ , что значительно меньше суммы их атомных радиусов. Благодаря смещению части атомов Ga/E при внедрении атома  $3d$ -

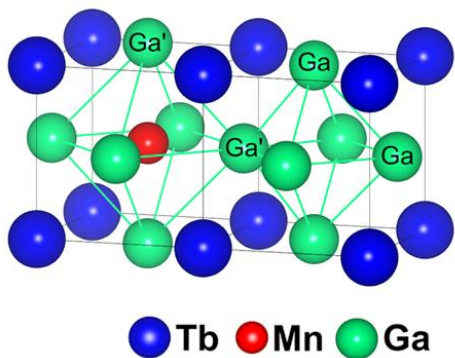


Рисунок 4. Кристаллическая структура  $RT_x(Ga,Ge)_3$  на примере фазы  $TbMn_{0.18}Ga_3$  и смещение атомов Ga вследствие внедрения Mn в октаэдр  $Ga_6$

металла происходит увеличению объема заполненного октаэдра, в то время как соседние пустые октаэдры искажаются и сжимаются (Рисунок 4). Это также приводит к образованию трех различных типов расстояний между атомами  $p$ -элементов: расстояния E'-E' ( $3.50-3.55 \text{ \AA}$ ) в заполненных октаэдрах  $TE'_6$  самые длинные, тогда как в

пустых октаэдрах встречаются межатомные расстояния типа E'-E ( $2.77-2.80 \text{ \AA}$ ) и E-E ( $3.01-3.03 \text{ \AA}$ ). Образованные при этом расстояния T-E' составляют порядка  $\sim 2.47-2.51$

$\text{\AA}$ , что хорошо согласуется с суммой их атомных радиусов.

**Сверхструктурные фазы типа  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ).** Фазы  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ), полученные при увеличении содержания Ge, кристаллизуются в структурном типе  $Y_4PdGa_{12}$  (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ,  $a \sim 8.56-8.59 \text{ \AA}$ ). Данные соединения образуются за счет упорядоченного внедрения атомов  $d$ -металла в четверть всех октаэдрических пустот  $E_6$  ( $E = Ga/Ge$ ) (Рисунок 5). Внедрение происходит таким

образом, что атомы Т располагаются в вершинах и центре элементарной ячейки, образуя объемно-центрированную кубическую элементарную ячейку. Заполненные октаэдры  $TE_6$  и пустые  $E_6$  соединены вершинами, образуя тем самым трехмерную сетку. Образованные при этом крупные кубоктаэдрические пустоты  $E_{12}$  заполняются атомами редкоземельных элементов.

РСА также показал, что нами были получены соединения с неполной заселенностью позиции атома переходного металла следующих составов  $Du_4Cr_{0.87}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  и  $Tb_4Mn_{0.75}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$ . Неполная заселенность позиции  $d$ -металла указывает на наличие вакансий в подрешетке Cr и Mn (Рисунок 6). Присутствие вакансий ведет к смещению части атомов E2 из своей исходной позиции ( $\sim 0.29, 0, 0$ ) в позицию E2' ( $\sim 0.25, 0, 0$ ) по направлению к вакансии, на что указывает несферическое распределение электронной плотности вблизи позиции E2. Смещение части атомов из позиции E2 приводит к сжатию октаэдра  $E_6$  в дефектной области и образованию расстояний E2'-E2'  $\sim 2.99-3.01$  Å меньших чем исходные E2-E2 с  $\sim 3.58-3.55$  Å. Соседние пустые октаэдры  $E_6$ , напротив, расширяются, что сопровождается образованием связей E1-E2'  $\sim 3.03-3.04$  Å больших по сравнению с E1-E2  $\sim 2.78$  Å (Рисунок 6).

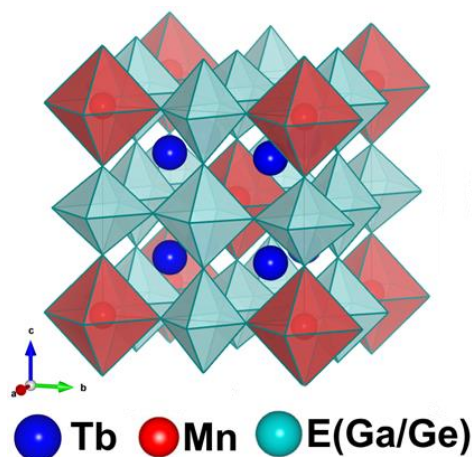


Рисунок 5. Кристаллическая структура  $R_4TGa_{12-y}Ge_y$  на примере фазы  $Tb_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$

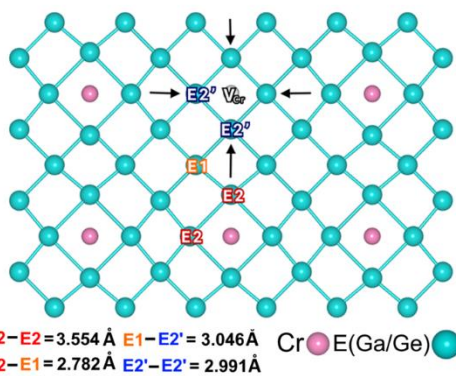


Рисунок 6. Сетка из атомов Cr и E в  $Du_4Cr_{0.87}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  на высоте  $z = 0.5$ , показывающая наличие вакансии в позиции атома Cr и смещение части атомов E2 по направлению к этой вакансии

структурное отличие между  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  заключается в количестве и расположении заполненных октаэдров  $MnE_6$ . В  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  атомы Mn заполняют практически половину всех имеющихся октаэдров  $E_6$  таким образом, что заполненные октаэдры  $MnE_6$  формируют

### Сверхструктурная фаза $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ .

Кристаллическую структуру  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  ( $x = 0.1-0.3$ ,  $y = 0.6-1.0$ ) можно описать в рамках структурного типа  $K_2PtCl_6$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $a \sim 8.71$  Å). В  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  атомы Mn

также встраиваются в октаэдрические пустоты в подрешетке E элемента (E = Ga/Ge). Главное

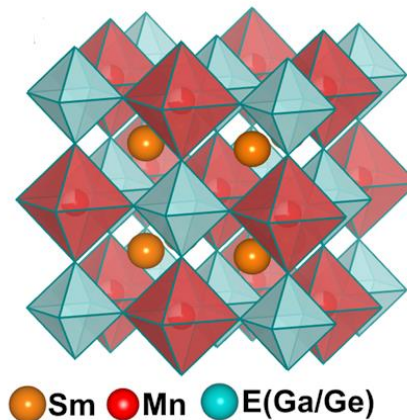


Рисунок 7. Кристаллическая структура  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$

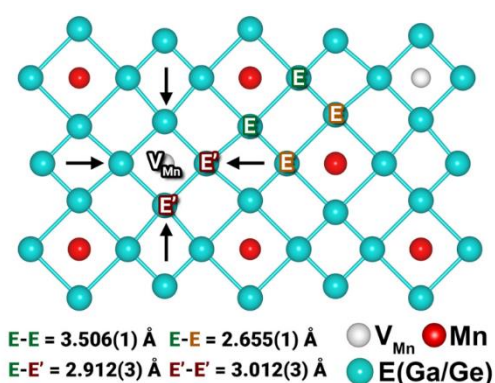


Рисунок 8. Сетка из атомов Mn-E на высоте  $z = 0$ , показывающая смещение части атомов E в присутствии вакансии в позиции Mn в структуре  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ .

гранецентрированную кубическую структуру (Рисунок 7). Атомы Sm располагаются в центре кубоктаэдрических пустот  $E_{12}$ . Уточнение кристаллической структуры  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  показало, что заселенность позиции Mn была неполной и составила 0.74 ( $x = 0.26$ ) для  $y = 0.9$ , что указывает на наличие вакансий Mn. Эти вакансии также вызывают сдвиг соседних атомов  $p$ -элемента по направлению к вакансии, о чем свидетельствует грушевидная форма электронной плотности близи атома E, аналогичная той, что мы наблюдали и соединений  $\text{R}_4\text{T}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ . В областях, где чередование атомов Mn не нарушено, межатомные расстояния E-E в заполненных октаэдрах  $\text{MnE}_6$  составляют  $\sim 3.51 \text{ \AA}$ , а в соседствующих пустых  $E_6 \sim 2.66 \text{ \AA}$ . Наличие вакансий в структуре, вызывающих смещение части атомов  $p$ -элемента из позиции E в позиции E' формирует пустые октаэдры E'\_6 вместо заполненных  $\text{MnE}_6$  с длиной связи E'-E'  $\sim 3.01 \text{ \AA}$ . Смещение атомов E также создает расстояния E-E'  $\sim 2.91 \text{ \AA}$  в соседствующих пустых октаэдрах (Рисунок 8).

### Магнитные свойства фаз внедрения $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$ , где $R = \text{Sm, Gd-Dy}$ ; $T = \text{Cr, Mn}$ .

$\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 0, 0.3$ ) и  $\text{R}_4\text{CrGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ). Неупорядоченные фазы как недопированные, так и допированные Ge подчиняются закону Кюри-Вейса выше  $T = 50 \text{ K}$ . Отрицательные значения констант Вейса говорят о выраженных антиферромагнитных обменных взаимодействиях в соединениях. При низких температурах

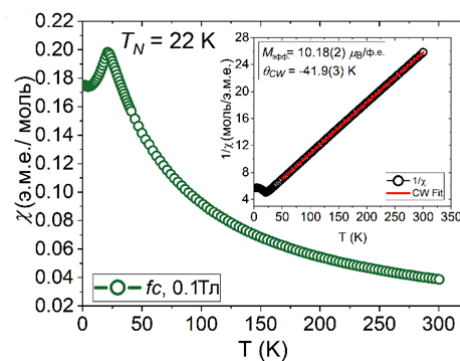


Рисунок 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{TbCr}_{0.2}\text{Ga}_3$

фазы демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при  $T_N = 22, 14, 18$ , и  $12 \text{ K}$  для  $\text{TbCr}_{0.2}\text{Ga}_3$ ,  $\text{DyCr}_{0.2}\text{Ga}_3$ ,

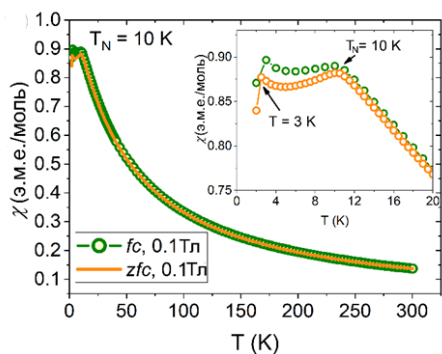


Рисунок 10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{Tb}_2\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$

$\text{TbCr}_{0.2}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$  и  $\text{DyCr}_{0.2}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$ , соответственно, которые мы соотносим с антиферромагнитным упорядочением подрешетки редкоземельного элемента (Рисунок 9). Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов ( $\mu_{\text{эф.}}$ ) в некоторых случаях отклоняются от теоретических для  $R^{3+}$ , что не редкость для металлических систем и обычно связывают с влиянием

электронов проводимости или эффектами кристаллического

поля. Вследствие этого, а также малого содержания Cr, эффективный момент последнего не представляется возможным точно определить из общего момента.

Сверхструктурные фазы составов  $R_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  ( $R = Tb, Dy$ ) упорядочиваются при  $T_N = 10$  К, что ниже, чем для неупорядоченных  $RCr_{0.2}Ga_3$  и  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$ . При температурах ниже  $T_N$  мы наблюдаем расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах, что указывает на появление магнитного гистерезиса при низких температурах, который отсутствовал в неупорядоченных фазах (Рисунок 10). При  $T = 2$  К, нами был обнаружен узкий магнитный гистерезис со значениями коэрцитивной силы  $\mu_0H_c \sim 14$  мТл и 6 мТл для Tb- и Dy соединений соответственно. Ферромагнитная компонента при этом незначительна и составляет порядка  $\sim 0.025$   $\mu_B$  на формульную единицу.

**$RMn_xGa_3$  ( $R = Tb, Dy$ ).**  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при  $T_N = 23$  К и 16 К соответственно. При температурах ниже  $T_N$  мы наблюдаем

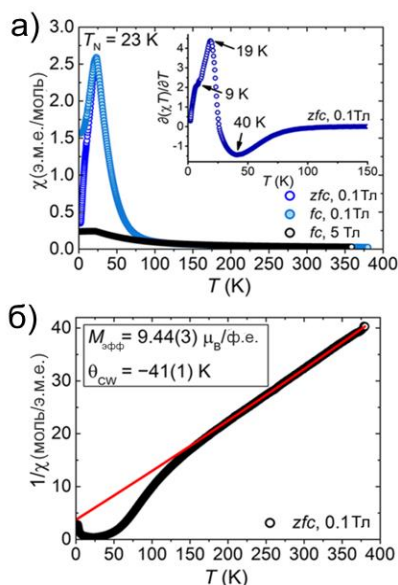


Рисунок 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и обратной восприимчивости (б) для  $TbMn_xGa_3$

расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах, что свидетельствует о появлении магнитного гистерезиса. Также мы обнаруживаем наличие дополнительных переходов при температуре ниже  $T_N$ , указывающих на более сложную магнитную структуру при низких температурах (Рисунок 11а). В интервале температур от  $T_N$  до 150 К заметно отклонение кривых обратной магнитной восприимчивости от аппроксимации по закону Кюри-Вейса (Рисунок 11б). Это говорит о наличии ферромагнитного перехода, который мы связываем с упорядочением подрешетки Mn между 150 К и  $T_N$ . Кривые намагниченности, измеренные при разных температурах, отклоняются от линейного поведения при 50 К и ниже, что подтверждает наличие ферромагнитной компоненты

в соединениях. Ферромагнитный вклад в магнитный момент при низких температурах составляет порядка 0.55 и 0.7  $\mu_B$  на формульную единицу для Tb и Dy, соответственно. В пересчете на один атом Mn магнитный момент насыщения ферромагнитной компоненты составляет порядка 2.5 и 3.0  $\mu_B$  (Рисунок 12а). Наличие

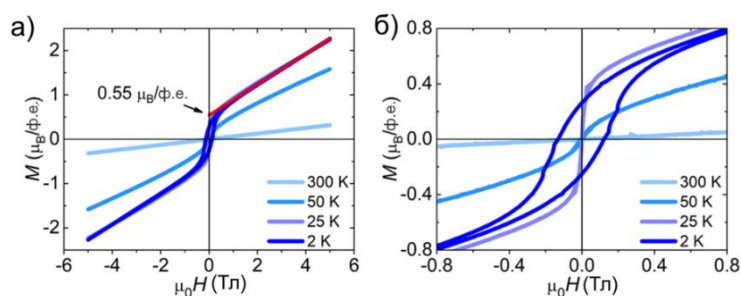


Рисунок 12. Полевые зависимости намагниченности для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  (а) и магнитный гистерезис (б). Красная линия представляет собой аппроксимацию высокополевого намагниченности при 2 К

ферромагнитной составляющей приводит к появлению магнитного гистерезиса при низких температурах с коэрцитивной силой  $\mu_0 H_C \sim 125$  мТл и  $\sim 30$  мТл для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  соответственно (Рисунок 12б). При температурах выше  $T_N$  гистерезис отсутствует, что свидетельствует о том, что упорядочение подрешетки редкоземельного элемента является ключевым фактором в его появлении.

**$R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ).**  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ) также содержат две магнитные подсистемы: антиферромагнитную подсистему R, упорядочивающуюся при  $T_N = 18$  К для Tb и 13 К для Dy и ферромагнитную подсистему Mn, чья  $T_C$  составляет порядка 200 К

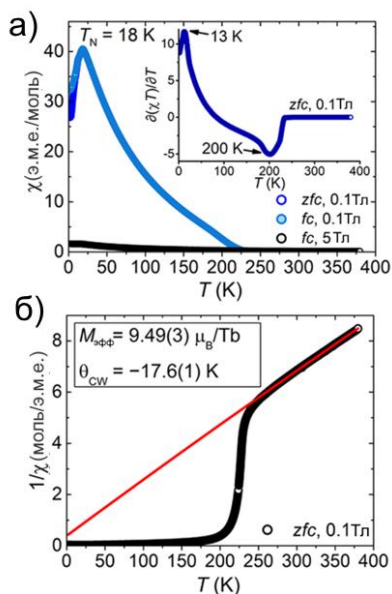


Рисунок 13. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и обратной восприимчивости (б) для  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$

(Рисунок 13а). Увеличение  $T_C$  может быть следствием большего содержания Mn в фазе и связанного с ним сверхструктурного упорядочение. Ниже  $T_N$  мы также обнаруживаем более сложное магнитное поведение с дополнительными магнитными переходами, так как в районе 12 К и 8 К для соединения с Tb и Dy, соответственно, происходит заметное изменение наклона кривых. Также при этих температурах мы наблюдаем расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах, что указывает на появление магнитного гистерезиса. Полевые зависимости намагниченности при  $T = 50$  К отклоняются от

линейного хода, что еще раз подтверждает наличие ферромагнитного перехода выше  $T_N$ . С понижением температуры магнитный момент ферромагнитной компоненты увеличивается и достигает максимальных значений в  $7.0 \mu_B$  и  $9.6$

$\mu_B$  на формульную единицу для  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$  и  $Dy_4MnGa_{10}Ge_2$  соответственно (Рисунок 14а).

Эти значения не могут быть отнесены исключительно к Mn, так как максимальное теоретическое значение его магнитного момента насыщения не может превышать  $5 \mu_B$ . Это значит, что магнитная структура Tb и Dy отклоняется от коллинеарной антиферромагнитной

ниже  $T_N$ . Более того, поскольку магнитная восприимчивость не увеличивается при антиферромагнитном переходе, то Tb и Dy должны проявлять частичное ферромагнитное

упорядочение также выше  $T_N$ . При температурах ниже  $T_N$  наблюдаем

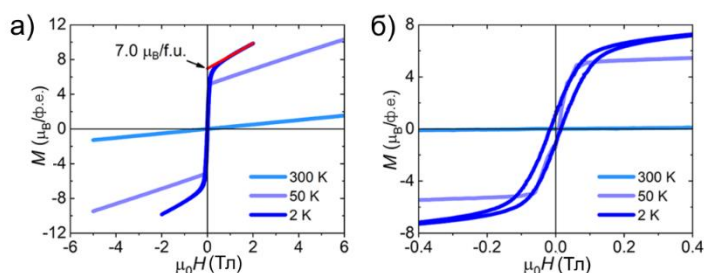


Рисунок 14. Полевые зависимости намагниченности для  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$  (а) и магнитный гистерезис (б). Красная линия представляет собой аппроксимации высокополевой намагниченности при 2 К

появление магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой  $\mu_0 H_C \sim 15$  мТл и  $\sim 10$  мТл для  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$  и  $Dy_4MnGa_{10}Ge_2$  соответственно (Рисунок 14б). Причиной такого резкого уменьшения в коэрцитивной силе могут быть изменение кристаллической структуры, более эффективный пиннинг доменных границ в  $RMn_xGa_3$  ( $R = Tb, Dy$ ), связанный с разупорядочением в структуре, и конфигурации магнитных моментов редкоземельных элементов.

**Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> ( $y = 1.3-3.2$ ); зависимость магнитных свойств от содержания Ge в фазе.** Магнитное поведение фазы  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  идентично выше рассмотренным сверхструктурным фазам  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ). В ней присутствуют две магнитоактивные

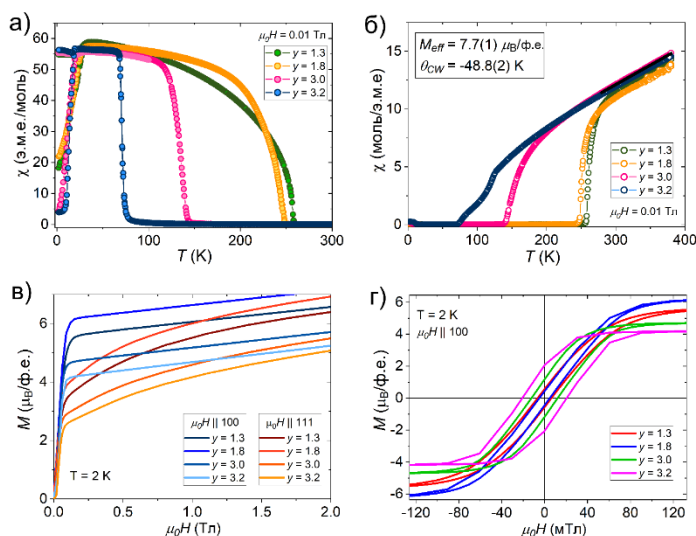


Рисунок 15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и обратной магнитной восприимчивости (б), полевые зависимости намагниченности (в) и петли магнитного гистерезиса при  $T = 2$  К (г) для  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ , где  $y = 1.3, 1.8, 3.0$  и  $3.2$ .

подрешетки Mn и Gd, которые упорядочиваются ферро- и антиферромагнитно, соответственно, причем подрешетка Mn также вызывает частичное ферромагнитное упорядочение Gd выше  $T_N$ . Однако, значения температур Кюри и Нееля, а также магнитных моментов насыщения и коэрцитивной силы в значительной степени различаются и

главным образом зависят от содержания Ge в фазе. По температурным зависимостям магнитной восприимчивости и обратной

восприимчивости и обратной

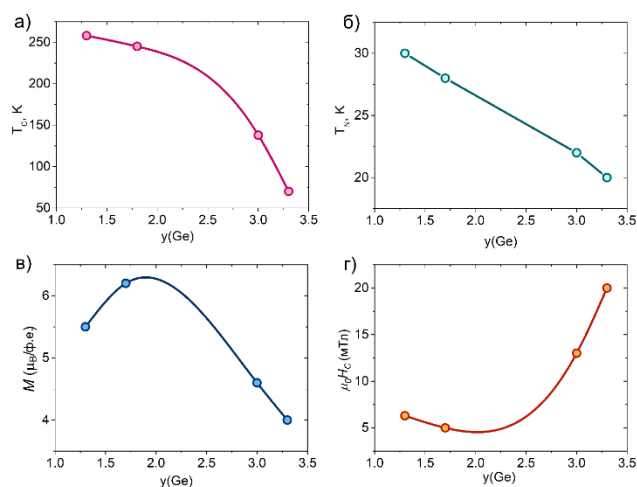


Рисунок 16. Зависимости температур Кюри (а) и Нееля (б), магнитного момента насыщения (в) и коэрцитивной силы (г) от содержания Ge в фазе  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ .



осью трудного намагничивания, а значения магнитных моментов насыщения ферромагнитной составляющей и коэрцитивной силы чувствительно к содержанию Ge в фазе (Рисунок 15в, г).

На рисунке 16 представлены зависимости магнитных характеристик от содержания Ge в фазе. Уменьшения температуры Нееля имеет линейный характер, в то время как для температуры Кюри зависимость имеет более сложный вид. Однако она также монотонно убывает с ростом содержания Ge. Для магнитного момента и коэрцитивной силы зависимости нелинейны и немонотонны, более того они полностью обратны друг другу с максимумом и минимумом, соответственно, при  $y = 1.8$ .

### $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ и $\text{Sm}_2\text{MnGa}_{6-y}\text{Ge}_y$ . Данные

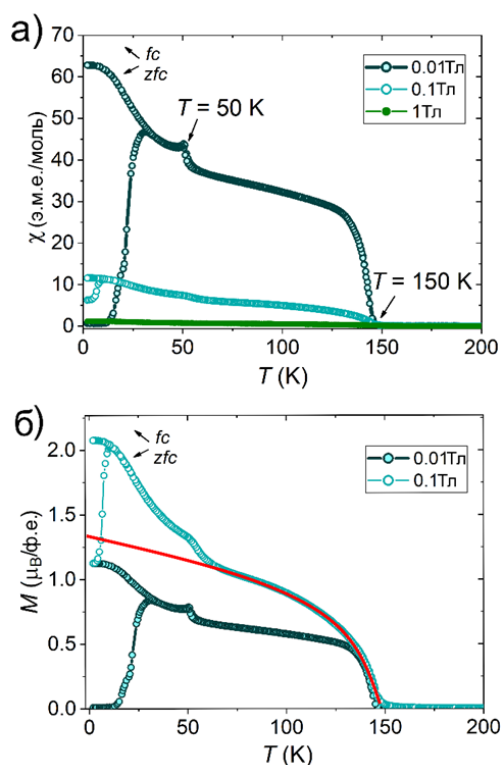


Рисунок 17. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и магнитного момента (б) для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$

магнитных измерений говорят о сложном магнитном поведении обеих фаз, указывающее также на наличие двух магнитоактивных подсистем: Mn и Sm, каждая из которых в отличие от фаз с Gd-Dy демонстрирует ферромагнитное упорядочение.  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  демонстрирует ферромагнитное упорядочение ниже  $T_{C1} = 150$  K. При  $T = 50$  K, которую мы определяем как  $T_{C2}$ , можно заметить пик, связанный с магнитным упорядочением подрешетки Sm (Рисунок 17а). Данный переход можно принять за антиферромагнитный, однако значительный рост намагниченности при дальнейшем охлаждении ниже 50 K предполагает более сложную схему магнитного упорядочения: при  $T_{C2}$  магнитные

моменты Sm выстраиваются вдоль главного направления, а затем постепенно поворачиваются в сторону объемной диагонали при дальнейшем охлаждении.

Значение магнитного момента насыщения ( $2.1 \mu_B$  на формульную единицу), определенное из полевых зависимостей намагниченности меньше, чем теоретический магнитный момент для четырех атомов Sm ( $0.72 \mu_B \times 4 = 2.88 \mu_B$ ). Учитывая, что кривая намагниченности выходит на насыщение уже при 0.1 Тл, магнитные моменты Sm и Mn можно определить по температурной зависимости магнитного момента (Рисунок

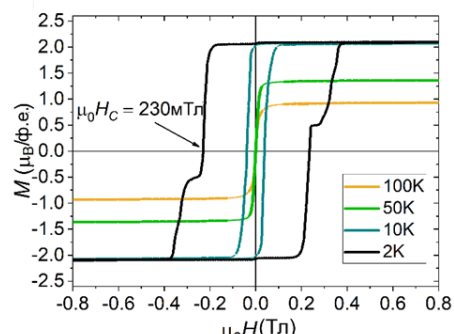


Рисунок 18. Петли магнитного гистерезиса для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$

17б), которая дает значение магнитного момента  $Mn$  равного  $\sim 1.3\mu_B$ , тогда магнитный момент для 4 атомов  $Sm$  составляет  $0.8\mu_B$  или  $0.2\mu_B$  на один атом  $Sm$ .

Петля магнитного гистерезиса при  $T = 2\text{ К}$  имеет нетипичный вид с наличием плато между  $\mu_0H = 0.25$  и  $0.3\text{ Тл}$ , что указывает на двухстадийный процесс перемагничивания (Рисунок 18). Мы предполагаем, что такое поведение вызвано относительно слабой связью между магнитными моментами  $Mn$  и  $Sm$ , а также высокой магнитокристаллической анизотропией  $Sm$ , поэтому магнитные моменты  $Mn$  могут начинать переориентироваться уже в малых полях. Из всех исследованных соединений данная особенность проявляется только для  $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ , что может быть связано с меньшей анизотропией магнитного момента РЗЭ и, как следствие, меньшими коэрцитивными силами, не превосходящими  $125\text{ мТл}$  в других изученных нами соединениях.

Для  $Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$  переход в ферромагнитное состояние происходит в две стадии

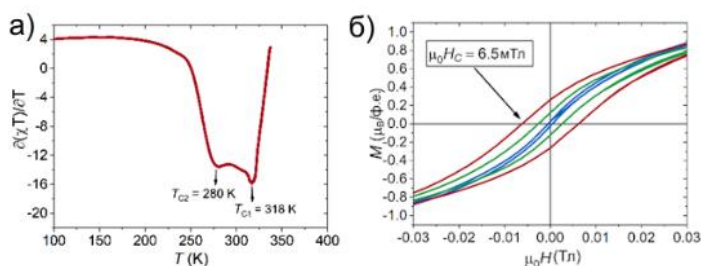


Рисунок 19. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), теплоемкости по Фишеру (а) и петли магнитного гистерезиса (б) для  $Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ .

при  $T_{C1} = 318\text{ К}$  и  $T_{C2} = 280$  и связаны с магнитным упорядочением  $Mn$  и  $Sm$ , соответственно (Рисунок 19а). Увеличение значений  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$ , вероятно, вызвано одновременно большим содержанием  $Mn$

в фазе, что должно привести к более сильным взаимодействиям  $Mn$ - $Mn$  и его большему влиянию на подрешетку  $Sm$ , и относительно небольшим содержанием  $Ge$ . Магнитный гистерезис начинает проявляться при температуре  $50\text{ К}$  и постепенно расширяется с понижением температуры до  $2\text{ К}$  (Рисунок 19б). Коэрцитивная сила равная  $\mu_0H_C = 6.5\text{ мТл}$  на порядки ниже, чем в случае  $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$  ( $\mu_0H_C = 230\text{ мТл}$ ).

Для  $Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$  были рассчитаны значения изменения магнитной энтропии ( $\Delta S_M$ ) по данным полевых зависимостей намагниченности, измеренных при  $400\text{--}240\text{ К}$  в магнитных полях до  $5\text{ Тл}$ . Максимальное значение  $|\Delta S_M|$  составляет  $\sim 0.3\text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\text{К}^{-1}$  при  $T = 300\text{ К}$  для магнитного поля

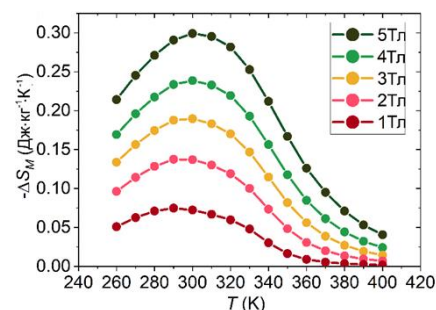


Рисунок 20. Температурные зависимости изменения магнитной энтропии ( $\Delta S_M$ ) в магнитных полях от  $1$  до  $5\text{ Тл}$  для  $Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ .

$\mu_0H = 5\text{ Тл}$  (Рисунок 20). Полученное значение меньше, чем для других  $Sm$ -содержащих фаз, где  $|\Delta S_M|$  может достигать  $0.8\text{--}6.0\text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Меньшее значение  $|\Delta S_M|$  можно объяснить

относительно маленьким магнитным моментом  $Sm$  и высокой концентрацией немагнитных

атомов в соединении. Также нами была рассчитана относительная охлаждающая способность ( $RCP$ ), которая составила около  $36 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

**Заключение.** Проведенное исследование фаз внедрения  $RT_8(\text{Ga,Ge})_3$ , где  $R = \text{Sm, Gd-Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$  в совокупности с анализом литературных данных показали, что в формировании кристаллических структур есть ряд общих закономерностей, которые выражаются в том, что тройные фазы внедрения общего состава  $RT_8\text{Ga}_3$  в большинстве случаев образуются только с РЗМ, для которых существует кубическая фаза  $\text{RGe}_3$ . В случае  $\text{Sm}$  и  $\text{Gd}$ , для которых фаз  $\text{RGe}_3$  не существует, их комбинация с  $\text{Mn}$  при условии частичного замещения  $\text{Ga}$  на  $\text{Ge}$  приводит к стабилизации кубических фаз внедрения ( $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ , где  $R = \text{Sm, Gd}$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ). Стоит также отметить важную роль  $\text{Ge}$ , при добавлении которого можно управлять фазообразованием и получать соединения с заданной кристаллической структурой. Так постепенное увеличение содержания  $\text{Ge}$  способствует переходу от фаз с малым содержанием  $3d$ -металла ( $RT_x(\text{Ga,Ge})_3$ , где  $R = \text{Tb, Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$ ) к сверхструктурным фазам с большим содержанием  $3d$ -металла ( $\text{R}_4\text{TGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ , где  $R = \text{Sm, Gd-Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ).

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в случае неупорядоченных фаз  $RT_x(\text{Ga,Ge})_3$ , где  $R = \text{Tb, Dy}$ ;  $T = \text{Cr, Mn}$  внедрение атома переходного металла приводит к смещению соседствующих атомов  $\text{Ga/Ge}$  из своей исходной позиции, на что указывает явное несферическое распределение электронной плотности вокруг позиции атомов  $\text{Ga/Ge}$ . Данное смещение приводит к расширению заполненного переходным металлом октаэдра и сжатию соседствующего пустого октаэдра. В ряде сверхструктурных фаз нами были обнаружены некоторые особенности кристаллического строения, которые заключаются в неполной заселенности позиции  $3d$ -металла. Присутствие вакансий в подрешетке атома переходного металла ( $T$ ) приводит к смещению части атомов  $\text{Ga}_2/\text{Ge}_2$  по направлению к вакансии, что вызывает локальные искажения структуры в области нахождения вакансии.

Согласно результатам магнитных измерений, нами было установлено, что несмотря на структурное родство  $\text{Cr}$ - и  $\text{Mn}$ -содержащих фаз, магнитное поведение фаз с разными  $3d$ -металлами отличается довольно значительно. Фазы с  $\text{Cr}$  демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при низких температурах с доминирующим вкладом подрешетки  $R$ , в то время как  $\text{Cr}$  остается немагнитным или слабомагнитным. Влияние  $\text{Cr}$  на подрешетку  $R$  становится заметным только при переходе к сверхструктурным фазам  $\text{R}_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ), которое проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме  $R$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ) ниже критической температуры  $T_N$ , о чем свидетельствует появление гистерезиса при низких температурах.

В фазах с Mn, напротив, помимо подрешетки R, подрешетка Mn также является магнитоактивной. Она упорядочивается ферромагнитно, причем наблюдается тенденция к увеличению  $T_C$  с увеличением содержания Mn в соединениях, т.е. при переходе от неупорядоченных фаз  $RMn_xGa_3$  к сверхструктурным  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ . Подрешетка Mn заметно влияет на подрешетку R ( $R = Gd-Dy$ ), вызывая ее частичное ферромагнитное упорядочение ниже  $T_C$ , а при низких температурах наблюдается неколлинеарный антиферромагнетизм, связанный с антиферромагнитным упорядочением оставшейся части магнитного момента подрешетки R. В случае же фаз с Sm мы наблюдаем коллинеарный ферромагнетизм, причем под влиянием Mn подрешетка Sm упорядочивается при температурах значительно выше типичных для него температур магнитного упорядочения. Наличие ферромагнитной составляющей в фазах ведет к появлению магнитного гистерезиса, причем наблюдаемые магнитный момент насыщения и коэрцитивная сила зависят как от природы атома R, так и от содержания Mn, увеличение концентрации которого ведет к соответственному увеличению и снижению данных характеристик.

Исследование зависимости магнитных свойств от содержания Ge в фазе  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  показало, что для достижения высоких значений  $T_C$  достаточно небольшой степени замещения Ga на Ge, которое уже позволяет получить фазу с высоким содержанием Mn, в то время как дальнейшее увеличение его содержания приведет к понижению  $T_C$ . Схожий подход можно использовать для достижения высокого магнитного момента в пределах одной фазы, однако содержание Ge в этом случае должно быть больше.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Кудреватых Н.В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. – М.: Изд-во Уральского университета, 2015. 202с.
2. Мушников Н.В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы. – М.: Изд-во Уральского университета, 2017. 170с.
3. J. Sakurai, K. Inaba, J. Schweizer. Spin glass states in compounds  $RMnGa$  (R; Rare earth metals) // *Solid State Communications*, 1993. V. 87. No. 11. P. 1073-1076.
4. Anna Galler, Semih Ener, Fernando Maccari, Imants Dirba, Konstantin P. Skokov, Oliver Gutfleisch, Silke Biermann and Leonid V. Pourovskii. Intrinsically weak magnetic anisotropy of cerium in potential hard-magnetic intermetallics // *Quantum Materials*. 2021. V. 6. P. 1-7.
5. J.L. Sarrao. Physics of  $YbInCu_4$  and related compounds // *Physica B*. 1999. 259—261. P. 128—133.

6. R. Roy Chowdhury, S. Dhara, I. Das, B. Bandyopadhyay, R Rawat. Large positive magnetoresistance in intermetallic compound  $\text{NdCo}_2\text{Si}_2$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. P.625-628.
7. A. Magnus G. Carvalho, Cleber S. Alves, Ariana de Campos, Adelino A. Coelho, Sergio Gama, and Flavio C. G. Gandra, Pedro J. von Ranke and Nilson A. Oliveira. The magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  compound under hydrostatic pressure // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97/ P. 1-4.
8. H. R. Ottl and Ch. Wałti. Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals // *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism.* 2000. V. 13. № 5. P. 837-847.
9. J. J. Rhyne and T. R. McGuire. Magnetism of Rare-Earth Elements, Alloys and Compounds // *IEEE Transactions on magnetics.* 1972. V.8. №. 1. P. 105-130.
10. C Petrovic, P G Pagliuso, M F Hundley, R Movshovich, J L Sarrao, J D Thompson, Z Fisk and P Monthoux. Heavy-fermion superconductivity in  $\text{CeCoIn}_5$  at 2.3 K // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2001. V. 13. P. 1-11.
11. Kobayashi, R.; Kaneko K.; Wakimoto, S. Powder Neutron Diffraction Study of  $\text{HoCoGa}_5$  // *J. Korean Phys. Soc.* 2013. V. 63, № 3. P. 337-340.
12. Cho J. Y., Moldovan M., Young D. P. and Chan J. Y., Crystal growth and magnetic properties of  $\text{Ln}_4\text{MGa}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}-\text{Er}$ ;  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2007. V. 19. P. 1-11.
13. Benavides K.A., Treadwell L. J., Campbell G. D., McDougald R. N., McCandless G. T., Chan J. Y. Structural stability and magnetic properties of  $\text{LnM}_x\text{Ga}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ;  $x < 0.2$ ) // *Polyhedron.* 2016. V. 114. P. 56-61.
14. Drake B.L., Grandjean F., Kangas M.J., Crystal growth, transport, and the structural and magnetic properties of  $\text{Ln}_4\text{FeGa}_{12}$  with  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho},$  and  $\text{Er}$  // *Inorg. Chem.* 2009. V. 42. P. 445-456.
15. Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A., Rare-earth chromium gallides  $\text{RE}_4\text{CrGa}_{12}$  ( $\text{RE} = \text{Tb}-\text{Tm}$ ) // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 409 - 415.
16. Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B., Development and Loss of Ferromagnetism Controlled by the Interplay of Ge Concentration and Mn Vacancies in Structurally Modulated  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  // *J. American Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 8998-9006.
17. Vasilenko L.O., Noga A.S., Grin Y.N., Koterlin M.D., Yarmolyuk Y.P., Crystal structure and some magnetic properties of  $\text{R}_4\text{MGa}_{12}$  compounds // *М: Металлография.* 1988. P. 216-220.
18. Kim S. H., Experimental and Theoretical Investigations of Structure-property Correlations in Magnetic Intermetallic. Submitted in accordance with the requirements of the degree of Doctor of Philosophy. // Arizona State University. 2007.

## ВЫВОДЫ

1. Выращены и охарактеризованы кристаллы фаз внедрения общего состава  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ). Показано, что структура фаз с малым содержанием  $3d$ -металла  $RT_xGa_3$  и  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ) является производной от структуры перовскита, где атом  $T$  частично заселяет позицию  $B$  катиона. Частичное замещение  $Ga$  на  $Ge$  приводит к образованию сверхструктурных фаз с большим содержанием переходного металла  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ),  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ) структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  структурного типа  $K_2PtCl_6$ .
2. Экспериментально показано, что в ряде случаев сверхструктурных фаз  $Dy_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ,  $Tb_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  наблюдаются отклонения от идеальных структур, выражающиеся в наличие вакансий в подрешетке переходного металла, что приводит к смещению атомов  $Ga/Ge$  из своих позиций по направлению к вакансии.
3. Магнитные измерения показали, что подрешетка  $Cr$  в неупорядоченных фазах  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) не вносит значимый вклад в магнитное поведение полученных соединений, которые демонстрируют антиферромагнитное упорядочение за счет подрешетки редкоземельного элемента. Однако, его влияние на подрешетку атомов  $R$  становится заметным в сверхструктурных фазах  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) с большим содержанием  $Cr$ , которое проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме  $R$ .
4. Установлено, что в фазах с  $Mn$ , помимо антиферромагнитного упорядочения подрешетки редкоземельного элемента, происходит ферромагнитное упорядочение  $Mn$ , причем сверхструктурное упорядочение, приводит не только к увеличению  $T_C$ , но и сильному взаимодействию двух магнитных подсистем. Упорядочение  $Mn$  вызывает частичное ферромагнитное упорядочение подрешетки редкоземельного элемента ( $R = Gd-Dy$ ), которое в области низких температур превращается в неколлинеарную магнитную структуру из-за антиферромагнитного упорядочения оставшейся части магнитного момента.
5. В фазах с  $Sm$  обе взаимодействующие подрешетки ( $Mn$  и  $Sm$ ) демонстрируют ферромагнитное упорядочение; причем под воздействием  $Mn$  подрешетка  $Sm$  упорядочивается при достаточно высоких температурах, а при переходе к фазе с большим содержанием  $Mn$  обе температуры Кюри значительно увеличиваются.
6. На примере фазы  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  показано, что магнитные характеристики ( $T_N$ ,  $T_C$ ,  $\mu_{нас}$  и  $\mu_0H_C$ ) чувствительны к содержанию  $Ge$  в фазе. Его увеличение приводит к незначительному снижению  $T_N$  и резкому падению  $T_C$ , а магнитный момент насыщения ( $\mu_{нас}$ ) и коэрцитивная сила ( $\mu_0H_C$ ) имеют обратные зависимости с максимумом и минимумом, соответственно, при  $y = 1.8$ .

## Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of science и/или Scopus.

1. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Mironov A.V., Khrykina O.N., Verchenko V.Yu., Stern R., Shevelkov A.V. Impact of Ge Doping on Structural and Magnetic Ordering in  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  and  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Tb, Dy}$ ;  $x \leq 0.25$ ,  $y \approx 1.0-3.3$ ). // *Inorganic Chemistry*. 2023. V. 62. №33. PP. 13348-13361. (JIF – 4.3 (WoS), Q1 по WoS; 0.875 п.л.; доля участия 60 %)
2. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Mironov A.V., Bogach A.V., Aksenov S.M., Lyssenko K.A., Shevelkov A.V. Interplay of two magnetic sublattices in related compounds  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  ( $x = 0.1-0.3$ ,  $y = 0.6-1.0$ ) and  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 3.0-3.5$ ) with different ordering of empty and filled  $(\text{Ga,Ge})_6$  octahedra. // *Dalton Transactions*. 2024. V. 53. №4. PP. 1506-1516. (JIF – 3.5 (WoS), Q1 по WoS; 0.69 п.л.; доля участия 60 %)
3. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Kozlyakova E.S., Aksenov S.M., Shevelkov A.V. Structural order and disorder within novel antiferromagnetic  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  and  $\text{R}_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  intermetallic compounds ( $\text{R} = \text{Tb, Dy}$ ). // *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. V.1010, 177109. (JIF – 5.8 (WoS), Q1 по WoS; 0.75 п.л.; доля участия 60 %)

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю профессору Шевелькову А.В. за руководство, помощь в работе и сопровождение на всех этапах исследования. Автор глубоко благодарен и признателен Халаниии Р.А. за наставничество, ценные советы и помощь в трактовке результатов при выполнении исследования. Также автор благодарен к.х.н. Верченко В.Ю., к.х.н. Миронову А.В., д.х.н. Аксенову С.М., к.ф.-м.н. Козляковой Е.С., к.ф.-м.н. Богачу А.В., Stern R., м.н.с. Хрыкиной О.Н. за проведение инструментальных экспериментов и помощь в интерпретации полученных данных. Автор благодарит коллег – сотрудников кафедры неорганической кафедры, в частности сотрудников лаборатории направленного неорганического синтеза за поддержку и ценные советы.