

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Кульчу Александр Николаевич**

**Фазы внедрения на основе кубической структуры RГаз в системах**

**R-T-(Ga,Ge) (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn)**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., чл.-корр. РАН А.В. Шевельков

Москва 2024

## Оглавление

1. Введение .....	5
2. Литературный обзор .....	11
2.1 Кубические фазы $R\text{Ga}_3$ в системах R-Ga .....	11
2.2 Тройные фазы, производные от $R\text{Ga}_3$ структурного типа $\text{AuCu}_3$ , в системах R-T-Ga .....	13
2.3 Кристаллические структуры фаз производных от кубической $R\text{Ga}_3$ в системах R-T-Ga .....	17
2.3.1 Фазы семейства $R_n\text{T}_m\text{Ga}_{3n+2m}$ .....	17
2.3.2 Неупорядоченные фазы $\text{RT}_x\text{Ga}_3$ .....	22
2.3.3 Сверхструктурные фазы типа $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$ .....	26
2.3.4 Сверхструктурные фазы $\text{R}_2\text{MnGa}_6$ .....	30
2.4. Магнитные свойства фаз, производных от кубической $R\text{Ga}_3$ .....	33
2.4.1 Общие сведения о магнетизме в $R\text{Ga}_3$ и производных от нее фазах .....	33
2.4.2 Магнитные свойства фаз семейства $R_n\text{T}_m\text{Ga}_{3n+2m}$ .....	35
2.4.3 Магнитные свойства фаз внедрения на основе $R\text{Ga}_3$ структурного типа $\text{AuCu}_3$ .....	39
2.5 Постановка задачи .....	48
3. Экспериментальная часть .....	50
3.1 Выращивание монокристаллов целевых фаз внедрения $\text{RT}_\delta(\text{Ga,Ge})_3$ , где R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn .....	50
3.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы .....	55
3.2 Измерение магнитных свойств и теплоемкости .....	66
4. Обсуждение результатов .....	67
4.1 Синтез и область гомогенности фаз внедрения $\text{RT}_\delta(\text{Ga,Ge})_3$ , где R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn .....	67
4.2 Кристаллические структуры фаз внедрения $\text{RT}_\delta(\text{Ga,Ge})_3$ , где R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn .....	71
4.2.1 Неупорядоченные фазы типа $\text{RT}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ ( R = Tb, Dy; T = Cr, Mn ) .....	71
4.2.2 Сверхструктурные фазы типа $\text{R}_4\text{T}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ ( R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn ) .....	76
4.2.3 Сверхструктурная фаза $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ .....	81
4.3 Магнитные свойства фаз внедрения $\text{RT}_\delta(\text{Ga,Ge})_3$ , где R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn .....	85
4.3.1 Магнитные свойства $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ ( y = 0, 0.3 ) и $\text{R}_4\text{CrGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ( R = Tb, Dy ) .....	85
4.3.2 Магнитные свойства неупорядоченных фаз $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ ( R = Tb, Dy ) .....	91

4.3.3 Магнитные свойства сверхструктурных фаз $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ( $R = Tb, Dy$ ) .....	98
4.3.4 Теплоемкость $RMn_xGa_3$ и $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ( $R = Tb, Dy$ ) .....	103
4.3.5 Зависимость магнитных свойств от содержания Ge на примере фазы $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ ( $y = 1.3-3.2$ ) .....	104
4.3.6 Магнитные свойства сверхструктурных фаз $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ и $Sm_2MnGa_{6-y}Ge_y$ .....	112
5. Заключение .....	120
5.1 Выводы .....	123
6. Список литературы .....	125
7. Приложения .....	140

### Используемые обозначения

РЗЭ	Редкоземельный элемент
РФА	Рентгенофазовый анализ
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РСМА	Рентгеноспектральный микроанализ
$o$	Заселенность позиции
$T_N$	Температура Нееля
$T_C$	Температура Кюри
$\theta_W$	Постоянная Вейса
$\mu_{\text{эфф.}}$	Эффективный магнитный момент
zfc-режим	Охлаждение в нулевом магнитном поле
fc-режим	Охлаждение в магнитном поле
$\mu_0 H_C$	Коэрцитивная сила
$\Delta S_M$	Изменение магнитной энтропии

## 1. Введение

### 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 [1-3]. Хорошо известно, что фазы в данных системах могут демонстрировать различные виды магнитного упорядочения [4-6], состояние спинового стекла [7-10], Кондо эффект [11], флуктуации валентности [12, 13], эффект гигантского магнетосопротивления [14, 15], магнетокалорический эффект [16-18], а также сверхпроводимость [19-22]. 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 [23-25] 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  $RGa_3$  (структурный тип  $AuCu_3$ ) 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  $HoCoGa_5$  и  $Ho_2CoGa_8$ , могут проявлять как сверхпроводящие свойства [26-28], так и магнитное упорядочение [29-32]. 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  $RT_8Ga_3$ , 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 = Pt ( $Er_4PtGa_{12}$  и  $Ho_4PtGa_{12}$  структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$ ) демонстрируют высокие значения магнетосопротивления в

220% и 900% соответственно [33]. Фазы с  $3d$ -металлами (Fe, Co) в основном являются антиферромагнетиками [34, 35], тогда как ферро- и ферримагнитные свойства были обнаружены для некоторых соединений с Cr и Mn.  $R_4CrGa_{12}$  ( $R = Tb, Dy$ ) демонстрируют ферримагнитное поведение с температурами магнитного упорядочения порядка 20 К [36],  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12}$  проявляет ферромагнетизм ( $T_C = 155$  К) [37], 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 [38] и в некоторых случаях противоречат друг другу [38, 39]. 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 сруктуры  $RGa_3$  в системах  $R - T - Ga(Ge)$ , где  $R = Sm, Gd - Dy$ ,  $T = Cr, Mn$ ;
2. Определение области гомогенности полученных соединений 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  $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$  (R = Sm, Gd – Dy; T = Cr, Mn)

Методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифракции определены составы, кристаллическое строение полученных соединений. Показана определяющая роль частичного замещения Ga на Ge в образовании сверхструктурных фаз типа  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$  и  $\text{R}_2\text{TGa}_6$ . 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 Ga на Ge на магнитные характеристики на примере фазы  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 1.8\text{--}3.4$ ). 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.

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Кубические фазы $RGa_3$ в системах R-Ga

В двойных системах R-Ga, где R= Sc, Y, La, Ce–Tm, Lu, несмотря на относительно большую разницу в размерах R и Ga, известны фазы структурного типа  $AuCu_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ), содержащие совместную плотную упаковку атомов R и Ga [40, 41]. Для начала ряда РЗЭ характерны фазы  $R_3Ga$  (R = La, Ce–Sm) (Рисунок 1а), в которых атомы Ga занимают позицию в вершинах, а атомы R – в центрах граней элементарной ячейки [41, 42]. Для конца ряда (R = Tb–Tm, Lu) известны уже соединения  $RGa_3$  (Рисунок 1б), где атомы R располагаются в вершинах, а атомы Ga – в центрах граней элементарных ячеек [43].

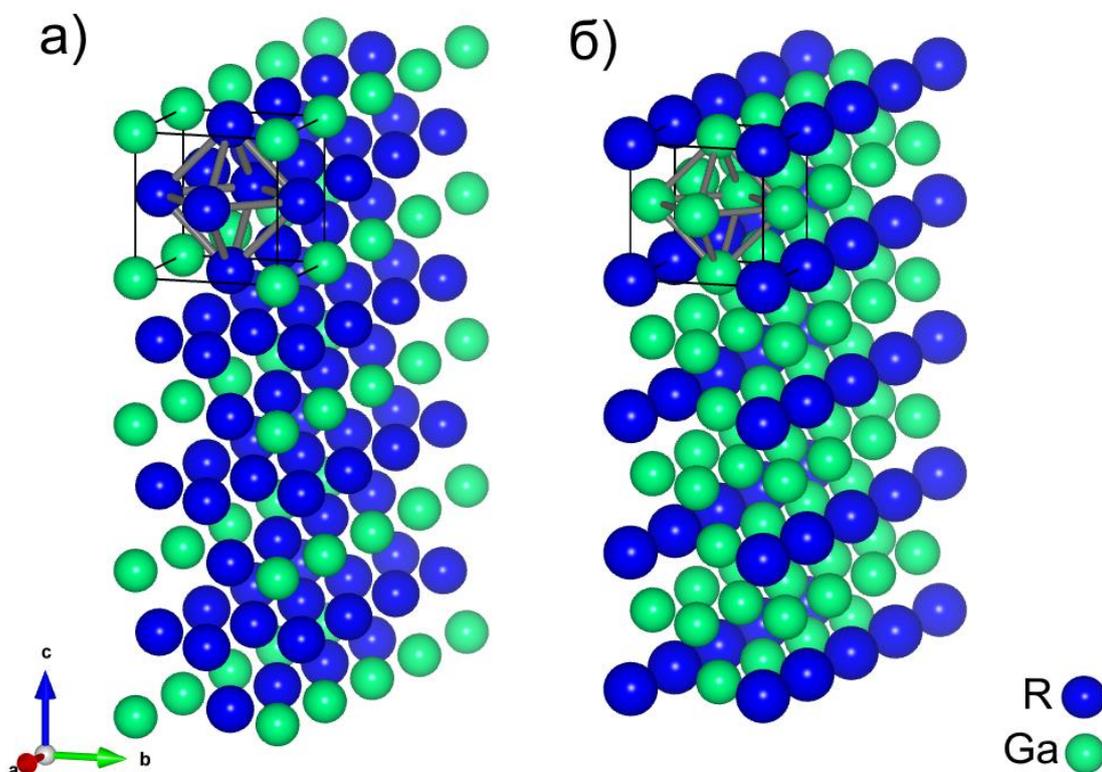


Рисунок 1. Элементарные ячейки и плотноупакованные слои атомов R и Ga в фазах  $R_3Ga$  (а) и  $RGa_3$  (б).

При переходе от фаз  $R_3Ga$  к  $RGa_3$  происходит заметное уменьшение параметров элементарных ячеек и соответственно межатомных расстояний. В таблице 1 представлены данные параметров элементарных ячеек и температурные интервалы их существования. Для некоторых R (Eu, Gd и Yb) фаз  $R_3Ga$  или  $RGa_3$  обнаружено не было.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек, межатомные расстояния и температуры распада фаз  $R_3Ga$  и  $RGa_3$  [41, 43]. Ошибка в определении параметра составляет 0.001 Å.

Фаза	Параметр $a$ , Å	Температурный интервал существования, °C
$La_3Ga$	5.660	<615
$Ce_3Ga$	5.400	<557
$Pr_3Ga$	5.510	<720
$Nd_3Ga$	4.676	<795
$Sm_3Ga$	5.390	<873
$TbGa_3$	4.285	1010-397
$DyGa_3$	4.271	1045-550
$HoGa_3$	4.227	<870
$ErGa_3$	4.211	<960
$TmGa_3$	4.197	<960
$LuGa_3$	4.169	<930
$ScGa_3$	4.095	<1030

Стабилизация фаз  $RGa_3$  при движении в ряде R слева направо объясняется уменьшением атомного радиуса R и, соответственно, уменьшением разницы между атомными радиусами R и Ga ( $\sim 1.35$  Å) [44]. В таблице 2 представлено закономерное уменьшение параметра элементарной ячейки  $RGa_3$  от атомного радиуса R.

Таблица 2. Значения атомных радиусов РЗЭ и периодов решеток  $RGa_3$  [43]. Ошибка в определении параметра составляет 0.001 Å.

Фаза $RGa_3$	Атомный радиус R, Å	Межатомные расстояния R-Ga, Å	$a$ , Å
$TbGa_3$	1.800	3.030	4.285

DyGa <sub>3</sub>	1.795	3.020	4.271
HoGa <sub>3</sub>	1.788	2.989	4.227
ErGa <sub>3</sub>	1.780	2.980	4.211
TmGa <sub>3</sub>	1.768	2.968	4.197
LuGa <sub>3</sub>	1.751	2.948	4.169

Частичное замещение атомов Ga атомами *p*-элементов четвертой группы (Si, Ge или Sn) в RGa<sub>3</sub> может приводить к стабилизации кубических фаз RGa<sub>3</sub>. Так, в работе [45] был получен твердый раствор замещения DyGa<sub>3-y</sub>Sn<sub>y</sub> ( $y = 0.5-2.2$ ) со структурой AuCu<sub>3</sub> стабильной вплоть до комнатной температуре, в то время как кубический DyGa<sub>3</sub> стабилен в интервале температур от 1045 до 550 °С. Также подобное замещение может способствовать образованию кубической фазы с элементом R, для которого исходного соединения RGa<sub>3</sub> не существует, что наблюдается для R = Sm. Соединения SmGa<sub>3</sub> с кубической структурой обнаружено не было, а из литературы известна фаза  $\epsilon$ -SmGa<sub>x</sub> ( $2 < x < 4$ ), являющаяся производной от структурного типа AlB<sub>2</sub> [46]. Частичное замещение атомов Ga на Ge приводит к образованию тройного соединения SmGa<sub>0.8</sub>Ge<sub>2.2</sub> структурного типа AuCu<sub>3</sub> [47].

## 2.2 Тройные фазы, производные от RGa<sub>3</sub> структурного типа AuCu<sub>3</sub>, в системах R–T–Ga

В тройных системах R–T–Ga существует ряд фаз со структурами производными от кубической RGa<sub>3</sub>. Эти соединения образуются в основном двумя способами: путем срастания нескольких структурных блоков или внедрения. Примером первой группы фаз является гомологический ряд R<sub>n</sub>T<sub>m</sub>Ga<sub>3n+2m</sub>, фазы которого образуются при срастании и чередовании блоков RGa<sub>3</sub> (тип AuCu<sub>3</sub>) и TGa<sub>2</sub> (тип PtHg<sub>2</sub>) в разной последовательности. Чередование одного блока RGa<sub>3</sub> с TGa<sub>2</sub> приводит к формированию фаз состава RTGa<sub>5</sub> (тип HoCoGa<sub>5</sub>), а при чередовании двух блоков RGa<sub>3</sub> и одного TGa<sub>2</sub> образуются соединения R<sub>2</sub>TGa<sub>8</sub> (тип Ho<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub>).

Кубические фазы внедрения образуются путем заполнения атомами переходного элемента T октаэдрических пустот Ga<sub>6</sub>. Состав таких соединений можно выразить общей формулой RT<sub>δ</sub>Ga<sub>3</sub>, где δ – степень заполнения пустот Ga<sub>6</sub>. Стоит отметить, что размер исходной октаэдрической пустоты Ga<sub>6</sub> в фазах RGa<sub>3</sub> недостаточен для

встраивания атомов *d*-металла. Так поперечный размер полости составляет всего 1.6 Å, тогда как диаметр атома переходного элемента составляет 2.5-3 Å. Поэтому, внедрение атомов Т осуществляется за счет небольшого смещения атомов Ga из своего исходного положения (0, 1/2, 1/2) в положение (x, 1/2, 1/2), что приводит к расширению заполненного октаэдра, а также к сжатию и искажению соседствующего пустого октаэдра Ga<sub>6</sub>, что делает невозможным его заполнение гостевым атомом (Рисунок 2). Таким образом, максимально возможно заполнение только половины всех октаэдрических пустот Ga<sub>6</sub>.

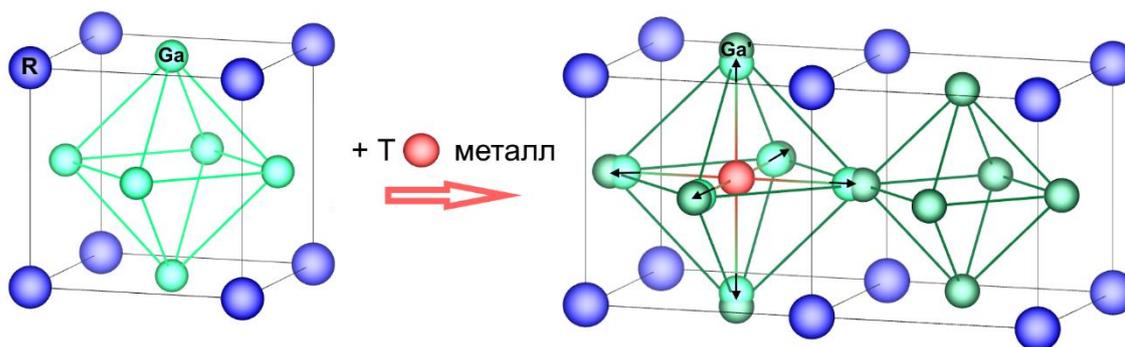


Рисунок 2. Исходный октаэдр Ga<sub>6</sub> в структуре кубической фазы RGa<sub>3</sub>, его увеличение и уменьшение, сопровождающееся смещением атомов Ga в позицию Ga' при внедрении атома Т металла.

Заполнение пустот Ga<sub>6</sub> может происходить как неупорядоченным, так и упорядоченным образом. Последнее приводит к образованию сверхструктурных фаз. При малой степени заполнения  $\delta$  октаэдров Ga<sub>6</sub> атомами Т образуются неупорядоченные фазы RT<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> ( $x < 0.25$ ), а при упорядоченном заполнении четверти ( $\delta = 0.25$ ) и половины ( $\delta = 0.5$ ) всех октаэдрических пустот Ga<sub>6</sub> формируются сверхструктурные фазы R<sub>4</sub>TGa<sub>12</sub> и R<sub>2</sub>TGa<sub>6</sub>, принадлежащие структурным типам Y<sub>4</sub>PdGa<sub>12</sub> и K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> соответственно.

Подобные октаэдрические пустоты Ga<sub>6</sub> присутствуют и в фазах семейства R<sub>n</sub>TGa<sub>3n+2</sub> при  $n = 2$  (R<sub>2</sub>TGa<sub>8</sub>). В данных фазах расстояния между противоположными атомами Ga в октаэдре Ga<sub>6</sub> также меньше атомных радиусов переходных металлов (Т), поэтому его внедрение сопровождается аналогичным расширением заполненного октаэдра TGa<sub>6</sub> и сжатием соседнего пустого Ga<sub>6</sub>. Таким образом, внедрение гостевого

атома возможно также не более чем в половину всех октаэдров  $Ga_6$ , что приводит к образованию фаз  $R_4T_3Ga_{16}$ .

На сегодняшний день известен целый ряд производных фаз на основе кубической структуры  $RGa_3$  в системах  $R-T-Ga$ , где  $R = Y, Sm-Lu$ , а  $T = Cr-Ni, Pd$  и  $Pt$  [27, 29, 31-39, 48-55]. На рисунке 3 представлено разнообразие их кристаллических структур, где можно проследить эволюцию образования фаз при чередовании блоков  $RGa_3$  и  $TGa_2$  и внедрении атомов гостевых атомов  $T$ . В таблице 3 даны комбинации редкоземельных элементов  $R$  с переходными металлами  $T$ , для которых известны производные фазы от  $RGa_3$ .

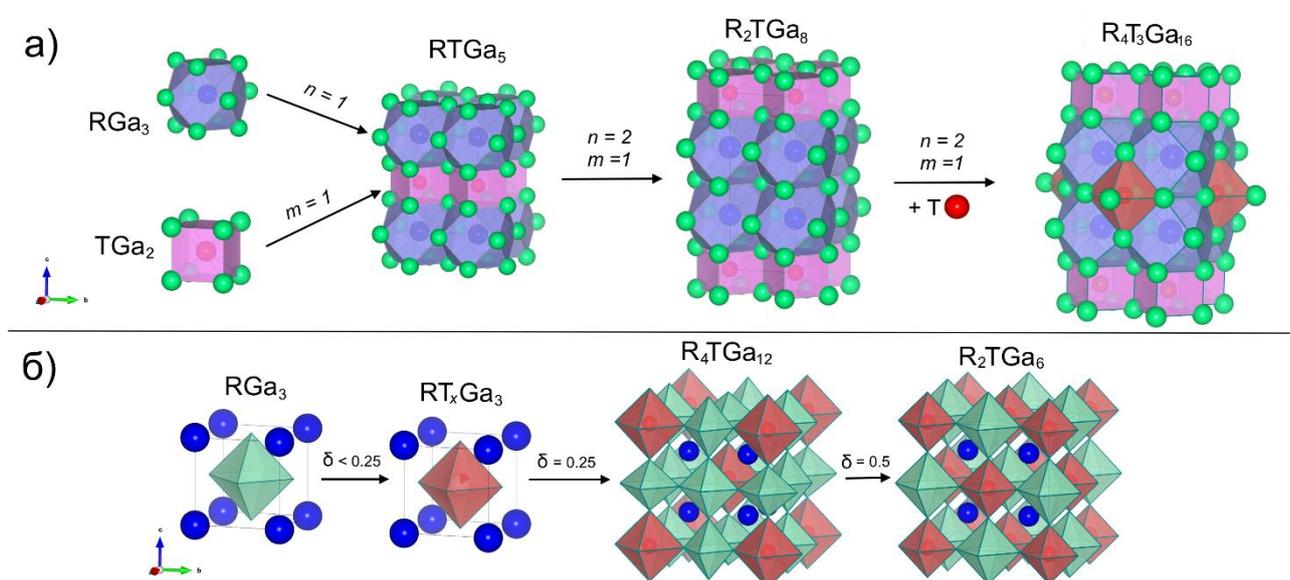


Рисунок 3. Образование тройных фаз, производных от кубической структуры  $RGa_3$ , путем срастания блоков  $RGa_3$  и  $TGa_2$  (а) и внедрения атомов  $d$ -элементов ( $T$ ) в октаэдрические пустоты  $Ga_6$  (б). Степень заполнения пустот отмечена как  $\delta$ .

Таблица 3 – Известные тройные фазы, производные от кубической структуры  $RGa_3$  для различных R и T.

Фаза \ R	Y	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
$RGa_3$ [43] (тип $AuCu_3$ )	-	-	-	+	+	+	+	+	+
$RT_xGa_3$ [34, 49-51]	-	-	-	?	Mn	Cr-Co	Cr-Co	Mn, Fe	-
$R_4TGa_{12}$ [33, 35-38] (тип $Y_4PdGa_{12}$ )	Mn, Pd, Pt	Fe	-	Cr, Fe, Ni, Pd, Pt	-				
$R_2TGa_6$ [39, 54, 55] (тип $K_2PtCl_6$ )	-	Mn	Mn	Mn	-	-	-	-	-
$RTGa_5$ [27, 29] (тип $HoCo-$ $Ga_5$ )	-	-	-	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni
$R_2TGa_8$ [30- 32] (тип $Ho_2CoGa_8$ )	Co	-	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni	Co, Fe, Ni
$R_4T_3Ga_{16}$ [52] (тип $Sm_4Co_3Ga_{16}$ )	-	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	-

## 2.3 Кристаллические структуры фаз производных от кубической $R\text{Ga}_3$ в системах $R\text{-T-Ga}$

### 2.3.1 Фазы семейства $R_nT_m\text{Ga}_{3n+2m}$

Тройные фазы в семействе  $R_nT_m\text{Ga}_{3n+2m}$ , где  $R = \text{Y, Sc, Sm, Gd-Tm, Lu}$ , а  $T = \text{Fe-Ni}$  [27, 29-32, 52], кристаллизуются в тетрагональных структурах типа  $\text{HoCoGa}_5$  и  $\text{Ho}_2\text{CoGa}_8$ . Их кристаллические структуры можно рассматривать как срастание чередующихся в определенной последовательности слоев  $R\text{Ga}_3$  (тип  $\text{AuCu}_3$ ) и  $T\text{Ga}_2$  (тип  $\text{PtHg}_2$ ) вдоль оси  $c$ , где индексы  $n$  и  $m$  относятся к количеству слоев  $R\text{Ga}_3$  и  $T\text{Ga}_2$  соответственно.

При  $n = 1$  и  $m = 1$  происходит чередование одного слоя  $R\text{Ga}_3$  и одного слоя  $T\text{Ga}_2$ , что приводит к образованию фаз  $R\text{TGa}_5$  структурного типа  $\text{HoCoGa}_5$  ( $P4/mmm$ ,  $a \sim 4.2 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 6.5 \text{ \AA}$ ) (Рисунок 4а) [27, 29]. Атомы в структуре занимают 4 независимые позиции. Атомы  $R$  и  $T$ , располагаясь в центрах кубооктаэдров  $\text{Ga}_{12}$  и квадратных призм  $\text{Ga}_8$ , занимают позиции  $1a$  (0; 0; 0) и  $1b$  (0; 0;  $\frac{1}{2}$ ) соответственно. Атомы  $\text{Ga}$  занимают две позиции:  $\text{Ga}1 - 1c$  ( $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ; 0),  $\text{Ga}2 - 4i$  (0;  $\frac{1}{2}$ ;  $z$ , где  $z \sim 0.3$ ). Позиция  $\text{Ga}1$  представляет собой атомы  $\text{Ga}$ , которые располагаются в одном слое с атомами  $R$ . Атомы  $\text{Ga}2$  образуют квадратные сетки в месте сочленения кубооктаэдров  $R\text{Ga}_{12}$  и квадратных призм  $T\text{Ga}_8$ . Координата  $z$  атома  $\text{Ga}2$  – единственный параметр, который не фиксируется симметрией, и вместе с параметром  $c$  определяет толщину блоков  $R\text{Ga}_3$  и  $T\text{Ga}_2$ . Кубооктаэдры  $R\text{Ga}_{12}$  несколько искажены и сжаты вдоль оси  $c$ , о чем свидетельствуют относительно небольшое различие между расстояниями  $R\text{-Ga}1$  ( $\sim 2.92\text{-}2.99 \text{ \AA}$ ) и  $R\text{-Ga}2$  ( $\sim 2.88\text{-}2.97 \text{ \AA}$ ) (Рисунок 3 б). Данные межатомные расстояния сопоставимы с расстояниями  $R\text{-Ga}$  в различных бинарных соединениях  $R\text{Ga}$  [56],  $R\text{Ga}_2$ [57-60] и  $R\text{Ga}_3$ [43], где они варьируются в интервале  $2.80\text{-}3.05 \text{ \AA}$  в зависимости от конкретного  $R$ . Расстояния  $T\text{-Ga}2$  составляют порядка  $\sim 2.44\text{-}2.51 \text{ \AA}$  (Рисунок 4б), что также находится в диапазоне типичных расстояний  $T\text{-Ga}$  ( $2.4\text{-}2.8 \text{ \AA}$ ) в бинарных соединениях  $\text{FeGa}_3$  [61, 62],  $\text{CoGa}_3$  [63, 64],  $\text{Ni}_2\text{Ga}_3$  [65, 66].

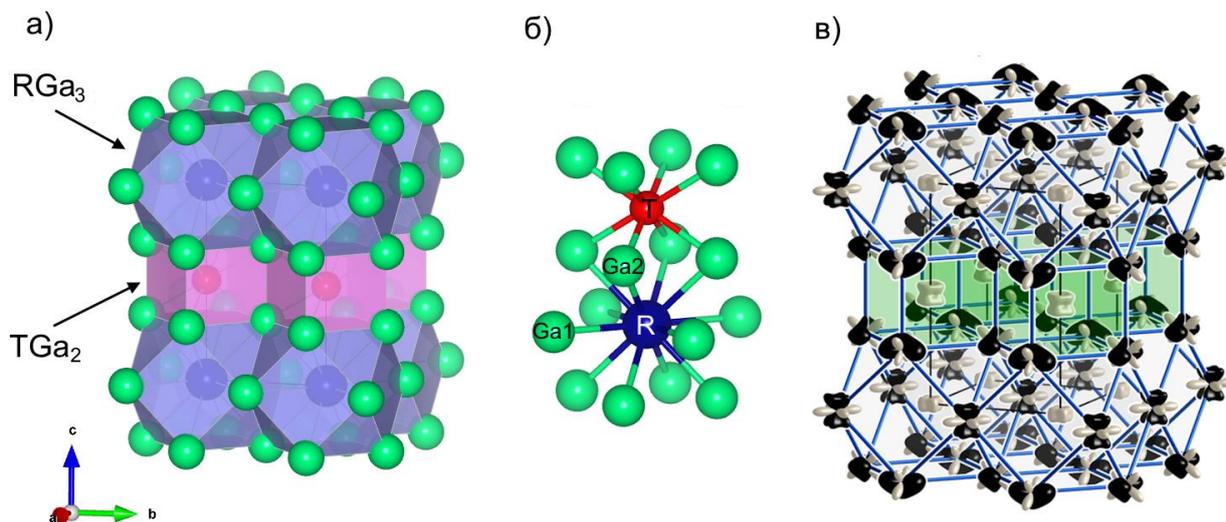


Рисунок 4. Кристаллическая структура  $RTGa_5$ , образованная чередованием блоков  $R_2Ga_3$  и  $TGa_2$  (а), межатомные связи  $R-Ga_1$ ,  $R-Ga_2$ ,  $T-Ga_2$  (б), схема химического давления в  $ScNiGa_5$  (в); поверхности представлены черным цветом там, где давление отрицательное (что показывает стремление к сжатию структуры), и белым цветом для направлений, вдоль которых давление положительное (способствует расширению структуры) [72].

Добавление еще одного слоя  $R_2Ga_3$  ( $n = 2$  и  $m = 1$ ) ведет к образованию фаз  $R_2TGa_8$  структурного типа  $Ho_2CoGa_8$  ( $P4/mmm$ ), где  $R$  ( $R = Gd-Tm, Lu$ ) и  $T$  ( $T = Fe-Ni$ ) занимают позиции  $2g$  ( $0; 0; z, z \sim 0.30$ ),  $1a$  ( $0; 0; 0$ ) соответственно, а  $Ga$  имеет три независимые позиции:  $Ga_1 - 2e$  ( $0; 0.5; 0.5$ ),  $Ga_2 - 2h$  ( $0.5; 0.5; z, z \sim 0.29$ ) и  $Ga_3 - 4i$  ( $0; 0.5; z, z \sim 0.11$ ) (Рисунок 5). В зависимости от атомов  $R$  и  $T$  периоды элементарной ячейки  $a \sim 4.24-4.27$  Å и  $c \sim 11.05-11.1$  Å, а отношение  $c/a$  соответственно составляет примерно 2.6. Каждый атом  $R$  также располагается в центре кубооктаэдра  $Ga_{12}$  с длинами связей  $R-Ga_1/R-Ga_3 \sim 2.93-2.97$  Å и  $R-Ga_2 \sim 2.95-3.0$  Å, а атом  $T$  – в центре квадратной призмы  $Ga_8$  с  $T-Ga_1 \sim 2.45-2.5$  Å.

Фазы  $R_nT_mGa_{3n+2m}$  были получены только для небольшого ряда  $3d$  элементов ( $Fe-Ni$ ) и тяжелых РЗЭ, в отличие от индивидов  $R_nT_mIn_{3n+2m}$ , которые известны для большого диапазона РЗЭ и переходных элементов [26-28, 67-71]. Этот факт, вероятно, вызван размерными факторами атомов. В работе [72] авторы на примере соединения  $ScNiGa_5$  показали теоретические расчеты распределения внутреннего (химического) давления в структурах типа  $HoCoGa_5$  (Рисунок 4в). Полученное распределение показывает, что на

атомы Ga действует отрицательное давление по направлению к соседним атомам Ga, что указывает на стремление к сокращению длины связей Ga–Ga. При этом на атомы Ga также действует положительное давление по направлению к соседним атомам Sc и Ni, а Sc и Ni аналогично испытывают положительное давление по направлению к окружающим их атомам Ga, что указывает на стремление к увеличению длины связей Sc-Ga и Ni-Ga. Такое распределение химического давления говорит о конкуренции между взаимодействиями Ga-Ga, стремящихся сжать структуру и взаимодействиями Sc-Ga и Ni-Ga, стремящихся к расширению структуры. Эти напряжения имеют свои последствия для стабильности фаз  $R_nT_mGa_{3n+2m}$ . Sc и Ni в структуре ScNiGa<sub>5</sub> уже немного велики для своего координационного окружения, и замена их на атомы более крупного размера приведет к еще большему увеличению напряжений в структуре, в конечном итоге приведя к тому, что этот структурный тип проиграет другим конкурирующим более выгодным структурным типам, таким как BaMg<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> [73], Ce<sub>2</sub>NiGa<sub>10</sub> [74, 75], что и наблюдается для крупных R (La-Pr).

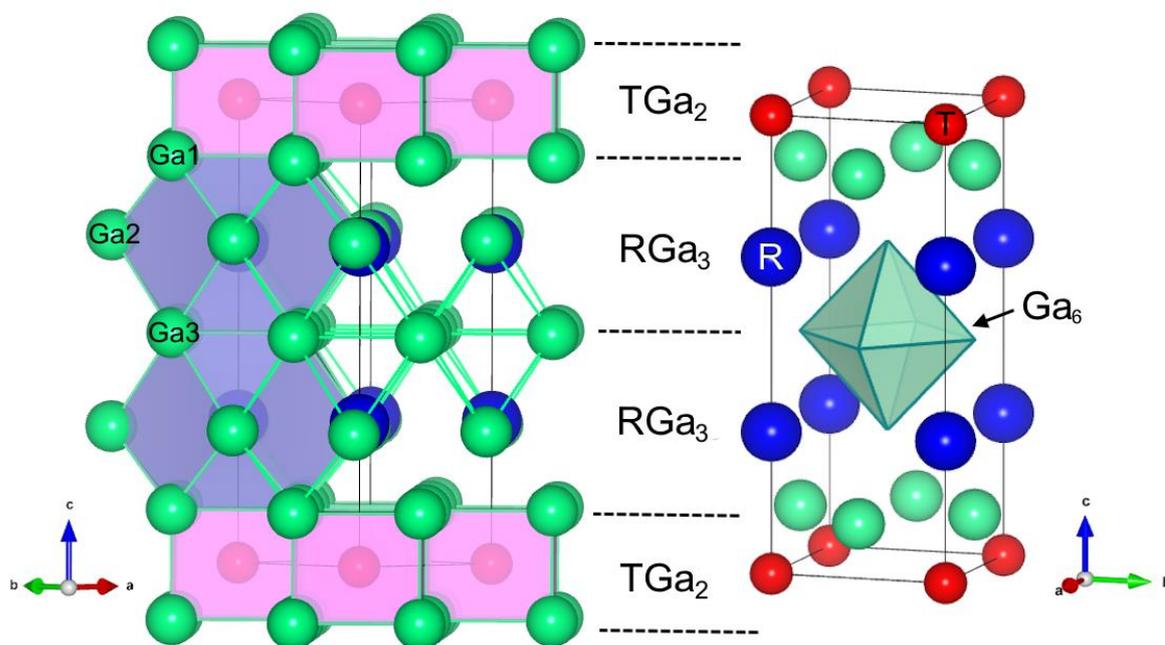


Рисунок 5. Кристаллическая структура  $R_2TGa_8$ , координационное окружение атомов R и T и образование пустого октаэдра  $Ga_6$  за счет срастания двух слоев  $RGa_3$ .

Чередование двух слоев  $R\text{Ga}_3$  в кристаллической структуре  $R_2\text{TGa}_8$  приводит к образованию пустого октаэдра  $\text{Ga}_6$  в центре элементарной ячейки (Рисунок 4). Заполнение данной октаэдрической пустоты  $\text{Ga}_6$  атомами  $T$  ведет к образованию производных фаз  $R_4\text{T}_3\text{Ga}_{16}$  (Рисунок 6). На сегодняшний день подобные фазы были получены только для  $T = \text{Co}$  с  $R = \text{Sm-Er}$  [52].

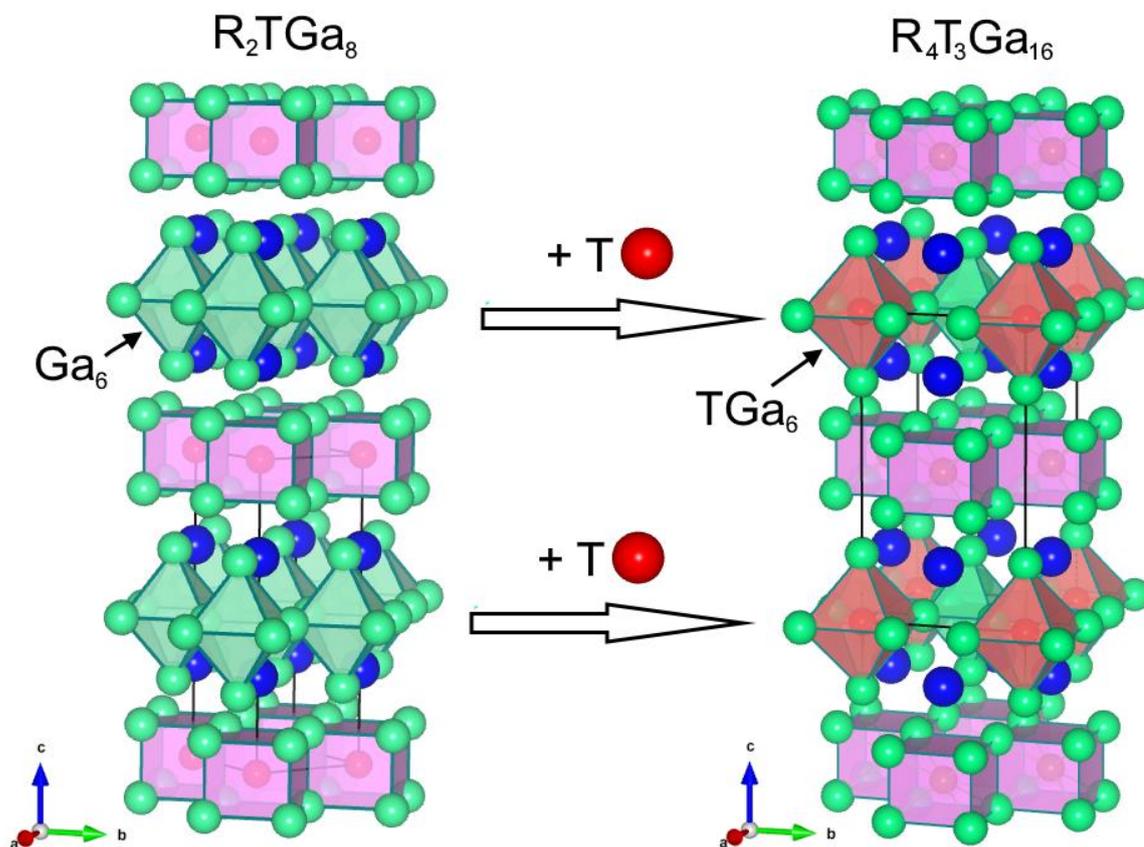


Рисунок 6. Образование фазы  $R_4\text{T}_3\text{Ga}_{16}$  за счет внедрения атома  $T$  в октаэдр  $\text{Ga}_6$  в структуре  $R_2\text{TGa}_8$

Внедрение атома  $\text{Co}$ , вызывает сверхструктурное упорядочение, что ведет к увеличению параметра  $a$  в  $\sqrt{2}$  раз с  $\sim 4.2 \text{ \AA}$  до  $\sim 6.0 \text{ \AA}$ , в то время как параметр  $c$  остается неизменным. Также атомы  $\text{Co}$  занимают уже две кристаллографически независимые позиции:  $\text{Co1} - 2e (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$  и  $\text{Co2} - 1a (0; 0; 0)$ , атомы  $\text{Ga} - 4$  позиции:  $\text{Ga1} - 8r (\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \sim 0.38)$ ,  $\text{Ga2} - 2h (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \sim 0.20)$ ,  $\text{Ga2}' - 2g (0; 0; \sim 0.22)$  и  $\text{Ga3} - 4j (\sim 0.28; \sim 0.28; 0)$ , а атомы  $R -$  позицию  $4i (0; \frac{1}{2}; 0.2)$ . Дополнительный атом  $\text{Co}$  заполняет половину всех имеющихся октаэдров  $\text{Ga}_6$  (Рисунок 7а). Внедрение атома  $\text{Co}$  сопровождается смещением атома  $\text{Ga}$  из позиции  $\text{Ga2}$  в  $\text{Ga2}'$  с образованием расстояний  $\text{Co-Ga}$  в  $\sim 2.3-$

2.4 Å (сравнимы с суммой их атомных радиусов  $\sim 1.35$  Å для Ga и  $\sim 1.25$  Å для Co [76] и с типичными значениями межатомных расстояний для этой пары атомов в других известных интерметаллидах [63, 64]), т.е. происходит расширение исходного октаэдра Ga<sub>6</sub>. В это же время соседствующие пустые октаэдры Ga<sub>6</sub> значительно сжимаются, так что расстояние от его центра до вершин становится  $\sim 1.9$ – $2.2$  Å, что гораздо меньше типичного расстояния Co-Ga, поэтому заполнение всех октаэдров не происходит (Рисунок 7б, в). Расширение октаэдра Ga<sub>6</sub> вследствие внедрения в него атома Co ведет к увеличению расстояний Ga–Ga с  $\sim 3.1$  Å до  $\sim 3.4$  Å в заполненном октаэдре и уменьшению в соседствующем пустом октаэдре Ga<sub>6</sub> до  $\sim 2.9$  Å.

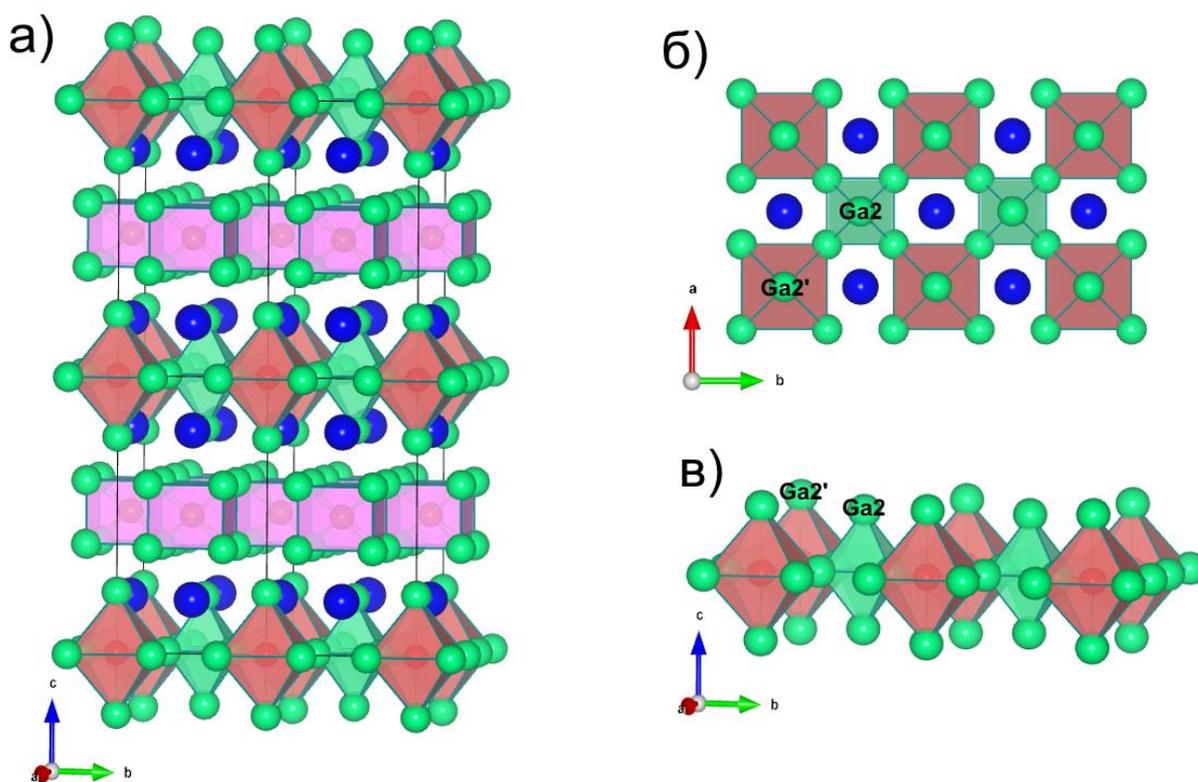


Рисунок 7. Кристаллическая структура R<sub>4</sub>T<sub>3</sub>Ga<sub>16</sub> (а), чередование расширенных заполненных (красные) и сжатых пустых (зеленых) октаэдров Ga<sub>6</sub> в кристаллической структуре R<sub>4</sub>T<sub>3</sub>Ga<sub>16</sub> (б, в).

Так как расстояния Co–Ga в октаэдре Ga<sub>6</sub> не могут быть короче  $\sim 2.3$  Å, то это предположительно устанавливает предел образование фазы в ряду РЗЭ с наименьшим R

= Er, несмотря на то, что родительская структура  $R_2CoGa_8$  распространяется вплоть до Lu. С другой стороны, кажется, что расширение структуры путем замещения R большим радиусом не должно ограничиваться. Но тут важно отметить, что R-центрированные кубоктаэдры  $Ga_{12}$  имеют общую квадратную грань из атомов Ga2 с Co-центрированными призмами  $Ga_8$ . Поскольку межатомные расстояния в блоках  $CoGa_2$  остаются неизменными при переходе от структуры  $R_2TGa_8$  к  $R_4T_3Ga_{16}$ , то и предел замещения атомов R одинаков для обеих серий и останавливается на Sm.

### 2.3.2 Неупорядоченные фазы $RT_xGa_3$

Тройные фазы  $RT_xGa_3$  ( $R = Dy-Tm$ ,  $T = Cr-Co$ ) [34, 49-51], производные от кубического  $RGa_3$ , образуются за счет неупорядоченного внедрения атомов T в октаэдрические пустоты  $Ga_6$ . В большинстве случаев данные фазы образуются при  $x < 0.25$ , когда заполнено менее четверти октаэдрических пустот. Их кристаллические структуры упрощенно можно описать в рамках структурного типа перовскита  $ABO_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ), где атомы R занимает позицию A катиона –  $1a$  (0; 0; 0), атомы T частично заселяют позицию B катиона –  $1b$  ( $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ), а Ga – позицию  $3c$  (0;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ). Кристаллическая структура фаз состоит из кубоктаэдров  $RGa_{12}$ , заполненных и пустых октаэдров  $TGa_6$  и  $Ga_6$  (Рисунок 8а, б).

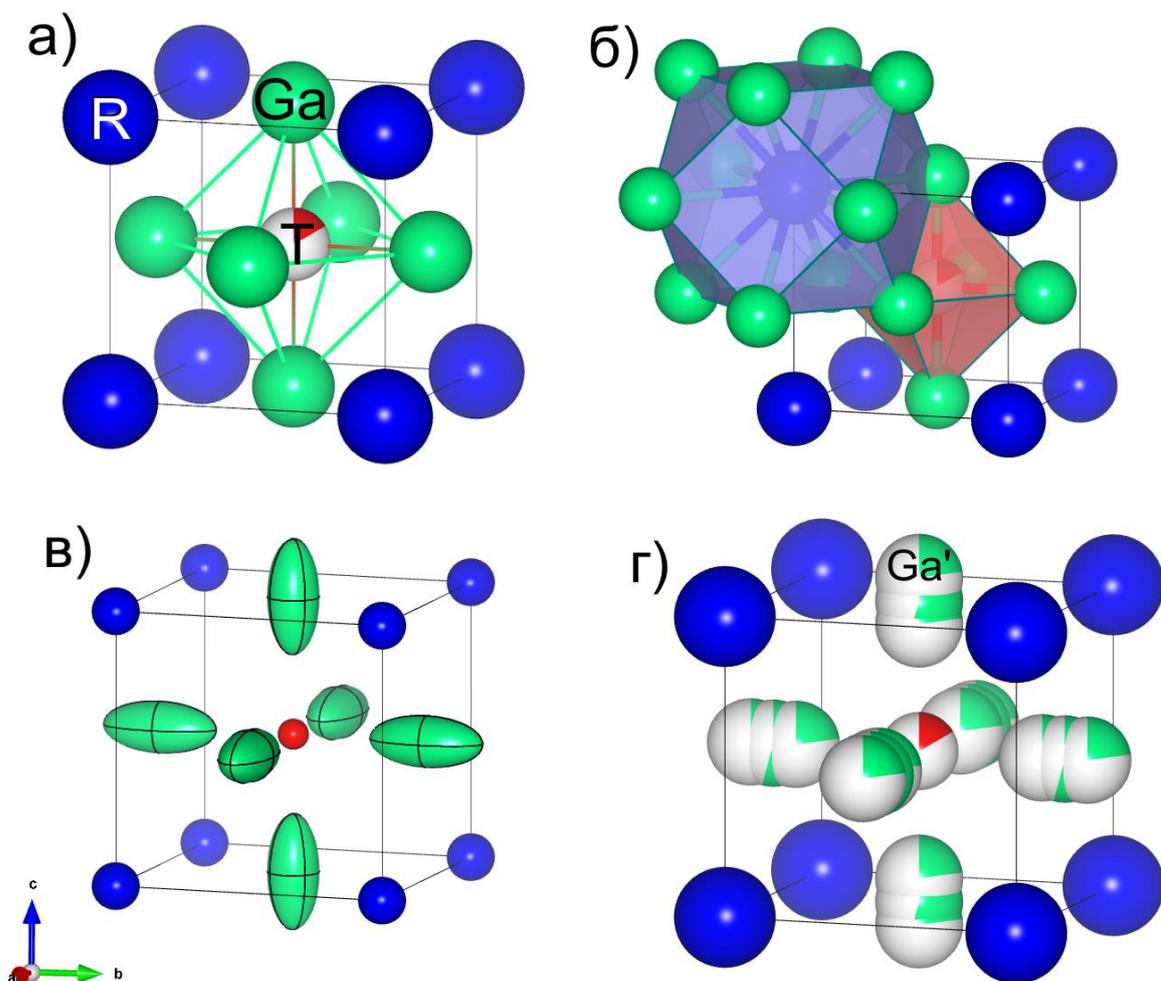


Рисунок 8. Кристаллическая структура неупорядоченных фаз  $RT_xGa_3$  (а), координационные полиэдры для атомов R и T (б), описание смещения атомов Ga анизотропными параметрами атомного смещения Ga (в) или введением дополнительной частично заселенной позиции  $Ga'$  (г).

За счет внедрения атома T параметры элементарных ячеек увеличиваются по сравнению с таковыми для исходных фаз  $RGa_3$  в среднем на  $\sim 0.01-0.02 \text{ \AA}$  (Таблица 4). Помимо увеличения параметров элементарных ячеек, внедрение атома T также приводит к смещению части атомов Ga из позиции  $3c (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ . В различных работах смещение атомов Ga описывают двумя способами: анизотропными параметрами атомного смещения атомов Ga [51], либо введением дополнительной частично заселенной позиции  $6f (x; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ , где  $x \sim 0.06-0.08$  [49] (Рисунок 8в, г). Так, в случае  $T =$

Cr, заселенность позиции которого составляет  $x = 0,152$  и  $0,139$  для Ho и Er соответственно, авторы работы [51] описывают смещение части атомов Ga анизотропными параметрами атомного смещения. Для  $T = Mn$  при малых значениях  $x \sim 0.05-0.08$  смещение Ga описывают таким же образом, а при увеличении  $x$  до  $\sim 0.1-0.15$  вводят дополнительную позицию Ga' ( $\sim 0.08; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$ ) [49]. Для фаз с  $T = Fe$  и  $Co$ , несмотря на малую заселенность их позиций в структуре, использовали описание только с введением дополнительной частично заселенной позиции Ga' ( $\sim 0.06; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$ ) и ( $\sim 0.08; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$ ). Во всех этих случаях заселенность позиции Ga' не связывали с заселенностью позиции переходного металла T, но корреляция между ними существует – чем больше заселенность позиции атома T, тем выше они и для Ga', причем заселенность Ga' всегда немного больше заселенности позиции атома T.

Таблица 4. Сравнение параметров элементарных ячеек неупорядоченных фаз  $RT_xGa_3$ [34, 49-51] и исходных фаз  $RGa_3$  [43].

$RCr_xGa_3$		$HoCr_{0.15}Ga_3$	$ErCr_{0.14}Ga_3$	
$a, (\text{Å})$		4.251(1)	4.238(1)	
$RMn_xGa_3$	$DyMn_xGa_3(\text{куб})/$ $DyMn_xGa_3(\text{тетр.})$	$HoMn_{0.08}Ga_3$ $HoMn_{0.15}Ga_3$	$ErMn_{0.04}Ga_3$ $ErMn_{0.11}Ga_3$	$TmMn_{0.05}Ga_3$ $TmMn_{0.09}Ga_3$
$a, (\text{Å})$	4.2678(9) - 4.2752(9)/ $a = 4.258(2), c = 4.307(2)$	4.2387(2) 4.2516(1)	4.2303(3) 4.2351(2)	4.2085(4) 4.2195(2)
$RFe_xGa_3$		$HoFe_{0.11}Ga_3$ $HoFe_{0.16}Ga_3$	$ErFe_{0.06}Ga_3$ $ErFe_{0.11}Ga_3$	
$a, (\text{Å})$		4.2377(5) 4.2441(3)	4.2227(9) 4.226(1)	
$RCo_xGa_3$		$HoCo_{0.16}Ga_3$	$ErCo_{0.06}Ga_3$	
$a, (\text{Å})$		4.2355(5)	4.221(2)	
$RGa_3$	$DyGa_3$	$HoGa_3$	$ErGa_3$	$TmGa_3$
$a, (\text{Å})$	4.271	4.235	4.215(1)	4.203(1)

При использовании гармонического приближения атомы Ga остаются в своей позиции  $3c (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ , из-за чего корректно оценить расстояния T-Ga не представляется

возможным, и расчетные расстояния T-Ga оказываются порядка 2.11 Å – 2.12 Å, что значительно меньше типичных расстояний для этих пар атомов и суммы их металлических радиусов (2.5 – 2.7 Å) [44]. Введение дополнительной частично заселенной позиции Ga' позволяет оценить реальные межатомные расстояний T-Ga. Рассчитанные расстояния T-Ga' составляют порядка 2.47 – 2.48 Å, что сопоставимо с расстояниями для этих пар атомов в других интерметаллических соединениях. Так, расстояние Mn-Ga составляет 2.42 Å в MnGa<sub>4</sub> [77], расстояния Fe-Ga находятся в интервале 2.36-2.5 Å в FeGa<sub>3</sub> [78], а расстояние Co-Ga составляет 2.49 Å в CoGa [79].

В литературе также известны случаи, когда внедрение атомов T приводит к тетрагональному искажению изначально кубической структуры. В системе Dy-Mn-Ga авторами работы [50] были получены тройные соединения, которые были обозначены как Dy<sub>5</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>15</sub>, Dy<sub>4</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>12</sub>, Dy<sub>3</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>9</sub>, Dy<sub>2</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>6</sub>. Данные соединения представляют собой неупорядоченные фазы DyMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub>. Первые два соединения (Dy<sub>5</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>15</sub>, Dy<sub>4</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>12</sub>), образующиеся при малом содержании Mn ( $x < 0.26$ ), изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Несмотря на отсутствие значимых структурных отличий, авторы работы [50] определяют их как отдельные фазы. Описание кристаллической структуры отличается от такого для других ранее описанных фаз. Атомы Ga полностью смещаются из позиции  $3c$  (0;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ) в позицию  $6f$  ( $x$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ), где  $x \sim 0.06$  и заселяют ее наполовину. Это значительно не сказывается на расстояниях Mn-Ga', которые составляют порядка 2.5 Å.

Соединения последних двух составов Dy<sub>3</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>9</sub>, Dy<sub>2</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ga<sub>6</sub> ( $y = 0.30-0.32$  и  $y = 0.4-0.45$  соответственно) представляют собой тетрагональное искажение кубической фазы и кристаллизуются в пространственной группе  $P4mm$ . Тетрагональное искажение вызвано, вероятнее всего, большим содержанием Mn в соединениях. В данной кристаллической структуре атомы Mn смещаются из позиции ( $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ) в позицию ( $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} + z$ ), а атомы галлия занимают две позиции -  $1b$  и  $2c$  (Рисунок 9, Таблица 5). При таком описании кристаллической структуры расстояния Mn-Ga1 равны  $\sim 1.9$  Å и 2.38 Å, Mn-Ga2  $\sim 2.13$  Å, что как было сказано выше слишком мало для этой пары атомов.

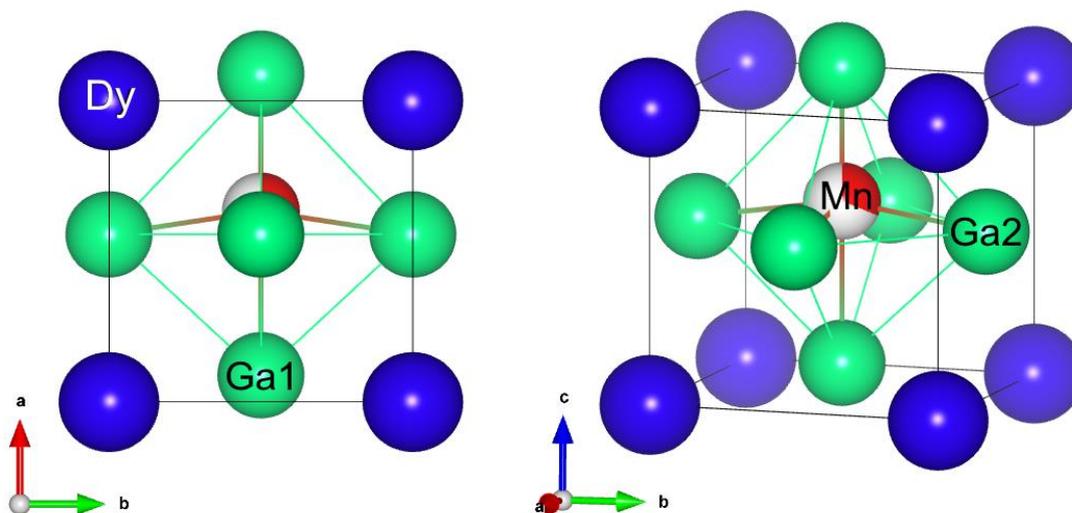


Рисунок 9. Кристаллическая структура тетрагонально искаженной фазы  $DyMn_xGa_3$  составов  $Dy_3Mn_{1-y}Ga_9$ ,  $Dy_2Mn_{1-y}Ga_6$  ( $y = 0.3-0.32$  и  $y = 0.4-0.45$  соответственно) [50]

Таблица 5. Позиции атомов в соединениях  $Dy_3Mn_{1-y}Ga_9$ ,  $Dy_2Mn_{1-y}Ga_6$  [50].

атом	позиция	$Dy_3Mn_{1-y}Ga_9$ ( $P4mm$ )				$Dy_2Mn_{1-y}Ga_6$ ( $P4mm$ )			
		заселенность	$x$	$y$	$z$	заселенность	$x$	$y$	$z$
Dy	$1a$	1	0	0	0	1	0	0	0
Mn	$1b$	0.32(3)	0.5	0.5	0.537(3)	0.44(2)	0.5	0.5	0.633(9)
Ga1	$1b$	1	0.5	0.5	0.089(6)	1	0.5	0.5	0.083(7)
Ga2	$2c$	1	0.5	0	0.556(9)	1	0.5	0	0.556(9)

### 2.3.3 Сверхструктурные фазы типа $R_4TGa_{12}$

Сверхструктурные фазы типа  $R_4TGa_{12}$  ( $R = Y, Sm, Tb-Tm$  и  $T = Cr-Fe, Ni, Ag, Pd, Pt$ ) [33, 35-38, 48, 53, 80], принадлежащие структурному типу  $Y_4PdGa_{12}$ , образуются за счет упорядоченного внедрения атомов  $T$  в четверть всех имеющихся октаэдрических пустот  $Ga_6$ . Заполнение октаэдров  $Ga_6$  происходит таким образом, что образуются

объемно-центрированная кубическая ячейка пространственной группы  $Im\bar{3}m$  с удвоенным параметром элементарной ячейки по сравнению с исходными  $RGa_3$  и неупорядоченными фазами  $RT_xGa_3$  ( $a \sim 8.5\text{--}8.6 \text{ \AA}$ ) (Таблица 6). Атомы R занимают позицию  $8c$  ( $1/4; 1/4; 1/4$ ), T – позицию  $2a$  ( $0; 0; 0$ ), а Ga занимает уже 2 позиции: Ga1 –  $12d$  ( $1/4; 0; 1/2$ ) и Ga2 –  $12e$  ( $x; 0; 0, x \sim 0.29$ ). Кристаллическая структура фаз состоит из искаженных кубоктаэдров  $RGa_{12}$ , заполненных октаэдров  $TGa_6$  и пустых октаэдров  $Ga_6$ . Между собой октаэдры сочленяются вершинами, а с кубоктаэдрами  $RGa_{12}$  треугольными гранями (Рисунок 10а, б).

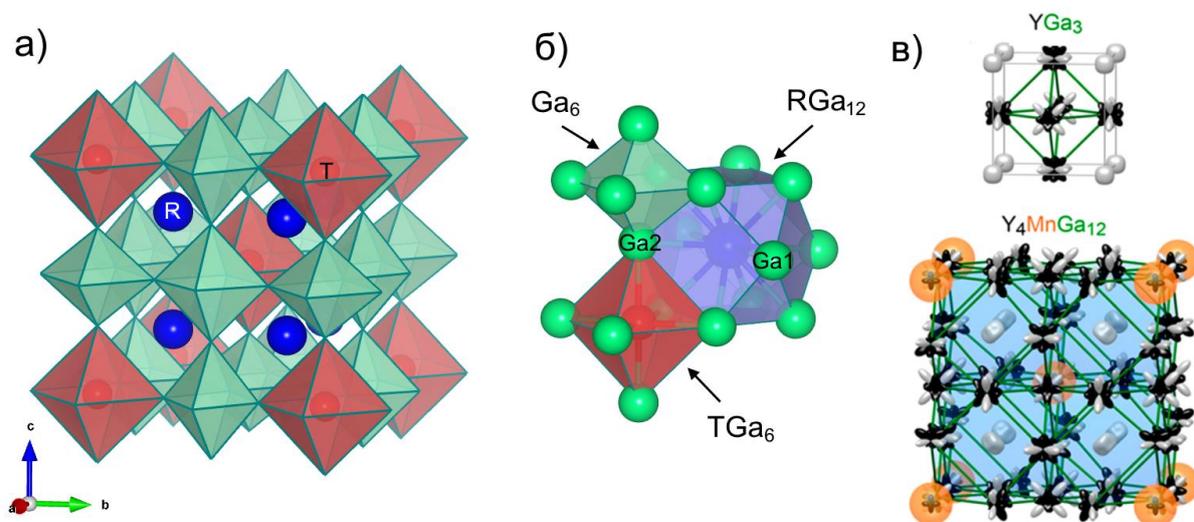


Рисунок 10. Кристаллическая структура  $R_4TGa_{12}$  (а), полиэдры  $RGa_{12}$ ,  $TGa_6$  и  $Ga_6$ , формирующие кристаллическую структуру  $R_4TGa_{12}$  (б), схемы химического давления для гипотетических фаз  $YGa_3$  и  $Y_4MnGa_{12}$  (в).

Кубоктаэдр  $RGa_{12}$  состоит из 6 контактов R-Ga1 ( $\sim 3.02\text{--}3.06 \text{ \AA}$ ) и 6 контактов R-Ga2 ( $\sim 3.03\text{--}3.08 \text{ \AA}$ ), которые сопоставимы с суммой атомных радиусов R и Ga, а также хорошо согласуются с расстояниями R-Ga в бинарных соединениях  $RGa_2$  [57-60],  $RGa_3$  [43] и  $RGa_6$  [81, 82]. В заполненных октаэдрах  $TGa_6$  межатомные расстояния T-Ga2 также хорошо коррелируют с расстояниями T-Ga в различных бинарных [61-66, 83-85] или некоторых тройных соединениях [86, 87]. Расширение октаэдров  $Ga_6$ , происходящее за счет внедрения в них атомов T, приводит к тому, что межатомные расстояния Ga2-Ga2 ( $\sim 3.5 \text{ \AA}$ ) в заполненных октаэдрах превосходит расстояния Ga-Ga в  $RGa_3$ , а связи

Ga1–Ga2 и Ga1–Ga1 в пустых октаэдрах (~ 2.8-3 Å) сопоставимы с расстояниями Ga-Ga в исходной структуре RGa<sub>3</sub> [43].

Таблица 6. Сравнение параметров элементарных ячеек фаз R<sub>4</sub>TGa<sub>12</sub> с параметрами исходных фаз RGa<sub>3</sub> (R = Tb–Tm, T = Cr, Fe, Pt, Pd) [33, 35-38, 48, 53, 80].

	Tb <sub>4</sub> CrGa <sub>12</sub>	Dy <sub>4</sub> CrGa <sub>12</sub>	Ho <sub>4</sub> CrGa <sub>12</sub>	Er <sub>4</sub> CrGa <sub>12</sub>	Tm <sub>4</sub> CrGa <sub>12</sub>
<i>a</i> (Å)	17.126(2)	8.572(1)	17.120(1)	16.962(1)	16.894(1)
<i>a</i> /4 (Å)	4.282(1)	4.268(1)	4.280(1)	4.241(1)	4.224(1)
	Tb <sub>4</sub> FeGa <sub>12</sub>	Dy <sub>4</sub> FeGa <sub>12</sub>	Ho <sub>4</sub> FeGa <sub>12</sub>	Er <sub>4</sub> Fe <sub>0,87</sub> Ga <sub>12</sub>	-
<i>a</i> (Å)	8.5610(4)	8.5350(3)	8.5080(3)	8.4760(3)	-
<i>a</i> /2 (Å)	4.2805(4)	4.2675(3)	4.2540(3)	4.2380(3)	-
	-	Dy <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	Ho <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	Er <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	-
<i>a</i> (Å)	-	8.5700(5)	8.5490(7)	8.5300(7)	-
<i>a</i> /2 (Å)	-	4.2850(5)	4.2745(7)	4.2650(7)	-
	-	Dy <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	Ho <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	Er <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	-
	-	8.5630(7)	8.5400(6)	8.5350(9)	-
	-	4.2815(7)	4.2700(6)	4.2675(9)	-
	TbGa <sub>3</sub>	DyGa <sub>3</sub>	HoGa <sub>3</sub>	ErGa <sub>3</sub>	TmGa <sub>3</sub>
<i>a</i> (Å)	4.285	4.271	4.235	4.219	4.202

Стоит отметить, что фазы R<sub>4</sub>TGa<sub>12</sub> могут образовываться с R = Y и Sm, для которых фазы RGa<sub>3</sub> структурного типа AuCu<sub>3</sub> не существуют. Стабилизацию кубической фазы типа Y<sub>4</sub>PdGa<sub>12</sub> для этих элементов авторы работы [49] объяснили, произведя расчеты химического давления для гипотетических структур YGa<sub>3</sub> и Y<sub>4</sub>MnGa<sub>12</sub> (Рисунок 10в). Внедренные атомы переходных элементов играют роль структурной опоры, когда атомный радиус R достаточно велик, и связи Ga–Ga становятся значительно растянуты, о чем говорит отрицательно химическое давление между атомами Ga. Внедрение же гостевых атомов T приводит к образованию практически идеальных связей T–Ga и обеспечивают сжатие соседних октаэдров, приводящее к соответственному уменьшению расстояний Ga–Ga. Тогда становится понятным, что если в YGa<sub>3</sub> атомный радиус Y велик для формирования стабильной

подрешетки Ga, то внедрение атомов T приводит к стабилизации фаз структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$ .

Хотя в большинстве фаз  $R_4TGa_{12}$  позиция атома T имеет полную заселенность, известны примеры, содержащие вакансии в позиции атома T, что может приводит к некоторым особенностям в кристаллической структуре соединений. Так, в фазе  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12}$  наблюдаются вакансии в подструктуре атома Mn ( $x = 0.26$ ), которые в структуре располагаются не статистически, а происходит их упорядочение, что приводит к образованию сверхструктуры на основе  $Y_4PdGa_{12}$ . Упорядочение происходит таким образом, что образуются слои, обогащенные вакансиями, и слои, практически их не содержащие. Период повторяемости этих слоев составляет 6 исходных векторов трансляции  $b$  (Рисунок 11) [37]. Увеличить содержание Mn в фазе возможно за счет частичного замещения атомов Ga на Ge, образуя тем самым ограниченный твердый раствор, в котором атомы Ge замещают Ga в обеих позициях Ga1 и Ga2, а распределение атомов Ge по позициям в основном зависит от его содержания в соединении. Однако, к полной заселенности позиции Mn это не приводит; наибольшее содержание Mn наблюдается, когда треть атомов Ga замещена на Ge в  $Y_4Mn_{0.95}Ga_8Ge_4$ .

Неполная заселенность также наблюдается для T = Fe в  $Er_4Fe_{0.67}Ga_{12}$  [35], где концентрация вакансий больше, чем в  $Y_4Mn_{0.74}Ga_{12}$  [37]. Из-за большего содержания вакансий в данной структуре позиция Ga2 расщепляется на две позиции Ga2 и Ga3, каждая из которых заселена на половину. При отсутствии атома Fe в своей позиции атомы Ga смещаются из позиции Ga2 по направлению к вакансии в позиции Fe и занимают позиции Ga3. Для других РЗЭ, расположенных в ряду левее ( $R = Tb-Nd$ ) наличие вакансий в подрешетке Fe обнаружено не было, поэтому их наличие для  $R = Er$  связывают с уменьшением атомного радиуса РЗЭ и соответственным уменьшением параметра элементарной ячейки.

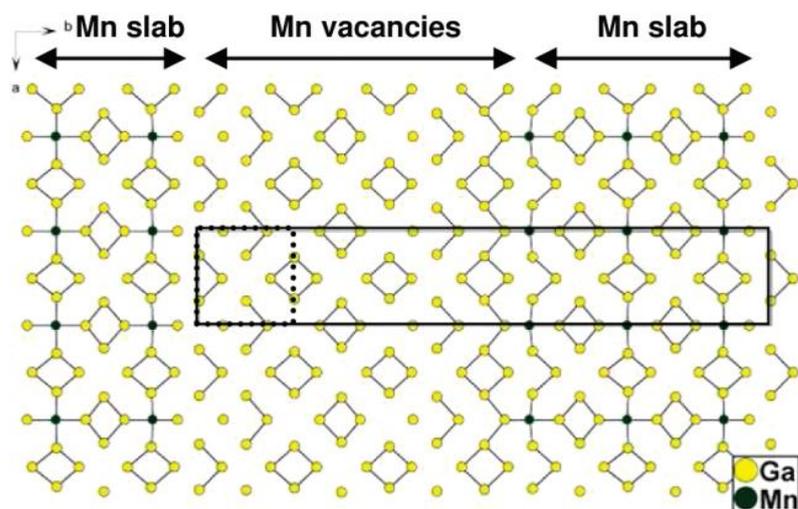


Рисунок 11. Упорядоченное чередование слоев обогащенных и обедненных вакансиями в позиции Mn в соединении  $Y_4Mn_{0.74}Ga_{12}$ .

В случае фаз с  $T = Cr$  авторы [36] сообщают о наличии слабых дополнительных рефлексов на дифрактограммах, что они интерпретируют как образование сверхструктуры с удвоенным периодом элементарной ячейки ( $\sim 17 \text{ \AA}$ ). Предположительно, в них происходит более сложное упорядочение атомов Cr, подобное тому, что было обнаружено в  $Y_4Mn_{0.74}Ga_{12}$  [37]. Однако, все попытки уточнения кристаллических структур в этой сверхструктуре не были удачными, за исключением образца  $Du_4CrGa_{12}$ . Решение кристаллической структуры последнего показало, что он принадлежит структурному типу  $Y_4PdGa_{12}$ .

### 2.3.4 Сверхструктурные фазы $R_2MnGa_6$

Сверхструктурные фазы типа  $R_2TGa_6$ , принадлежащие структурному типу  $K_2PtCl_6$ , образуются за счет упорядоченного внедрения атомов переходного металла T в половину всех имеющихся октаэдрических пустот  $Ga_6$ . Заполненные октаэдры  $TGa_6$  располагаются в вершинах и центрах граней элементарной ячейки, тем самым образуют гранецентрированную кубическую структуру пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  (Рисунок 12). Параметр  $a$  элементарной ячейки в два раза превышает таковой для исходной фазы  $RGa_3$  вследствие образования сверхструктуры и близок к параметрам фаз типа  $R_4TGa_{12}$ .

На сегодняшний день фазы типа  $R_2TGa_6$  известны только с  $T = Mn$  и для  $R = Sm, Gd$  и  $Tb$  [54, 55]. Стоит отметить, что в некоторых работах [54, 88] воспроизвести синтез

и уточнить кристаллические структуры с Sm и Tb не удалось, а в работе [89] авторы получили соединение состава  $Tb_2Mn_{0.5}Ga_6$ , которое было охарактеризовано как частично разупорядоченная сверхструктурная фаза  $Tb_2Mn_{1-x}Ga_6$ . Однако, отсутствие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах полученного соединения говорит о том, что оно является разупорядоченной фазой типа  $TbMn_xGa_3$ , где атомы Mn неупорядоченным образом встраиваются в октаэдрические пустоты  $Ga_6$ .

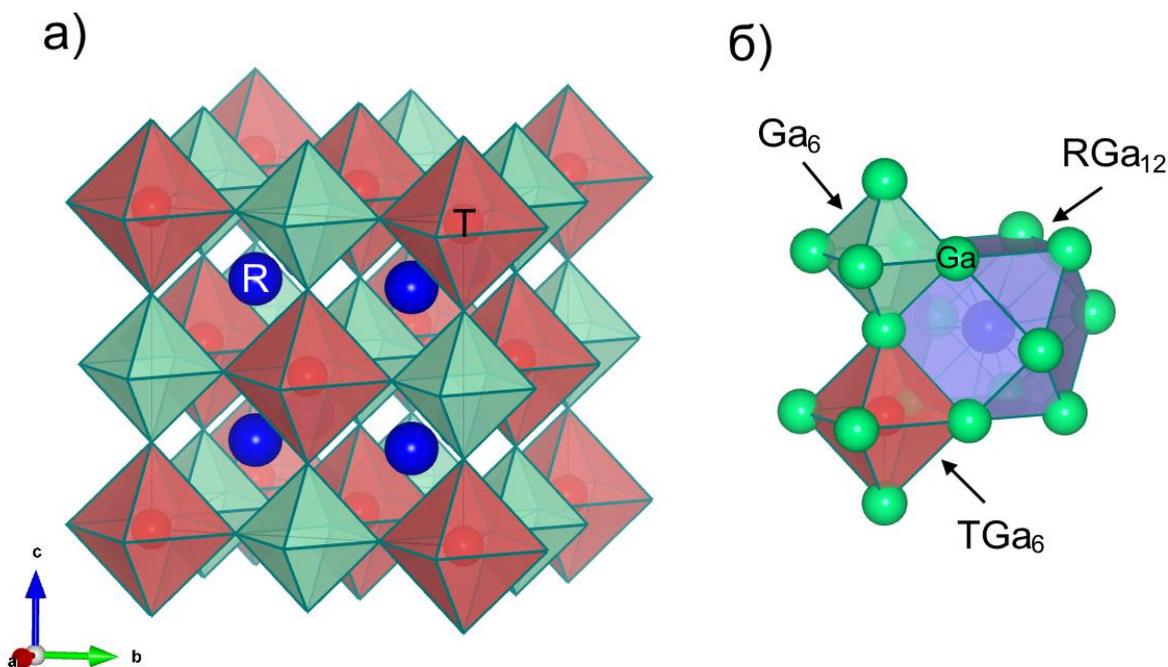


Рисунок 12. Кристаллическая структура фаз  $R_2MnGa_6$  структурного типа  $K_2PtCl_6$  (а), состоящая из сочлененных между собой полиэдров  $RGa_{12}$ ,  $MnGa_6$  и  $Ga_6$  (б).

Уточненная и полностью описанная кристаллическая структура представлена в работах [54, 88] только для фазы  $Gd_2MnGa_6$ , в которой атомы Gd занимают позицию  $8c$  ( $\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}$ ), атомы Mn –  $4b$  ( $\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$ ) и атомы Ga –  $24e$  (0,2188; 0; 0). Атомы Mn октаэдрически координируются 6 атомами Ga с длиной связи  $\sim 2.45 \text{ \AA}$ , а атомы Gd располагаются в центрах кубookтаэдров  $Ga_{12}$  с длиной связи Gd–Ga  $\sim 3.10 \text{ \AA}$ . Расстояния же Ga–Ga в заполненном октаэдре равно  $\sim 3.46 \text{ \AA}$  превышает таковое в соседнем пустом октаэдре равно  $\sim 2.72 \text{ \AA}$ . Данные расстояния между атомами Ga в пустых октаэдрах меньше, чем в родственных сверхструктурных фазах  $R_4TGa_{12}$ , что связано с большим модержанием  $3d$ -металла в  $Gd_2MnGa_6$ , а также эти октаэдры не являются

искаженными. В таблицк 7 представлены межатомные расстояния для  $Gd_2MnGa_6$ , полученные в двух разных работах [54, 88]. Различия в полученных значениях могут быть связпны как с условиями проведения экперимента по уточнению структуры, так и с неполной заселенностью позиции Mn, которую в этих работах не уточняли.

Таблица 7. Сравнение межатомных расстояний в  $Gd_2MnGa_6$ , полученных в двух разных работах [54, 88]

	$Gd_2MnGa_6$	
	Ким [54]	Маркив [88]
Gd–Ga, Å	3.0980(4)	3.108
Gd–Mn, Å	3.781(2)	3.792
Gd–Gd, Å	4.366(4)	4.379
Mn–Ga, Å	2.438(3)	2.462
Ga–Ga, Å	3.448(3)	3.483
Ga–Ga, Å	2.727(4)	2.710

## 2.4. Магнитные свойства фаз, производных от кубической $R\text{Ga}_3$

### 2.4.1 Общие сведения о магнетизме в $R\text{Ga}_3$ и производных от нее фазах

Магнитные свойства для кубических фаз  $R\text{Ga}_3$  были подробно исследованы только для  $\text{ErGa}_3$  [90] и  $\text{TmGa}_3$  [91]. Оба они являются антиферромагнетиками с температурами перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при  $T$  около 3-4 К. В случае других  $R = \text{Tb}-\text{Ho}$ , свойства для кубических модификаций  $R\text{Ga}_3$  изучены не было, однако есть ряд работ, посвященных фазам  $\alpha\text{-DyGa}_3$  с ромбической структурой [92] и  $\beta\text{-HoGa}_3$  с гексагональной структурой [93]. Они также демонстрируют антиферромагнитное упорядочение с  $T_N = 7.2$  К и 6.15 К для Dy и Ho соответственно.

Тройные фазы, производные от  $R\text{Ga}_3$ , также представляют интерес с точки зрения своих магнитных свойств. Однако, так как в качестве гостевого элемента  $T$  выступают атомы переходных металлов, то одновременное их присутствие и атомов РЗЭ может приводить к проявлению нетривиального магнитного поведения, значительно отличающегося от поведения исходных фаз  $R\text{Ga}_3$ .

В большинстве случаев подрешетка  $T$  элемента оказывается не магнитоактивной, и магнетизм фаз обусловлен магнитным упорядочением подрешетки атомов  $R$  преимущественно антиферромагнитным путем. Стоит также отметить, что температуры магнитного упорядочения фаз всегда выше, чем у исходных  $R\text{Ga}_3$  [90, 91], что может являться результатом увеличения концентрации электронов проводимости и их поляризацией за счет гостевого атома  $T$ . Это, в свою очередь, приводит к усилению взаимодействия по механизму Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды (РККИ) [94, 95], что и повышает температуры магнитного упорядочения.

Однако, в литературе известны некоторые элементы  $T$ , которые способствуют проявлению ферромагнетизма. Так для некоторых фаз с  $T = \text{Cr}$  наблюдается частичное ферромагнитное упорядочение подрешетки  $R$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ), однако, роль  $\text{Cr}$  в проявлении ферромагнитных взаимодействий остается неясной. В случае  $T = \text{Mn}$  ферромагнетизм вызван уже упорядочением подрешетки  $\text{Mn}$ . В таблице 8 представлены литературные данные о магнитных свойствах производных фаз от  $R\text{Ga}_3$  структурного типа  $\text{AuCu}_3$ .

Таблица 8. Температуры и тип магнитного упорядочения в  $R\text{Ga}_3$  и производных от него фаз. «-» - фаза не синтезирована или не существует, «н.и.» - магнитные свойства фазы не исследованы.

Фаза	Y	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$R\text{Ga}_3$ [90, 91]	-	-	-	н.и.	н.и.	н.и.	$T_N = 3 \text{ К}$	$T_N = 4 \text{ К}$
$R\text{CoGa}_5$ [27]	-	-	-	$T_N = 36 \text{ К}$	н.и.	$T_N = 10 \text{ К}$	н.и.	н.и.
$R_2\text{CoGa}_8$ [31, 32]	ДМ	-	$T_N = 20 \text{ К}$	$T_N = 28 \text{ К}$	$T_N = 18 \text{ К}$	$T_N = 6 \text{ К}$	$T_N = 3 \text{ К}$	$T_N = 2 \text{ К}$
$R_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ [52]	ПМ	ПМ	$T_N = 19 \text{ К}$	$T_N = 25 \text{ К}$	$T_N = 14 \text{ К}$	н.и.		
$R\text{Cr}_x\text{Ga}_3$ [51]	-	-	-	-	-	$T_N = 6 \text{ К}$	ПМ	-
$R\text{Mn}_x\text{Ga}_3$ [49, 50]	-	-	-	н.и.	н.и.	$T_N = 7.5\text{-}8.5 \text{ К}$	$T_N = 2.9\text{-}3.3 \text{ К}$	ПМ
$R\text{Fe}_x\text{Ga}_3$ [34]	-	-	-	-	-	$T_N = 6.5\text{-}7.2 \text{ К}$	$T_N = 5.2\text{-}6.2 \text{ К}$	-
$R\text{Co}_x\text{Ga}_3$ [34]	-	-	-	-	-	$T_N = 10 \text{ К}$	$T_N = 3 \text{ К}$	-
$R_4\text{CrGa}_{12}$ [36]	-	-	-	$T_C = 22 \text{ К}$	$T_C = 15 \text{ К}$	$T_N = 7.5 \text{ К}$	$T_N = 3 \text{ К}$	-
$R_4\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_{12-x}\text{Ge}_x$ [37]	$T_C = 180\text{-}225 \text{ К}$	-	-	-	-	-	-	-
$R_4\text{FeGa}_{12}$ [35] $R_4\text{FeGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ [80]	$T_C = 36 \text{ К}$	-	-	$T_N = 25 \text{ К}/13 \text{ К}$	$T_N = 18 \text{ К}$	$T_N = 9 \text{ К}$	$T_N = 6 \text{ К}$	-
$R_4\text{PdGa}_{12}$	н.и.	-	-	-	$T_N =$	ПМ	$T_N =$	-

[33, 48]					10 К		5 К	
R <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub> [33, 48]	ПМ	-	-	-	T <sub>N</sub> = 9.8 К	T <sub>N</sub> = 3.6 К	T <sub>N</sub> = 5 К	-
R <sub>2</sub> MnGa <sub>6</sub> [39]	-	н.и.			-	-	-	-

#### 2.4.2 Магнитные свойства фаз семейства R<sub>n</sub>T<sub>m</sub>Ga<sub>3n+2m</sub>

Магнетизм в тройных фазах семейства R<sub>n</sub>T<sub>m</sub>Ga<sub>3n+2m</sub> (R = Y, Sc, Sm–Lu, а T = Fe–Ni) был подробно изучен для соединений с T = Co. В литературе представлены работы по изучению магнетизма в RCoGa<sub>5</sub> (R = Tb–Tm) [27], R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> (R = Y, Gd–Lu) [31, 32] и R<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>Ga<sub>16</sub> (R = Y, Sm–Dy) [52]. Во всех вышеперечисленных фазах Co не является магнитоактивным и не вносит вклад в общий магнитный момент, а проявление магнетизма вызвано упорядочением подрешетки R элемента.

В ряду RCoGa<sub>5</sub> (R = Tb–Tm) соединения с Tb–Ho демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при T<sub>N</sub> = 36–7.5 К, в то время как фазы с Er и Tm являются парамагнетиками вплоть до T = 2 К [27]. Их эффективные магнитные моменты практически идентичны теоретическим для ионов R<sup>3+</sup>, что говорит о практически нулевом или незначительном вкладе Co в общий магнитный момент. В данных соединениях наблюдается ось легкого намагничивания, которая для Tb–Ho совпадает с осью c кристаллической решетки, а для Er и Tm – перпендикулярна ей. Более детальное изучение TbCoGa<sub>5</sub> и HoCoGa<sub>5</sub> указывает на наличие двух антиферромагнитных переходов при T<sub>N1</sub> и T<sub>N2</sub> равных 36.2 К, 5.4 К и 9.6 К, 7.5 К для TbCoGa<sub>5</sub> и HoCoGa<sub>5</sub> соответственно [96]. Наличие двух переходов связывают с тем, что при T ниже T<sub>N1</sub> c-составляющая магнитного момента R упорядочивается антиферромагнитно, тогда как плоскостная составляющая остается парамагнитной вплоть до T<sub>N2</sub> и упорядочивается при T ниже T<sub>N2</sub>.

Таблица 9. Магнитные характеристики фаз RCoGa<sub>5</sub> (R = Tb–Tm) [27, 96]

Фаза	Константа Вейса, К	Температура Нееля, К	Эффект. магнитный	Теор. эффект. магнитный

			момент, $\mu_B$	момент $R^{3+}$
TbCoGa <sub>5</sub>	-62(3)	36.2 и 5.4	9.9(2)	9.72
DyCoGa <sub>5</sub>	-24(1)	25.0	10.3(1)	10.63
HoCoGa <sub>5</sub>	-16(2)	9.6 и 7.5	10.0(6)	10.6
ErCoGa <sub>5</sub>	-6(5)	-	9.1(1)	9.60
TmCoGa <sub>5</sub>	-4(1)	-	7.4(1)	7.56

Стоит отметить, что температуры Нееля для галлидов RCoGa<sub>5</sub> выше, чем для аналоговых индиев RCoIn<sub>5</sub> (R = Tb-Ho) [97]. Полученные значения T<sub>N</sub> также находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями фактора де Жена  $(g-1)^2J(J+1)$ , где  $g$  – это фактор Ланде, а  $J$  – суммарный угловой момент R<sup>3+</sup> [98].

При переходе от фаз RCoGa<sub>5</sub> к фазам R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> появляются несколько новых представителей с R = Y, Gd и Lu [31, 32]. Соединения с немагнитными Y и Lu демонстрируют диамагнитное поведение, что подтверждается отрицательными значениями магнитной восприимчивости, которая практически не зависит от температуры. Это указывает на низкую плотность состояний вблизи уровня Ферми и заполненную 3*d*-зону Co. При замене Y и Lu на магнитные катионы R = Gd-Tm в фазах также возникает антиферромагнитное упорядочение. Сравнение их с родственными RCoGa<sub>5</sub> показывает, что температуры Нееля для фаз R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> слегка ниже (Таблица 10), также они ниже, чем для соответствующих аналоговых соединений с индием R<sub>2</sub>CoIn<sub>8</sub> [99]. Это свидетельствует об уменьшении обменных взаимодействий при переходе от RCoGa<sub>5</sub> к R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub>, которое может быть вызвано уменьшением гибридизации более локализованной 4*p*-зоны Ga по сравнению с более широкой 5*p*-зоной In. Значения T<sub>N</sub> также хорошо согласуются с соответствующими значениями фактора де Жена. Однако, для Tb<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> и Dy<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> заметно достаточно большое отклонение от ожидаемого значения фактора, что объясняют эффектами кристаллического электрического поля [32].

Таблица 10. Магнитные характеристики фаз R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> (R =Y, Gd-Lu) [31, 32]

Фаза	Константа	Температура	Эффект.	Теор. эффект.
------	-----------	-------------	---------	---------------

	Вейса, К [100], [001]	Нееля, К	магнитный момент, $\mu_B$	магнитный момент $R^{3+}$
$Gd_2CoGa_8$	-69, -67	20	7.9	7.94
$Tb_2CoGa_8$	-58, -16	28	9.55	9.72
$Dy_2CoGa_8$	-45, -6	18	10.5	10.63
$Ho_2CoGa_8$	-19, 1.5	6	10.6	10.6
$Er_2CoGa_8$	-5.2, -11.2	3	9.6	9.60
$Tm_2CoGa_8$	-1.7, -12.6	2	7.57	7.56
$Lu_2CoGa_8$	–	–	–	–
$Y_2CoGa_8$	–	–	–	–

Ориентация магнитных моментов атомов редкоземельных элементов зависит от конкретного  $R$ , и определяется главным образом заполненностью  $4f$  оболочки и эффектами кристаллического поля. Для  $Tb_2CoGa_8$  и  $Dy_2CoGa_8$  упорядочении магнитных моментов вдоль происходит вдоль оси  $c$ , а для  $Er_2CoGa_8$  и  $Tm_2CoGa_8$  – в  $ab$  плоскости [32]. В отсутствии эффектов кристаллического поля, как например в  $Gd_2CoGa_8$ , магнитные моменты также ориентируются в  $ab$  плоскости (Рисунок 13).

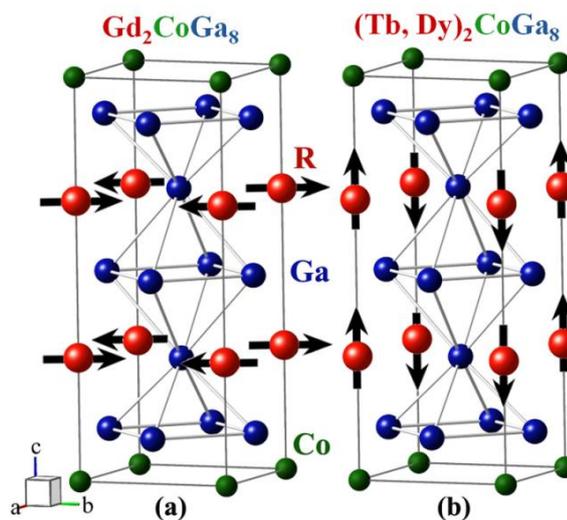


Рисунок 13. Магнитная структура  $Gd_2CoGa_8$  с магнитными моментами, лежащими в  $ab$  плоскости (а) и  $(Tb,Dy)_2CoGa_8$  с магнитными моментами направленными вдоль  $c$  оси (б).

Магнитное поведение фаз  $R_4Co_3Ga_{16}$  ( $R = Y, Gd-Dy$ ) очень схоже с поведением выше рассмотренных родственных  $RCoGa_5$  и  $R_2CoGa_8$ .  $Y_4Co_3Ga_{16}$  является парамагнетиком Паули, в то время как  $R_4Co_3Ga_{16}$  с  $R = Gd-Dy$  являются антиферромагнетиками при низких температурах. Общая тенденция заключается в том, что температуры Нееля снижаются при переходе от  $R_2CoGa_8$  (20, 28, 18 К) к  $R_4Co_3Ga_{16}$  (19, 25, 14 К) для Gd, Tb, Dy соответственно. Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов превосходят теоретические для  $R^{3+}$ , что авторы работы [52] объясняют наличием небольшого количества примесных фаз  $R_2Co_3Ga_8$  в образцах (~ 3.5 % по массе) (Таблица 11). Спин-поляризованный расчет (LMTO) проведенный для  $Y_4Co_3Ga_{16}$  подтверждает, что магнитные моменты не возникают ни на одном из атомов, что исключает вклад локализованных магнитных моментов Co в эффективные магнитные моменты  $R_4Co_3Ga_{16}$  с  $R = Gd-Dy$ . Многие из метамагнитных переходов, наблюдаемые для  $Tb_2CoGa_8$  и  $Dy_2CoGa_8$ , становятся гораздо менее выраженными или полностью исчезают при переходе к  $Tb_4Co_3Ga_{16}$  и  $Dy_4Co_3Ga_{16}$ . Эти наблюдения подтверждают предположение о том, что эффекты кристаллического поля, испытываемые Tb и Dy, ответственны за отклонения  $T_N$  от фактора де Жена, поскольку кубоктаэдрическая координация атомов Ga вокруг атомов R искажается из-за внедрения дополнительных атомов Co в родительскую структуру  $R_2CoGa_8$  с образованием  $R_4Co_3Ga_{16}$ .

Таблица 11. Магнитные характеристики фаз  $R_4Co_3Ga_{16}$  ( $R = Y, Sm-Dy$ ) [52]

Фаза	Константа Вейса, К	Температура Нееля, К	Эффект. магнитный момент, $\mu_B$	Теор. эффект. магнитный момент $R^{3+}$
$Sm_4Co_3Ga_{16}$	–	–	0.68	0.84
$Gd_4Co_3Ga_{16}$	-65(1)	19	8.30	7.94
$Tb_4Co_3Ga_{16}$	-18(1)	25	9.85	9.72
$Dy_4Co_3Ga_{16}$	-24(1)	14	12.36	10.63
$Y_4Co_3Ga_{16}$	–	–	–	–

### 2.4.3 Магнитные свойства фаз внедрения на основе $\text{RGa}_3$ структурного типа $\text{AuCu}_3$

Интерес к магнитным свойствам в фазах внедрения на основе  $\text{RGa}_3 - \text{RT}_x\text{Ga}_3$ ,  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$  и  $\text{R}_2\text{MnGa}_6$  – обусловлен большим спектром гостевых атомов ( $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -металлы), которые могут встраиваться в структуру. Таким образом, можно проследить и установить влияние и взаимосвязь между магнитными характеристиками в зависимости от того или иного переходного металла.

На сегодняшний день среди  $4d$ - и  $5d$ -металлов в качестве гостевых известны Pd, Ag, Pt [33, 48, 53], однако магнитные свойства были исследованы для соединений  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$  только с Pd и Pt, где  $\text{R} = \text{Y}$ , Tb-Er [33, 48]. Стоит сразу отметить, что эти переходные металлы не проявляют магнитоактивности в данных интерметаллидах, а магнитное поведение зависит от природы атома R. Соединение  $\text{Y}_4\text{PtGa}_{12}$  не переходит в магнитоупорядоченное состояние вплоть до  $T = 2$  К, что указывает на отсутствие магнитного момента на каком-либо атоме [100]. Замена Y на Tb-Er приводит к появлению магнитного порядка при низких температурах. Практически во всех случаях наблюдается антиферромагнитное упорядочение кроме фазы  $\text{Ho}_4\text{PdGa}_{12}$  для которой авторы не наблюдают магнитное упорядочение вплоть до  $T = 2$  К [33, 48]. Однако, отрицательное значение константы Вейса говорит об антиферромагнитных корреляциях в соединении, что дает возможность полагать, что для  $\text{Ho}_4\text{PdGa}_{12}$  существует переход при  $T$  ниже 2 К. Аппроксимация температурных зависимостей магнитных восприимчивостей по закону Кюри–Вейса дает эффективные магнитные моменты близкие по значению к теоретическим для  $\text{R}^{3+}$  за исключением соединений с Tb, чьи магнитные моменты сильно разнятся с  $\text{Tb}^{3+}$ , что может быть связано с эффектами кристаллического поля, влиянием электронов проводимости на магнитный момент. Полученные значения еще раз подтверждают что вклад атомов Pd и Pt в общий магнитный момент незначителен или практически равен нулю. (таблица 11). А появление магнитного порядка, главным образом, обусловлено антиферромагнитным упорядочением подрешетки атомов R.

Таблица 12. Магнитные характеристики  $\text{R}_4\text{MGa}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Tb-Er}$ ,  $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ) [33, 48].

Фаза	Константа	Температура	Эффект.	Теор. эффект.
------	-----------	-------------	---------	---------------

	Вейса, К	Нееля, К	магнитный момент, $\mu_B$	магнитный момент $R^{3+}$
Tb <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	-31.5	16	7.6	9.72
Tb <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	-25.8	12	6.2	9.72
Dy <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	-27	10	10.53	10.63
Dy <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	-27	9.8	10.54	10.63
Ho <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	-17	-	10.48	10.60
Ho <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	-15	3.6	9.94	10.60
Er <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	-9.5	5.2	9.47	9.59
Er <sub>4</sub> PtGa <sub>12</sub>	-10.5	5.1	9.50	9.59

Для соединений  $R_4TGa_{12}$  ( $R = Tb, Ho, Er; T = Pd, Pt$ ) наблюдается ряд метамгнитных переходов, что говорит о переориентации магнитных моментов атомов  $R$  под действием магнитного поля, а для Tb<sub>4</sub>PtGa<sub>12</sub> и Ho<sub>4</sub>PtGa<sub>12</sub> эти переходы имеют гистерезис. Также для соединений с Pt были обнаружены достаточно высокие значения магнетосопротивления в 50, 220 и 900% соответственно при 3 К и 9 Тл (Рисунок 14).

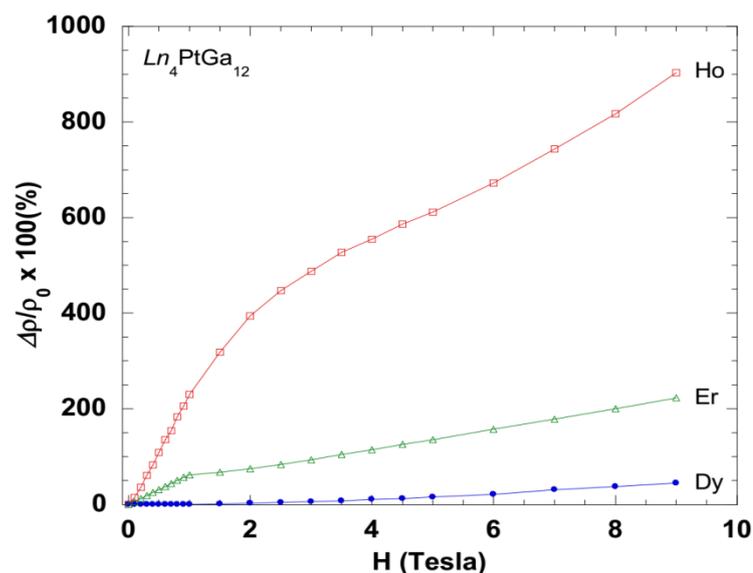


Рисунок 14. Магнетосопротивление  $R_4PtGa_{12}$  ( $R = Dy-Er$ ) при  $T = 3$  К [33].

В ряду 3d-металлов в качестве гостевых атомов выступают Cr-Ni. Для фаз с Ni магнитные данные для известных фаз отсутствуют. Для Co известны и исследованы всего две фазы  $RCo_xGa_3$  ( $R = Ho, Er; x = 0.16, 0.06$ ). Обе они упорядочиваются антиферромагнитно при  $T_N = 10.2$  и  $3.3$  К для Ho и Er соответственно. Рассчитанные эффективные магнитные моменты для  $HoCo_{0.16}Ga_3$  и  $ErCo_{0.06}Ga_3$  равны  $10,8 \mu_B$  и  $10,1 \mu_B$ , что немного отклоняется от теоретических значений для  $Ho^{3+}$  ( $10,6 \mu_B$ ) и  $Er^{3+}$  ( $9,59 \mu_B$ ), что довольно часто встречается в фазах внедрения на основе  $RGa_3$ .

В случае Fe магнитные свойства известны не только для неупорядоченных фаз  $RFe_xGa_3$  ( $R = Ho, Er; x < 0.2$ ) [34], но и для сверхструктурных  $R_4FeGa_{12}$  ( $R = Y, Tb-Er$ ) [35] и  $Tb_4FeGa_{12-y}Ge_y$  [80]. В неупорядоченных фазах как для Ho, так и для Er соединений видна тенденция к уменьшению значений констант Вейса и эффективных магнитных моментов с увеличением содержания Fe в фазе, но все они превосходят значения для теоретических  $R^{3+}$ . Для температур Нееля такой зависимости не наблюдается, все они находятся в диапазоне  $5.2-7.2$  К (Таблица 13).

Таблица 13. Магнитные характеристики фаз  $RFe_xGa_3$  ( $R = Ho, Er; x < 0.2$ ) [34] и  $R_4FeGa_{12}$  ( $R = Y, Tb-Er$ ) [35] и  $Tb_4FeGa_{12-y}Ge_y$  [80].

Состав	Константа Вейса, К	Температура магнитного упорядочения, К	Эффект. магнитный момент, $\mu_B$	Теор. эффект. магнитный момент $R^{3+}$
$HoFe_{0.11}Ga_3$	-20.2	$T_N = 7.2$	11.7	10.60
$HoFe_{0.16}Ga_3$	-19.9	$T_N = 6.5$	10.6	10.60
$ErFe_{0.06}Ga_3$	-10.4	$T_N = 5.2$	10.8	9.59
$ErFe_{0.11}Ga_3$	-8.2	$T_N = 6.2$	10.4	9.59
$Y_4FeGa_{12}$	34	$T_C = 36$	1.55	–
$Tb_4FeGa_{12}$	-52.1	$T_N = 25$	9.78	9.72
$Dy_4FeGa_{12}$	-29.0	$T_N = 18.5$	11.40	10.63
$Ho_4FeGa_{12}$	-20.8	$T_N = 9$	10.87	10.60
$Er_4Fe_{0.67}Ga_{12}$	-9.6	$T_N = 6$	9.55	9.59

$Tb_4FeGa_{12-y}Ge_y$	-48	$T_N = 13$	9.25	9.72
-----------------------	-----	------------	------	------

При переходе от неупорядоченных фаз к упорядоченным  $R_4FeGa_{12}$  ( $R = Y, Tb-Er$ ) появляются представители с  $Y, Tb$  и  $Dy$ . Магнитные характеристики  $Y_4FeGa_{12}$ , представленные в таблице 12, указывают на ферромагнитные взаимодействия в структуре и позволяют предполагать, что соединение является очень слабым зонным ферромагнетиком подобно другим некоторым известным  $Y$ -содержащим интерметаллидам  $Y_4Co_3$  [101] и  $Y_9Co_7$  [102]. В этом случае магнитные моменты не локализованы на атомах  $Fe$ . При замене  $Y$  на  $Tb-Er$  соединения являются уже антиферромагнетиками с температурами Нееля равными 25-6 К, что выше, чем у аналогичных неупорядоченных фаз. Эффективные магнитные моменты для  $Tb-Но$  чуть выше, чем теоретические для  $R^{3+}$ , что указывает на то, что вклад  $Fe$  в эффективный момент достаточно мал, но не нулевой. Более детальную информацию о роли  $Fe$  в данных фазах дает мессбауэровская спектроскопия.

Мессбауэровские спектры, полученные для  $R_4FeGa_{12}$  ( $R = Y, Tb, Dy, Er$ ) (Рисунок 15) выше их температур магнитного упорядочения представляют собой синглетные линии, что согласуется с неискаженным октаэдрическим окружением атомов  $Fe$  в позиции  $2a$ . Ниже 36 К спектр  $Y_4FeGa_{12}$  расширяется в результате образования сверхтонкого поля, генерируемого поляризованными электронами на атомах  $Fe$ . Синглетные спектры же  $R_4FeGa_{12}$  ( $R = Tb, Dy, Er$ ) уширяются незначительно ниже своих температур магнитного упорядочения, что говорит о практически нулевом магнитном моменте на атомах  $Fe$ . Частичное замещение  $Ga$  на  $Ge$  в  $Tb_4FeGa_{12}$ , приводящее к образованию  $Tb_4FeGa_{12-y}Ge_y$ , значительно сказывается на температуре Нееля, уменьшая ее практически в два раза, тогда как остальные магнитные характеристики меняются незначительно (Таблица 13).

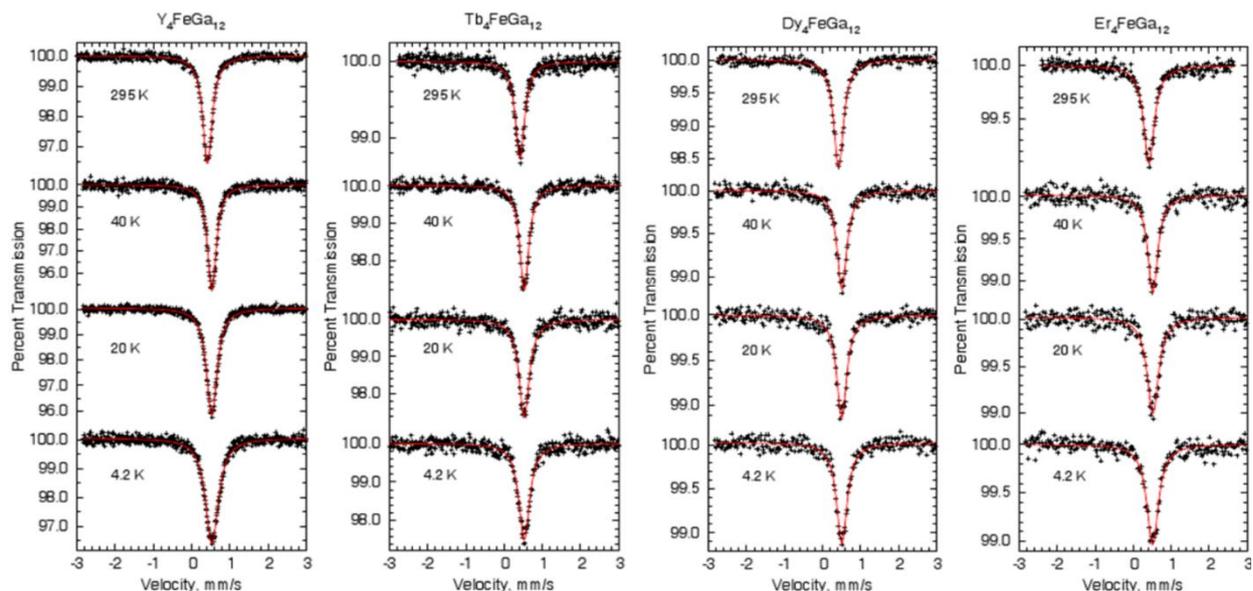


Рисунок 15.  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры  $\text{R}_4\text{FeGa}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ).

В описанных выше фазах видно, что эффективные магнитные моменты сопоставимы с теоретически рассчитанными для  $\text{R}^{3+}$ , и влияние атомов Т на магнитное поведение фаз практически отсутствует из-за малого их содержания и большого магнитного момента на атомах R. Поэтому, соединения проявляют в основном антиферромагнитные свойства, обусловленные упорядочением подрешетки R.

Ферромагнитное же упорядочение может быть индуцировано замещением элемента Т на более ранние переходные металлы ( $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ). Так для соединений, где в качестве гостевого атома выступает Cr, частичное ферромагнитное упорядочение было получено для сверхструктурных фаз  $\text{R}_4\text{CrGa}_{12}$ , где  $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Er}$ , тогда как с Но фаза упорядочивается антиферромагнитно [36]. При этом, стоит отметить, что все константы Вейса имеют отрицательные значения, что говорит об антиферромагнитных взаимодействиях (Таблица 14). Эффективные магнитные моменты близки к теоретическим значениям для  $\text{R}^{3+}$ .

Таблица 14. Магнитные характеристики фаз  $\text{RCr}_x\text{Ga}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}; x \sim 0.15$ ) [51] и  $\text{R}_4\text{CrGa}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Tb-Er}$ ) [36].

Состав	Константа Вейса, К	Температура магнитного упорядочения, К	Эффект. магнитный момент, $\mu_B$	Теор. эффект. магнитный момент $\text{R}^{3+}$
$\text{HoCr}_{0.15}\text{Ga}_3$	-16.6	$T_N = 5.9$	10.61	10.60
$\text{ErCr}_{0.14}\text{Ga}_3$	-8.6	–	9.63	9.59
$\text{Tb}_4\text{CrGa}_{12}$	-44	$T_C = 22$	9.8	9.72
$\text{Dy}_4\text{CrGa}_{12}$	-25	$T_C = 15$	10.76	10.63
$\text{Ho}_4\text{CrGa}_{12}$	-12	$T_N = 7.5$	10.75	10.60
$\text{Er}_4\text{CrGa}_{12}$	-9	$T_N = 2.8$	9.76	9.59

В случае неупорядоченных  $\text{RCr}_x\text{Ga}_3$  ( $x \sim 0.15$ ) фазы известны только для Ho и Er, причем если  $\text{HoCr}_{0.15}\text{Ga}_3$  упорядочивается антиферромагнитно, то  $\text{ErCr}_{0.14}\text{Ga}_3$  не претерпевает перехода в магнитоупорядоченное состояние вплоть до 2 К [51]. Авторы заключили, что атомы Cr также не вносят значительного вклада в эффективные магнитные моменты, так как они практически равны теоретическим магнитным моментам  $\text{R}^{3+}$  (Таблица 14), и из-за своей малой концентрации и высокого момента РЗЭ, вклад от атомов Cr в общий эффективный момент и должен быть весьма незначительным. Для Tb и Dy, с которыми упорядоченные  $\text{R}_4\text{CrGa}_{12}$  демонстрируют частичное ферромагнитное упорядочение, неупорядоченных фаз  $\text{RCr}_x\text{Ga}_3$  получено и исследовано не было.

Более интересными с точки зрения проявления ферромагнитных свойств выглядят соединения на основе Mn. В работе [37] была синтезирована фаза  $\text{Y}_4\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{12}$ , которая является ферромагнитной при относительно высокой температуре  $T_C = 155$  К. Так как  $\text{Y}^{3+}$  не имеет собственного магнитного момента, то можно говорить, что проявление ферромагнетизма вызвано упорядочением подструктуры Mn. Частичное замещение Ga на Ge приводит не только к увеличению содержания Mn в фазе, но и влияет на проявляемые магнитные свойства. Значительно увеличиваются значения магнитной восприимчивости и также наблюдается рост температуры Кюри. Причем максимальное

значение  $T_C$  демонстрирует соединение состава  $Y_4Mn_{0.87}Ga_{10.7}Ge_{1.3}$ , дальнейшее увеличение степени замещения Ga/Ge ведет к постепенному уменьшению  $T_C$ , а соединение состава  $Y_4Mn_{0.87}Ga_{8.8}Ge_{3.2}$  является уже парамагнетиком (Рисунок 16).

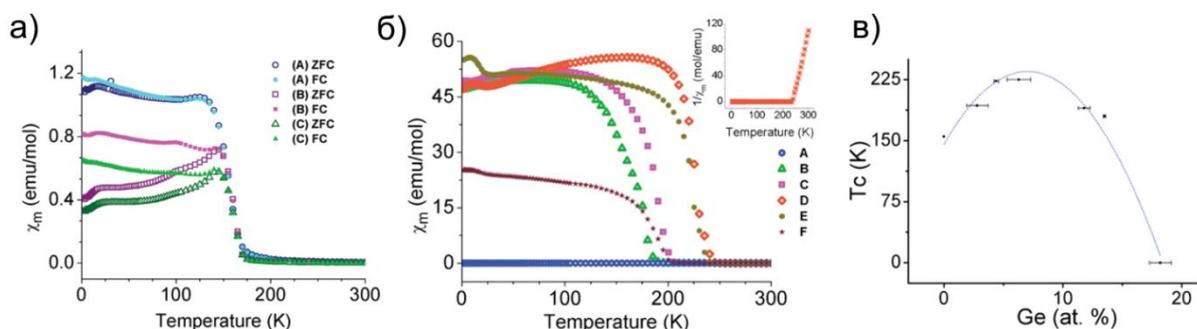


Рисунок 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости фаз  $Y_4Mn_{0.74}Ga_{12}$  (a),  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  (A -  $x = 0,12$  и  $y = 3$ , B -  $x = 0,15$  и  $y = 2$ , C -  $x = 0,18$  и  $y = 2,5$ , D -  $x = 0,11$  и  $y = 1$ , E -  $x = 0,13$  и  $y = 1,5$ , F -  $x = 0,14$  и  $y = 0,5$ ) (б) и зависимость температуры Кюри от концентрации атомов Ge (в) [37].

Расчитанный эффективный магнитный момент на Mn в  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  равный  $\sim 2 \mu_B$  ниже, чем для  $\alpha$ -марганца ( $\sim 2,45 \mu_B$ ) [103] и значительно ниже, чем в некоторых других Mn-содержащих интерметаллидах ( $4,12 \mu_B$  в  $Cu_2MnAl$  [104],  $5 \mu_B$  в  $MnTe_2$  [105]). Наибольшее значение магнитного момента насыщения также наблюдается для  $Y_4Mn_{0.87}Ga_{10.7}Ge_{1.3}$  и составляет  $\sim 1,5 \mu_B/Mn$ , что сопоставимо с магнитным моментом насыщения для  $Mn_2Ga_5$  ( $\sim 1,36 \mu_B/Mn$ ) [106],  $RMn_2Ge_2$  ( $\sim 1,8 \mu_B$ ), где  $R = Gd, Tb$  [107, 108] и  $RMn_6Sn_6$  ( $\sim 2,2 \mu_B$ ) [109]. Надо сказать, что причина возникновения ферромагнетизма в фазах именно с Mn в ряду  $3d$ -металлов остается неясной, так как расчета зонной структуры для данной фазы в этой работе сделано не было [37]. Несмотря на то, что авторы предполагают, что наличие магнитного момента на Mn связано с частичным заполнением  $3d$ -зоны Mn вблизи уровня Ферми, кажется, что критерий для проявления ферромагнитных свойств в подобных фазах носит более сложный характер.

При замене Y на Ho-Tm были получены неупорядоченные фазы  $RMn_xGa_3$  ( $x < 0.2$ ) [49], которые демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при низких температурах, кроме соединений с Tm, которые остаются парамагнитными вплоть до 2

К. Внедрение Mn приводит к уменьшению значений эффективных магнитных моментов, что авторы связывают с уменьшением силы обменного взаимодействия R-R, вызванное увеличением расстояния между атомами R. О наличии или отсутствии ферромагнитного перехода, связанного с упорядочением подрешетки Mn говорить сложно, так как в работе [49] представлены данные магнитной восприимчивости в интервале температур 30–2 К. Также для данных фаз были выявлены изменения в магнитных характеристиках в зависимости от содержания Mn (Таблица 15). Уменьшение эффективных магнитных моментов и температур магнитного упорядочения происходит с увеличением содержания Mn в фазе. Подобная картина наблюдалась и в неупорядоченных фазах с Fe. Эти тенденции объясняют либо увеличением межатомных расстояний R–R, либо изменением электрического поля атомов R вследствие внедрения Mn в структуру.

Магнитные измерения были также проведены на порошковом образце  $\text{DyMn}_x\text{Ga}_3$  в температурном интервале от 300 до 650 К [50], которые свидетельствуют о парамагнитном поведении фазы при высоких температурах. Отсутствие данных при низких температурах не дает возможности говорить о наличии переходов в магнитоупорядоченное состояние.

Таблица 15. Магнитные характеристики фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  (R = Ho, Er;  $x < 0.2$ ) [49] и  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  [37].

Состав	Константа Вейса, К	Температура Кюри/Нееля, К	Эффект. магнитный момент, $\mu_B$	Теор. эффект. магнитный момент $R^{3+}$
$\text{HoMn}_{0,077}\text{Ga}_3$	-17.26	8.4	10.616	10.60
$\text{HoMn}_{0,15}\text{Ga}_3$	-7.56	7.7	10.15	10.60
$\text{ErMn}_{0,04}\text{Ga}_3$	-9.59	3.3	9.522	9.59
$\text{ErMn}_{0,14}\text{Ga}_3$	-8.59	3.1	9.494	9.59
$\text{TmMn}_{0,049}\text{Ga}_3$	-2.64	–	7.464	7.56
$\text{TmMn}_{0,11}\text{Ga}_3$	-2.67	–	7.407	7.56
$\text{Y}_4\text{Mn}_{0,74}\text{Ga}_{12}$	–	155	–	–
$\text{Y}_4\text{Mn}_{0,87}\text{Ga}_{11.5}\text{Ge}_{0.5}$	–	193	–	–

$Y_4Mn_{0.87}Ga_{10.7}Ge_{1.3}$	238	225	2.13	–
$Y_4Mn_{0.82}Ga_{10.0}Ge_{2.0}$	210	190	1.73	–
$Y_4Mn_{0.85}Ga_{9.5}Ge_{2.5}$	170	180	2.85	–
$Y_4Mn_{0.87}Ga_{8.8}Ge_{3.2}$	–	–	–	–

Для Mn известны также фазы  $R_2MnGa_6$  ( $R = Sm, Gd, Tb$ ), чьи магнитные свойства изучены не были. В работе [89], в которой было получено соединение  $Tb_2Mn_{0.5}Ga_6$ , охарактеризованное как частично разупорядоченная сверхструктурная фаза  $Tb_2Mn_{1-x}Ga_6$ , магнитные измерения указывает на наличие двух магнитных подсистем. Стоит при этом отметить, что измерения проводили на порошковом образце, содержащем ферромагнитную примесь.

Несмотря на отсутствие магнитных данных для этих фаз, расчеты зонной и магнитной структур, проведенных для соединения  $Gd_2MnGa_6$  и гипотетической структуры  $La_2MnGa_6$ , говорят о возможности наблюдения в них ферромагнетизма [39]. Спин-поляризованные расчеты магнитной структуры были проведены для двух вариантов магнитного упорядочения: ферромагнитного и ферримагнитного, где атомы Mn ферромагнитно и антиферромагнитно связаны с атомами R, соответственно. Результаты, представленным в таблице 16, свидетельствуют о том, что ферромагнитное упорядочение (FM) энергетически более выгодно, чем ферримагнитное (FiM). Рассчитанные магнитные моменты на атомах для модели ферромагнитного упорядочения равны 7.14  $\mu_B$  для Gd, 2.42  $\mu_B$  и 2.41  $\mu_B$  для Mn, отрицательны и незначительны для Ga и La, а суммарный магнитный момент на формульную единицу равен 2.21  $\mu_B$  и 16.33  $\mu_B$  для  $La_2MnGa_6$  и  $Gd_2MnGa_6$  соответственно. Расчеты же зонной структуры также показывают, что 3d-зона Mn, локализованная вблизи уровня Ферми, образует высокую плотность электронных состояний, удовлетворяющих критерию Стонера для наблюдения зонного ферромагнетизма.

Таблица 16. Расчетные значения магнитных моментов атомов и суммарный магнитный момент для случаев ферро-(FM) и ферримагнитного (FiM) упорядочения соединения  $R_2MnGa_6$  ( $R = La, Gd$ ) [39].

Магнитное	$\Delta E$ , эВ	Теор.	Магнитный	Магнитный	Магнитный
-----------	-----------------	-------	-----------	-----------	-----------

состояние		магнитный момент, $\mu_B$	момент R, $\mu_B$	момент Mn, $\mu_B$	момент Ga, $\mu_B$
$\text{La}_2\text{MnGa}_6$					
FM	0	2.21	-0.011	2.42	-0.03
FiM	0.105	0	0	2.40	$\pm 0.06$
$\text{Gd}_2\text{MnGa}_6$					
FM	0	16.33	7.14	2.41	-0.058
FiM	2.155	-11.95	-7.20	2.50	-0.010

## 2.5 Постановка задачи

В литературном обзоре подробно рассмотрены производные фазы от кубической структуры  $\text{RGa}_3$ , которые образуются преимущественно двумя способами: срастанием двух строительных блоков  $\text{RGa}_3$  и  $\text{TGa}_2$  в разной последовательности и внедрением гостевого атома (Т) в октаэдрическую пустоту  $\text{Ga}_6$  в исходной кубической структуре  $\text{RGa}_3$ . Путем срастания формируются тетрагональные фазы  $\text{RTGa}_5$ ,  $\text{R}_2\text{TGa}_8$ , внедрение гостевого атома (Т) может приводить к образованию кубических фаз внедрения типа  $\text{RT}_x\text{Ga}_3$ ,  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$  или  $\text{R}_2\text{TGa}_6$ , а одновременное срастание и внедрение приводят к образованию фаз типа  $\text{R}_4\text{T}_3\text{Ga}_{16}$ .

Оба типа этих фаз вызывают интерес с точки зрения магнетизма, так как одновременное присутствие атомов редкоземельного элемента (R) и переходного металла (Т) может приводить к нетривиальному магнитному поведению. Несмотря на то, что в большинстве случаев фазы демонстрируют антиферромагнитные свойства, вызванные упорядочением подрешетки R, и подрешетка *d*-металла не вносит существенный вклад в проявляемые свойства, известно несколько примеров фаз внедрения, в которых подрешетка *d*-металла может приводить к появлению ферромагнитных взаимодействий. Это наблюдается для Т = Cr-Fe, при этом для Т = Fe магнетизм выражен слабо, а наличие магнитного РЗЭ, по всей видимости, подавляет магнетизм Fe в таких соединениях. Поэтому мы решили сконцентрироваться на Т = Cr и Mn. Использование Cr в качестве гостевого металла, способствует частичному ферромагнитному упорядочению подрешетки R в случае Tb и Dy [36]. Ферромагнитное упорядочение подрешетки *d*-металла было обнаружено в фазе с Mn  $\text{Y}_4\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{12}$  [37].

Частичное замещение Ga на Ge приводит к увеличению содержания *3d*-металла и образованию твердого раствора  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , чьи магнитные характеристики значительно отличаются от таковых для  $Y_4Mn_{0.74}Ga_{12}$ , а также зависят от содержания Ge в соединении.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию кристаллического строения и свойств данных соединений, многие из них остаются еще малоизученными. Такими в частности остаются фазы  $R_2MnGa_6$ , где в качестве атомов R были выбраны Sm, Gd и Tb, так как образование фаз с высоким содержанием *3d*-металла возможно для РЗЭ середины ряда. Достоверно известно о существовании фазы с Gd, в литературе представлены противоречивые сведения о попытках получить данные фазы с другими R (Sm, Tb), также отсутствуют данные о физических свойствах  $Gd_2MnGa_6$  и не исследованы возможности получения этих соединений с другими *3d*-металлами.

Таким образом, в настоящей работе будут исследованы фазы внедрения общего состава  $RT_8(Ga,Ge)_3$ , где в качестве гостевых атомов выступают Cr и Mn, а в качестве R = Sm, Gd-Dy и также будет изучено влияние содержания Ge на магнитное поведение фаз.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1 Выращивание монокристаллов целевых фаз внедрения $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ , где $R = Sm, Gd-Dy$ ; $T = Cr, Mn$

Для получения монокристаллов галлидов тройных фаз в системах  $R-T-Ga$  ( $R = RЗЭ$ ,  $T = d$ -металл) с большим содержанием  $Ga$  в литературе применяется метод раствора в расплаве, где  $Ga$  выступает как в качестве реагента, так и флюса [110-114]. Этот же метод был использован и в настоящей работе. Кварцевые ампулы с навесками исходных элементов ( $Sm$  (99.9 %),  $Gd$  (99.99 %),  $Tb$  (99.9%),  $Dy$  (99.9%),  $Mn$  (99.95%),  $Cr$  (99.9%),  $Ge$  (99.99%) и  $Ga$  (99.999%)) вакуумировали до давления  $10^{-3}$  мм. рт. ст., запаивали и отжигали по предварительно подобранному температурно-временному режиму: нагрев до  $T_1 = 1000$  °С в течение 12 часов, выдержка при этой температуре в течение 24 часов, охлаждение до  $T_2 = 600$ °С со скоростью  $4^{\circ}C/час$  (для одной серии образцов использовали другую конечную температуру  $T_2 = 550^{\circ}C$ ), выдержка при  $T_2$  в течение 72 часов и закалка в воду для предотвращения возможного разложения целевых фаз (Рисунок 17). Далее ампулы вскрывали, образцы центрифугировали при температуре  $100^{\circ}C$  для удаления избытка галлия. На финальном этапе очистку поверхности полученных кристаллов от остатков галлия проводили механическим путем.

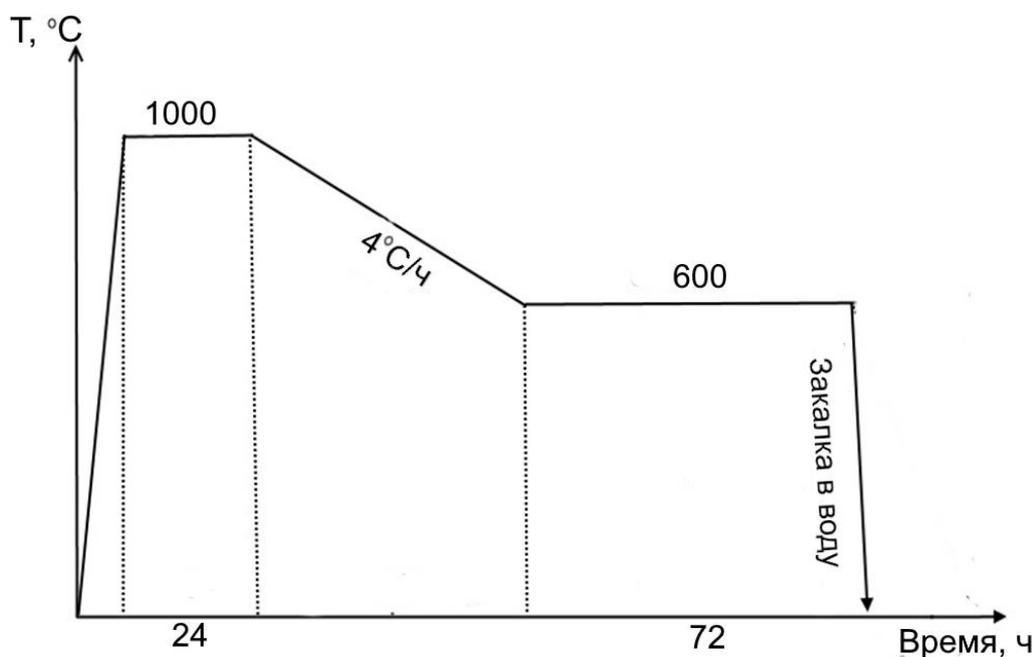


Рисунок 17. Температурно-временной режим синтеза монокристаллов фаз  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$

Для определения наиболее оптимальных условий роста крупных монокристаллов целевых фаз варьировали как состав исходной смеси, так и температурный режим отжига. В случае систем R-Mn-Ga наилучший результат дало использование соотношения исходных реагентов 2R:2Mn:25Ga и  $T_2 = 600^\circ\text{C}$ . В таблице 17 представлены соотношения исходных элементов R:Mn:Ga, режим синтеза и составы полученных кристаллов. Данное соотношение и конечная температура  $T_2$  были использованы и для синтеза монокристаллов фаз с Cr.

Полученные монокристаллы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6490LV, оснащенного приставкой INCA x-Sight для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). РСМА проводили на сколах монокристаллов с ровной и гладкой поверхностью для определения качественного и количественного элементного состава в объеме образца. Для каждого образца было снято не менее 10 точечных спектров с выдержкой в 30 секунд в каждой точке.

Таблица 17. Соотношение исходных элементов R:Mn:Ga, условия синтеза кристаллов из расплава и составы полученных кристаллов.

Серия	Соотношение R : Mn : Ga	Температурный режим синтеза	Результат
№1	2 : 1 : 15 R = Sm, Gd-Dy	1000°C – 600°C + закалка	Цельный спек (кристаллов обнаружено не было)
№2	2 : 2 : 15 R = Sm, Gd-Dy		
№3	2 : 1 : 20 R = Sm, Gd-Dy		Мелкие плохо ограниченные монокристаллы R <sub>2</sub> Ga <sub>2+x</sub> (R = Sm, Gd- Dy) и RMn <sub>x</sub> Ga <sub>3</sub> (R =
№4	2 : 2 : 20 R = Sm, Gd-Dy		
№5	2 : 1 : 25		

	R = Sm, Gd-Dy		Tb)
№6	2 : 2 : 25 R = Sm, Gd-Dy		Крупные монокристаллы <b>RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (R = Tb и Dy)</b> и RGa <sub>2+x</sub> (R = Sm, Gd)
№7	2 : 1 : 25 R = Sm, Gd	1000°C – 550°C + закалка	Несколько монокристаллов RGa <sub>2+x</sub> (R = Sm и Gd)
№8	2 : 2 : 25 R = Sm, Gd		

Как видно из таблицы 15 тройные фазы были получены только для Tb и Dy (серия б) среднего состава  $RMn_xGa_3$  ( $x \sim 0.2$ ). Для Sm и Gd тройных фаз обнаружено не было, а полученные кристаллы представляли собой фазы  $RGa_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ). Для получения фаз с Sm и Gd, а также фаз с большим содержанием переходного металла ( $T = Cr, Mn$ ) в исходную смесь ( $2R:2T:25Ga$ ) добавляли различное количество Ge с целью частичного замещения Ga на Ge. Из литературы известно, что данное замещение может приводить к увеличению содержания T металла [37], поэтому нами были синтезированы серии образцов с исходными соотношениями элементов  $2R:2T:25Ga:nGe$  ( $n = 0.25, 0.5 - 4, \Delta n = 0.5$ ), где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ . В таблице 18 представлены все серии полученных образцов с различным содержанием Ge в исходной смеси и составы полученных кристаллов согласно результатам РСМА. В приложении 1 представлены спектры, микрофотографии сколов монокристаллов и элементные составы некоторых полученных образцов.

Таблица 18. Соотношение исходных элементов R : Mn : Ga : nGe и составы полученных кристаллов

T = Mn			
Серия	№ образца	2R : 2T : 25Ga : nGe	Состав согласно РСМА

№1			
Sm	1	2R : 2T : 25Ga : <b>0.25Ge</b>	Sm <sub>1.04(2)</sub> Ga <sub>2.65(3)</sub> Ge <sub>0.42(4)</sub> и Mn <sub>1.0(4)</sub> Ga <sub>4.02(4)</sub>
	2	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Sm <sub>2.0(2)</sub> Mn <sub>0.9(2)</sub> Ga <sub>5.4(2)</sub> Ge <sub>0.6(2)</sub>
	3	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Sm <sub>2.0(3)</sub> Mn <sub>0.8(2)</sub> Ga <sub>5.1(3)</sub> Ge <sub>0.9(2)</sub>
	4	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Sm <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>9.0(2)</sub> Ge <sub>3.0(1)</sub>
	5	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Sm <sub>4.0(7)</sub> Mn <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>8.9(4)</sub> Ge <sub>3.2(1)</sub>
	6	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Sm <sub>4.0(4)</sub> Mn <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>8.6(1)</sub> Ge <sub>3.4(3)</sub>
	7	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Sm <sub>4.0(5)</sub> Mn <sub>1.0(3)</sub> Ga <sub>8.5(2)</sub> Ge <sub>3.5(3)</sub>
Серия №2	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <i>n</i> Ge	Состав согласно PCMA
Gd	8	2R : 2T : 25Ga : <b>0.25Ge</b>	Gd <sub>1.002(4)</sub> Ga <sub>2.72(4)</sub> Ge <sub>0.35(3)</sub>
	9	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Gd <sub>4.0(4)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>10.7(2)</sub> Ge <sub>1.3(2)</sub>
	10	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Gd <sub>4.0(3)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>10.4(2)</sub> Ge <sub>1.8(2)</sub>
	11	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Gd <sub>4.0(4)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>10.0(1)</sub> Ge <sub>2.1(1)</sub>
	12	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Gd <sub>4.0(5)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>9.0(2)</sub> Ge <sub>3.0(1)</sub>
	13	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Gd <sub>4.0(3)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.9(2)</sub> Ge <sub>3.2(1)</sub>
	14	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Gd <sub>4.0(3)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.7(2)</sub> Ge <sub>3.4(2)</sub>
Серия №3	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <i>n</i> Ge	Состав согласно PCMA
Tb	15	2R : 2T : 25Ga : <b>0.25Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>0.9(1)</sub> Ga <sub>11.7(2)</sub> Ge <sub>0.4(2)</sub>
	16	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.01(3)</sub> Ga <sub>11.2(2)</sub> Ge <sub>1.0(2)</sub>
	17	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(3)</sub> Ga <sub>10.3(3)</sub> Ge <sub>1.8(4)</sub>
	18	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(1)</sub> Mn <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>9.8(2)</sub> Ge <sub>2.1(3)</sub>
	19	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(4)</sub> Ga <sub>9.6(2)</sub> Ge <sub>2.4(3)</sub>
	20	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(2)</sub> Ga <sub>8.7(2)</sub> Ge <sub>3.3(1)</sub>
	21	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(2)</sub> Ga <sub>8.1(1)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
	22	2R : 2T : 25Ga : <b>3.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(2)</sub> Ga <sub>8.1(1)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
Серия №4	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <i>n</i> Ge	Состав согласно PCMA
	23	2R : 2T : 25Ga : <b>0.25Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>11.6(2)</sub> Ge <sub>0.5(1)</sub>

Dy	24	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(3)</sub> Ga <sub>11.1(1)</sub> Ge <sub>0.9(1)</sub>
	25	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.1(3)</sub> Ga <sub>10.2(3)</sub> Ge <sub>1.9(1)</sub>
	26	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(1)</sub> Mn <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>9.8(3)</sub> Ge <sub>2.2(3)</sub>
	27	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>9.7(3)</sub> Ge <sub>2.4(2)</sub>
	28	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.7(1)</sub> Ge <sub>3.4(2)</sub>
	29	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.1(2)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
	30	2R : 2T : 25Ga : <b>3.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Mn <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.1(2)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
T = Cr			
Серия №5	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <b>nGe</b>	Состав согласно PCMA
Tb	31	2R : 2T : 25Ga : <b>0Ge</b>	Tb <sub>1.00(2)</sub> Cr <sub>0.19(2)</sub> Ga <sub>3.12(4)</sub>
	32	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Tb <sub>1.00(6)</sub> Cr <sub>0.22(2)</sub> Ga <sub>2.85(7)</sub> Ge <sub>0.15(4)</sub>
	33	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Tb <sub>1.00(4)</sub> Cr <sub>0.25(4)</sub> Ga <sub>2.75(6)</sub> Ge <sub>0.25(5)</sub>
	34	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Tb <sub>1.00(8)</sub> Cr <sub>0.22(3)</sub> Ga <sub>2.64(7)</sub> Ge <sub>0.39(9)</sub>
	35	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Cr <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>9.0(2)</sub> Ge <sub>3.0(3)</sub>
	36	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(6)</sub> Cr <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>8.4(2)</sub> Ge <sub>3.6(2)</sub>
	37	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Tb <sub>4.0(2)</sub> Cr <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>8.0(3)</sub> Ge <sub>4.1(2)</sub>
	38	2R : 2T : 25Ga : <b>3.5Ge</b>	Tb <sub>4.0(3)</sub> Cr <sub>1.0(3)</sub> Ga <sub>8.0(4)</sub> Ge <sub>4.0(3)</sub>
	39	2R : 2T : 25Ga : <b>4Ge</b>	Tb <sub>4.0(3)</sub> Cr <sub>1.0(2)</sub> Ga <sub>8.0(3)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
Серия №6	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <b>nGe</b>	Состав согласно PCMA
Dy	40	2R : 2T : 25Ga : <b>0Ge</b>	Dy <sub>1.00(5)</sub> Cr <sub>0.18(3)</sub> Ga <sub>3.09(4)</sub>
	41	2R : 2T : 25Ga : <b>0.5Ge</b>	Dy <sub>1.00(7)</sub> Cr <sub>0.20(3)</sub> Ga <sub>2.91(4)</sub> Ge <sub>0.11(5)</sub>
	42	2R : 2T : 25Ga : <b>1Ge</b>	Dy <sub>1.00(5)</sub> Cr <sub>0.22(6)</sub> Ga <sub>2.71(4)</sub> Ge <sub>0.32(6)</sub>
	43	2R : 2T : 25Ga : <b>1.5Ge</b>	Dy <sub>1.00(9)</sub> Cr <sub>0.22(4)</sub> Ga <sub>2.62(9)</sub> Ge <sub>0.46(6)</sub>
	44	2R : 2T : 25Ga : <b>2Ge</b>	Dy <sub>4.0(3)</sub> Cr <sub>0.8(1)</sub> Ga <sub>9.0(3)</sub> Ge <sub>2.9(3)</sub>
	45	2R : 2T : 25Ga : <b>2.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Cr <sub>0.8(2)</sub> Ga <sub>8.4(3)</sub> Ge <sub>3.6(4)</sub>
	46	2R : 2T : 25Ga : <b>3Ge</b>	Dy <sub>4.0(3)</sub> Cr <sub>0.8(2)</sub> Ga <sub>8.0(4)</sub> Ge <sub>4.1(3)</sub>
	47	2R : 2T : 25Ga : <b>3.5Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Cr <sub>0.9(2)</sub> Ga <sub>8.0(1)</sub> Ge <sub>4.0(2)</sub>
	48	2R : 2T : 25Ga : <b>4Ge</b>	Dy <sub>4.0(2)</sub> Cr <sub>1.0(1)</sub> Ga <sub>8.0(2)</sub> Ge <sub>4.0(1)</sub>
Серия	№ образца	2R : 2T : 25Ga : <b>nGe</b>	Состав согласно PCMA

№7			
Sm	49	2R : 2T : 25Ga : 0Ge	Cr <sub>1.03(5)</sub> Ga <sub>4.06(2)</sub> и Sm <sub>1.002(4)</sub> Ga <sub>2.95(6)</sub>
	50	2R : 2T : 25Ga : 1Ge	Cr <sub>1.02(4)</sub> Ga <sub>4.08(3)</sub> и Sm <sub>1.02(4)</sub> Ga <sub>2.55(5)</sub> Ge <sub>0.46(5)</sub>
Серия №8	№ образца	2R : 2T : 25Ga : nGe	Состав согласно PCMA
Gd	51	2R : 2T : 25Ga : 0Ge	Cr <sub>1.05(3)</sub> Ga <sub>4.11(4)</sub> и Gd <sub>1.01(3)</sub> Ga <sub>3.03(3)</sub>
	52	2R : 2T : 25Ga : 1Ge	Cr <sub>1.04(2)</sub> Ga <sub>3.98(5)</sub> и Gd <sub>1.04(5)</sub> Ga <sub>2.59(3)</sub> Ge <sub>0.42(5)</sub>

Добавление различного количества Ge в исходную смесь привело к получению фаз с большим содержанием как Mn, так и Cr среднего состава  $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ) и  $R_4CrGa_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ). Для Sm также были получены кристаллы с еще большим содержанием Mn среднего состава  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ . Если в случае с Mn частичное добавление Ge способствовало образованию фаз с Sm и Gd, то для Cr как в отсутствии, так и при наличии Ge в исходной смеси образуются фазы только с Tb и Dy.

### 3.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили для всех образцов из каждой серии. Для этого часть полученных кристаллов перетирали в порошок и исследовали с помощью дифрактометров STOE STADI-P (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.54069 \text{ \AA}$ ) и Huber G670 (Cu  $K_{\alpha 1}$ ). Обработку данных проводили с использованием стандартного пакета программ STOE WinXPOW и Jana2006 [115].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проводили для избранных кристаллов каждой целевой фазы: недопроявленные Ge кристаллы с  $R = Tb, Dy$  и  $T = Mn$  (Таблица 17, серия 6) и  $T = Cr$  (Таблица 18, образцы 31, 40) и кристаллы, допроявленные Ge, с  $R = Sm, Gd-Dy$  и  $T = Mn$  (Таблица 18, образцы 3,6,10-14,17,20,25) и  $R = Tb, Dy$  и  $T = Cr$  (Таблица 18, образцы 33,36,42,45).

РСА проводили с помощью дифрактометров Enraf Nonius CAD-4 (излучение Ag K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.56083 \text{ \AA}$ ), Oxford Diffraction Xcalibur EOS (излучение Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Bruker Smart Apex II (излучение Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) и Rigaku Oxford (излучение Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Сбор данных проводили при комнатной температуре, а также при  $T = 100 \text{ K}$  для монокристаллов с  $R = \text{Sm}$  (Таблица 18, образцы 3 и 6). Для решения кристаллической структуры фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ) использовали программу SIR2002 [116], а для уточнения кристаллических структур – программы Jana2000 [117] и Jana2006.

Полученные дифрактограммы на основе монокристалльных данных для фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ ,  $\text{RCr}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 0.3$ ), где  $R = \text{Tb, Dy}$  были проиндексированы в кубической сингонии в пространственной группе  $Pm\bar{3}m$  с параметром  $a \sim 4.26\text{-}4.29 \text{ \AA}$ . Дополнительных рефлексов, указывающих на наличие сверхструктуры, обнаружено не было. Вследствие близких рассеивающих способностей атомов Ga и Ge, определение их соотношения в позиции р-элемента E по данным рентгеновской дифракции не представляется возможным. Попытки такого уточнения для фаз  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  привели к уточненным составам, заметно отличающимся от полученных с помощью РСМА. Поэтому для этих фаз позиция E были заселены атомами Ga и Ge в соотношении согласно результатам РСМА.

Первоначальное уточнение кристаллической структуры проводили в изотропном приближении для всех атомов, что давало высокие значения параметров атомного смещения для атомов T и Ga/E. Уточнение заселенности позиции атомов T приводило к снижению значений этого параметра. Заселенность позиции атомов Ga/E также уточняли, однако это не приводило к лучшему описанию экспериментальных данных, и значения параметров атомного смещения не уменьшались. Тогда было решено для описания атомов Ga/E использовать анизотропное приближение, которое дало разные значения  $U_{11}$  и  $U_{22}$  (элементы матрицы тензора атомного смещения). Высокое соотношение  $U_{11}/U_{22}$  говорит о сильной анизотропии атомного смещения, которую мы интерпретируем как смещение части атомов Ga/E от атома T. Карты распределения электронной плотности, построенные методом максимальной энтропии в программе Dysnomia [118], показывают ее несферическую (эллипсоидную) форму вокруг позиции атомов E, что также указывает на сдвиг части атомов E из своей исходной позиции (Рисунок 18a). Надо отметить, что в случае фаз с Cr мы наблюдаем значительное

отклонение от чисто эллипсоидной формы и появление дополнительных пиков электронной плотности, которые отсутствуют в соединениях с Mn. Такое различие, вероятно, вызвано большим содержанием Cr в соединениях ( $x \sim 0.19-0.23$  для Cr и  $x \sim 0.16-0.18$  для Mn), а также его большим атомным радиусом [49, 51].

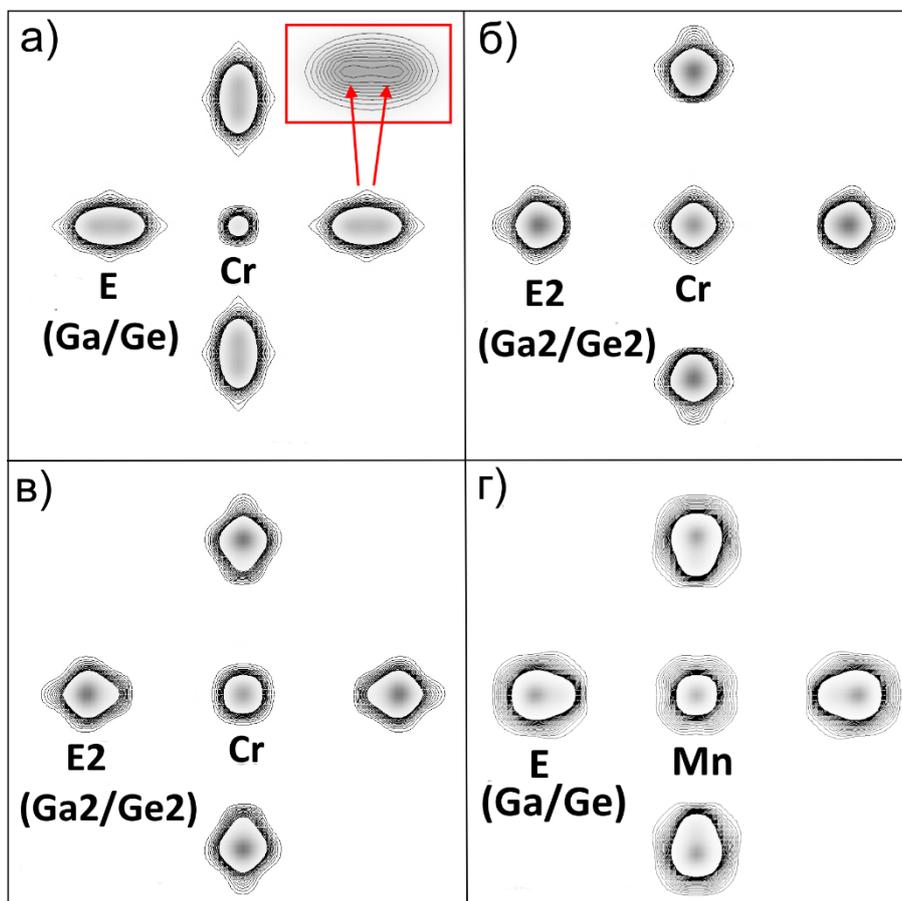


Рисунок 18. Карты элеткронной плотности, определенные методом максимальной энтропии для  $TbCr_{0.22(1)}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  (а),  $Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  (б),  $Dy_4Cr_{0.87(1)}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  (в) и  $Sm_2Mn_{0.735(2)}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$  (г).

Принимая это во внимание, было решено использовать для уточнения кристаллических структур модель с расщеплением позиции атома E на две частично заселенные: E ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) и E' ( $\sim 0.08, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) с одинаковыми изотропными параметрами атомного смещения. В решении независимое уточнее заселенности позиций атомов T и E' давало схожую их заселнность с учетом ошибки, поэтому нами было решено заселенность позиции E' определять на основе следующего соотношения:  $o(E') = 6 \times$

$o(T)$  ( $o$  – заселенность позиции), так как кратность позиции  $E'$  в 6 раз превышает кратность позиции атома  $T$ . Заселенность же позиции  $E$  была рассчитана из уравнения:  $o(E) = 1 - 2 \times o(E')$ , чтобы сохранить сумму атомов  $E$  и  $E'$  в элементарной ячейке постоянной и равной 3.

Рентгенограммы фаз  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ) и  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) были проиндексированы также в кубической сингонии в пространственной группе  $Im\bar{3}m$  с параметром  $a \sim 8.55-8.65 \text{ \AA}$ . Кристаллическая структура  $Tb_4FeGa_{12}$  [35] была использована как стартовая модель для уточнения структур наших соединений. На первом этапе все атомы уточняли с изотропными параметрами атомного смещения, а также для каждого соединения уточняли заселенность позиции атома  $T$ . Для большинства фаз она была полной за исключением двух соединений: образец №17 серии №3 исходного состава  $2Tb:2Mn:25Ga:1Ge$  и образец №45 серии №6 исходного состава  $2Dy:2Cr:25Ga:2.5Ge$  (Таблица 18). Для фаз с полной заселенностью позиции  $T$  атомы  $R$ ,  $E1$  и  $E2$  изначально уточняли в анизотропном приближении, а атомы  $T$  – в изотропном. Однако, такой способ описания приводил к достаточно высоким значениям  $GoF$  и  $R$ -факторов. Значительного их снижения удалось добиться, применив ангармоническое приближение с использованием компонентов тензора атомного смещения 3-го и 4-го порядков для всех атомов кроме атомов  $T$ . Это можно объяснить смешанной заселенностью позиций  $E1$  и  $E2$  одновременно атомами  $Ga$  и  $Ge$ . Несмотря на то, что их атомные радиусы практически одинаковы, небольшая разница в них может приводить к тому, что атомы  $Ga$  и  $Ge$  занимают слегка разные позиции, что, в свою очередь, вызывает соответствующие незначительные смещения и атомов  $R$ .

В случае фаз с неполной заселенностью позиции атомов  $T$  распределение электронной плотности вокруг позиции  $E2$  имеет грушевидную форму по сравнению с таковой для фаз с полной заселенностью позиции атомов  $T$  (Рисунок 18 б, в). Это указывает на смещение части атомов  $E2$  из своей исходной позиции по направлению к вакансии в позиции атома  $T$ . Учитывая это смещение, уточнение кристаллических структур проводили с расщеплением позиции  $E2$  на две частично заселенные:  $E2$  ( $\sim 0.29, 0, 0$ ) и  $E2'$  ( $\sim 0.25, 0, 0$ ) с равными изотропными параметрами атомного смещения. В изотропном приближении уточняли и атомы  $T$ , тогда как атомы  $R$  и  $E1$  – в ангармоническом приближении, используя компоненты тензоры 3-го и 4-го порядка, что

давало уменьшение  $R$ -факторов до 2-3%. И на финальной стадии уточнения были установлены составы полученных фаз ( $Tb_4Mn_{0.75(1)}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$  и  $Dy_4Cr_{0.87(1)}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$ ).

Экспериментальные данные для фазы  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  были проиндцированы в кубической сингонии в пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  с параметром  $a \sim 8.7$  Å. Кристаллическая структура  $Gd_2MnGa_6$  [39] была использована как стартовая модель для уточнения структуры фазы с Sm. В первоначальном уточнении были получены высокие значения  $R$ -фактора ( $R = 5.76\%$ ) и  $GoF = 2.65$ , а также параметров атомного смещения для Mn и атомов E, что указывало на наличие дефектов в кристаллической структуре. Распределение электронной плотности показало ее грушевидную форму вокруг позиции атомов E аналогичную фазам  $Tb_4Mn_{0.75(1)}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$  и  $Dy_4Cr_{0.87(1)}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  рассмотренным выше (Рисунок 18 г). Уточненная заселенность позиции Mn оказалась неполная и составляла 0.735(2). Все это указывает также на смещение части атомов  $p$ -элемента из своей исходной позиции E ( $\sim 0.28, 0, 0$ ) в направлении вакансии в позиции Mn, поэтому уточнение кристаллической структуры проводили с расщеплением позиции E на две частично заселенные: E ( $\sim 0.28, 0, 0$ ) и E' ( $\sim 0.24, 0, 0$ ), а все параметры атомного смещения были выбраны и уточнены схожим образом с фазами  $Tb_4Mn_{0.75(1)}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$  и  $Dy_4Cr_{0.87(1)}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$ .

Описание экспериментов и результатов РСА монокристаллов представлены в таблицах 19-22, а атомные параметры представлены в таблицах 23-26.

Таблица 19. Кристаллографические данные и параметры уточнения для монокристаллов  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ ,  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Tb, Dy}$ )

Уточненный состав	$\text{Tb}_4\text{Mn}_{0.75(1)}\text{Ga}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$	$\text{Dy}_4\text{MnGa}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$	$\text{Tb}_4\text{MnGa}_{8.7}\text{Ge}_{3.3}$	$\text{TbMn}_{0.18(1)}\text{Ga}_3$	$\text{DyMn}_{0.16(2)}\text{Ga}_3$
Состав по РСМА	$\text{Tb}_{4.0(2)}\text{Mn}_{1.0(3)}$ $\text{Ga}_{10.4(3)}\text{Ge}_{1.7(4)}$	$\text{Dy}_{4.0(2)}\text{Mn}_{1.1(3)}$ $\text{Ga}_{10.2(3)}\text{Ge}_{1.9(1)}$	$\text{Tb}_{4.0(2)}\text{Mn}_{1.1(2)}$ $\text{Ga}_{8.7(2)}\text{Ge}_{3.3(1)}$	$\text{Tb}_{1.00(3)}\text{Mn}_{0.21(2)}$ $\text{Ga}_{3.02(3)}$	$\text{Dy}_{1.00(2)}\text{Mn}_{0.19(1)}$ $\text{Ga}_{2.98(4)}$
Сингония	кубическая				
Простр. группа	$Im\bar{3}m$			$Pm\bar{3}m$	
$a$ , Å	8.5538(4)	8.5579(1)	8.5716(5)	4.2694(3)	4.2616(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	625.86(5)	626.76(1)	629.78(6)	77.822(9)	77.40(1)
$Z$	2			1	
Размер кристалла, мм	сфера ( $r = 0.18$ )	0.3×0.2×0.1	сфера ( $r = 0.17$ )	сфера ( $r = 0.22$ )	0.5×0.4×0.3
Диапазон $\theta$ , °	2.66–37.83	3.37–74.4	2.65–37.86	3.77–34.93	3.77–36.84
Температура, К	295				
Излучение, длина волны, Å	Ag K $\alpha$ /0.56083	Mo K $\alpha$ /0.71073	Ag K $\alpha$ /0.56083		
Диапазон $h, k, l$	$0 \leq h \leq 18,$ $0 \leq k \leq 18,$ $-18 \leq l \leq 0$	$-22 \leq h \leq 22,$ $-23 \leq k \leq 23$ $-21 \leq l \leq 18$	$0 \leq h \leq 18,$ $0 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 0$	$0 \leq h \leq 8,$ $-5 \leq k \leq 8,$ $-5 \leq l \leq 8$	$-1 \leq h \leq 9,$ $-3 \leq k \leq 9,$ $0 \leq l \leq 9$
$R_{\text{int}}$	0.035	0.061	0.049	0.050	0.048
Кол-во рефлексов	313	554	299	101	113
Кол-во параметров	19	21	16	12	13
GoF	1.15	1.01	1.01	1.03	1.07
$\Delta\rho_{\text{max/min}}, \text{e}^-/\text{\AA}^3$	+1.95/–1.38	+1.95/–1.53	+1.31/–1.53	0.93/–1.30	+2.80/–2.32
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]/R_w(F^2)$ , %	1.80/2.78	2.04/3.15	2.27/2.44	2.16/2.72	3.10/3.73

Таблица 20. Кристаллографические данные и параметры уточнения для монокристаллов  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$

Уточненный состав	$Gd_4MnGa_{10}Ge_2$	$Gd_4MnGa_{9.7}Ge_{2.3}$	$Gd_4MnGa_9Ge_3$	$Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$	$Gd_4MnGa_{8.5}Ge_{3.5}$
Состав по PCMA	$Gd_{4.0(3)}Mn_{1.0(1)}$ $Ga_{10.2(2)}Ge_{1.8(2)}$	$Gd_{4.0(4)}Mn_{1.0(1)}$ $Ga_{9.7(2)}Ge_{2.3(3)}$	$Gd_{4.0(5)}Mn_{1.0(1)}$ $Ga_{9.0(2)}Ge_{3.0(2)}$	$Gd_{4.0(3)}Mn_{1.0(1)}$ $Ga_{8.8(2)}Ge_{3.2(3)}$	$Gd_{4.0(3)}Mn_{1.0(1)}$ $Ga_{8.5(2)}Ge_{3.5(2)}$
Сингония	кубическая				
Простр. группа	$Im\bar{3}m$				
$a, \text{Å}$	8.6325(8)	8.6413(9)	8.6265(2)	8.6316(5)	8.6052(2)
$V, \text{Å}^3$	643.3(1)	645.3(1)	641.95(3)	643.1(1)	637.2(2)
$Z$	2				
Размер кристалла, мм	0.3×0.25×0.15	0.25×0.2×0.1	0.22×0.18×0.11	0.2×0.2×0.1	0.3×0.2×0.2
$\theta, ^\circ$ диапазон	4.72-32.89	4.72-33.28	4.72-30.66	4.72-32.89	3.35-32.58
Температура, К	273				
Излучение, длина волны, Å	Mo K $\alpha$ /0.71073				
Диапазон $h, k, l$	$-9 \leq h \leq 2,$ $-9 \leq k \leq 8,$ $-12 \leq l \leq 7$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-10 \leq k \leq 8,$ $-12 \leq l \leq 7$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-11 \leq k \leq 10,$ $-12 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 9,$ $-10 \leq k \leq 5,$ $-13 \leq l \leq 6$	$-13 \leq h \leq 6,$ $-11 \leq k \leq 9,$ $-10 \leq l \leq 4$
$R_{int}$	0.014	0.0314	0.0451	0.0096	0.0291
Кол-во рефлексов	134	136	122	135	133
Кол-во параметров	10	10	10	10	10
GoF	1.49	1.43	1.04	1.37	1.07
$\Delta\rho_{max/min}, e^-/\text{Å}^3$	+1.40/ -1.25	+2.58/ -1.54	+1.58/ -3.15	+1.99/ -3.39	+1.68/ -1.35
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]/ R_w(F^2),$ %	2.06/2.21	2.83/2.95	2.40/2.53	2.18/2.64	1.96/2.24

Таблица 21. Кристаллографические данные и параметры уточнения для монокристаллов  $\text{RCr}_x\text{Ga}_3$ ,  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ).

Уточненный состав	$\text{TbCr}_{0.22(1)}\text{Ga}_3$	$\text{DyCr}_{0.20(1)}\text{Ga}_3$	$\text{TbCr}_{0.257(9)}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$	$\text{DyCr}_{0.220(6)}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$
Состав по РСМА	$\text{Tb}_{1.00(3)}\text{Cr}_{0.19(4)}\text{Ga}_{3.02(3)}$	$\text{Dy}_{1.00(5)}\text{Cr}_{0.18(6)}\text{Ga}_{3.09(4)}$	$\text{Tb}_{1.00(3)}\text{Cr}_{0.22(3)}\text{Ga}_{2.67(4)}\text{Ge}_{0.32(4)}$	$\text{Dy}_{1.00(4)}\text{Cr}_{0.20(2)}\text{Ga}_{2.68(2)}\text{Ge}_{0.34(7)}$
Сингония	Кубическая			
Простр. группа	$Pm\bar{3}m$			
$a, \text{Å}$	4.2903(4)	4.2665(6)	4.2928(1)	4.2746(1)
$V, \text{Å}^3$	78.97(1)	77.66(2)	79.11(3)	78.106(3)
$Z$	1			
Размер кристалла, мм	0.2×0.2×0.1	0.1×0.3×0.2	0.2×0.2×0.2	0.13×0.12×0.1
$\theta, ^\circ$ диапазон	4.76-32.38	4.76-30.81	4.73-33.60	4.77-32.60
Излучение, длина волны, Å	Mo K $\alpha$ /0.71073			
Температура, К	273			
Диапазон $h, k, l$	$-5 \leq h \leq 2,$ $-6 \leq k \leq 4,$ $-4 \leq l \leq 4$	$-3 \leq h \leq 6,$ $-4 \leq k \leq 5,$ $-5 \leq l \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6,$ $-6 \leq k \leq 6,$ $-6 \leq l \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6,$ $-6 \leq k \leq 6,$ $-6 \leq l \leq 6$
$R_{\text{int}}$	0.0339	0.0717	0.0717	0.0892
Кол-во рефлексов	45	49	51	49
Кол-во параметров	6	6	6	6
GoF	1.89	1.20	1.78	1.72
$\Delta\rho_{\text{max/min}}, \text{e}^-/\text{Å}^3$	+2.05/-2.20	+2.13/-1.50	+1.38/-3.36	+0.86/-2.40
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]/R_w(F^2),$ %	3.12/3.11	2.91/2.88	3.05/3.48	1.98/2.55

Таблица 22. Кристаллографические данные и параметры уточнения для монокристаллов  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Tb, Dy; T = Cr, Mn$ ).

Уточненный состав	$Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$	$Dy_4Cr_{0.87(1)}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$	$Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	$Sm_2Mn_{0.735(2)}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$
Состав по РСМА	$Tb_{4.0(6)}Cr_{1.0(2)}Ga_{8.4(2)}Ge_{3.6(2)}$	$Dy_{4.0(2)}Cr_{0.8(2)}Ga_{8.4(3)}Ge_{3.6(4)}$	$Sm_{4.0(4)}Mn_{1.0(2)}Ga_{8.7(1)}Ge_{3.4(3)}$	$Sm_{2.0(3)}Mn_{0.8(2)}Ga_{5.1(3)}Ge_{0.9(2)}$
Сингония	Кубическая			
Простр. группа	$Im\bar{3}m$			$Fm\bar{3}m$
$a, \text{Å}$	8.5922(1)	8.5628(1)	8.668(2)	8.7126(3)
$V, \text{Å}^3$	634.327(1)	627.838(1)	651.20(1)	661.37(4)
$Z$	2			4
Размер кристалла, мм	0.15×0.12×0.1	0.2×0.15×0.1	0.4×0.3×0.2	0.3×0.15×0.1
$\theta, ^\circ$ диапазон	3.35-33.63	3.36-33.62	3.32-33.58	4.05-56.29
Излучение, длина волны, Å	MoK $\alpha$ /0.71073			
Диапазон $h, k, l$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 12,$ $-12 \leq l \leq 13$	$-13 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-13 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 19,$ $-17 \leq k \leq 17$ $-13 \leq l \leq 19$
$R_{int}$	0.0911	0.0735	0.079	0.053
Кол-во рефлексов	149	147	157	222
Кол-во параметров	14	16	25	12
GoF	1.31	1.31	1.08	1.13
$\Delta\rho_{max/min}, e^{-}/\text{Å}^3$	+1.96/-2.84	+2.25/-1.89	+1.44/-1.77	+1.95/-2.10
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]/R_w(F^2), \%$	2.25/2.76	1.83/2.81	2.39/2.56	2.27/2.46

Таблица 23. Позиции атомов в фазах  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$ ,  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ) и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-x}Ge_x$

АТОМЫ	Позиция	$x$	$y$	$z$
$RT_xGa_{3-y}Ge_y$				
R	$1a$	0	0	0
T	$1b$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
E (Ga/Ge)	$3c$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
E' (Ga'/Ge')	$6f$	$x'$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$				
R	$8c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
T	$2a$	0	0	0
E1 (Ga1/Ge1)	$12d$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
E2 (Ga2/Ge2)	$12e$	$x$	0	0
$R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$				
R	$8c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
T	$2a$	0	0	0
E1 (Ga1/Ge1)	$12d$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
E2 (Ga2/Ge2)	$12e$	$x$	0	0
E2' (Ga2'/Ge2')	$12e$	$x'$	0	0
$Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$				
Sm	$8c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Mn	$4b$	0	0	0
E(Ga/Ge)	$24e$	$x$	0	0
E'(Ga'/Ge')	$24e$	$x'$	0	0

Таблица 24. Уточненные атомные параметры для монокристаллов  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Mn, Cr$ ): координаты  $x'$  позиций Ga' и E', заселенности позиций атомов T, E/E' и

$U_{eq}$

Состав	$x'$ (E') (Ga'/Ge')	Заселенность T	Заселенно сть E/E' (Ga/Ge)	$U_{eq}, \text{Å}^2$ R	$U_{eq}, \text{Å}^2$ T	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E'
$TbMn_{0.18(1)}Ga_3$	0.0764(6)	0.18(1)	0.54(1)/	0.0092(2)	0.0083(7)	0.0105(2)	

			0.18(1)			
DyMn <sub>0.16(2)</sub> Ga <sub>3</sub>	0.0765(1)	0.16(2)	0.68(1)/ 0.16(2)	0.0082(4)	0.0083(1)	0.0093(4)
TbCr <sub>0.22(1)</sub> Ga <sub>3</sub>	0.080(4)	0.22(1)	0.56(3)/ 0.22(1)	0.0084(6)	0.0095(7)	
DyCr <sub>0.20(1)</sub> Ga <sub>3</sub>	0.082(3)	0.20(1)	0.60(2)/ 0.20(1)	0.0090(5)	0.0095(6)	
TbCr <sub>0.26(1)</sub> Ga <sub>2.7</sub> Ge <sub>0.3</sub>	0.082(3)	0.26(1)	0.58(2)/ 0.26(1)	0.0097(4)	0.0120(1)	
DyCr <sub>0.22(1)</sub> Ga <sub>2.7</sub> Ge <sub>0.3</sub>	0.081(2)	0.22(1)	0.56(2)/ 0.22(1)	0.0097(3)	0.0107(7)	

Таблица 25. Уточненные атомные параметры для монокристаллов R<sub>4</sub>T<sub>1-x</sub>Ga<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> (R = Tb, Dy; T = Mn, Cr) и Sm<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>6-x</sub>Ge<sub>x</sub>: координаты  $x/x'$  позиций E2/E2' и E/E', заселенности позиций атомов T, E2/E2' и  $U_{eq}$

Состав	$x/x'$ (E2/E2')	Заселенность T	Заселенно сть E2/E2' (Ga/Ge)	$U_{eq}, \text{Å}^2$ R	$U_{eq}, \text{Å}^2$ T	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E2/E2'	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E1
Tb <sub>4</sub> Mn <sub>0.75(1)</sub> Ga <sub>9.6</sub> Ge <sub>2.4</sub>	0.2897(1) 0.2460(6)	0.75(1)	0.8(2)/ 0.2(1)	0.0081(1)	0.008 8(4)	0.0104 (1)	0.012 1(3)
Tb <sub>4</sub> MnGa <sub>8.7</sub> Ge <sub>3.3</sub>	0.2891(2)	1	0.725(2)/ 0.275(1)	0.0091(1)	0.010 8(3)	0.0129 (3)	0.010 9(1)
Dy <sub>4</sub> MnGa <sub>9.6</sub> Ge <sub>2.4</sub>	0.2886(2)	1	0.8(1)/ 0.2(2)	0.0066(1)	0.008 6(2)	0.0091 (2)	0.008 0(2)
Sm <sub>4</sub> MnGa <sub>8.6</sub> Ge <sub>3.4</sub>	0.2917(3)	1	0.65(2)/ 0.35(2)	0.0121(2)	0.013 6(5)	0.0136 (3)	0.014 5(3)
Tb <sub>4</sub> CrGa <sub>8.4</sub> Ge <sub>3.6</sub>	0.2906(1)	1	0.7(2)/ 0.3(1)	0.0067(3)	0.009 2(5)	0.0095 (3)	0.010 5(2)
Dy <sub>4</sub> Cr <sub>0.87(1)</sub> Ga <sub>8.4</sub> Ge <sub>3.6</sub>	0.2925(4) / 0.247(3)	0.87(1)	0.7(2)/ 0.3(1)	0.0080(4)	0.006 8(6)	0.0083 (3)	0.009 9(2)
Состав	$x$ (E/E')	Заселенность Mn	Заселенно сть E/E' (Ga/Ge)	$U_{eq}, \text{Å}^2$ R	$U_{eq}, \text{Å}^2$ Mn	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E/E'	
Sm <sub>2</sub> Mn <sub>0.735(2)</sub> Ga <sub>5.1</sub> Ge <sub>0.9</sub>	0.2845(1) / 0.2444(4)	0.735(2)	0.85(1)/ 0.15(2)	0.0080(2)	0.008 6(3)	0.0085(2)	

Таблица 26. Уточненные атомные параметры для монокристаллов Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> (y = 1.8-3.4): координаты  $x$  позиции E2, заселенность позиции E2 и  $U_{eq}$

Состав	$x$ (E2)	Заселенность E2 (Ga/Ge)	$U_{iso}, \text{Å}^2$ R	$U_{iso}, \text{Å}^2$ Mn	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E2	$U_{eq}, \text{Å}^2$ E1
Gd <sub>4</sub> MnGa <sub>10.2</sub> Ge <sub>1.8</sub>	0.2912(2)	0.85/0.15	0.0061(1)	0.0066(6)	0.0088(2)	0.0078(2)
Gd <sub>4</sub> MnGa <sub>9.9</sub> Ge <sub>2.1</sub>	0.2906(2)	0.8/0.2	0.0073(2)	0.0073(9)	0.0092(3)	0.0096(3)
Gd <sub>4</sub> MnGa <sub>9.1</sub> Ge <sub>2.9</sub>	0.2911(2)	0.75/0.25	0.0070(2)	0.0072(7)	0.0086(3)	0.0098(3)

$Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$	0.2908(2)	0.73/0.27	0.0070(1)	0.0071(5)	0.0084(2)	0.0092(2)
$Gd_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	0.2906(2)	0.78/0.22	0.0073(1)	0.0077(8)	0.0093(3)	0.0090(2)

### 3.2 Измерение магнитных свойств и теплоемкости

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 Т 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 мТ при частоте 100, 1000 и 10000 Гц. Температурные зависимости теплоемкости регистрировали также с помощью приставки вибрационного магнетометра к системе измерения физических свойств (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 Т, 0.1Т и 1 Т в интервале температур 2-350 К. Полевые зависимости намагниченности измеряли в диапазоне внешних магнитных полей от -5 Т до 5 Т 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 Т в интервале температур 2-300 К с использованием сквид магнетометра MPMS-XL7 (Quantum Design).

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1 Синтез и область гомогенности фаз внедрения $RT_8(Ga,Ge)_3$ , где $R = Sm, Gd-Dy$ ; $T = Cr, Mn$

Методика выращивания монокристаллов из расплава с использованием Ga в качестве флюса позволяет получать фазы внедрения на основе кубической структуры  $RGa_3$ . Варьированием соотношения исходных элементов было установлено, что крупные и хорошо ограненные кристаллы тройных фаз образуются при исходном соотношении элементов  $2R:2T:25Ga$ . При меньшем содержании Ga в исходной смеси полученные образцы представляли собой либо цельные спеки, либо мелкие плохо ограненные кристаллы, непригодные для РСА и измерения магнитных свойств. Согласно результатам РМСА и РФА кристаллы тройных фаз среднего состава  $RT_{0.2}Ga_3$  были получены только для Tb и Dy, тогда как для Sm и Gd монокристаллы представляли собой фазы  $RGa_{2+x}$  (Таблицы 17 и 18).

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 получено не было. В случае  $T = Cr$  целевые фазы с Sm и Gd не были обнаружены и при добавлении Ge. Из таблицы 18 можно видеть, что дальнейшее увеличение содержания германия в исходной смеси приводит в большинстве случаев к увеличению содержания d-металла. Вместе с тем, существуют заметные различия как между d-элементами, так и между f-элементами в границах областей существования фаз по содержанию германия.

Для фаз с Cr, согласно результатам порошковой дифракции и РСМА, при малом содержании Ge ( $n = 0.5, 1$  и  $1.5$ ) полученные кристаллы представляют собой фазы общего состава  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ;  $x \sim 0.19-0.23$ ,  $y = 0-0.4$ ) с параметрами  $a \sim 4.27-4.30$  Å. Стоит отметить, что для соединений при  $n = 1.5$  мы наблюдаем расщепление всех рефлексов за исключением серии рефлексов ( $hhh$ ), что говорит о тетрагональном искажении изначально кубической структуры  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$ , при котором происходит уменьшение параметра  $c$  по сравнению с  $a$  ( $a = 4.3017(3)$  Å и  $c = 4.2771(2)$  Å,  $a/c = 1.006$ ) (Рисунок 19). Подобное искажение было также обнаружено для поликристаллических образцов  $DyMn_xGa_3$  [50]. Однако, растяжение ячейки имело место не в направлении базисной плоскости  $ab$ , а в направлении оси  $c$ .

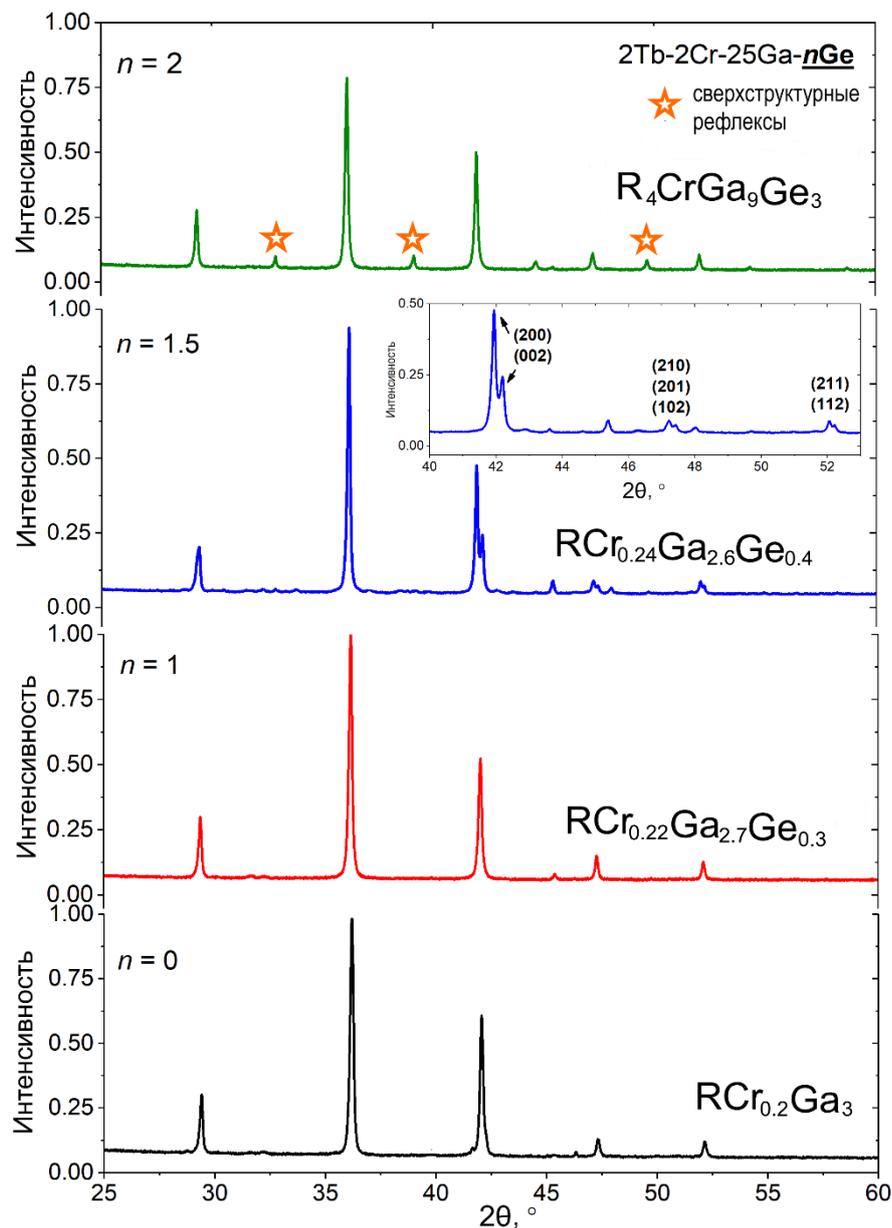


Рисунок 19. Порошковые дифрактограммы образцов  $2\text{Tb}:2\text{Cr}:25\text{Ga}:n\text{Ge}$  с различным содержанием Ge в исходной смеси, которые указывают на тетрагональное искажение кубической структуры ( $n = 1.5$ ) и наличие дополнительных рефлексов ( $n = 2.0$ ), свидетельствующие о сверхструктурном упорядочении.

При увеличении содержания Ge ( $n = 2, 2.5, 3, 3.5$  и  $4$ ) на дифрактограммах появляется ряд дополнительных рефлексов, свидетельствующих об образовании сверхструктурных фаз с большим содержанием Cr  $\text{R}_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}; x = 0-0.13, y = 3-4$ ) с параметрами ячейки  $a \sim 8.56-8.60 \text{ \AA}$  в два раза превышающими таковые для фаз  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ .

Постепенное увеличение содержание Ge в исходной смеси ведет к его соответствующему увеличению в составе соединений до  $n = 3$ , где мы наблюдаем максимальную степень замещения Ga на Ge ( $y = 4$ ). При  $n > 3$  его содержание в фазах не увеличивается (Рисунок 20а). Увеличение содержания Ge также коррелирует с увеличением объемов элементарных ячеек (Рисунок 20б). Так как атомные радиусы Ga и Ge различаются незначительно [44], то можно говорить о том, что изменения в объемах элементарных ячеек прежде всего вызваны увеличением концентрации Cr в фазах.

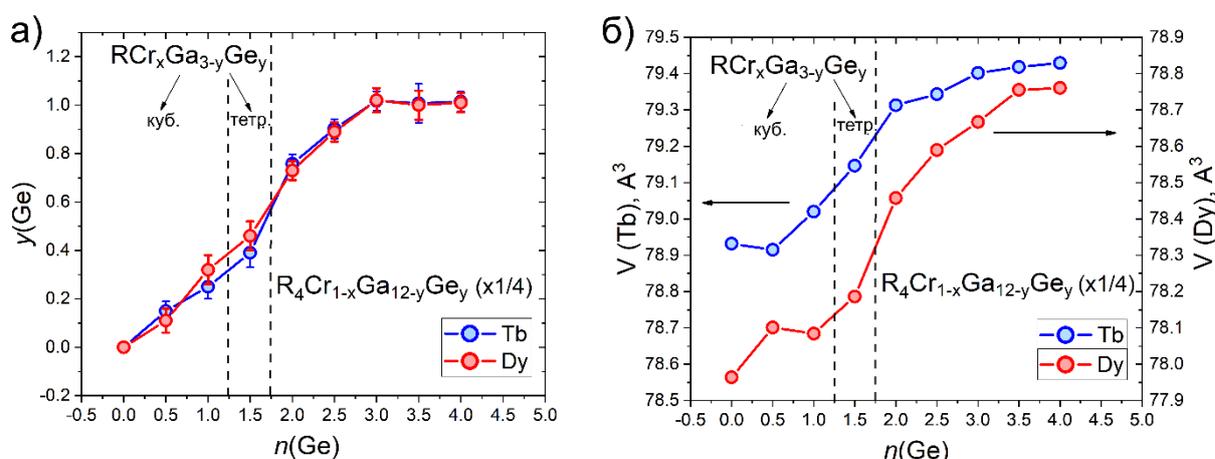


Рисунок 20. Зависимости содержания Ge в фазах (а) и объемов элементарных ячеек (б) от количества Ge в исходной смеси.

В случае соединений с Mn добавление даже малого количества Ge сразу приводит к образованию сверхструктурных фаз, минуя стадии твердого раствора и тетрагонального искажения кубической структуры, которые мы наблюдали для Cr-содержащих соединений (Рисунок 21). Причем, фазы были получены уже не только для Tb и Dy, но и для Sm и Gd. Результаты порошковой дифракции и PCMA говорят о том, что с увеличением содержания Ge в исходной смеси его концентрация в соединениях также увеличивается (Рисунок 22а, б), что приводит к структурным изменениям. Сверхструктурные фазы общего состава  $R_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $x \sim 0-0.25$ ;  $y = 0.4-4$ ) образуются для Gd-Dy в диапазоне концентраций Ge  $n = 0.25-4$  (для Tb, Dy) и  $n = 0.5-3$  (для Sm, Gd). Параметры элементарной ячейки варьируются в интервале  $a \sim 8.55-8.66 \text{ \AA}$  в зависимости от конкретного R. Четкой линейной зависимости в изменении параметра

с постепенным увеличением содержания Ge мы не наблюдаем, что можно связать с дефицитом Mn в некоторых образцах, что подробно будет обсуждено в следующем разделе (Рисунок 22 в, г).

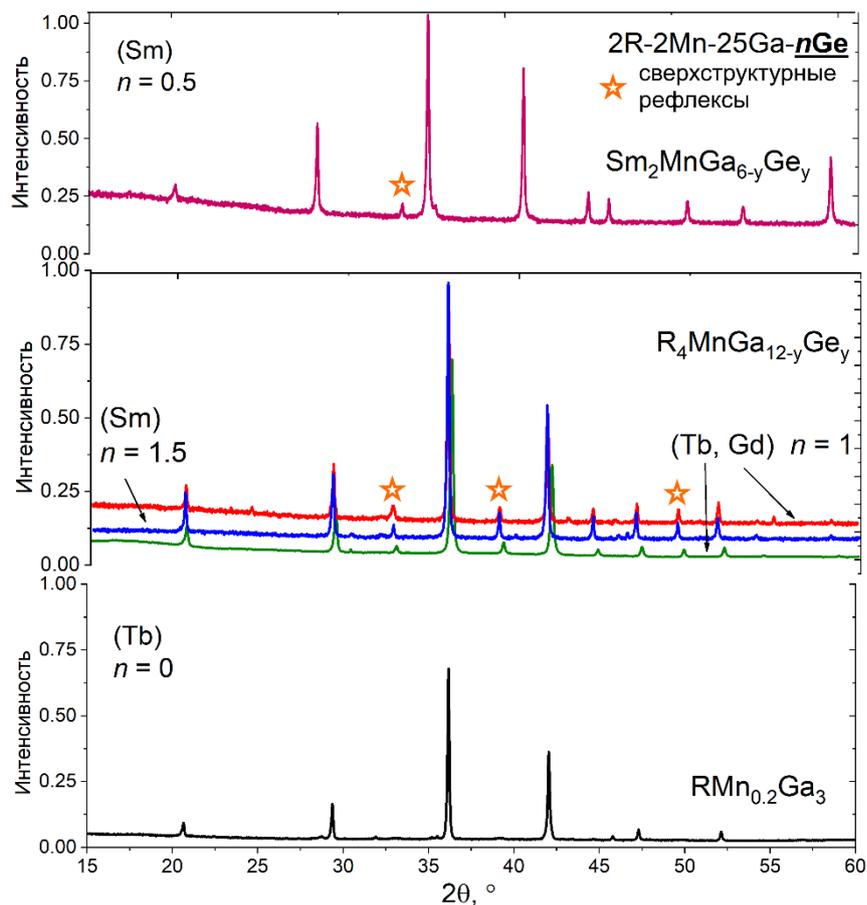


Рисунок 21. Порошковые дифрактограммы образцов 2R:2Mn:25Ga:nGe с различным содержанием Ge в исходной смеси, которые указывают на наличие дополнительных рефлексов, свидетельствующие о сверхструктурном упорядочении фаз

В системе Sm-Mn-Ga(Ge) мы наблюдаем уже иной характер фазообразования. При малой концентрации Ge в исходной смеси ( $n = 0.5$  и  $1.0$ ) нами была получена фаза среднего состава  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  ( $x \sim 0-0.25$ ;  $y = 0.6-0.9$ ), в которой содержание Mn в два раза больше, чем в  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ . При увеличении количества Ge ( $n = 1.5-3.0$ ) образуется фаза  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $y = 3.0-3.5$ ), как и в случае с Gd-Dy. Параметры ячейки для фазы  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  ( $a \sim 8.70 \text{ \AA}$ ) превосходят таковые для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $a \sim 8.67 \text{ \AA}$ ), что можно объяснить большим содержанием Mn в первой фазе.

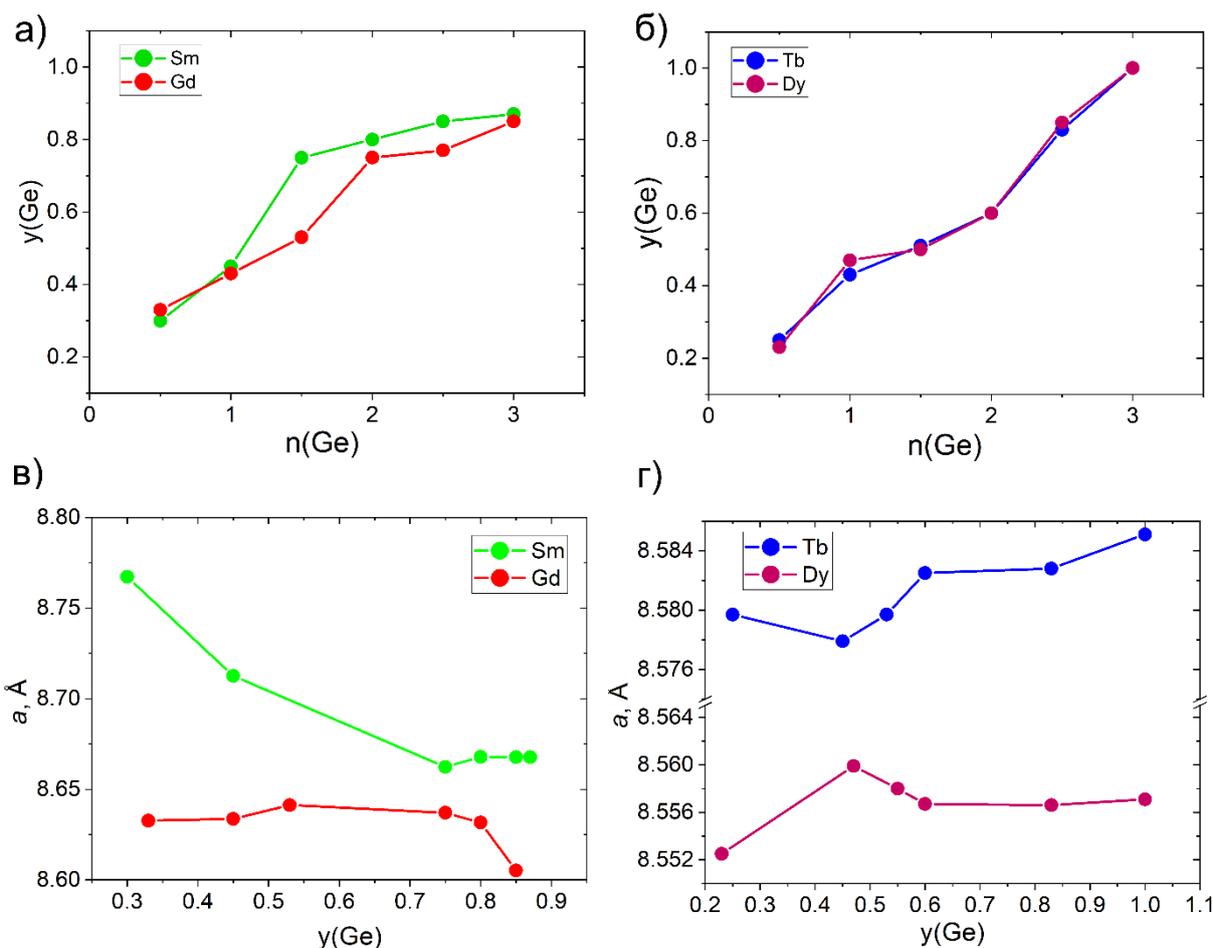


Рисунок 22. Зависимости содержания Ge в фазах (а, б) и параметров элементарных ячеек (в, г) от количества Ge в исходной смеси.

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

### 4.2.1 Неупорядоченные фазы типа $\text{RT}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ; $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$ )

Кристаллическую структуру неупорядоченных фаз типа  $\text{RT}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) можно упрощенно описать в рамках структурного типа перовскита  $\text{ABO}_3$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ), где атомы редкоземельного элемента занимают позицию катиона А, Ga или E ( $\text{Ga}/\text{Ge}$ ) – позицию кислорода, а атомы переходного металла частично заселяют позицию В катиона. Если данную структуру описывать в рамках полиэдров, то она состоит из полиэдров  $\text{RE}_{12}$ , заполненных октаэдрами  $\text{TE}_6$  и

пустых октаэдров  $E_6$ . На рисунке 23а показана структура фаз  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  на примере соединения  $TbMn_{0.18}Ga_3$ .

Заселенности позиции атомов переходного металла в случае Cr-содержащих фаз выше, чем для фаз с Mn как для Tb, так и для Dy ( $x = 0.22(1)$  и  $0.18(1)$  для Tb и  $x = 0.20(1)$  и  $0.16(2)$  для Dy соответственно при  $y = 0$ ). Частичное замещение Ga на Ge также сказывается на содержании Cr в  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$ , его количество увеличивается ( $x = 0.257(9)$  и  $0.220(6)$  при  $y = 0.3$ ).

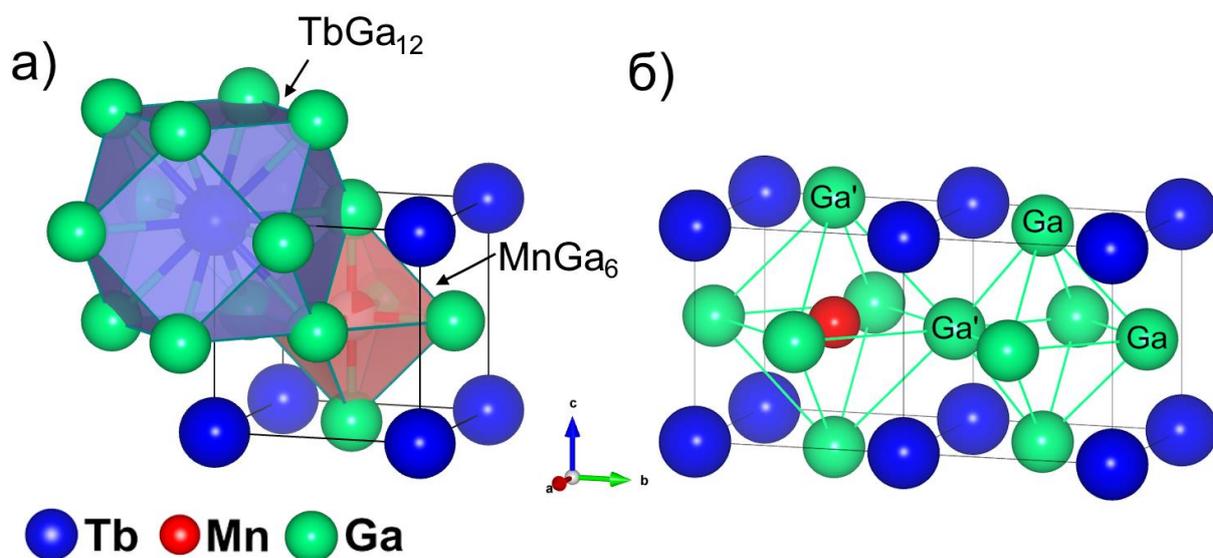


Рисунок 23. Кристаллическая структура  $RT_x(Ga,Ge)_3$  на примере фазы  $TbMn_{0.18}Ga_3$ . Координационные полиэдры атомов Tb и Mn (а) и смещение атомов Ga вследствие внедрения Mn в октаэдр  $Ga_6$  (б)

Параметры элементарных ячеек  $a$  для фаз с Cr ( $a \sim 4.27\text{--}4.29 \text{ \AA}$ ) также превышают таковые для Mn ( $a \sim 4.26\text{--}4.27 \text{ \AA}$ ), что можно объяснить как большим атомным радиусом Cr, так и его большей концентрацией в фазах [44]. Сравнение экспериментальных данных, полученных нами, с литературными данными показывает, что в рамках каждой отдельной серии фаз период  $a$  монотонно уменьшается при движении в ряде РЗЭ слева направо, что можно объяснить лантаноидным сжатием (Рисунок 24).

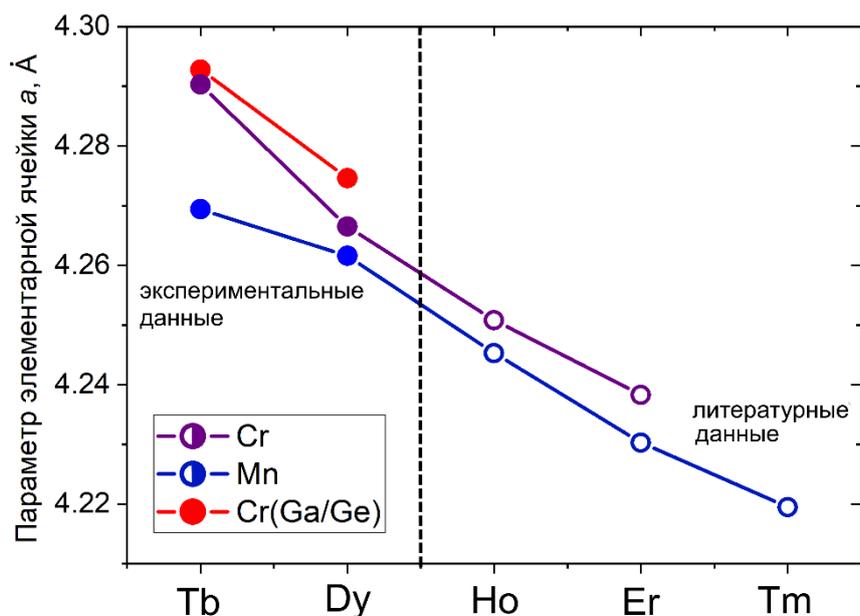


Рисунок 24. Зависимость параметров элементарных ячеек фаз  $RT_x(Ga,Ge)_3$  от атома редкоземельного элемента: красным отмечены фазы  $RCr_xGa_{2.7}Ge_{0.3}$ , фиолетовым и синим –  $RT_xGa_3$  с Cr и Mn соответственно и сравнение их с литературными данными [49]

Так как исходная октаэдрическая пустота  $Ga_6/E_6$  меньше размера атома переходного металла, то внедрение атомов T в октаэдрические пустоты  $Ga_6/E_6$  возможно благодаря смещению части атомов Ga/E 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  $\sim 2.13$ – $2.15$  Å, что значительно меньше суммы атомных радиусов переходного металла и p-элемента [44]. Карты распределения электронной плотности в области позиции атомов Ga/E имеет несферическую форму, а в некоторых случаях фаз с Cr можно различить два отдельных пика электронной плотности (Рисунок 18а), что можно связать с большим содержанием Cr в фазах по сравнению с Mn. Данные особенности формы распределения электронной плотности мы и интерпретируем как смещение части атомов Ga/E из своей позиции. В литературе подобное описание кристаллической структуры с расщеплением позиции атома p-элемента на две частично заселенные позиции проводили только для фаз  $RMn_xGa_3$  (R = Ho–Tm;  $x \sim 0.1$ – $0.15$ ) [49]. В других же случаях, где содержание T металла меньше  $RMn_xGa_3$  (R = Ho–Tm;  $x \sim 0.05$ ) [49] или

$\text{RCr}_x\text{Ga}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}; x \sim 0.15$ ) [51], подобную картину электронной плотности описывали как эллипсоиды тепловых колебаний атомов E.

Благодаря смещению части атомов Ga/E при внедрении атома *3d*-металла происходит увеличению объема заполненного октаэдра  $\text{TE}'_6$ , в то время как соседствующие пустые октаэдры искажаются и сжимаются (Рисунок 236). Это также приводит к образованию трех различных типов расстояний между атомами *p*-элементов: расстояния E'-E' (3.50–3.55 Å) в заполненных октаэдрах  $\text{TE}'_6$  самые длинные, тогда как в пустых октаэдрах встречаются межатомные расстояния типа E'-E (2.77–2.80 Å) и E-E (3.01–3.03 Å). Образованные при этом расстояния T-E' составляют порядка  $\sim 2.47\text{--}2.51$  Å, что хорошо согласуется с суммой их атомных радиусов и находится в типичном диапазоне расстояний T-Ga и T-Ge в родственных соединениях [34-38, 49-51] и ряде других интерметаллических фаз [119, 120]. Все остальные межатомные расстояния в сравнении с литературными данными представлены в таблице 27, анализ которой показывает ожидаемое уменьшение всех расстояний при движении от фаз с Tb к фазам с Tm. В соединениях с Cr частичное замещение Ga на Ge вызывает увеличение всех межатомных расстояний, несмотря на то что атомный радиус Ge слегка меньше, чем у Ga [44]. Это вызвано большим содержанием Cr, которое способствует увеличению параметра элементарных ячеек, что, соответственно сказывается и на межатомных расстояниях.

Таблица 27. Сравнение межатомных расстояний в полученных фазах  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  ( R = Tb, Dy; T = Cr, Mn ) и в фазах  $RT_xGa_3$  ( R = Ho, Er; T = Cr, Mn ) [49, 51].

	TbCr <sub>0.25(1)</sub> Ga <sub>2.7</sub> Ge <sub>0.3</sub>	TbCr <sub>0.22(1)</sub> Ga <sub>3</sub>	DyCr <sub>0.221(7)</sub> Ga <sub>2.7</sub> Ge <sub>0.3</sub>	DyCr <sub>0.20(1)</sub> Ga <sub>3</sub>	HoCr <sub>0.15</sub> Ga <sub>3</sub> [51]	ErCr <sub>0.15</sub> Ga <sub>3</sub> [51]
R-Ga(×12), Å	3.0355(1)	3.0337(4)	3.0226(1)	3.0169(7)	3.0058(7)	2.9969(7)
R-Ga'(×12), Å	3.054(1)	3.0516(2)	3.042(1)	3.0369(2)	–	–
R-Cr(×8), Å	3.7177(4)	3.7155(4)	3.7019(1)	3.6949(6)	3.6813(10)	3.6702(10)
R-R(×6), Å	4.2928(1)	4.2903(5)	4.2746(1)	4.2665(7)	4.2508(10)	4.2383(10)
Cr-Ga(×6), Å	–	–	–	–	2.1254(5)	2.1191(5)
Cr-Ga' (×6), Å	2.480(1)	2.490(2)	2.483(9)	2.481(2)	–	–
Ga-Ga(×8), Å	3.0355(1)	3.0337(4)	3.0226(1)	3.0169(6)	3.0058(7)	2.9969(7)
Ga-Ga'(×8), Å	2.810(7)	2.800(1)	2.789(6)	2.782(9)	–	–
Ga'-Ga'(×8), Å	3.507(1)	3.52(2)	3.512(9)	3.57(2)	–	–
	TbMn <sub>0.18(1)</sub> Ga <sub>3</sub>		DyMn <sub>0.16(2)</sub> Ga <sub>3</sub>		HoMn <sub>0.15</sub> Ga <sub>3</sub> [49]	ErMn <sub>0.12</sub> Ga <sub>3</sub> [49]
R-Ga(×12), Å	3.0189(3)		3.0134(4)		3.0063(2)	2.9947(2)
R-Ga'(×12), Å	3.0369(2)		3.0308(3)		3.0265(4)	3.0009(2)
R-Mn(×8), Å	3.6974(3)		3.6907(4)		3.6820(4)	3.6542(2)
R-R(×6), Å	4.2694(3)		4.2616(4)		4.2516(2)	4.2195(2)
Mn-Ga(×6), Å	2.1347(2)		2.1308(2)		2.1258(2)	2.1098(2)
Mn-Ga' (×6), Å	2.461(3)		2.457(5)		2.4744(4)	2.4309(2)
Ga-Ga(×8), Å	3.0189(3)		3.0134(4)		3.0063(2)	2.9947(2)
Ga-Ga'(×8), Å	2.7954(1)		2.7934(3)		–	–
Ga'-Ga'(×8), Å	3.4855(2)		3.4723(4)		–	–

#### 4.2.2 Сверхструктурные фазы типа $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ( $R = Sm, Gd-Dy$ ; $T = Cr, Mn$ )

Фазы  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ), образующиеся при увеличении содержания Ge в исходной смеси, можно формально описать в рамках структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$  (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  $E_6$  ( $E = Ga/Ge$ ). Внедрение происходит таким образом, что заполненные октаэдры  $TE_6$  располагаются в вершинах и центре элементарной ячейки, образуя объемно-центрированную кубическую элементарную ячейку (Рисунок 25а, б). Вследствие упорядочения параметр элементарной ячейки  $a$  практически в два раза превышает таковой для ранее рассмотренных неупорядоченных фаз  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$ . Он также сопоставим с параметром для изоструктурных фаз с другими переходными металлами [33, 35-38, 48, 80]. 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 (Рисунок 25в). Таким образом структуру  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  можно рассматривать как представителя редкого четырехкомпонентного семейства перовскитов  $A_4BB'_3O_{12}$  структурного типа  $Ba_4LiSb_3O_{12}$ , где позиция  $B'$  остается вакантной [121].

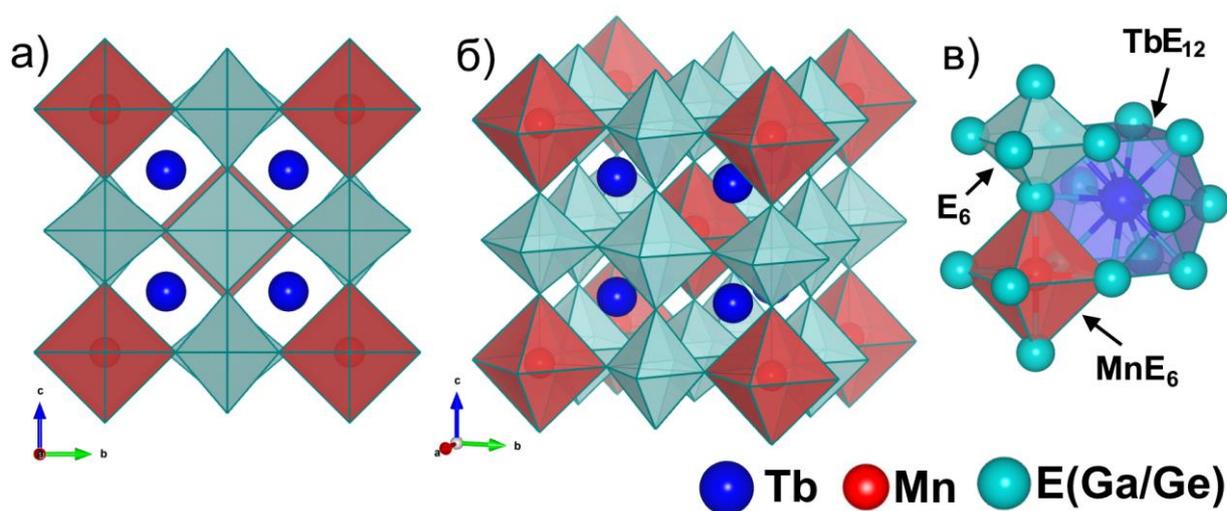


Рисунок 25. Кристаллическая структура  $R_4TGa_{12-y}Ge_y$  на примере фазы  $Tb_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$  (а, б) и координационные полиэдры атомов Mn, Tb и их сочленение с пустыми полиэдрами  $E_6$  (в).

Заселенность позиции *d*-металлов в фазах данного типа не всегда бывает полной, что было обнаружено для соединения  $\text{Er}_4\text{Fe}_{0.67}\text{Ga}_{12}$  [35] и твердого раствора  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  [37]. Нами также были получены образцы с неполной заселенностью атома переходного металла следующих составов  $\text{Dy}_4\text{Cr}_{0.87}\text{Ga}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$  и  $\text{Tb}_4\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$ ; в случае остальных образцов для которых проводили РСА заселенность позиции Mn и Cr равнялась единице.

Параметры элементарных ячеек для фаз с полной заселенностью позиции *d*-металла хорошо коррелируют между собой и сопоставимы с литературными данными [33, 35-38, 48, 80]. Полученные значения параметра *a* для фаз с Cr превышают таковые для фаз с Mn, что объяснимо большим атомным радиусом Cr по сравнению с Mn. А при движении в ряду РЗЭ от Sm к Dy происходит их постепенное уменьшение вызванное уже уменьшением атомного радиуса РЗЭ. Случаи с дефицитом *3d*-металла ( $\text{Dy}_4\text{Cr}_{0.87}\text{Ga}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$  и  $\text{Tb}_4\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$ ) приводят к значительным изменениям в параметре ячейке, его уменьшению, сравнимым с заменой *4f*-элемента на следующий в ряду за ним (Рисунок 26).

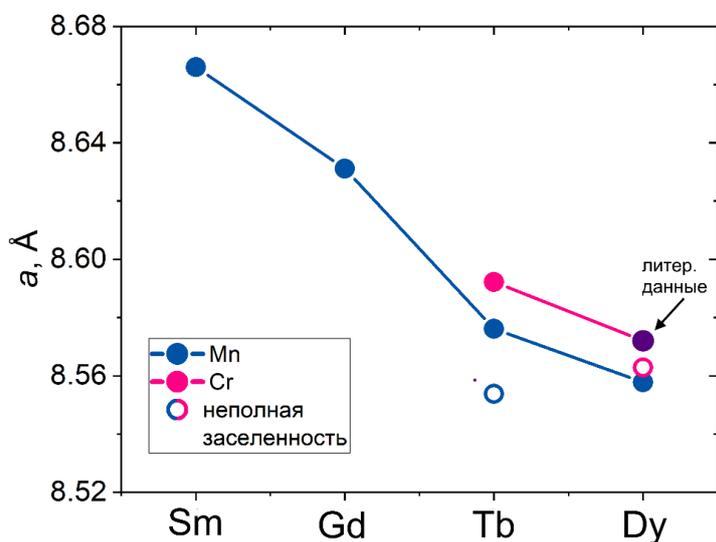


Рисунок 26. Сравнение параметра *a* элементарных ячеек для фаз  $\text{R}_4\text{T}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Gd-Dy}; \text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) между собой и с литературными данными [33, 35-38, 48, 80].

Составы полученных кристаллов:  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$ ,  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{8.8}\text{Ge}_{3.2}$ ,  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{8.7}\text{Ge}_{3.3}$ ,

$\text{Dy}_4\text{MnGa}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$ ,  $\text{Tb}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$ ; с неполной заселенностью:  $\text{Tb}_4\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{9.6}\text{Ge}_{2.4}$  и

$\text{Dy}_4\text{Cr}_{0.87}\text{Ga}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$

Анализ межатомных расстояний (Таблица 28) для фаз с полной заселенностью позиции  $d$ -металла показывает их монотонное уменьшение при движении слева направо в ряду РЗЭ, что и как в случае с параметром  $a$ , можно объяснить уменьшением атомного радиуса РЗЭ. Стоит отметить, что межатомные расстояния для разных пар атомов изменяются неодинаково. Согласно теоретическим расчетам [49] расстояния E-E в пустых октаэдрах  $E_6$  является ключевым фактором, определяющим образование кубических фаз  $RGa_3$  и производных от них, и они не могут значительно отклоняться от значений  $\sim 3.03 \text{ \AA}$ . Поэтому при движении в ряду от Dy к Sm мы видим, что связи E1-E1 и E1-E2 в пустых октаэдрах  $E_6$  растягиваются не более чем на  $0.03 \text{ \AA}$ . Это, в свою очередь, ведет к более значительному увеличению связей T-E2 в соседних заполненных октаэдрах  $TE_6$  более чем на  $0.06 \text{ \AA}$ .

Неполная заселенность позиции  $d$ -металла в соединениях составов  $Dy_4Cr_{0.87}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  и  $Tb_4Mn_{0.75}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$  указывает на наличие вакансий в подрешетке Cr и Mn. Присутствие данных вакансий ведет к локальным искажениям в кристаллической структуре. Это проявляется в смещении части атомов E2 из своей исходной позиции ( $\sim 0.29, 0, 0$ ) в позицию E2' ( $\sim 0.25, 0, 0$ ) по направлению к вакансии (Рисунок 27а), на что указывает несферическое распределение электронной плотности вблизи позиции E2 (Рисунок 27б,в). Данное распределение имеет грушевидную форму, при этом часть электронной плотности смещена по направлению к позиции  $3d$ -металла.

Таблица 28. Сравнение межатомных расстояний в полученных фазах  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  (  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$  ) и в фазах  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-x}Ge_x$  и  $Dy_4CrGa_{12}$  [ 36, 37]

	$Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	$Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$	$Tb_4Mn_{0.75}Ga_{9.6}Ge_{2.4}$	$Tb_4MnGa_{8.7}Ge_{3.3}$	$Dy_4MnGa_{9.6}Ge_{2.4}$	$Y_4Mn_{0.9}Ga_{11}Ge$ [37]
R-E1, Å	3.0645(4)	3.0517(4)	3.0241(2)	3.0305(2)	3.0256(5)	3.0398(7)
R-E2, Å	3.0863(6)	3.0719(4)	3.0441(2)	3.0488(3)	3.0437(2)	3.0588(7)
R-E2', Å	–	–	3.0242(2)	–	–	–
R-T, Å	3.7532(4)	3.7376(3)	3.7038(2)	3.7116(3)	3.7057(5)	3.7230(1)
R-R, Å	4.3339(1)	4.3158(3)	4.2768(3)	4.2858(3)	4.2791(5)	4.2990(1)
T-E2, Å	2.5336(3)	2.510(1)	2.4861(3)	2.4763(3)	2.470(2)	2.4891(2)
E1-E1, Å	3.0645(3)	3.0517(3)	3.0241(2)	3.0305(2)	3.026(4)	3.0398(1)
E2-E2, Å	3.5831(4)	3.549(2)	3.5813(2)	3.502(3)	3.501(3)	3.520(3)
E1-E2, Å	2.8172(2)	2.8140(9)	2.7891(3)	2.8047(1)	2.802(1)	2.8100(1)
E2'-E2', Å	–	–	3.0160(2)	–	–	–
E1-E2', Å	–	–	3.0282(2)	–	–	–
	$Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$		$Dy_4CrGa_{12}$ [36]		$Dy_4Cr_{0.87}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$	
R-E1, Å	3.0378(3)		3.0307(5)		3.0274(2)	
R-E2, Å	3.0578(3)		3.0495(5)		3.0492(4)	
R-E2', Å	–		–		3.0275(2)	
R-T, Å	3.7205(3)		3.7118(6)		3.7078(2)	
R-R, Å	4.2961(2)		4.2860(7)		4.2814(4)	
T-E2, Å	2.497(2)		2.482(2)		2.5044(5)	
E1-E1, Å	3.0378(3)		3.031(1)		3.0274(2)	
E2-E2, Å	3.531(4)		3.510(3)		3.5540(8)	
E1-E2, Å	2.8020(2)		2.802(1)		2.7821(3)	
E2'-E2', Å	–		–		2.9910(4)	
E1-E2', Å	–		–		3.0457(2)	

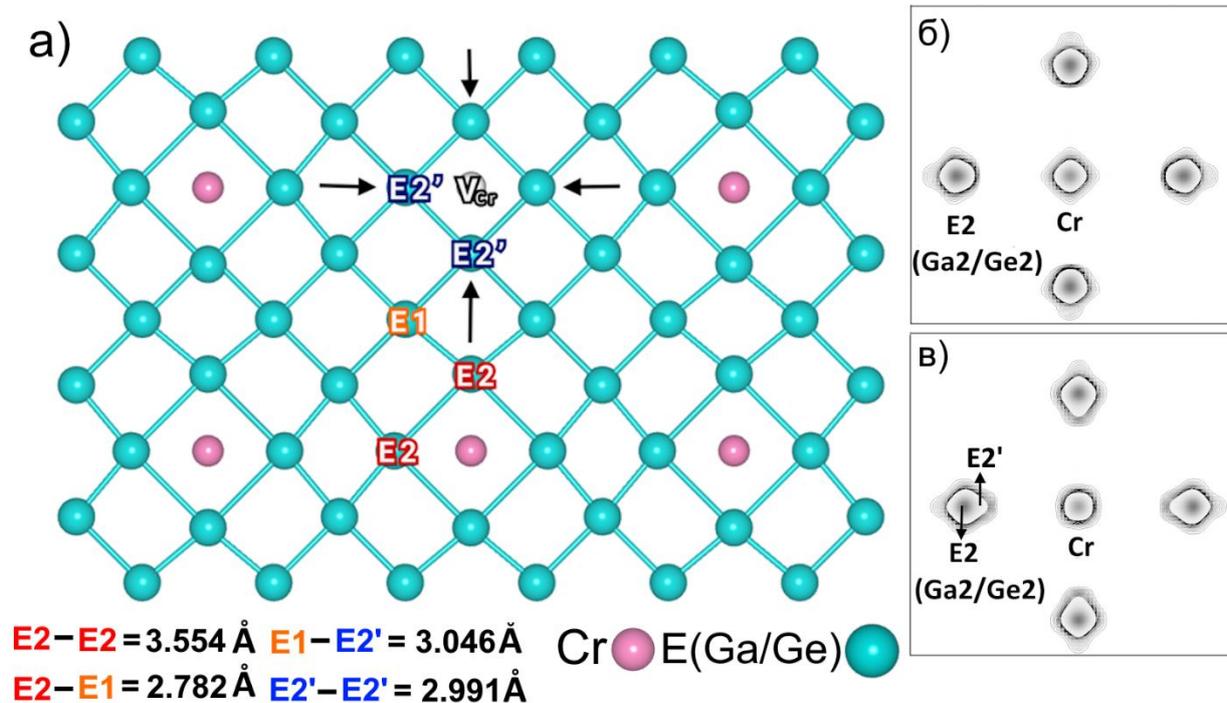


Рисунок 27. Сетка из атомов Cr и E в  $Dy_4Cr_{0.87}Ga_{8.4}Ge_{3.6}$  на высоте  $z = 0.5$ , показывающая наличие вакансии в позиции атома Cr и смещение части атомов E2 по направлению к этой вакансии (а), сравнение карт электронной плотности для случаев с полной (б) и частичной (в) заселенностью позиции атома Cr.

Смещение части атомов из позиции E2 вследствие наличия вакансий приводит к сжатию октаэдра  $E_6$  в дефектной области и образованию расстояний  $E2'-E2' \sim 2.99-3.01 \text{ \AA}$  меньших чем исходные E2-E2 с  $\sim 3.58-3.55 \text{ \AA}$ . Соседние пустые октаэдры  $E_6$ , напротив, расширяются, что сопровождается образованием связей  $E1-E2' \sim 3.03-3.04 \text{ \AA}$  больших по сравнению с  $E1-E2 \sim 2.78 \text{ \AA}$ . Остальные межатомные расстояния, представленные в таблице 28, находятся в хорошем соответствии с таковыми для фаз с полной заселенностью *d*-металла и рядом других изоструктурных фаз [33, 35-38, 48, 80].

### 4.2.3 Сверхструктурная фаза $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$

Фаза  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  была получена только для Sm при малом содержании Ge в исходной смеси ( $n = 0.5$  и  $1$ ). Для других  $R = \text{Gd-Dy}$  фаз данного состава получено и обнаружено не было.

Кристаллическую структуру  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  ( $x = 0.1-0.3$ ,  $y = 0.6-1.0$ ) можно формально описать в рамках структурного типа  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $a \sim 8.71 \text{ \AA}$ ). Она схожа с кристаллической структурой ранее рассмотренных сверхструктурных фаз типа  $\text{R}_4\text{T}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ . В  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  атомы Mn также встраиваются в октаэдрические пустоты в подрешетке E элемента ( $E = \text{Ga/Ge}$ ). Главное отличие между двумя этими структурами заключается в количестве и расположении заполненных октаэдров  $\text{MnE}_6$  (Рисунок 28а, б).

В  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  атомы Mn заполняют практически половину всех имеющихся октаэдров  $E_6$  таким образом, что заполненные октаэдры  $\text{MnE}_6$  формируют гранецентрированную кубическую структуру. Атомы Sm располагаются в центре кубоктаэдрических пустот  $E_{12}$  (Рисунок 28в, г). Таким образом, полученная кристаллическая структура напоминает структуру типичных перовскитов, где атомы Sm занимают позицию катиона A, атомы Mn – катиона B, а атомы E выступает в роли атомов кислорода. Используя этот формализм, структура  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  может быть представлена как двойной перовскит семейства  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , где позиция B' полностью вакантна [122].

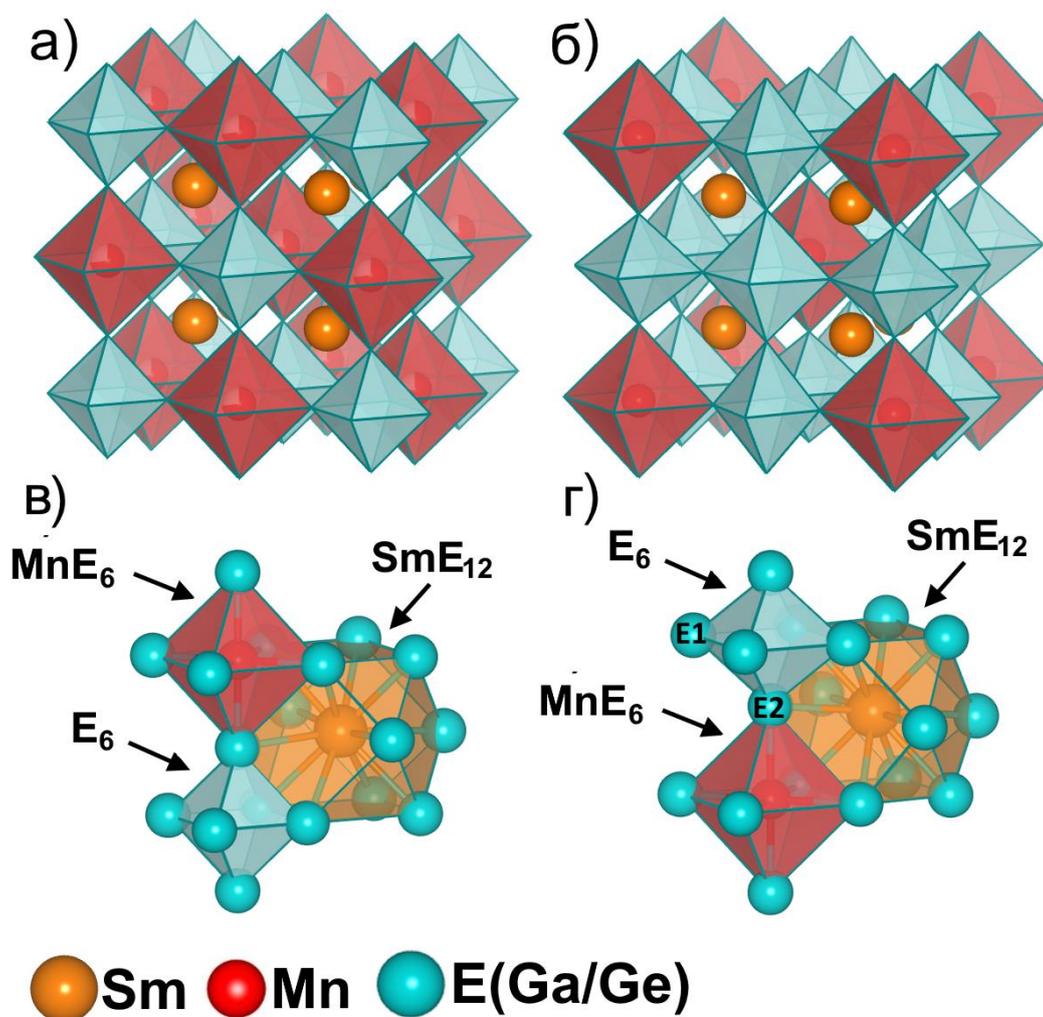


Рисунок 28. Сравнение кристаллических структур  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  (а) и  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  (б) и чередование полиэдров в них (в, г соответственно).

Уточнение кристаллической структуры  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$  показало, что реальная структура отклоняется от идеальной  $\text{Gd}_2\text{MnGa}_6$ , рассмотренной в литературе [39, 54]. Так, 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 для некоторых образцов  $\text{R}_4\text{T}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ , в которых заселенность позиции d-металла была также неполной. Смещение атомов E из своей исходной позиции ( $\sim 0.28, 0, 0$ ) описывали с помощью введения новой частично заселенной позиции E' ( $\sim 0.24, 0, 0$ ). На рисунке 28

показана сетка из атомов Mn-E с наличием вакансии в позиции Mn и смещением части атомов E.

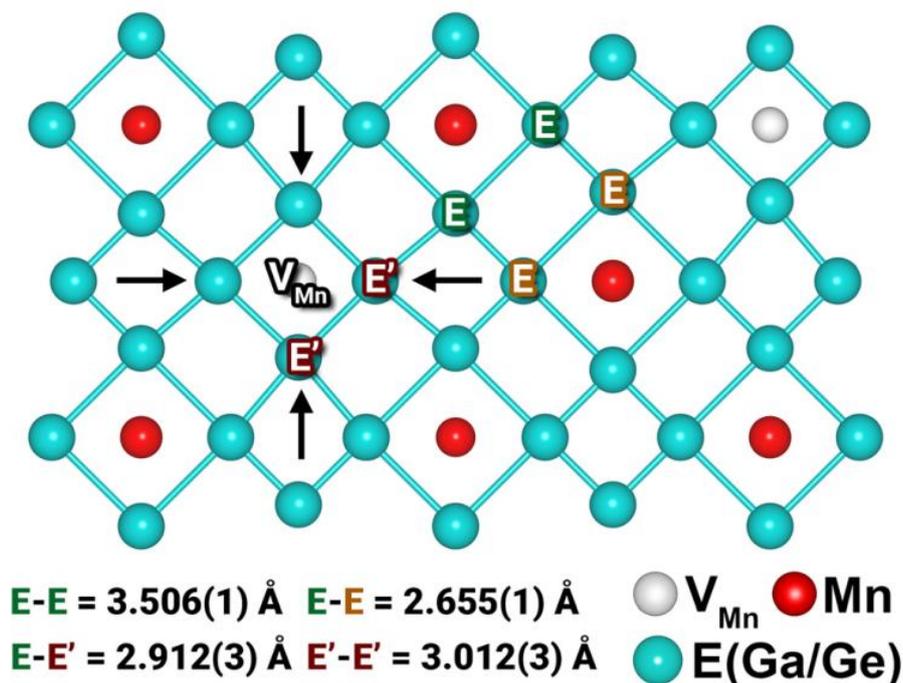


Рисунок 29. Сетка из атомов Mn-E на высоте  $z = 0$ , показывающая смещение части атомов E в присутствии вакансии в позиции Mn в структуре  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ .

Подобное описание дает возможность проследить за влиянием вакансий на подрешетку  $p$ -элемента. 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  $\text{E}_6 \sim 2.66 \text{ \AA}$ . 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'  $\sim 3.01 \text{ \AA}$ . Значения данных расстояний близко к расстояниям между атомами Ga, не соседствующих с атомами переходного металла в фазах  $\text{RGe}_3$  [43] и их производных [33, 35-38, 48, 80]. Смещение атомов E также создает расстояния E-E'  $\sim 2.91 \text{ \AA}$  в соседствующих пустых октаэдрах.

Несмотря на то, что при уточнении структуры была введена дополнительная позиция E', все полученные межатомные расстояния R-E, Mn-E и E-E находятся в хорошем соответствии с таковыми для фазы  $\text{Gd}_2\text{MnGa}_6$  [39, 54], что можно проследить из таблицы 29. В основном все межатомные расстояния для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  чуть

короче, несмотря на больший атомный радиус Sm по сравнению с Gd. Это вызвано наличием вакансий в подрешетке Mn, которое приводит к сжатию элементарной ячейки и соответственному уменьшению межатомных расстояний. Расстояния Mn-E, напротив, увеличиваются, что связано с расширением октаэдров MnE<sub>6</sub> за счет смещения части атомов E по направлению к вакансии. Подобную тенденцию мы наблюдали и для кристалла Tb<sub>4</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ga<sub>9.6</sub>Ge<sub>2.4</sub>, в которой также наличие вакансий в подрешетке Mn приводит к увеличению расстояния Mn-E<sub>2</sub> по сравнению с образцом Tb<sub>4</sub>MnGa<sub>8.7</sub>Ge<sub>3.3</sub>, где заселенность позиции Mn полная (Таблица 28). Стоит отметить, что опубликованные в литературе данные о кристаллической структуре и расстояниях для Gd<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> заметно различаются, что может быть связано как с разной обработкой экспериментальных данных, а также присутствием вакансий Mn, которое не было изучено в данных работах [39, 54]. В литературе также известно о получении фазы Sm<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> [54], однако ее кристаллическая структура не была уточнена, а параметр решетки составляет  $a \sim 8.809 \text{ \AA}$ . Это заметно больше, чем полученные нами данные ( $a = 8.7126(3) \text{ \AA}$ ), что также, вероятно, можно связать с наличием вакансий в позиции Mn.

Таблица 29. Сравнение межатомных расстояний в Sm<sub>2</sub>Mn<sub>0.74</sub>Ga<sub>5.1</sub>Ge<sub>0.9</sub> с Gd<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub>

Фаза	Gd <sub>2</sub> MnGa <sub>6</sub>		Sm <sub>2</sub> Mn <sub>0.74</sub> Ga <sub>5.1</sub> Ge <sub>0.9</sub>
	Kim [39]	Маркив и др [54]	
R-E, Å	3.0980(4)	3.108	3.0950(2)
R-E', Å	–	–	3.0808(2)
R-Mn, Å	3.781(2)	3.792	3.7727(1)
R-R, Å	4.366(4)	4.379	4.3563(2)
Mn-E, Å	2.438(3)	2.462	2.4787(9)
E-E, Å	3.448(3)	3.483	3.506(3)
E-E, Å	2.727(4)	2.710	2.655(1)
E'-E', Å	–	–	3.011(3)
E-E', Å	–	–	2.912(2)

### **4.3 Магнитные свойства фаз внедрения $RT_8(Ga,Ge)_3$ , где $R = Sm, Gd-Dy$ ; $T = Cr, Mn$**

Измерения магнитных свойств проводили для избранных монокристаллов из каждой серии образцов. Несмотря на структурное родство полученных фаз с Cr и Mn, магнитное поведение между фазами с разными *d*-металлами отличается довольно значительно, поэтому магнитные свойства фаз с Cr и фаз с Mn будут рассмотрены в отдельных разделах.

#### **4.3.1 Магнитные свойства $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$ ( $y = 0, 0.3$ ) и $R_4CrGa_{12-y}Ge_y$ ( $R = Tb, Dy$ )**

Магнитные свойства для неупорядоченных фаз с Cr измеряли на монокристаллах следующих составов:  $RCr_{0.2}Ga_3$  и  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  ( $R = Tb, Dy$ ). Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли в интервале температур 2-300 К в магнитном поле 0.1 Тл. Так как зависимости  $\chi(T)$ , измеренные в *zfc*- (охлаждение в нулевом магнитном поле) и *fc*- (охлаждение в магнитном поле) режимах полностью совпадали, то на рисунках 30а, б и 32а, б представлены кривые, измеренные в *fc*-режиме. Измерения полевых зависимостей намагниченности проводили в магнитных полях до 7 Тл при температурах 2 К, 30 К и 300 К (Рисунок 30в, г и Рисунок 32в, г). Магнитные характеристики монокристаллов  $RCr_{0.2}Ga_3$  и  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  сведены в таблице (Приложение 2).

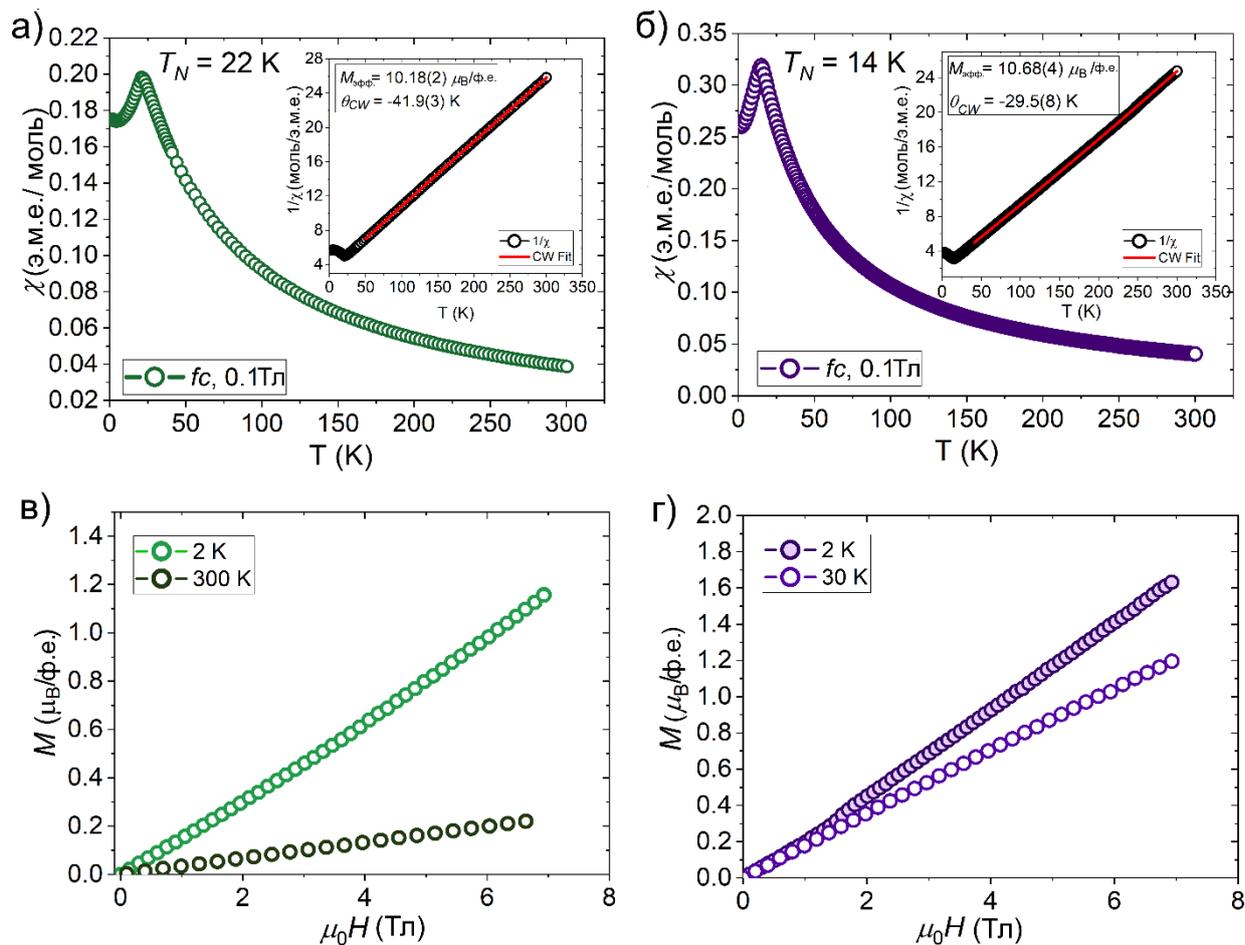


Рисунок 30. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а, б) и полевые зависимости намагниченности (в, г) для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> соответственно. На вставках представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости

Как недопированные, так и допированные Ge фазы подчиняются закону Кюри-Вейса выше  $T = 50$  К. Из парамагнитной области были определены значения постоянных Вейса  $\theta_W$  (-42 К для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>, -30 К для DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>, -54 К для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> и -25 К для DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>), отрицательные значения которых говорят о выраженных антиферромагнитных обменных взаимодействиях в соединениях. При низких температурах фазы демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при  $T_N = 22, 14, 18,$  и  $12$  К для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>, DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>, TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> и DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>, соответственно. Данные температуры магнитного упорядочения ожидаемо выше, чем для аналогичного соединения HoCr<sub>0.15</sub>Ga<sub>3</sub> ( $T_N = 5.9$  К), в то время как ErCr<sub>0.15</sub>Ga<sub>3</sub> не демонстрирует магнитного упорядочения вплоть до 2 К [51]. Линейная зависимость

температур Нееля от фактора де Жена (Рисунок 31) подтверждает предположение, что не прямые обменные взаимодействия между атомами R происходят через спиновую поляризацию электронов проводимости (механизм РККИ). Полученные значения  $T_N$  также находятся в хорошем соответствии с температурами, обнаруженными в ряде других родственных фаз [34, 49]. Учитывая это, мы соотносим эти  $T_N$  с антиферромагнитным упорядочением подрешетки редкоземельного элемента. Частичное замещение Ga на Ge приводит к снижению температур Нееля на несколько градусов. Это может быть вызвано ослаблением РККИ-взаимодействия вследствие увеличения элементарной ячейки или изменением электронной структуры за счет большего содержания Cr и частичного замещения Ga на Ge.

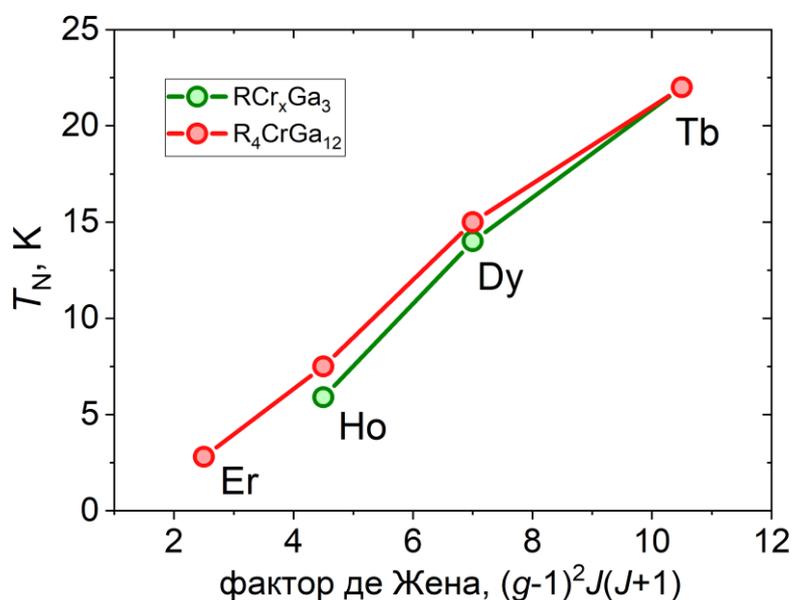


Рисунок 31. Зависимость температур магнитного упорядочения от фактора де Жена для  $RCr_xGa_3$ , данные для R = Ho взяты из [51] и  $R_4CrGa_{12}$  [36].

Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов ( $\mu_{эфф.}$ ) составляют  $10.18 \mu_B$  и  $10.36 \mu_B$  для  $TbCr_{0.2}Ga_3$  и  $TbCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$ , соответственно, и  $10.66 \mu_B$ ,  $10.63 \mu_B$  для  $DyCr_{0.2}Ga_3$  и  $DyCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$ , соответственно. Для соединений с Tb данные значения выше, чем теоретическое для  $Tb^{3+}$  ( $9.72 \mu_B$ ), в то время как для фаз с Dy они практически идеально совпадают с теоретическим значением для  $Dy^{3+}$  ( $10.65 \mu_B$ ). Такие отклонения для эффективных магнитных моментов редкоземельных элементов, как в случае с Tb, не редкость для металлических систем и было также обнаружено в схожих

фазах  $R_4PtGa_{12}$  [33],  $R_4Co_3Ga_{16}$  [52],  $R_4FeGa_{12}$  [35], что обычно связывают с влиянием электронов проводимости или эффектами кристаллического поля [123, 124]. Вследствие этого, а также малого содержания Cr, эффективный момент последнего не представляется возможным точно определить из общего момента. В родственных Cr-содержащих интерметаллидах при отсутствии магнитоактивного редкоземельного элемента эффективный магнитный момент Cr может составлять порядка 1  $\mu_B$ . [125].

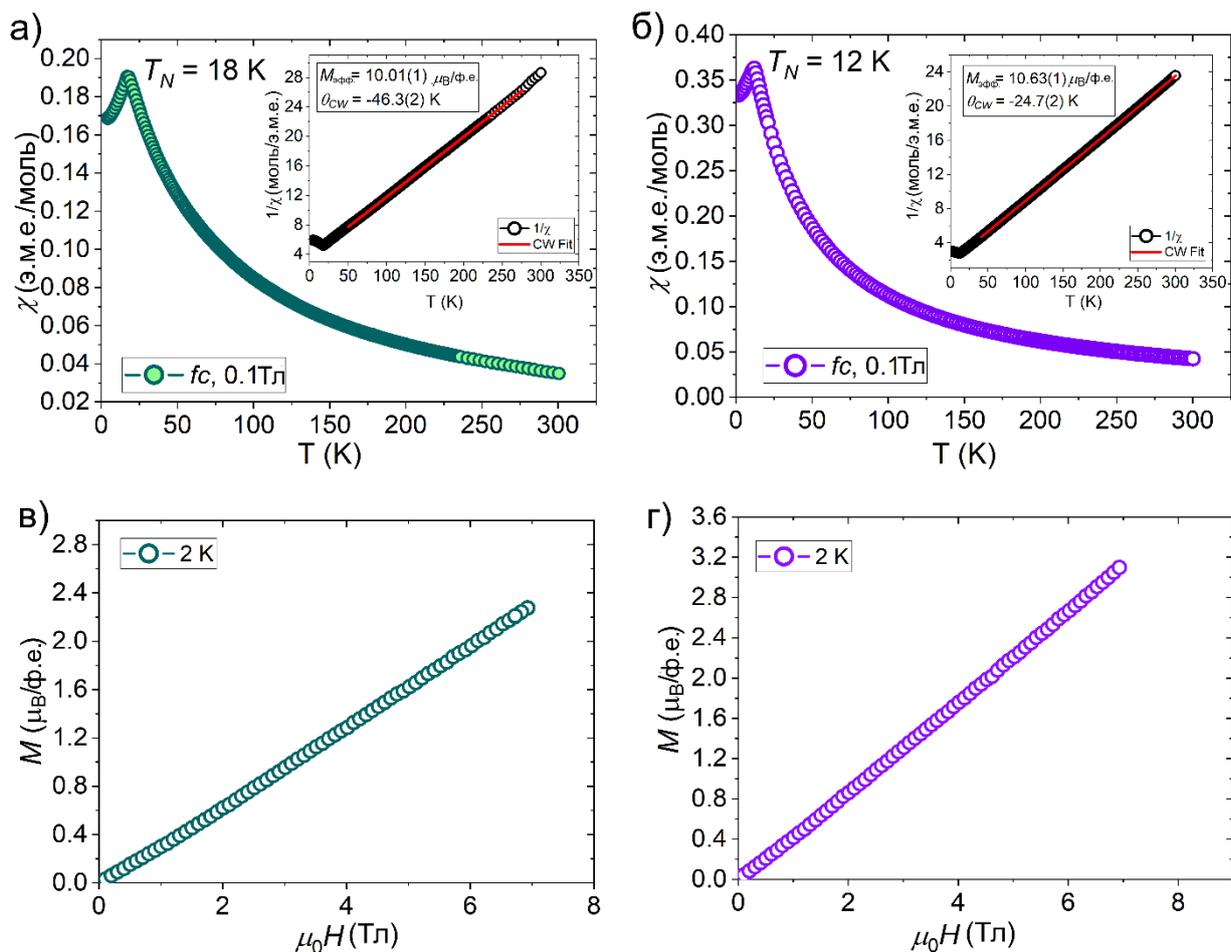


Рисунок 32. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а, б) и полевые зависимости намагниченности (в, г) для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> и DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>2.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> соответственно. На вставках представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости

Полевые зависимости намагниченности, измеренные выше и ниже  $T_N$  имеют линейный характер, подтверждает парамагнетизм соединений выше  $T_N$  и антиферромагнетизм ниже  $T_N$  (Рисунок 30 в, г и Рисунок 32 в, г). Никаких явных признаков насыщения магнитного момента, метамагнитных переходов или магнитного

гистерезиса обнаружено не было вплоть до магнитных полей равных 7 Тл. В магнитном поле 7 Тл магнитные моменты достигают значений  $\sim 1.2 \mu_B$  и  $1.7 \mu_B$  на формульную единицу для  $TbCr_{0.2}Ga_3$  и  $DyCr_{0.2}Ga_3$  соответственно. Для допированных фаз эти значения практически в два раза выше и составляют  $\sim 2.4 \mu_B$  и  $3.2 \mu_B$  на формульную единицу для  $TbCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  и  $DyCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  соответственно. Однако, полученные значения магнитных моментов значительно ниже, чем теоретические моменты насыщения для Tb ( $9 \mu_B$ ) и Dy ( $10 \mu_B$ ).

Магнитные измерения для сверхструктурных фаз проводили на монокристаллах состава  $R_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  ( $R = Tb, Dy$ ). Данные температурных зависимостей магнитной восприимчивости измеряли в интервале температур от 2 до 300 К в магнитном поле 0.1 Тл. (Рисунок 33а-г). Измерения полевых зависимостей намагниченности проводили в магнитных полях до 7 Тл при температурах 2 К и 300 К (Рисунок 33д, е). Магнитные характеристики монокристаллов  $R_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  ( $R = Tb, Dy$ ) сведены в таблице (Приложение 2).

Экспериментальные данные магнитной восприимчивости для  $R_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  ( $R = Tb, Dy$ ) говорят об антиферромагнитном поведении фаз во многом схожим с ранее рассмотренными родственными  $RCr_{0.2}Ga_3$  и  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$  ( $R = Tb, Dy$ ). Об этом свидетельствуют рассчитанные значения констант Вейса  $\theta_w$  ( $-40.1(3)$  К и  $-24.6(4)$  К для  $Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  и  $Dy_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$  соответственно). Антиферромагнитное упорядочение возникает при температуре  $T_N = 10$  К для обеих фаз, что ниже, чем для неупорядоченных  $RCr_{0.2}Ga_3$  и  $RCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$ . В общем, можно проследить тренд к уменьшению температур Нееля с увеличением содержания Ge в соединениях. Схожее поведение было также обнаружено для  $Tb_4FeGa_{12-y}Ge_y$  [80]. 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.

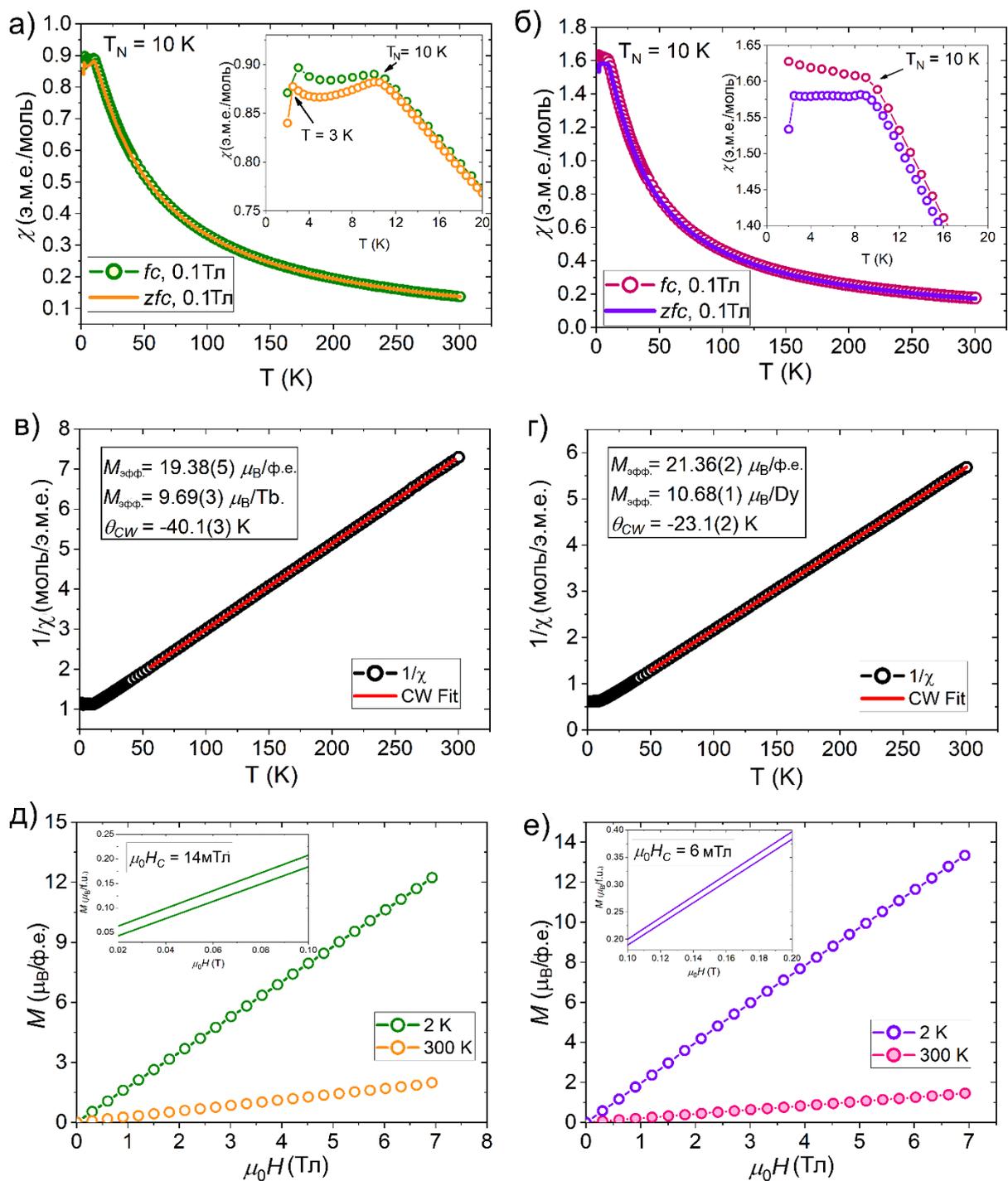


Рисунок 33. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а, б) и обратной магнитной восприимчивости (в, г), полевые зависимости намагниченности (д, е) для  $\text{Tb}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$  и  $\text{Dy}_4\text{Cr}_{0.87}\text{Ga}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$  соответственно. На вставках д) и е) представлены петли гистерезиса при  $T = 2 \text{ K}$ .

Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов составляют 9.69(3)  $\mu_B/\text{Tb}$  и 10.65(2)  $\mu_B/\text{Dy}$  для Tb- и Dy-содержащей фазы соответственно, что отлично согласуется с теоретическими для ионов  $R^{3+}$ .

Кривые намагниченности, измеренные при 300 и 2 К, демонстрируют линейное поведение, однако при  $T = 2$  К, нами был обнаружен узкий магнитный гистерезис со значениями коэрцитивной силы  $\mu_0 H_C \sim 14$  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. Значения магнитных моментов не достигают насыщения вплоть до магнитного поля 7 Тл, и их значения составляют  $\sim 12$   $\mu_B/\text{ф.е.}$  ( $\sim 3$   $\mu_B/\text{Tb}$ ) и  $\sim 13.5$   $\mu_B/\text{ф.е.}$  ( $\sim 3.4$   $\mu_B/\text{Dy}$ ) для  $\text{Tb}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$  и  $\text{Dy}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$ , соответственно. Это составляет примерно 1/3 от ожидаемого магнитного момента насыщения для Tb и Dy.

Несмотря на заметные различия в строении между неупорядоченными  $\text{RCr}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$  и сверхструктурными  $\text{R}_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  фазами, общий вид магнитного поведения у них похож. Вместе с тем, оно заметно отличается от поведения полученных в литературе родственных фаз  $\text{Tb}_4\text{CrGa}_{12}$  и  $\text{Dy}_4\text{CrGa}_{12}$  [36]. Последние, как было отмечено в обзоре литературы, демонстрируют частичное ферромагнитное упорядочение при  $T_C$ , близких к  $T_N$  в полученных нами соединениях. Ферромагнитная компонента ниже  $T_C$  составляет порядка  $\sim 2$   $\mu_B$  на формульную единицу и не достигает насыщения, что может быть вызвано или неколлинеарным антиферромагнетизмом подрешетки редкоземельного элемента или ферримагнетизмом Cr. Здесь стоит учитывать, что в данном семействе соединений магнитные свойства очень чувствительны даже к незначительным изменениям в кристаллической и электронной структурах [35, 37].

#### 4.3.2 Магнитные свойства неупорядоченных фаз $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для монокристаллов  $\text{TbMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  и  $\text{DyMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  измеряли в интервале температур 2-380 К в магнитных полях 0.01 Тл – 5 Тл (Рисунок 34). Магнитную восприимчивость также измеряли в переменном магнитном поле амплитудой 0.5 мТл при частоте 100, 1000 и 10000 Гц. На рисунке 35 представлены данные для частоты 10000 Гц. Измерения полевых зависимостей намагниченности проводили при  $T = 2, 25, 50$  и 300 К в диапазоне магнитных полей от

–5 до 5 Тл (Рисунок 36). Магнитные характеристики монокристаллов  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  сведены в таблице (Приложение 2).

Оба соединения демонстрируют схожее магнитное поведение. При температурах выше 200 К они являются парамагнетиками с отрицательными значениями констант Вейса ( $\theta_W = -42$  и  $-23$  К для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  соответственно), которые указывают на значительные антиферромагнитные взаимодействия. Рассчитанные значения эффективных магнитных моментов из парамагнитной области чуть ниже теоретических для трехвалентных  $R^{3+}$  ( $9.44 \mu_B$  для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  при  $9.72 \mu_B$  для  $Tb^{3+}$  и  $10.31 \mu_B$  для  $DyMn_{0.2}Ga_3$  при  $10.65 \mu_B$  для  $Dy^{3+}$ ). Сопоставимые значения были получены для неупорядоченных фаз с Сг, рассмотренных ранее, и для ряда других производных от  $RGa_3$  фаз с Тб и Ду [33-35]. Схожие эффективные магнитные моменты были также обнаружены для ромбической модификации  $DyGa_3$  ( $10.31 \mu_B$  вдоль базисной плоскости  $ab$  и  $10.47 \mu_B$  вдоль оси  $c$ ), в то время как для кубических фаз  $TbGa_3$  и  $DyGa_3$  данные о магнитных свойствах в литературе отсутствуют.

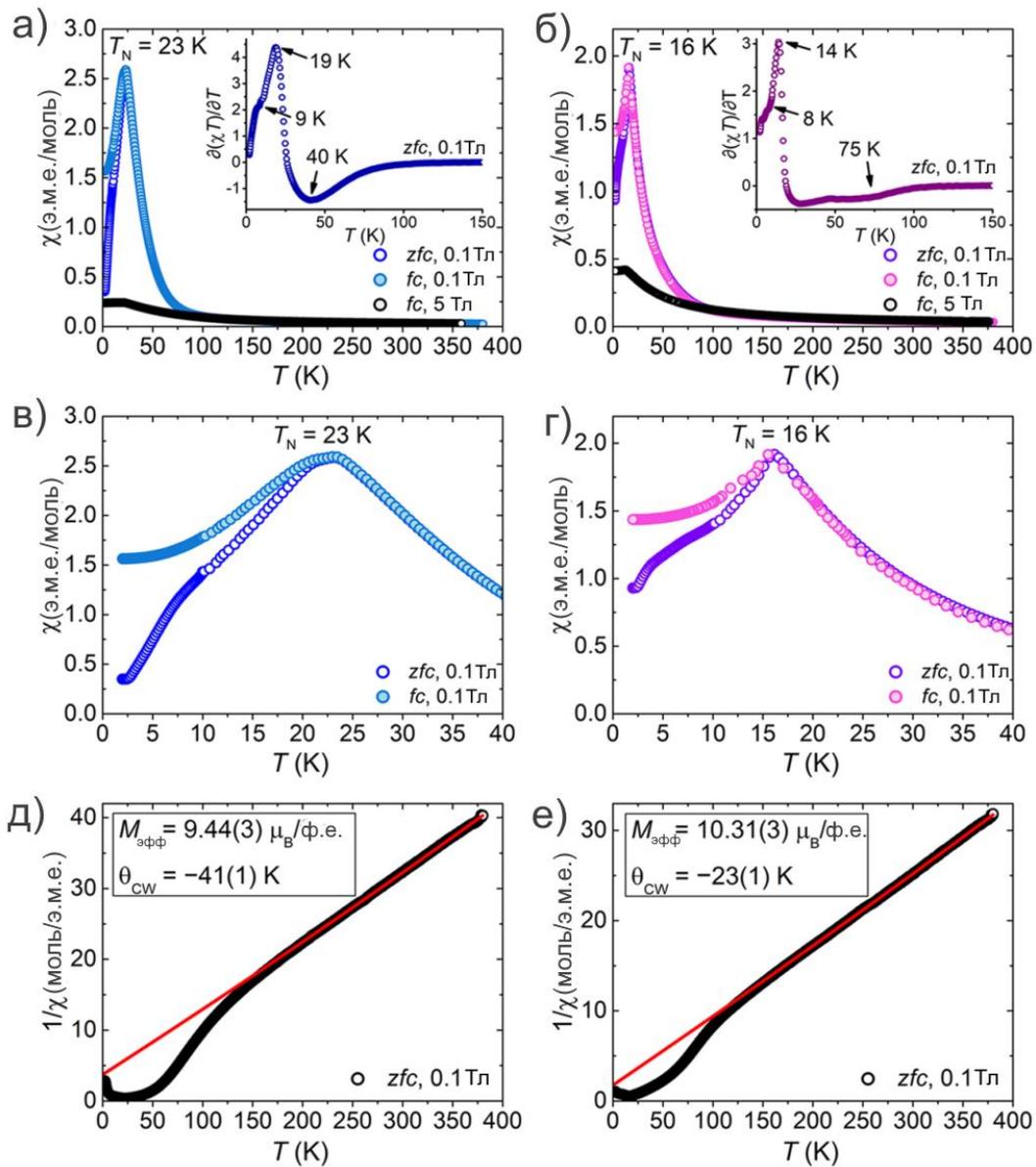


Рисунок 34. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а, б), низкотемпературные области магнитной восприимчивости (в, г) и температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (д, е) для TbMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>. Красные линии соответствуют аппроксимации по закону Кюри-Вейса парамагнитной области. Вставки на (а) и (б) показывают температурные зависимости теплоемкости по Фишеру.

TbMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при  $T_N = 23$  К и 16 К соответственно. Эти температуры практически идентичны таковым, обнаруженным для TbCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyCr<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub>, а также находятся в диапазоне типичных температур магнитного упорядочения для фаз внедрения на основе RGa<sub>3</sub> [33-35]. Исходя

из этого, можно заключить, что данные температуры  $T_N$  отвечают антиферромагнитному упорядочению подрешетки редкоземельного элемента.

При температурах ниже  $T_N$  мы наблюдаем расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах (Рисунок 34 в, г), что свидетельствует о появлении магнитного гистерезиса. Анализ температурной зависимости теплоемкости по Фишеру (Рисунок 34а, б; вставки), которая рассчитывается как производная от магнитной восприимчивости  $\left(\frac{d(\chi T)}{dT}\right)$  показывает наличие дополнительных переходов при температуре ниже  $T_N$ , указывающих на более сложную магнитную структуру при низких температурах.

В интервале температур от  $T_N$  до 150 К заметно отклонение кривых обратной магнитной восприимчивости от аппроксимации по закону Кюри-Вейса (Рисунок 34д, е). Это увеличение магнитной восприимчивости подавляется в сильных магнитных полях (Рисунок 34а, б), что говорит о наличии ферромагнитной компоненты, которую мы связываем с упорядочением подрешетки Mn между 150 К и  $T_N$ . На кривых фишеровской теплоемкости также видны явные минимумы, что указывает на наличие ферромагнитного перехода (Рисунок 34а, б; вставки).

Подобное упорядочение Mn было обнаружено в родственной сверхструктурной фазе  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12}$  при более высокой температуре ( $T_C = 155$  К) и в твердом растворе  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  на ее основе ( $T_C = 180-255$  К) [37]. В случае же изоструктурных фаз  $RMn_xGa_3$  ( $R = Ho-Tm$ ) концентрация Mn влияла на магнитное поведение вблизи  $T_N$ , однако отсутствие данных выше 30 К не позволяет говорить о наличии или отсутствии ферромагнитного упорядочения Mn.

Сосуществование двух магнитных подсистем было также обнаружено в соединении  $Tb_2Mn_{0.5}Ga_6$ , которое авторы идентифицировали как частично разупорядоченную сверхструктурную фазу  $Tb_2MnGa_6$  [89]. За исключением наличия ферромагнитной примеси в исследованном в литературе порошковом образце данной фазы, он демонстрирует магнитное поведение очень сходное к наблюдаемому у монокристалла  $TbMn_{0.2}Ga_3$  с близким значением  $T_N$  и отклонением от закона Кюри-Вейса ниже 200 К.

Магнитные свойства  $\text{DyMn}_x\text{Ga}_3$  были измерены в литературе на порошке и только выше комнатной температуры [50]. В этой области соединение является парамагнетиком, что согласуется с результатами наших измерений.

Отсутствие очевидного вклада Mn в эффективный магнитный момент в парамагнитной области можно объяснить его малым содержанием в соединениях и высокими значениями магнитных моментов атомов РЗЭ. Так как эффективный магнитный момент можно рассчитать по формуле:

$$\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{\mu_{\text{эфф.}}^{\text{R}}{}^2 + x\mu_{\text{эфф.}}^{\text{Mn}}{}^2},$$

где  $x$  – это концентрация Mn ( $\sim 0.2$ ), то даже в случае высокого значения магнитного момента Mn  $\sim 3 \mu_{\text{B}}$ , его вклад в общий магнитный момент составит примерно  $\sim 0.1 \mu_{\text{B}}$ .

На рисунке 35 представлены результаты измерений динамической магнитной восприимчивости. Реальная часть магнитной восприимчивости  $\chi'$ , связанная с обратимыми процессами намагничивания [126, 127] ожидаемо демонстрирует схожее поведение со статистической магнитной восприимчивостью с максимумами, отвечающими переходам в антиферромагнитное состояние. Мнимая же часть  $\chi''$ , связанная с потерями энергии на необратимые процессы перемангничивания в ферро- и ферримагнетиках [126, 127], начинает расти при температуре около 50 К и достигает максимума при  $T_N$ , что подтверждает наличие ферромагнитной составляющей выше температуры Нееля. Анализ мнимой части обратной магнитной восприимчивости показывает, что ферромагнитное упорядочение наступает при более высоких температурах близких к 125 К для Tb и 75 К для Dy. В районе  $T_N$  обе кривые  $\chi''$  демонстрируют явные пики, что нехарактерно для коллинеарных антиферромагнетиков. В данном случае возможно несколько причин такого магнитного поведения, включая изменения магнитной структуры [128-130], перестройку доменной структуры из-за изменения магнитокристаллической анизотропии [131].

Кривые намагниченности, полученные при 2, 25, 50 и 300 К в интервале магнитных полей от -5 до 5 Тл, демонстрируют линейный ход при 300 К, что соответствует парамагнитному состоянию и отклонение от линейного поведения при 50 К и ниже, что подтверждает наличие ферромагнитной компоненты в соединениях

(Рисунок 36). Ферромагнитный вклад в магнитный момент растет до 25 К в обоих случаях и достигает значения в 0.55 и 0.7  $\mu_B$  на формульную единицу; в пересчете на один атом Mn составляет порядка 2.5 и 3.0  $\mu_B$ .

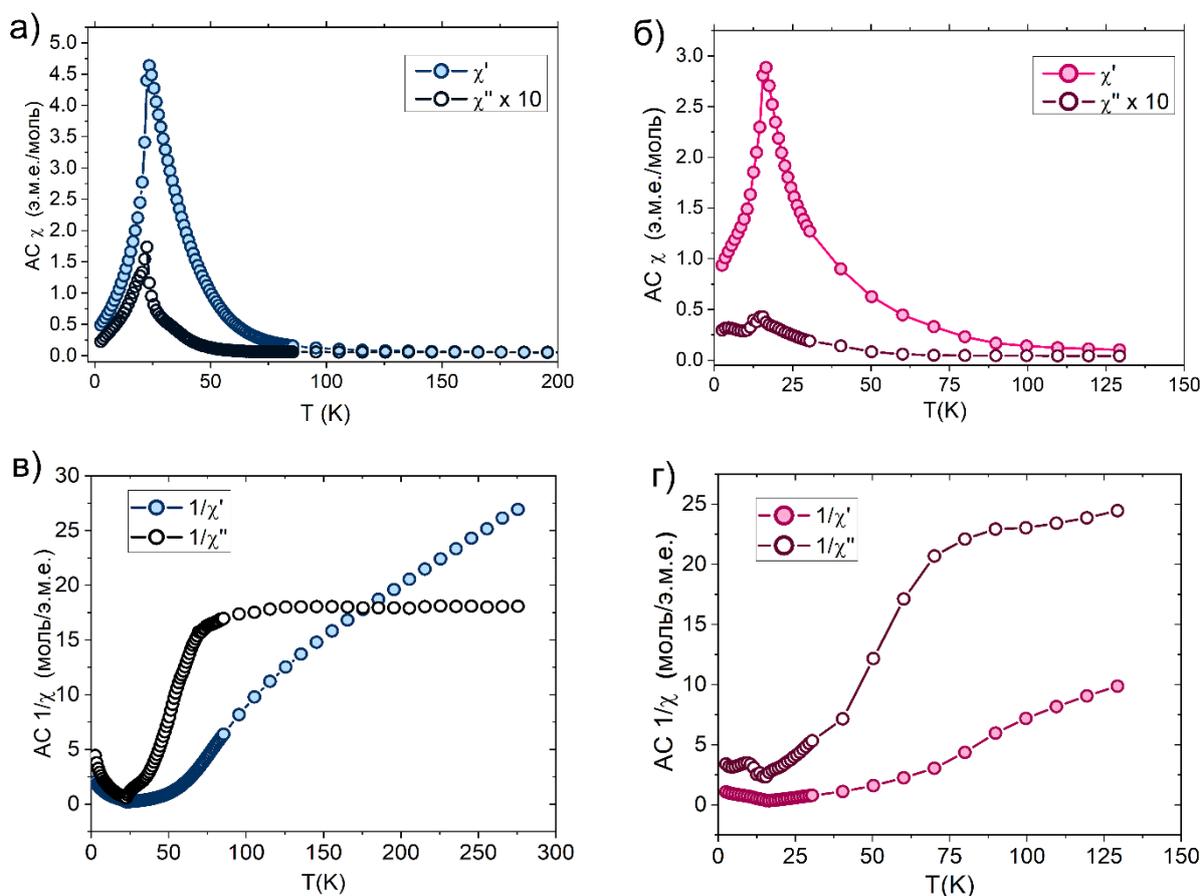


Рисунок 35. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости, измеренных в нулевом магнитном поле с переменным полем возбуждения 0.5 мТ при частоте 10000 Гц для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  (а, в) и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  (б, г)

Данные значения находятся в типичном диапазоне магнитных моментов насыщения Mn в некоторых интерметаллидах, где он может принимать значения от 1  $\mu_B$  в  $Mn_{1-x}Re_xGe$  [132, 133] и 1.5  $\mu_B$  в  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  [37] до 2.5  $\mu_B$  в  $\tau$ -MnAl [134] и  $Mn_{1-x}Ga_x$  [134] и  $\sim 4 \mu_B$  в  $Cu_2MnIn$  [104].

Ниже 25 К магнитное поведение  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  несколько отличается. Если для  $DyMn_{0.2}Ga_3$  магнитный момент растет от 25 К до 2 К (Рисунок 36г), то для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  он незначительно уменьшается (Рисунок 35б). Рост магнитного момента с понижением температуры закономерен, а вот его уменьшение, как в случае  $TbMn_{0.2}Ga_3$  –

особенность, которая демонстрирует, что антиферромагнитное упорядочение моментов Tb влияет на магнитный порядок, установленный выше  $T_N$ .

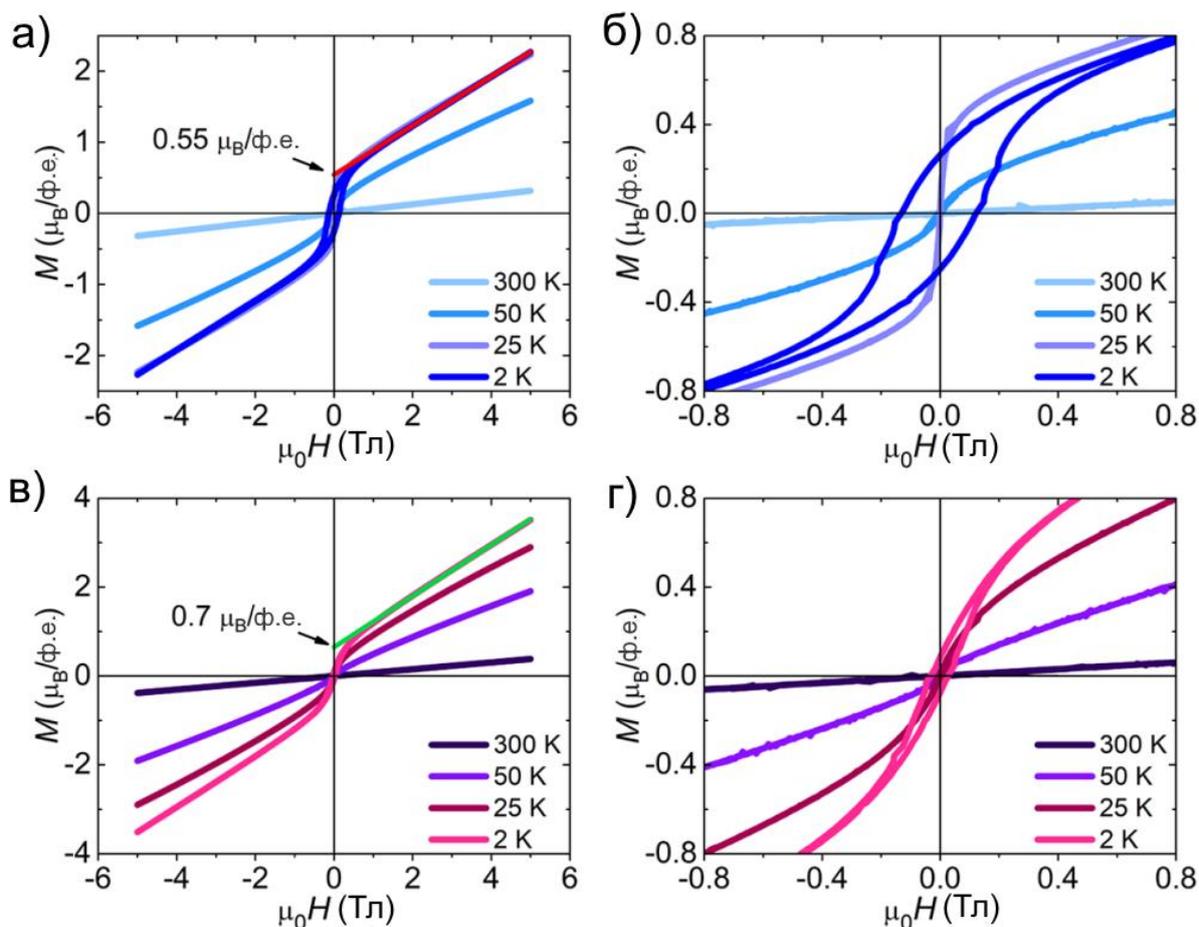


Рисунок 36. Полевые зависимости намагниченности для TbMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> (а, б) и DyMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> (в, г). Красная (а) и зеленая (в) линии представляют собой аппроксимации высокополевой намагниченности при 2 К

Намагниченность в высоких полях (более 1 Тл) растет линейно без видимых признаков каких-либо метамагнитных переходов и насыщения магнитного момента. Магнитный момент насыщения при 5 Тл составляет порядка 2.3  $\mu_B$  и 3.5  $\mu_B$  на формульную единицу для TbMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> соответственно, что сопоставимо со значениями для неупорядоченных фаз RCr<sub>x</sub>Ga<sub>3-y</sub>Ge<sub>y</sub> и также ниже, чем теоретические моменты насыщения для Tb и Dy.

Частичное ферромагнитное упорядочение атомов РЗЭ ниже  $T_N$  приводит к появлению магнитного гистерезиса при низких температурах с коэрцитивной силой  $\mu_0 H_c \sim 125$  мТл и  $\sim 30$  мТл для TbMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> и DyMn<sub>0.2</sub>Ga<sub>3</sub> соответственно. При

температурах выше  $T_N$  гистерезис отсутствует, что свидетельствует о том, что упорядочение подрешетки редкоземельного элемента является ключевым фактором в его появлении. Важность упорядочения именно атомов R можно также подтвердить тем фактом, что в родственной фазе  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  значения коэрцитивных сил при низкой температуре заметно ниже ( $\sim 2$  мТл) [37]. Так как коэффициенты магнитной анизотропии для ионов Tb и Dy достаточно близки [135], большая разница в значениях коэрцитивной силы для  $TbMn_{0.2}Ga_3$  и  $DyMn_{0.2}Ga_3$  может быть связана с более сильными взаимодействиями Tb-Mn, разной силой взаимодействия между атомами редкоземельного элемента, а также различной магнитной структурой подсистемы редкоземельного элемента.

#### 4.3.3 Магнитные свойства сверхструктурных фаз $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ (R = Tb, Dy)

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости измеряли на кристаллах составов  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  (R = Tb, Dy) (Таблица 18 серия №3 образец 17 и серия №4 образец 25) в интервале температур 2–380 К в магнитных полях до 5 Тл (Рисунок 37). Данные динамической магнитной восприимчивости измеряли в условиях аналогичных таковым для  $RMn_xGa_3$  (R = Tb, Dy) На рисунке 38 представлены данные для частоты 10000 Гц. Измерения полевых зависимостей намагниченности проводили при  $T = 2, 50$  и  $300$  К в магнитных полях от -5 до 14 Тл. На рисунке 39 представлены данные измерений в полях от -5 Тл до 6 Тл. Магнитные характеристики монокристаллов  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  (R = Tb, Dy) сведены в таблице (Приложение 2).

Результаты измерений показывают, что фазы демонстрируют схожее магнитное поведение с  $RMn_xGa_3$  (R = Tb, Dy), однако наблюдается ряд особенностей, которые подробно будут описаны ниже.  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  (R = Tb, Dy) подчиняются закону Кюри-Вейса при температурах выше 250 К с отрицательными константами Вейса (-18 и -16 К) и эффективными магнитными моментами  $9.49(3) \mu_B$  и  $10.45(1) \mu_B$  для Tb и Dy соответственно (Рисунок 37д, е). Эти значения находятся в хорошем согласии с теоретическими для  $R^{3+}$  и обнаруженными для  $RMn_xGa_3$  (R = Tb, Dy).

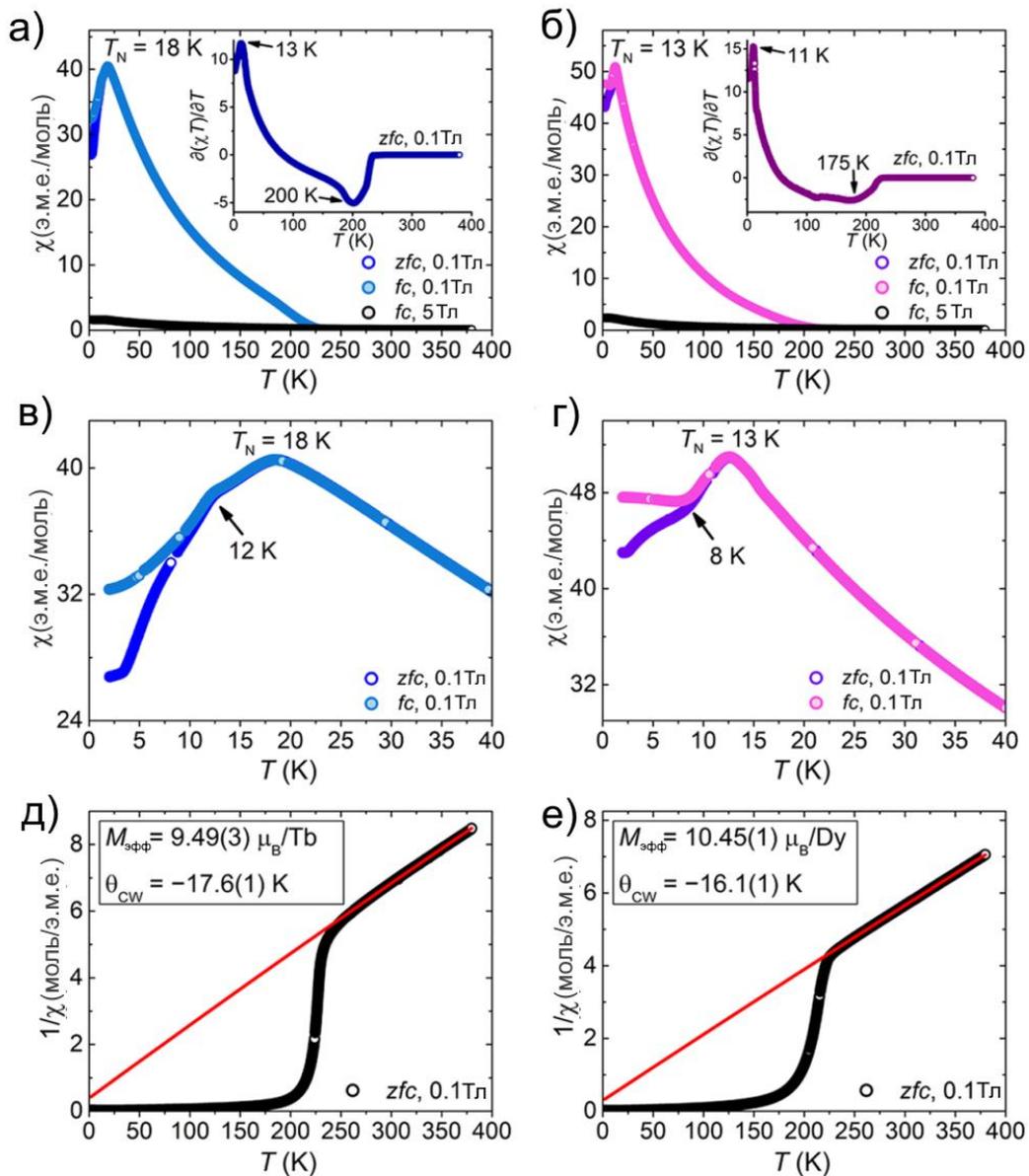


Рисунок 37. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а, б), низкотемпературные области магнитной восприимчивости (в, г) и температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (д, е) для Tb<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub> и Dy<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>. Красные линии соответствуют аппроксимации по закону Кюри-Вейса парамагнитной области. Вставки на (а) и (б) показывают температурные зависимости теплоемкости по Фишеру.

R<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub> (R = Tb, Dy) также содержат две магнитные подсистемы: антиферромагнитную подсистему редкоземельного элемента, упорядочивающуюся при  $T_N = 18$  K для Tb и 13 K для Dy и ферромагнитную подсистему Mn, чья  $T_C$  составляет порядка 200 K. Надо отметить, что температуры Нееля чуть ниже, чем для

неупорядоченных фаз без Ge. Подобное мы наблюдали и для фаз с Cr, где частичное замещение Ga на Ge понижало температуру антиферромагнитного упорядочения. Температура Кюри, напротив, резко и значительно возросла по сравнению с  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) и сопоставима с  $T_C = 180 - 225 \text{ K}$  для  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  [37]. Увеличение  $T_C$  может быть следствием нескольких факторов, таких как большее содержание Mn в фазе и связанное с ним сверхструктурное упорядочение, взаимодействие Mn-Ge, которое также может влиять на значение магнитного момента на атоме Mn. В  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  частичное замещение Ga на Ge приводит к увеличению  $T_C$  практически в полтора раза и магнитного момента на атоме Mn в 10 раз по сравнению с  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12}$  [37]. Более сильные магнитные взаимодействия также проявляются в ярко выраженном скачке магнитной восприимчивости по сравнению с  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ , и на кривых теплоемкости по Фишеру критические точки находятся намного ближе к началу отклонения кривой от закона Кюри-Вейса (Рисунок 37а, б). Однако, несмотря на это, магнитная восприимчивость довольно медленно увеличивается с понижением температуры, что не является характерным для ферромагнетиков, и скорее всего связано с наличием второй магнитоактивной подсистемы R (Tb и Dy) и ее взаимодействием с Mn. В  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  при отсутствии второй магнитоактивной подсистемы переход в ферромагнитное состояние сопровождается более резким ростом магнитной восприимчивости.

Ниже  $T_N$  мы также обнаруживаем более сложное магнитное поведение с дополнительными магнитными переходами. В районе 12 К и 8 К для соединений с Tb и Dy, соответственно, происходит заметное изменение наклона кривой (Рисунок 37в, г). Также при этих температурах мы наблюдаем расхождение кривых, измеренных в  $zfc$ - и  $fc$ -режимах, что указывает на появление магнитного гистерезиса.

Ход кривых магнитной восприимчивости, измеренных в переменных магнитных полях, качественно отличается от кривых для неупорядоченных фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) (Рисунок 38). Вместо плавного роста  $\chi'$  с понижением температуры, мы наблюдаем резкий скачок при температуре ниже 200 К, что соответствует ферромагнитному упорядочению, и затем выход на плато и резкое падение при  $T_N$ . Мнимая часть восприимчивости  $\chi''$  в основном следует за действительной за исключением пиков в районе  $T_N$ , которые имеют разную природу для соединений с Tb и Dy. В то время как  $\chi''(T)$  для  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  уменьшается ниже  $T_N$  из-за увеличения коэрцитивной силы, пик

для  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  очень узкий и появляется при  $T_N$ . Последнее может быть связано с процессами релаксации, которые имеют место при  $T_N$ .

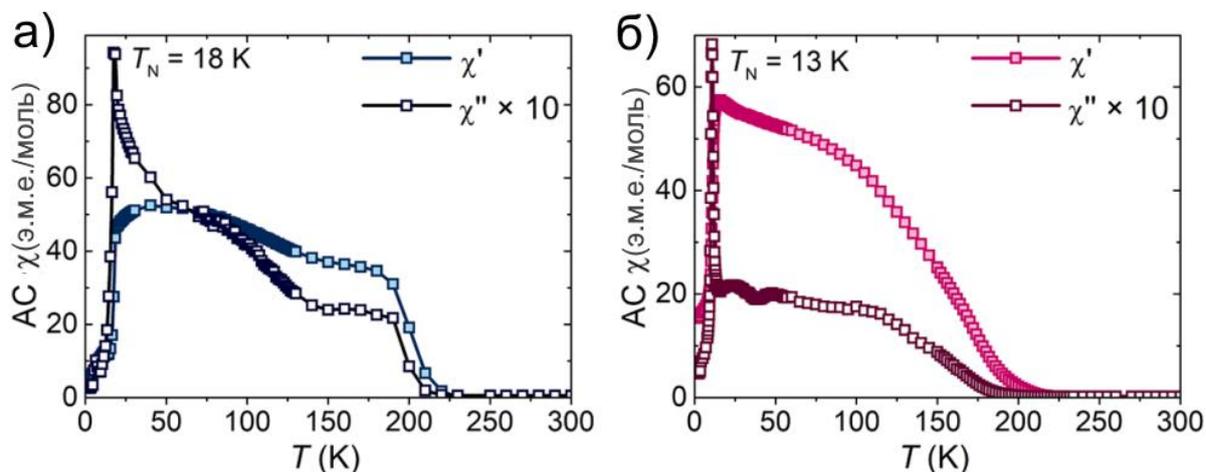


Рисунок 38. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в нулевом магнитном поле с переменным полем возбуждения 0.5 мТ при частоте 10000 Гц для  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  (а) и  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  (б).

Полевые зависимости намагниченности демонстрируют линейный ход при 300 К, что говорит о парамагнитном состоянии при высоких температурах. При  $T = 50$  К происходит быстрый и резкий рост намагниченности с насыщением при  $\mu_0 H \sim 0.1$  Тл, 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  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  и  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  соответственно (Рисунок 39а, в). 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 (Рисунок 37а-г), то Tb и Dy должны проявлять частичное ферромагнитное упорядочение также выше  $T_N$ .

Значения нескомпенсированных магнитных моментов редкоземельных элементов определить достаточно сложно, так как ни значение магнитного момента Mn, ни ориентации магнитных моментов Mn и R неизвестны. Однако, если использовать

магнитный момент Mn из  $Y_4Mn_{0.9}Ga_{11}Ge_1$  равный  $1.5 \mu_B$  то ферромагнитные компоненты момента Tb и Dy будут составлять  $1.4 \mu_B$  и  $2.0 \mu_B$  соответственно при ферромагнитном взаимодействии между Mn и R, в то время как антиферромагнитное связывание между Mn и R дает значения ферромагнитных компонент равных  $2.1 \mu_B$  и  $2.8 \mu_B$ , что значительно меньше, чем максимальные теоретические значения для этих атомов.

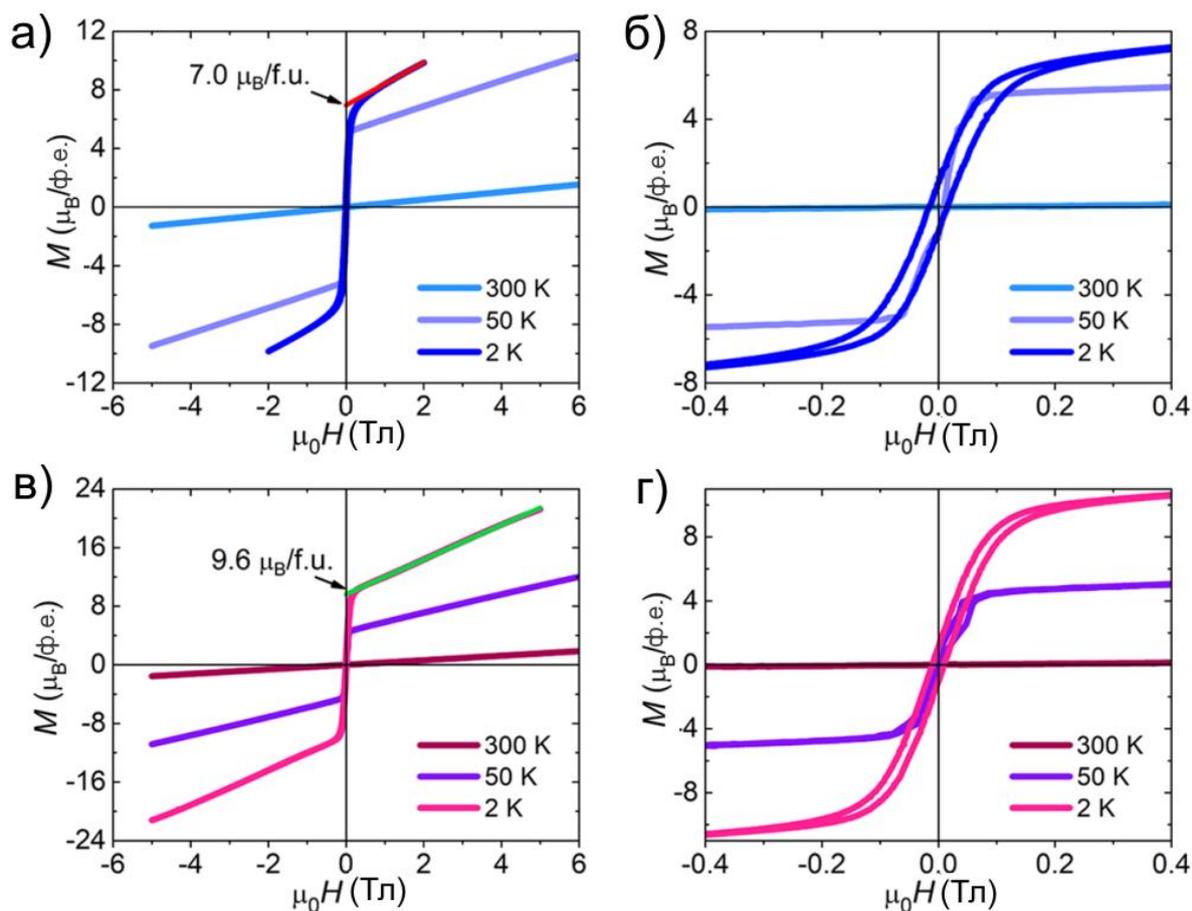


Рисунок 39. Полевые зависимости намагниченности для  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$  (а, б) и  $Dy_4MnGa_{10}Ge_2$  (в, г). Красная (а) и зеленая (в) линии представляют собой аппроксимации намагниченности в высоком поле.

Как и в случае неупорядоченных фаз  $RMn_xGa_3$  ( $R = Tb, Dy$ ) при температурах ниже  $T_N$  можно наблюдать 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 39б, г). Причиной такого резкого уменьшения в коэрцитивной силе может быть изменение кристаллической структуры, более эффективный пиннинг доменных границ в

$\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ), связанный с разупорядочением в структуре, и конфигурации магнитных моментов редкоземельных элементов.

Так как фазы, производные от  $\text{RGa}_3$ , не демонстрируют упорядочения редкоземельных элементов выше 30 К [31-36, 48-52], то можно говорить о том, что в нашем случае частичное ферромагнитное упорядочение Tb и Dy, как в неупорядоченных фазах  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ), так и в сверхструктурных  $\text{R}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) вызвано ферромагнитным упорядочением Mn. Известно, что ферромагнитное упорядочение атомов переходного металла способно вызывать частичное или полное ферромагнитное упорядочение атомов редкоземельного элемента [136-139], однако в подобных соединениях содержание атомов переходного элемента равно или больше, чем РЗЭ. В нашем же случае стоит также сказать, что ферромагнитное упорядочение Mn приводит к ферромагнитному упорядочению лишь небольшой части магнитного момента Tb и Dy, в то время как основная часть спинов атомов РЗЭ упорядочивается антиферромагнитно при низких температурах.

#### 4.3.4 Теплоемкость $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ и $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Температурные зависимости теплоемкости для  $\text{RMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) измеряли в диапазоне температур 2–200 К в магнитных полях от 0 до 2 Тл. Результаты измерений подтверждают наличие фазовых переходов при низких температурах и указывают на то, что эти переходы являются переходами второго рода. Выше 30 К никаких особенностей или критических точек для  $\text{RMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  обнаружено не было, что ожидаемо, учитывая довольно плавный ход кривых магнитной восприимчивости (Рисунок 34а, б). Для  $\text{R}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  отсутствие перехода на кривых объясняется пределом измерений теплоемкости в 200 К, который ниже, чем обнаруженные  $T_C$  по данным магнитных измерений.

В низкотемпературной области виден ряд особенностей и аномалий на кривых, особенно для сверхструктурных фаз  $\text{R}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$ , что также подтверждает наличие дополнительных фазовых переходов ниже  $T_N$  и формирование более сложной магнитной структуры (Рисунок 40а). Ход кривой для  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  в магнитном поле в 0.1 Тл практически совпадает с таковым для нулевого поля за исключением области в районе  $T = 12$  К, где кривая сглаживается. Измерения для  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$  в разных

магнитных полях (Рисунок 40б) показывают, что упорядочение магнитных моментов Dy очень чувствительно к силе прикладываемого магнитного поля, что ожидаемо для антиферромагнитных переходов. Постепенное увеличение магнитного поля подавляет аномалии на кривых и смещает их в сторону более низких температур. Подобное поведение мы также наблюдали и для температурных зависимостей магнитной восприимчивости, измеренных в разных магнитных полях (Рисунок 40в).

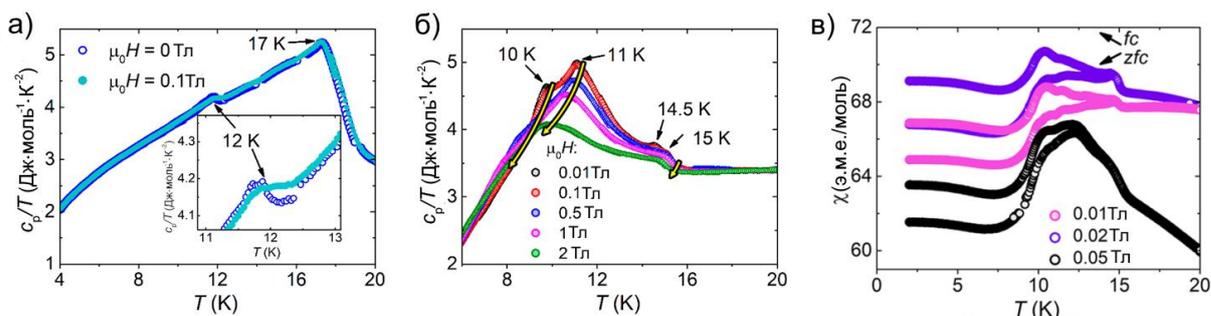


Рисунок 40. Температурные зависимости теплоемкости для Tb<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub> (а), Dy<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub> (б) и температурные зависимости магнитной восприимчивости для Dy<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>, измеренные в магнитных полях 0.01-0.05 Тл (в)

#### 4.3.5 Зависимость магнитных свойств от содержания Ge на примере фазы Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> (y = 1.3–3.2)

Для установления роли Ge в магнитном поведении фаз нами были проведены измерения для ряда образцов Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> с различным содержанием Ge. Магнитные измерения для Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> проводили на четырех образцах с y = 1.3, 1.8, 3.0 и 3.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли в температурном интервале от 2 до 400 К в магнитных полях равных 0.01, 0.1 и 1 Тл. Кривые полевых зависимостей намагниченности были получены при T = 300, 100, 30, 10 и 2 К в диапазоне магнитных полей от -5 до 5 Тл.

Анализ полученных данных говорит о том, что качественно магнитное поведение фазы Gd<sub>4</sub>MnGa<sub>12-y</sub>Ge<sub>y</sub> идентично выше рассмотренным сверхструктурным фазам R<sub>4</sub>MnGa<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub> (R = Tb, Dy). В фазе присутствуют две магнитоактивные подрешетки Mn и Gd, которые упорядочиваются ферро- и антиферромагнитно, соответственно, причем подрешетка Mn также вызывает частичное ферромагнитное упорядочение Gd выше T<sub>N</sub>. 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.

Для образца состава  $Gd_4MnGa_{10.7}Ge_{1.3}$  магнитные свойства представлены на рисунке 41. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в магнитном поле  $\mu_0 H = 0.01$  Тл показывает резкий рост ниже  $T \sim 260$  К, что соответствует переходу в ферромагнитное состояние и максимум при  $T_N = 30$  К, указывающий на антиферромагнитное упорядочение. Измерения в более сильных магнитных полях (0.1 и 1 Тл) подавляют рост магнитной восприимчивости ниже  $T \sim 260$  К, что свойственно для ферромагнитного состояния. Ниже  $T_N$  мы наблюдаем расхождение кривых, измеренных в *fc*- и *zfc*-режимах, что указывает на появление магнитного гистерезиса (Рисунок 41а). Для точного определения температур магнитных переходов нами была построена температурная зависимость теплоемкости по Фишеру, на которой обнаруженные максимум и минимум при  $T = 256$  К и  $T = 30$  К соответствуют температурам Кюри и Нееля (Рисунок 41б). Сопоставляя эти данные с полученными для фаз  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ) и литературными для  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  [37], мы соотносим  $T_C = 256$  К с упорядочением подрешетки Mn и  $T_N = 30$  К с упорядочением подрешетки Gd. Полученная температура Нееля находится в типичном интервале температур магнитного упорядочения Gd в различных интерметаллидах богатых *p*-элементом [140-145].

Выше 300 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса. Из парамагнитной области температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости аппроксимацией по закону Кюри-Вейса нами были определены значения эффективного магнитного момента ( $7.7\mu_B$  на формульную единицу) и константы Вейса ( $-48.8$  К). Эффективный магнитный момент находится в хорошем соответствии с теоретически рассчитанным для  $Gd^{3+}$  ( $7.94\mu_B$ ) (Рисунок 41в). Отрицательное значение константы Вейса говорит о преимущественно антиферромагнитных корреляциях в структуре, что также хорошо согласуется с данными для родственных фаз  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ).

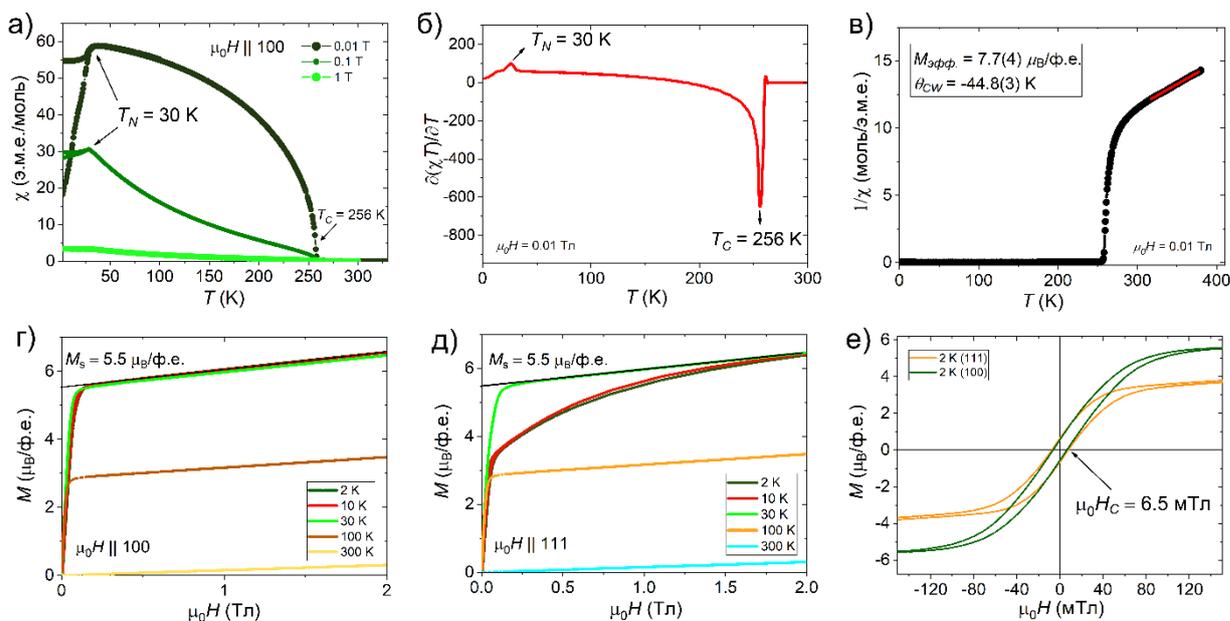


Рисунок 41. Магнитные свойства  $Gd_4MnGa_{10.7}Ge_{1.3}$ : температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), фишеровской теплоемкости (б) и обратной магнитной восприимчивости (в); полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических направлений [100] (г), [111] (д) и петли магнитного гистерезиса (е). Красная линия на рисунке (в) соответствует линейной аппроксимации по закону Кюри-Вейса.

Полевые зависимости намагниченности были измерены в магнитных полях до 5 Тл вдоль кристаллографических направлений [100] и [111] при  $T = 2-300$  К.

При  $T = 300$  К кривые демонстрируют линейное поведение, отражая парамагнитное состояние фазы. При  $T = 100$  К и ниже ход кривых отклоняется от линейного с быстрым их ростом и насыщением в малых магнитных полях ( $\mu_0 H \sim 0.1$  Тл) и дальнейшим постепенным ростом с увеличением напряженности прикладываемого магнитного поля (Рисунок 41г, д). С понижением температуры магнитный момент насыщения ферромагнитной компоненты увеличивается и достигает максимального значения в  $5.5 \mu_B/\text{ф.е.}$  при  $T = 2$  К. Данное значение магнитного момента говорит о взаимодействии двух магнитных подсистем, так как магнитный момент насыщения выше, чем максимальное теоретически возможное значение для Mn в  $5 \mu_B$ , что выражается в частичном ферромагнитном упорядочении

Gd выше  $T_N$ . Значение нескомпенсированного магнитного момента Gd приблизительно составляет  $\sim 1.0\mu_B/\text{Gd}$  с учетом, что магнитный момент Mn будет принят равным  $1.5\mu_B$  [37].

Также стоит обратить внимание на то, что поведение кривых, измеренных вдоль разных кристаллографических направлений идентично друг другу только при температурах выше  $T_N$  (Рисунок 40г, д). С понижением температуры ниже  $T_N$  процесс намагничивания вдоль направления [111] идет сложнее, и кривая выходит на насыщение ферромагнитной компоненты только при  $\mu_0 H \sim 1.7$  Тл, что на порядок превышает значение для направления [100]. Это указывает на то, что при температурах ниже  $T_N$  кристаллографическое направление [111] становится осью сложного намагничивания. Принимая это во внимание, можно утверждать, что при температурах выше  $T_N$  ферромагнитное упорядочение Mn и Gd идет одинаково легко как вдоль направления [100], так и вдоль [111]. Так как антиферромагнитная компонента момента Gd должна быть ортогональна ферромагнитной, можно предположить, что АФМ-упорядочение происходит в соответствующей плоскости (100) и препятствует вращению момента Gd и, вместе с ним, момента Mn.

Анизотропия магнитных свойств также была обнаружена ранее для фазы  $\text{GdMn}_6\text{Sn}_6$ , где *ab*-плоскость является плоскостью легкого намагничивания, а *c*-ось – направлением сложного намагничивания [146]. Известно, что для большинства фаз на основе Gd [140-145, 147-149] анизотропию свойств не наблюдают, так как Gd является ионом в S состоянии ( $S = 7/2, L = 0$ ), и анизотропия, индуцированная кристаллическим полем кристалла обычно незначительна [1]. Тем не менее, в ряде работ [150, 151] было показано, что Gd и соединения на его основе могут демонстрировать заметную анизотропию магнитных свойств, что связывают с поляризацией электронов проводимости [150], или диполь-дипольным взаимодействием [151].

При температурах ниже  $T_N$  мы наблюдаем магнитный гистерезис, чье появление согласуется с данными магнитной восприимчивости. На рисунке 41е представлены петли гистерезиса, полученные при измерениях в магнитных полях вдоль направлений [100] и [111] при  $T = 2$  К. Из полученных данных видно, что значение коэрцитивной силы не зависит от направления приложения магнитного поля и составляет порядка  $\mu_0 H_c \sim 6.5$  мТл. Оно значительно ниже, чем для аналогичных фаз с Tb и Dy, что

объяснимо более слабо выраженной кристаллической анизотропией Gd по сравнению с Tb и Dy [1]. Похожее различие в коэрцитивной силе также было обнаружено в ряду других интерметаллических соединений на основе Gd, Tb и Dy [142, 147].

Для образцов  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  с большим содержанием Ge ( $y = 1.8, 3.0$  и  $3.2$ ) магнитное поведение аналогично вышеописанному кристаллу с  $y = 1.3$ , однако значения магнитных характеристик, таких как температуры магнитного упорядочения, магнитные моменты насыщения и коэрцитивная сила различаются (Приложения 3-5).

По температурным зависимостям магнитной восприимчивости (Рисунок 42а) видно уменьшение обеих температур магнитного упорядочения с увеличением содержания Ge в фазе, причем температуры Кюри снижаются значительно с 256 К до 70 К в отличие от температур Нееля, которые уменьшаются не более, чем на 10 К. Также можно заметить, что меняется ход магнитной восприимчивости ниже  $T_C$ : в образце с малым содержанием Ge ( $y = 1.3$ ) рост восприимчивости идет плавно и постепенно достигает максимального значения, в то время как для образца с наибольшим содержанием Ge ( $y = 3.2$ ) она резко увеличивается ниже  $T_C$ , практически сразу достигая максимального значения. Схожее поведение мы наблюдали и для сверхструктурных фаз  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ). Для образца с  $y = 3.2$  мы наблюдаем изменение наклона кривой при  $T \sim 125$  К, что предположительно можно объяснить небольшой неоднородностью кристалла по составу Ge (Рисунок 42б).

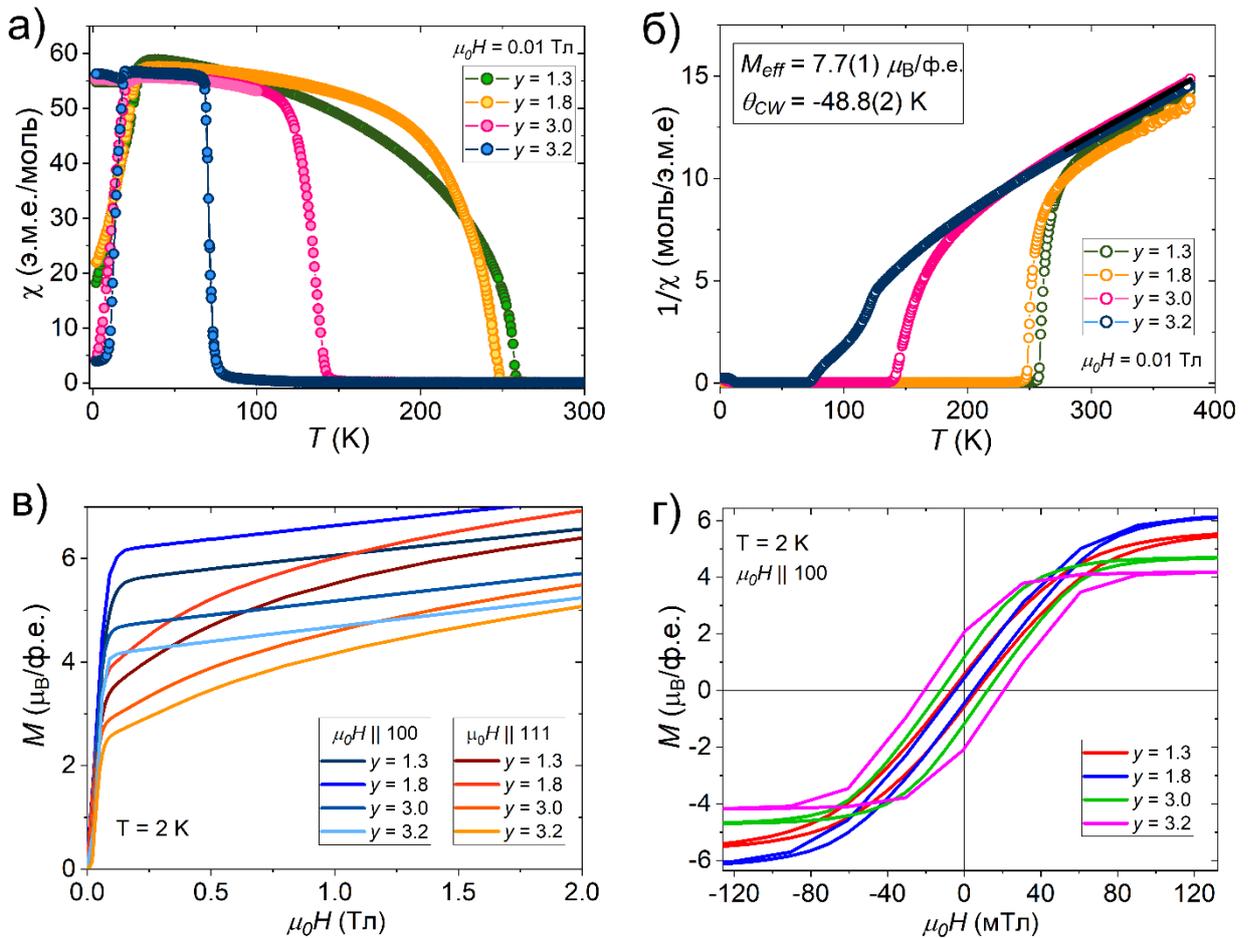


Рисунок 42. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и обратной магнитной восприимчивости (б), полевые зависимости намагниченности (в) и петли магнитного гистерезиса при  $T = 2$  К (в) для  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ , где  $y = 1.3, 1.8, 3.0$  и  $3.2$ .

Полевые зависимости намагниченности также свидетельствуют о наличии анизотропии свойств для всех образцов вне зависимости от содержания Ge. Ниже  $T_N$  направление [111] во всех случаях становится осью трудного намагничивания, тогда как значения магнитных моментов насыщения ферромагнитной составляющей и коэрцитивной силы уже чувствительно к содержанию Ge в фазе (Рисунок 42в, г). С увеличением его содержания магнитный момент насыщения также увеличивается до своего максимального значения в  $6.2 \mu_B$  на формульную единицу при  $y = 1.8$ , однако при дальнейшем увеличении содержания Ge значение магнитного момента снижается и достигает  $4.0 \mu_B$  на формульную единицу при  $y = 3.2$ . Похожее уменьшение магнитных моментов ранее наблюдали и для фазы  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , где магнитный момент на Mn постепенно уменьшался с  $1.5$  до  $0.8 \mu_B$  на формульную единицу, а при  $y = 3$  образец

переходил уже в парамагнитное состояние [37]. В нашем же случае образцы остаются ферромагнитными и при большем содержании Ge в фазе. Потеря ферромагнетизма в  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  возможна связана с совокупностью двух факторов: как большим содержанием Ge, так и дефицитом Mn в соединении, который мы не наблюдаем в нашей фазе.

Для коэрцитивной силы мы наблюдаем обратную зависимость, которая выражается в первоначальном небольшом ее уменьшении до минимального значения ( $\mu_0H_C \sim 5.0$  мТл) при  $y = 1.8$  и дальнейшем росте при увеличении содержания Ge до  $\mu_0H_C \sim 20.0$  мТл при  $y = 3.2$  (Рисунок 42г). Все полученные значения коэрцитивных сил также меньше, чем для аналогичных соединений  $R_4MnGa_{10}Ge_2$  ( $R = Tb, Dy$ ). Сопоставимые значения  $\mu_0H_C$  были обнаружены и для ряда соединений  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  с различным содержанием Ge, где его увеличение аналогично приводило к увеличению коэрцитивной силы [37].

На рисунке 43 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. Стоит отметить, что последняя хорошо согласуется с зависимостью  $T_C$ , которая была получена для  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , где  $T_C$  монотонно убывает вплоть до нуля начиная с состава  $y = 1.2$  [37]. При этом стоит сказать, что мы не наблюдаем полного подавления ферромагнетизма при таком же высоком содержании Ge, что может быть вызвано присутствием вакансий Mn в  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ . Интересно также отметить, что в случае  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  при малом содержании Ge ( $y < 1.2$ ) зависимость имеет обратный вид, и  $T_C$  растет с увеличением содержания Ge. Для  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  образцов с таким малым содержанием Ge получить не удалось.

Так как в случае же  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  попытки синтеза образцов без Ge не привели к успеху, получить полный вид зависимости не представляется возможным. Для магнитного момента и коэрцитивной силы зависимости также нелинейны и немонотонны, более того они полностью обратны друг другу с максимумом и минимумом, соответственно, при  $y = 1.8$ .

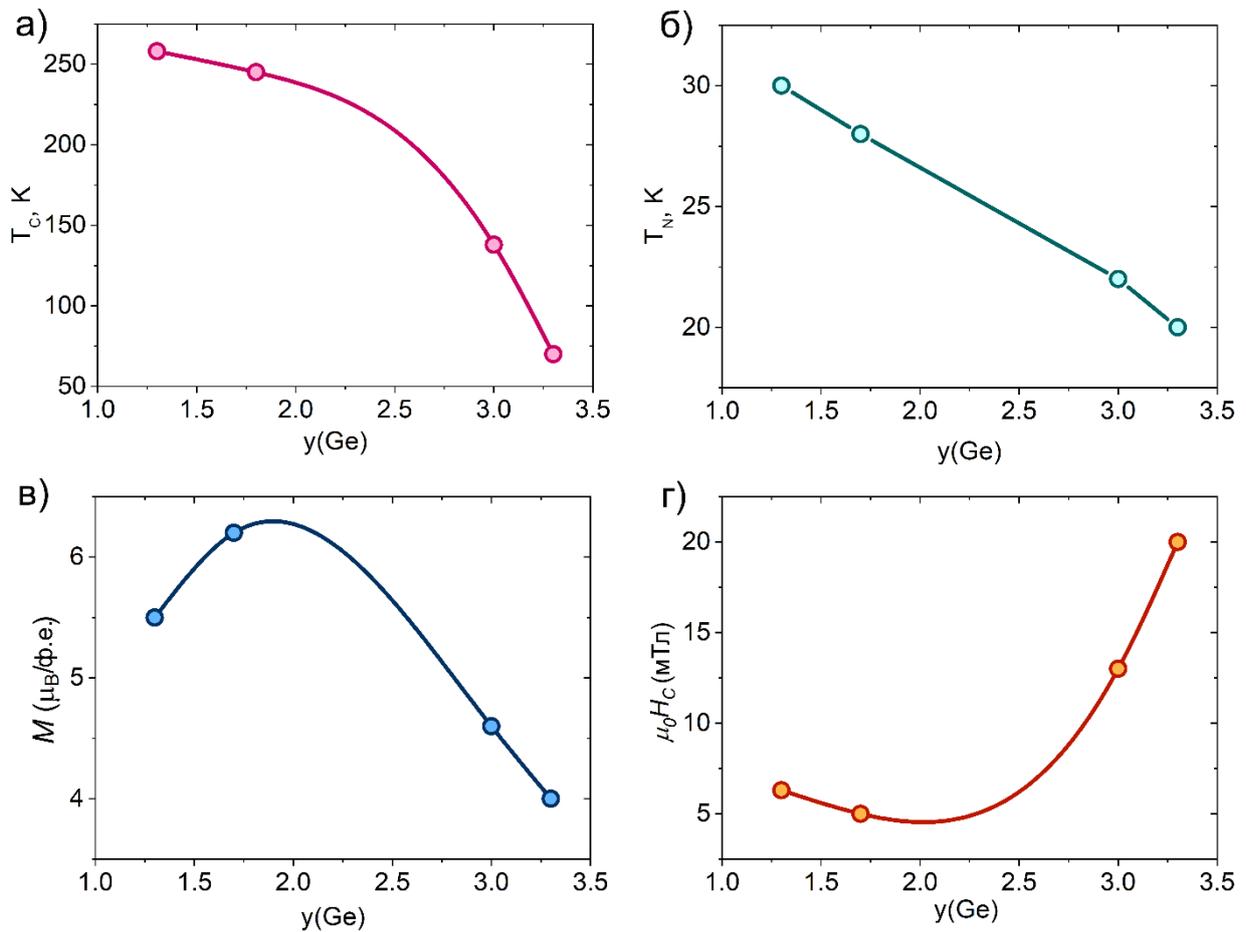


Рисунок 43. Зависимости температур Кюри (а) и Нееля (б), магнитного момента насыщения (в) и коэрцитивной силы (г) от содержания Ge в фазе  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$

Похожие исследования влияния частичного замещения *p*-элемента на магнитные свойства проводили не только для  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , но и для фазы  $GdMn_6Ge_{6-x}Si_x$ , имеющей иную кристаллическую структуру [152], где было показано, что с увеличением содержания Si в фазе температура перехода из ферро- в антиферромагнитное состояние увеличивается, в то время переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное остается нечувствительным к изменению содержания Si.

#### 4.3.6 Магнитные свойства сверхструктурных фаз $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ и $\text{Sm}_2\text{MnGa}_{6-y}\text{Ge}_y$

Магнитные свойства для фаз с Sm были измерены на монокристаллах составов  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  в температурном интервале от 2 до 400 К и в диапазоне магнитных полей до 5 Тл. Магнитные характеристики монокристаллов  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  сведены в таблице (Приложение 2).

Данные 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. Несмотря на схожее кристаллическое строение фаз  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  и  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$ , температуры их магнитного упорядочения, значения коэрцитивной силы значительно различаются, что главным образом вызвано разным содержанием как Mn, так и Ge в фазах.

При высоких температурах  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  проявляет парамагнитные свойства. Аппроксимацией парамагнитной области магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейса выше 150 К были определены эффективный магнитный момент (2.38(1) $\mu_B$  на формульную единицу) и константа Вейса ( $\sim 148$  К). Положительное значение последней указывает на ферромагнитные взаимодействия в соединении (Рисунок 44а, б).

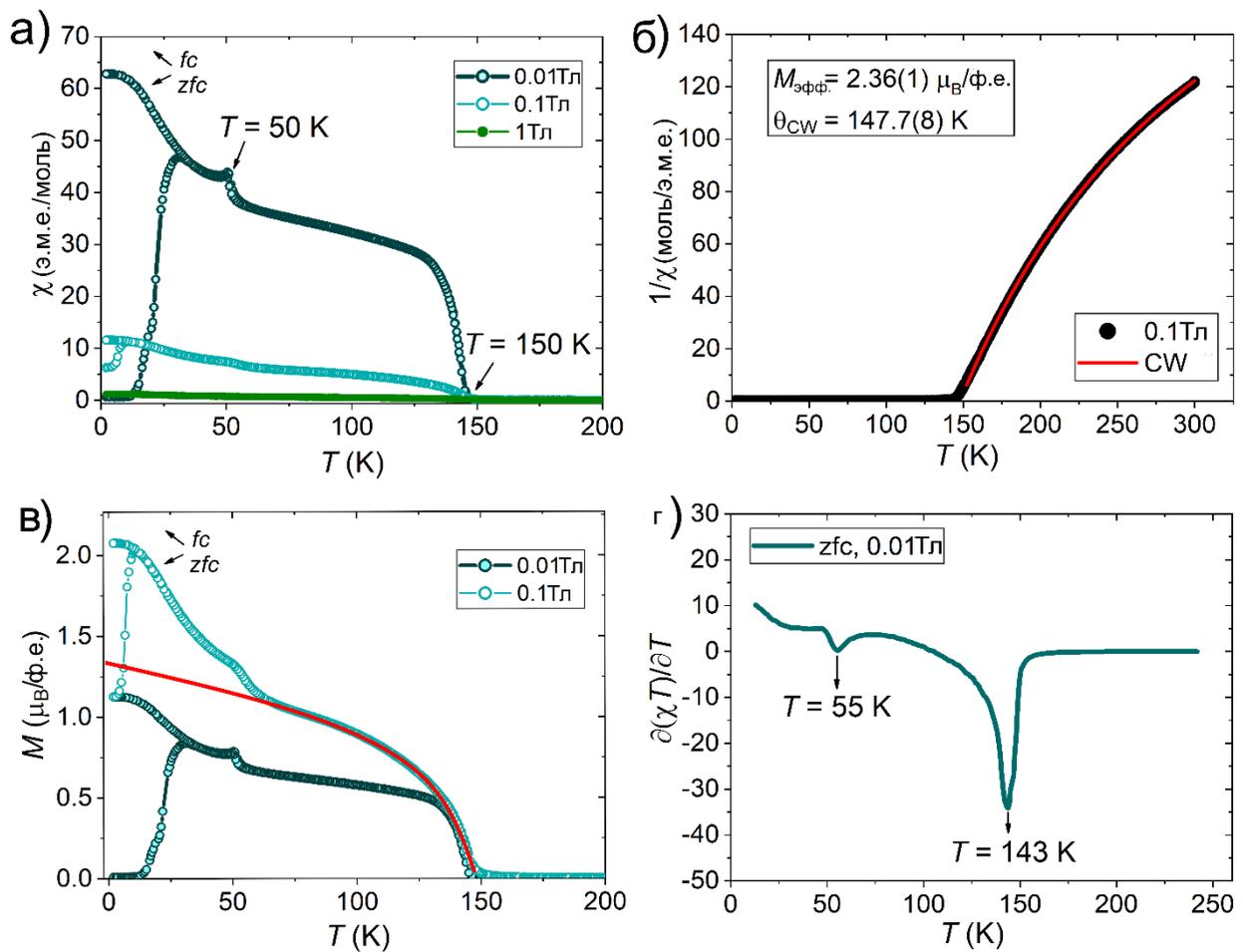


Рисунок 44. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), обратной магнитной восприимчивости (б), магнитного момента (в) и теплоемкости по Фишеру (г) для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$ . Красные линии – это аппроксимации по закону Кюри-Вейса выше 150 К (б) и низкотемпературной области магнитного момента (в).

Зная значения эффективного магнитного момента на формульную единицу ( $2.38(1)\mu_B$ ) и принимая, что для  $\text{Sm}^{3+}$  он равен  $0.85\mu_B$ , то из формулы:

$$\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{4\mu_{\text{эфф.}}^{\text{Sm}^2} + \mu_{\text{эфф.}}^{\text{Mn}^2}}$$

может быть оценен эффективный магнитный момент Mn, который составляет порядка  $\sim 1.7\mu_B$ , что сопоставимо с таковым в  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\sim 2-3\mu_B$ ) [37]. Определенное значение магнитного момента Mn близко к значению для низкоспинового катиона  $\text{Mn}^{2+}$  ( $1.73\mu_B$ ); однако, металлическая природа соединения не позволяет рассматривать спиновое состояние Mn как полностью локализованное. Это справедливо

и для ряда других Mn-содержащих интерметаллических соединений, где степень окисления Mn близка к нулю из-за относительно небольшой разницы в электроотрицательностях элементов [153-155]. Последнее также приводит к ярко выраженному металлическому и ковалентному характеру химической связи и зонному магнетизму для 3d-металлов, где нельзя пренебрегать эффектами делокализации электронов и спиновыми флуктуациями [156, 157]. Следовательно, магнитный момент может не отражать общее количество неспаренных электронов на атомах Mn.

$\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  демонстрирует ферромагнитное упорядочение ниже  $T_{C1} = 150$  К (Рисунок 44а). Магнитные поля большей напряженности подавляют рост восприимчивости ниже 150 К, что типично для ферромагнитного состояния. Так как это значение близко к  $T_C$  других Mn-содержащих фаз данного семейства  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12}$  [37],  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Gd-Dy}$ ), то мы связываем этот переход с упорядочением магнитных моментов атомов Mn. При  $T = 50$  К, которую мы определяем как  $T_{C2}$ , можно заметить пик, связанный с магнитным упорядочением подрешетки Sm. На первый взгляд переход можно принять за антиферромагнитный, однако значительный рост намагниченности при дальнейшем охлаждении ниже 50 К предполагает более сложную схему магнитного упорядочения (Рисунок 44в). Схожее магнитное поведение было обнаружено в некоторых других тройных фазах в системах R-T-p-элемент, таких как  $\text{NdMn}_6\text{Sn}_6$  [158],  $\text{NdMn}_6\text{Ge}_6$  [159] и  $\text{NdCrGe}_3$  [160], где магнитные моменты выстраивались перпендикулярно главной гексагональной оси при упорядочении, но при дальнейшем охлаждении происходила их реориентация. Мы полагаем, что похожие процессы происходят и с магнитными моментами Sm в нашем случае. Учитывая, что направление прикладываемого магнитного поля было вдоль кристаллографического направления [111], то можно предположить следующую схему магнитного упорядочения: при  $T_{C2}$  магнитные моменты Sm выстраиваются вдоль главного направления, а затем постепенно поворачиваются в сторону объемной диагонали при дальнейшем охлаждении.

Магнитное упорядочение Sm в интерметаллидах без второй магнитоактивной подсистемы T обычно происходит при более низких температурах, в районе 10 К [161-164]. В случае же нашей фазы, присутствие второй магнитной подрешетки Mn заметно влияет на магнитное упорядочение Sm. Температура магнитного упорядочения Sm также выше, чем у других редкоземельных элементов в  $\text{RGe}_3$  и производных фазах [33-

36, 49, 51]. Более того, атомы R в подобных фазах стремятся к антиферромагнитному упорядочению за исключением Er [33-36, 49, 51]. Такое заметное отличие в магнитном поведении можно объяснить, как меньшим магнитным моментом атома Sm, так и возможным ферромагнитным характером взаимодействий Sm-Sm.

Рассчитанные температурные зависимости теплоемкости по Фишеру  $\partial(\chi T)/\partial T$  ожидаемо показывают наличие двух минимумов при  $T = 143$  и  $55$  К (Рисунок 44г), что очень близко к критическим точкам, обнаруженным на температурных зависимостях магнитной восприимчивости. Первый минимум можно соотнести с  $T_{C1}$ , тогда как второй минимум – с  $T_{C2}$ . При этом, из-за сложной формы магнитной восприимчивости в районе  $T_{C2}$ , точно определить температуру второго магнитного перехода затруднительно.

Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  были измерены в температурном диапазоне 2–300 К в магнитных полях с напряженностью до 5 Тл (Рисунок 45а, б). Кривые, полученные при измерениях выше  $T = 150$  К, показывают линейный ход, что ожидаемо для парамагнитного состояния. В районе и ниже  $T_{C1}$  намагниченность демонстрирует нелинейный ход типичный для ферромагнетиков. Магнитный момент насыщения постепенно возрастает с  $0.5 \mu_B$  на формульную единицу при 150 К до максимального значения в  $2.1 \mu_B$  на формульную единицу (Рисунок 45а, б). В сильных магнитных полях намагниченность остается постоянной, что говорит о насыщении обеих магнитных подсистем.

Следует заметить, что значение магнитного момента насыщения меньше, чем теоретический магнитный момент для четырех атомов Sm ( $0.72\mu_B \times 4 = 2.88\mu_B$ ). Значение ниже ожидаемого не является необычным для Sm-содержащих интерметаллидов; довольно часто магнитный момент насыщения Sm в подобных соединениях составляет порядка  $\sim 0.2 \mu_B$  или даже меньше, что связано с эффектами кристаллического электрического поля и поляризацией электронов проводимости [165, 166]. Учитывая то, что кривая намагниченности выходит на насыщение уже при 0.1 Тл, магнитные моменты Sm и Mn можно определить по температурной зависимости магнитного момента (Рисунок 44в). Экстраполяция кривой выше  $T = 50$  К дает значение магнитного момента Mn равного  $\sim 1.3\mu_B$ , что близко к магнитному моменту Mn в

$Y_4Mn_{0.9}Ga_{11}Ge_1$ , тогда магнитный момент для 4 атомов Sm составляет  $0.8 \mu_B$  или  $0.2 \mu_B$  на один атом Sm.

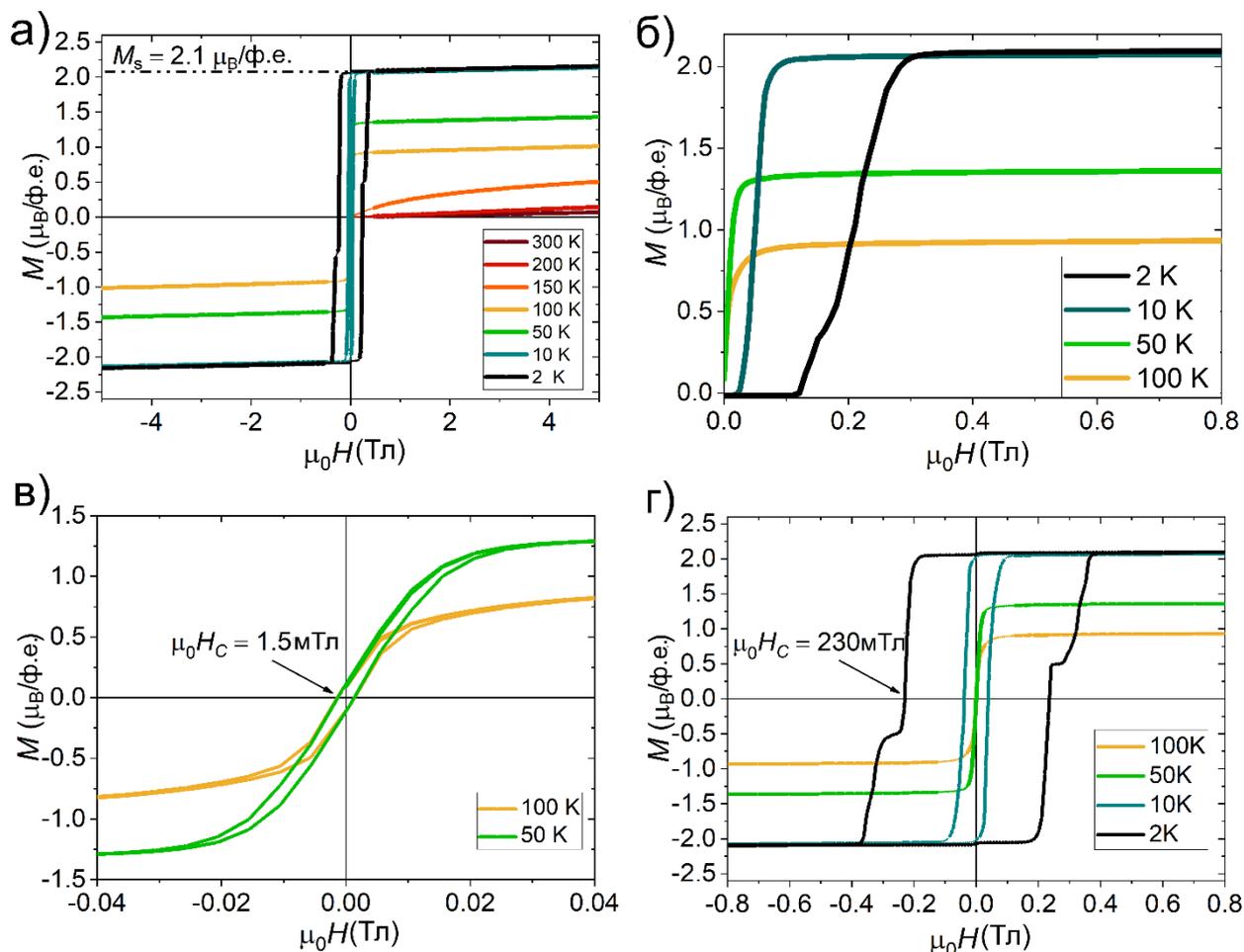


Рисунок 45. Полевые зависимости намагниченности (а, б) и петли магнитного гистерезиса (в, г) для  $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ . направление магнитного поля параллельно кристаллографическому направлению [111].

При температуре  $T = 100$  K и ниже можно наблюдать появление магнитного гистерезиса (Рисунок 45в, г). В области температур 100-50 K он практически незаметен, но значительно расширяется при низких температурах. При 100 и 50 K коэрцитивная сила равна 1.5 мТл, и ее значение резко увеличивается до 40 и 230 мТл при 10 и 2 K соответственно (Рисунок 45г), что вызвано упорядочением магнитных моментов Sm ниже  $T_{C2}$ , который обладает ярко выраженной магнитокристаллической анизотропией наряду с остальными РЗЭ, кроме Gd и Eu [1]. В  $Y_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  было установлено, что подсистема Mn демонстрирует слабую магнитокристаллическую анизотропию, которая

приводит к низким значениям коэрцитивной силы  $\sim 2$  мТл, что сопоставимо с коэрцитивной силой  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  при 100 и 50 К. Схожее увеличение коэрцитивной силы при охлаждении ниже  $T_N$  было также обнаружено и в  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  (Tb, Dy) и  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{10}\text{Ge}_2$  (R = Gd-Dy)

Петля магнитного гистерезиса при  $T = 2$  К имеет нетипичный вид с наличием плато между  $\mu_0 H = 0.25$  и  $0.3$  Тл (Рисунок 45г), что указывает на двухстадийный процесс переориентации магнитных моментов. 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. Это предположение также подтверждается значением магнитного момента на плато ( $\sim 0.5\mu_B$ ), которое равно разнице магнитных моментов Mn и Sm. Из всех исследованных соединений данная особенность проявляется только для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$ , что может быть связано с меньшей анизотропией магнитного момента РЗЭ и, как следствие, меньшими коэрцитивными силами, не превосходящими 125 мТл в других изученных нами соединениях.

Фаза  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  также демонстрирует сложное магнитное поведение. На температурной зависимости магнитной восприимчивости виден быстрый рост при охлаждении от 325 до 230 К, что свидетельствует о наличии ферромагнитного перехода (Рисунок 46а).

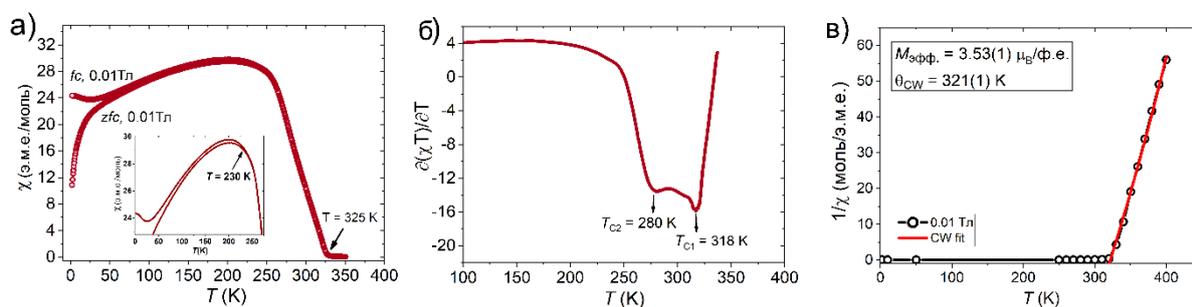


Рисунок 46. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), теплоемкости по Фишеру (б) и обратной магнитной восприимчивости (в) для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$ .

Вставка показывает расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах.

Анализ температурной зависимости теплоемкости по Фишеру показывает наличие достаточно широкого пика, и переход в ферромагнитное состояние происходит в две стадии, так как на кривой прослеживается два минимума при  $T_{C1} = 318$  К и  $T_{C2} = 280$  К (Рисунок 46б). Аппроксимацию парамагнитной области по закону Кюри-Вейса проводили выше 320 К, откуда получены значения эффективного магнитного момента равного  $3.53 \mu_B$  на формульную единицу и константы Вейса равной 321 К (Рисунок 46в). Значение последней близко к  $T_{C1}$  и указывает на ферромагнитные взаимодействия в соединении. Также нами был оценен вклад Mn в общий эффективный магнитный момент, который составил  $\sim 3.2 \mu_B$ , что практически два раза превышает значение, полученное для  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$ .

Учитывая, что расхождение кривых, измеренных в zfc- и fc-режимах, берет начало при 230 К, можно полагать, что первый и второй переходы связаны с магнитным упорядочением Mn и Sm, соответственно. 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. Обе температуры Кюри значительно выше для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  по сравнению с температурами  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  и ранее рассмотренными  $\text{RMn}_x\text{Ga}_z$  (Tb, Dy) и  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  (R = Gd-Dy).

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температурах от 350 до 2 К в магнитных полях до 5 Тл, демонстрируют типичное поведение для ферромагнитных соединений с линейным ростом при  $T = 350$  К, быстрым ростом и насыщением при температурах ниже  $T_{C1}$  (Рисунок 47а).

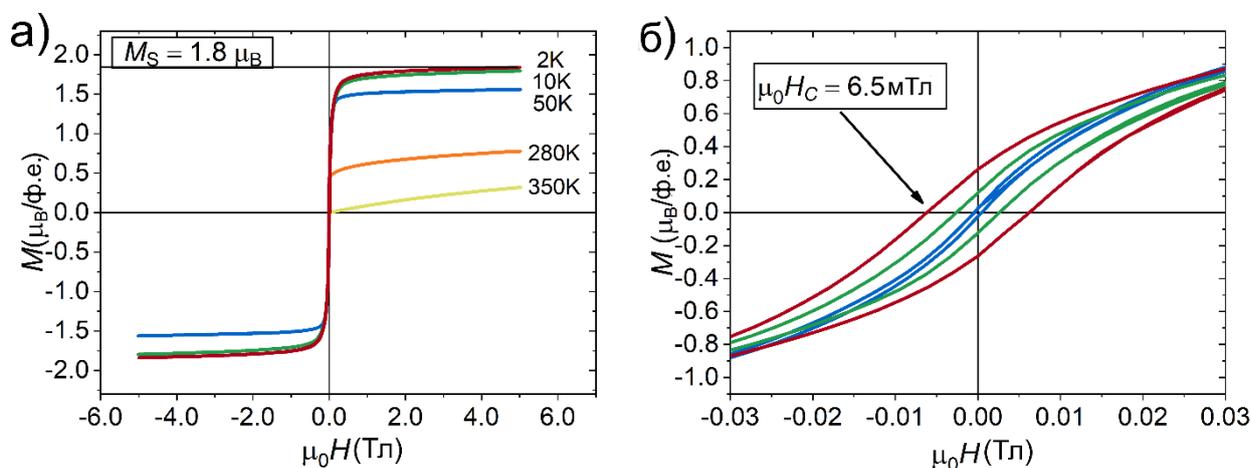


Рисунок 47. Полевые зависимости намагниченности (а) и петли магнитного гистерезиса для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$ .

Магнитный момент насыщения постепенно увеличивается с понижением температуры от  $\sim 0.8 \mu_B$  до  $\sim 1.8 \mu_B$  на формульную единицу при  $T = 2 \text{ K}$ . Так как магнитные переходы происходят при довольно близких температурах, то данные полевых зависимостей намагниченности не позволяют оценить вклад каждой магнитной подрешетки в общий магнитный момент насыщения. Полагая, что магнитный момент насыщения Sm равен  $\sim 0.2 \mu_B$  [165, 166], получим значение магнитного момента насыщения Mn равного  $\sim 1.4 \mu_B$ , что является сопоставимым со значениями в  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  ( $1.3 \mu_B$ ) и  $\text{Y}_4\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}_{11}\text{Ge}_1$  ( $1.5 \mu_B$ ) [37].

Магнитный гистерезис начинает проявляться при температуре 50 K и постепенно расширяется с понижением температуры до 2 K (Рисунок 47б). Коэрцитивная сила равная  $\mu_0 H_C = 6.5 \text{ мТл}$  на порядки ниже, чем в случае  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$  ( $\mu_0 H_C = 230 \text{ мТл}$ ). Аналогичное уменьшение коэрцитивной силы было обнаружено и при переходе от неупорядоченных фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ) к сверхструктурным  $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Gd-Dy}$ ) с большим содержанием Mn. Учитывая структурные сходства этих фаз, можно полагать, что уменьшение коэрцитивной силы во всех вышеперечисленных случаях имеет схожие причины. Увеличение содержание Mn само по себе является важным фактором, влияющим на значения коэрцитивной силы, поскольку Mn не проявляет сильную магнитокристаллическую анизотропию в данном семействе фаз. Однако, увеличение симметрии локального окружения редкоземельного элемента приводит к снижению его магнитокристаллической анизотропии при переходе от фаз с меньшим содержанием Mn к фазам с его большим содержанием, что также может играть важную роль. Помимо этого, важную роль может играть и магнитный момент Mn, который увеличивается при переходе к фазам с его большим содержанием, что ведет к снижению значения коэрцитивной силы.

Для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$  были рассчитаны значения изменения магнитной энтропии ( $\Delta S_M$ ) по данным полевых зависимостей намагниченности, измеренных при 400–250 K в магнитных полях до 5 Тл (Рисунок 48а). Расчетные значения  $\Delta S_M$  получали, используя уравнение Максвелла:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H (\delta M / \delta T)_H dH.$$

На рисунке 48б показаны температурные зависимости изменения удельной магнитной энтропии  $\Delta S_M$ , которые пропорциональны прикладываемому магнитному полю. Максимальное значение  $|\Delta S_M|$  составляет  $\sim 0.3 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\text{K}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ K}$  для магнитного поля  $\mu_0 H = 5 \text{ Тл}$ . Полученное значение меньше, чем для многих других Sm-содержащих фаз, где  $|\Delta S_M|$  может достигать  $0.8\text{-}6.0 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\text{K}^{-1}$  [1]. Значительно 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 ( $RCP$ ) по следующей формуле:

$$RCP(S) = -\Delta S_M \times \delta T_{FWHM},$$

что дало значение  $RCP$  около  $36 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$ .

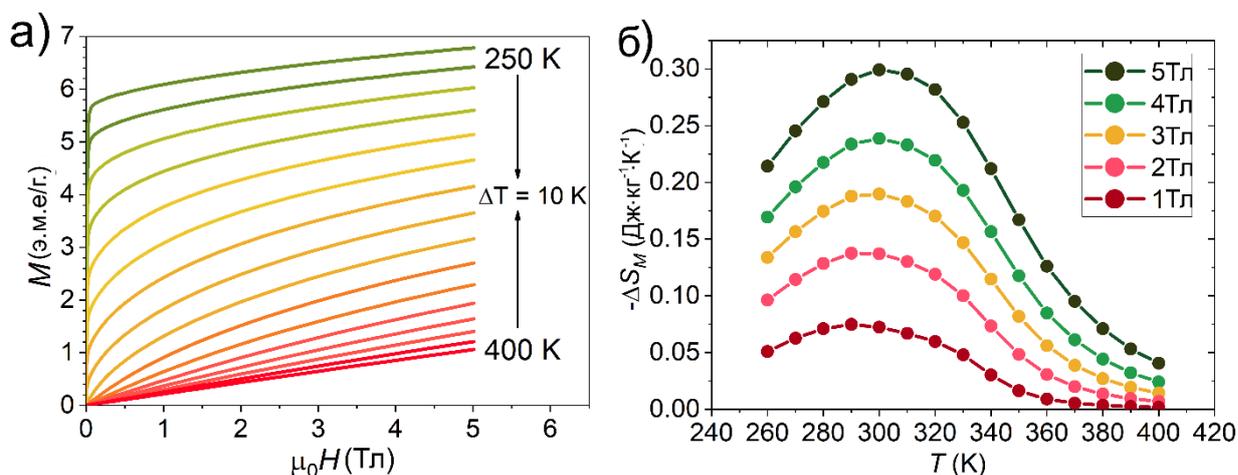


Рисунок 48. Полевые зависимости намагниченности при 400-250 К (а) и температурные зависимости изменения магнитной энтропии ( $\Delta S_M$ ) в магнитных полях от 1 до 5 Тл для  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$ .

## 5. Заключение

Проведенное исследование фаз внедрения  $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$ , 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  $\text{RT}_8\text{Ga}_3$  в большинстве случаев образуются только с РЗМ, для которых существует кубическая фаза  $\text{RGe}_3$ . В случае Sm и Gd, для которых фаз  $\text{RGe}_3$  не существует, их комбинация с Mn при условии частичного

замещения Ga на Ge приводит к стабилизации кубических фаз внедрения ( $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$ , где  $R = Sm, Gd$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ). Стоит также отметить важную роль Ge, при добавлении которого можно управлять фазообразованием и получать соединения с заданной кристаллической структурой. Так постепенное увеличение содержания Ge способствует переходу от фаз с малым содержанием  $3d$ -металла ( $RT_x(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ) к сверхструктурным фазам с большим содержанием  $3d$ -металла ( $R_4TGa_{12-y}Ge_y$ , где  $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ).

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в случае неупорядоченных фаз  $RT_x(Ga,Ge)_3$ , где  $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$  внедрение атома переходного металла приводит к смещению соседствующих атомов Ga/Ge из своей исходной позиции, на что указывает явное несферическое распределение электронной плотности вокруг позиции атомов 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 (Т) приводит к смещению части атомов Ga/Ge 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 Cr- и Mn-содержащих фаз, магнитное поведение фаз с разными  $3d$ -металлами отличается довольно значительно. Фазы с Cr демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при низких температурах с доминирующим вкладом подрешетки R, в то время как Cr остается немагнитным или слабомагнитным. Влияние Cr на подрешетку R становится заметным только при переходе к сверхструктурным фазам  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ), которое проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме R ( $R = Tb, Dy$ ) 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 ( $R = \text{Gd-Dy}$ ), 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  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  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.

## 5.1 Выводы

1. Выращены и охарактеризованы кристаллы фаз внедрения общего состава  $RT_8(Ga,Ge)_3$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ ). 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 В 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  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  показано, что магнитные характеристики ( $T_N$ ,  $T_C$ ,  $\mu_{\text{нас}}$  и  $\mu_0 H_C$ ) чувствительны к содержанию Ge в фазе. Его увеличение приводит к незначительному снижению  $T_N$  и резкому падению  $T_C$ , а магнитный момент насыщения ( $\mu_{\text{нас}}$ ) и коэрцитивная сила ( $\mu_0 H_C$ ) имеют обратные зависимости с максимумом и минимумом, соответственно, при  $y = 1.8$ .

## 6. Список литературы

1. Кудреватых Н.В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. – М.: Изд-во Уральского университета, 2015. 202с.
2. Sachin G. and K. G. Suresh. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // *J. Alloys and Compd.* 2015. V. 618. P. 562-606.
3. Coye J. M. D.. *Magnetism and Magnetic Materials.* – Cambridge University Press, 2009. 633с.
4. Мушников Н.В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы. – М.: Изд-во Уральского университета, 2017. 170с.
5. Sebastian C. P., Dundappa M., Sumanta S. A Review on the Synthesis, Crystal Growth, Structure and Physical Properties of Rare Earth based Quaternary Intermetallic Compounds // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 236. P. 94-115.
6. Ghosh K., Ramakrishnan S. and Chandra G. Unusual magnetic ordering in RTiGa (R = Ho, Er and Dy) system // *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. V. 119. P.5-9.
7. Sakurai J., Inaba K., Schweizer J. Spin glass states in compounds RMnGa (R; Rare earth metals) // *Solid State Communications*, 1993. V. 87. No. 11. P. 1073-1076.
8. Gamari-Seale H. Evidence for a spin glass state in the intermetallic compounds  $Gd_3Pd_{4-x}Pt_x$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. V. 22. P.87-92.
9. Górnicka K., Kolincio K. K., Klimczuk T. Spin-glass behavior in a binary  $Pr_3Ir$  intermetallic compound // *Intermetallics*, 2018. V. 100. P.63-69.
10. Kumar R., Iyer K. K., Paulose P. L. and Sampathkumaran E. V. Spin-glass features at multiple temperatures and transport anomalies in  $Tb_4PtAl$  // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 1-7.
11. Galler A., Ener S., Maccari F., Dirba I., Skokov K. P., Gutfleisch O., Biermann S. and Purovskii L. V. Intrinsically weak magnetic anisotropy of cerium in potential hard-magnetic intermetallics // *Quantum Materials.* 2021. V. 6. P. 1-7.
12. Sarrao J.L. Physics of  $YbInCu_4$  and related compounds // *Physica B.* 1999. 259—261. P. 128—133.
13. Tsutsui S., Sugimoto K., Tsunoda R., Hirose Y., Mito T., Settai R. and Mizumaki M. First-Order Structural Change Accompanied by Yb Valence Transition in  $YbInCu_4$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2016. V. 85. P. 1-4.

14. Chowdhury R. R., Dhara S., Das I., Bandyopadhyay B., Rawat R. Large positive magnetoresistance in intermetallic compound  $\text{NdCo}_2\text{Si}_2$  // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 451. P.625-628.
15. Kim S. H., Seo D. K., Kremer R. K., Köhler J., Villesuzanne A., Whangbo M. H. Large Negative Magnetoresistance of the Rare-Earth Transition-Metal intermetallic compound  $\text{PrMnSi}_2$ . Chem. Mater. 2005, V.17. №. 25. P. 6338–6341.
16. Magnus A., Carvalho G., Alves C. S., Campos A., Coelho A. A., Gama S., Gandra F. C. G., Ranke P. J. and Oliveira N. A. 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.
17. Nirmala R., Morozkin A. V. and Malik S. K. Magnetocaloric effect in rare-earth intermetallics: Recent trends // Pramana – J. Phys. 2015. V. 84, №. 6. P. 977-985.
18. Liu W., Gottschall T., Scheibel F., Bykov E., Aubert A., Forunato N., Beckmann B., Döring A. M., Zhang H., Skokov K., Gutfleisch O. A matter of performance and criticality: A review of rare-earth-based magnetocaloric intermetallic compounds for hydrogen liquefaction // J. Alloys and Compd. 2024. V. 995. 174612.
19. Ott H. R. and Walti Ch. Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals // Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. 2000. V. 13. № 5. P. 837-847.
20. Bauer E., Hilscher G., Michor H., Paul Ch., Scheidt E.W., Griбанov A., Seropegin Yu., Noel H., Sigrist M. and Rogl P. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric  $\text{CePt}_3\text{Si}$  // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 2. P. 1-4.
21. Onuki Y., Miyauchi Y., Tsujino M., Ida Y., Settai R., Takeuchi T., Tateiwa N., Matsuda T. D., Haga Y. and Harima H. Superconducting Properties of  $\text{CePt}_3\text{Si}$  and  $\text{CeIrSi}_3$  without Inversion Symmetry in the Crystal Structure // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 77. P. 37-42.
22. Friedemann S., Westerkamp T., Brando M., Oeschler N., Wirth S., Gegenwart P., Krellner C., Geibel C. and Steglich F. Detaching the antiferromagnetic quantum critical point from the Fermi-surface reconstruction in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  // Nature Phys. 2009. V. 5. P. 465-469.
23. Rhyne J. J. and McGuire T. R. Magnetism of Rare-Earth Elements, Alloys and Compounds // IEEE Transactions on magnetics. 1972. V.8. №. 1. P. 105-130.

24. Gschneidner K.A. and Eyring L.. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // Isevier Science Publishers B.V. 1990. V. 13. P. 478.
25. Jensen E. and Mackintosh A. R. Rare Earth Magnetism Structures and Excitations // Clarendon Press, Oxford 1991. P. 413.
26. Petrovic C., Pagliuso P. G., Hundley M. F., Movshovich R., Sarrao J. L., Thompson J. D., Fisk Z. and Monthoux P. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub> at 2.3 K // J. Phys.: Condensed Matter. 2001. V. 13. P. 1-11.
27. Hudis J., Broholm C.L., Mitrovic V.F., Petrovic C. Magnetic and transport properties of RCoIn<sub>5</sub> (R = Pr, Nd) and RCoGa<sub>5</sub> (R = Tb-Tm) // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 307. P. 301 - 307.
28. Hedo M., Kurita N., Uwatoko Y., Chen G., Ohara S., Sakamoto I. Superconducting properties of new heavy fermion superconductor Ce<sub>2</sub>CoIn<sub>8</sub> // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272-276. P.146-147.
29. Kobayashi R., Kaneko K., Wakimoto S. Powder Neutron Diffraction Study of HoCoGa<sub>5</sub> // J. Korean Phys. Soc. 2013. V. 63, № 3. P. 337-340.
30. Adriano C., Mendonça-Ferreira M., Bittar E. M., Pagliuso P. G. Crystal structure and low temperature physical properties of Ho<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> intermetallic antiferromagnets // J. Applied Phys. 2008. V. 103.
31. Devang A. J., Nagalakshmi R., Dhar S. K., Thamizhavel A. Anisotropic magnetization studies of R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> single crystals (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, and Lu) // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. 174420.
32. Mardegan J. R. L., Adriano C., Vescovi R. F. C., Faria G. A., Pagliuso P. G., Giles C. Magnetic structure of R<sub>2</sub>CoGa<sub>8</sub> (R = Gd, Tb, and Dy): Structural tuning of magnetic properties in layered Ga-based intermetallic compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 89.
33. Cho J. Y., Moldovan M., Young D. P. and Chan J. Y., Crystal growth and magnetic properties of Ln<sub>4</sub>MGa<sub>12</sub> (Ln = Dy–Er; M = Pd, Pt) // J. Phys.: Condensed Matter. 2007. V. 19. P. 1-11.
34. Benavides K.A., Treadwell L. J., Campbell G. D., McDougald R. N., McCandless G. T., Chan J. Y. Structural stability and magnetic properties of LnM<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (Ln = Ho, Er; M = Fe, Co; x < 0.2) // Polyhedron. 2016. V. 114. P. 56-61.

35. 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  $\text{Ln} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, and Er}$  // *Inorg. Chem.* 2009. V. 42. P. 445-456.
36. Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A., Rare-earth chromium gallides  $\text{RE}_4\text{CrGa}_{12}$  ( $\text{RE} = \text{Tb-Tm}$ ) // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 409 - 415.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. Новоженев В.А., Исследование физико-химических свойств твердых сплавов РЗМ с галлием// *Химия.* 2003.
41. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Phase diagrams of rare earth metals with gallium // *J. Less-Common met.* 1979. V. 64. P. 185-199.
42. Manory R., Pelleg J. and Grill A. The Neodymium-Gallium System // *J. Less-Common Met.* 1978. V. 61. P. 239-299.
43. Cirafici S., Franceschi S., Stacking of closed-packed  $\text{AB}_3$  layers in  $\text{RGA}_3$  compounds ( $\text{R}$  – heavy rare earth) // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 77. P. 269-280.
44. Slater J.C., Atomic Radii in Crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 3199-3204.
45. Fedyna V.M., Mokra I.R., Fedorchuk A.O., Tokaychuk Ya.O. Crystal structure of the ternary compound  $\text{DyGa}_{2.5-0.8}\text{Sn}_{0.5-2.2}$  // *Visn. Lviv. Univ., Ser. Khim.* 2009. V. 50. P. 113-117.
46. Tillard M., Zitoun D. and Belin C. Structural Versatility of the  $\epsilon\text{-SmGa}_x$  Phase: X-Ray, Electron Diffraction, and DFT Studies // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 6. P. 2399–2406.
47. Tokaychuk Ya.O., Filinchuk Y.E., Fedorchuk A.O., Kozlov A.Y., Mokra I.R. New representatives of the linear structure series containing empty Ga/Ge cubes in the  $\text{Sm-Ga-Ge}$  system // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 1323-1329.

48. Williams W. M., Moldovan M., Young D.P., Chan J. Y., Synthesis, structure, and magnetism of  $Tb_4PdGa_{12}$  and  $Tb_4PtGa_{12}$  // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 52-57.
49. Fulfer B. W., McAlpin J. D., Engelkemier J., Filling in the Holes: Structural and Magnetic Properties of the Chemical Pressure Stabilized  $LnMn_xGa_3$  ( $Ln = Ho-Tm$ ;  $x < 0.15$ ) // *Chem. Mater.* 2013. V. 26. P. 1170-1179.
50. Belyavina N., Nakonechna O., Babich M., Varkiv V., Crystal structure and magnetic properties of the  $DyMn_xGa_3$  ( $x < 0.45$ ) compounds with the  $AuCu_3$ -type derivatives // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 643. P. 137-146.
51. Kansas M.G., On the synthesis, characterization, and magnetization of  $Ln-M-X$  ( $Ln =$  lanthanide;  $M = Ti-Cr, Cu, Mo, Pd$ ;  $X = Al, Ga$ ) intermetallics. Submitted in accordance with the requirements of the degree of Doctor of Philosophy. // Louisiana State University. 2012.
52. Slater B. R., Bie H., Gaultois M. W., Stoyko S. S., Mar A. Rare-Earth Cobalt Gallides  $RE_4Co_3Ga_{16}$  ( $RE = Gd-Er, Y$ ): Self-Interstitial Derivatives of  $RE_2CoGa_8$ . *Eur. J. Inorg. Chem* // 2011. P. 3896–3903.
53. Gumeniuk R. V., Stelmakhovych B. M., Kuzma Yu. B. The  $Tb-Ag-Ga$  system // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 352. P. 128–133.
54. Markiv V. Y., Belyavina N. N. Crystal structure of the  $Gd_2MnGa_6$  compound and its analogs // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR.* 1986. B. P. 2-42.
55. Bodak O., Demchenko P., Seropegin Y., Fedorchuk A. Cubic structure types of rare-earth intermetallics and related compounds // 2006. V. 221. P. 482-492.
56. Dwight A. E., Downey J. W. and Conner R. A. Equiatomic compounds of Y and the lanthanide elements with Ga // *Acta Cryst.* 1967. V. 23. P. 860-862.
57. Li J.Q., Jian Y.X., Ao W.Q., Zhuang Y.H., He W. The isothermal section at 500 °C of the  $Gd-Tb-Ga$  ternary system // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 160–163.
58. Baenziger N. C. and Moriarty J. L. Gadolinium and dysprosium intermetallic phases. II. Laves phases and other structure types // *Acta Cryst.* 1961. V.14. P. 948-950.
59. Haszko S.E. Rare-Earth Gallium Compounds Having the Aluminum-Boride Structure // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1961. V. 221. P. 201-204.
60. Venturini G., Vernière A., Malaman B. Evolution of the non-stoichiometry in the  $Er(Ge_{1-x}Ga_x)_2$  compounds Crystal structure of  $Er_4(Ge, Ga)_7$ , a new hexagonal  $AIB_2$  derivative // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 291. P. 201-207.

61. Imai Y., Watanabe A. Electronic structures of semiconducting FeGa<sub>3</sub>, RuGa<sub>3</sub>, OsGa<sub>3</sub>, and RuIn<sub>3</sub> with the CoGa<sub>3</sub>- or the FeGa<sub>3</sub>-type structure // *Intermetallics*. 2006. V.14. P. 722-728.
62. Häussermann U., Boström M., Viklund P., Rapp Ö., Björnängen T. FeGa<sub>3</sub> and RuGa<sub>3</sub>: Semiconducting Intermetallic Compounds // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. P. 94-99.
63. Viklund P., Lidin S., Berastegui P., Häussermann U. Variations of the FeGa<sub>3</sub> Structure Type in the Systems CoIn<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub> and CoGa<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub> // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. P. 100-110.
64. Meyer H., Ellner M. On the solubility of aluminium in the intermetallic compound CoGa<sub>3</sub> // *J. Alloys Compd.* 1997 V.261. P. 250-253.
65. Ellner M., Best K.J., Jacobi H., Schubert K. Struktur von Ni<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> // *J. Less-Common Met.* 1969. V. 19. P. 294-296.
66. Guérin R., Guivarc'h A. Metallurgical study of Ni/Ga/As contacts. I. Experimental determination of the solid portion of the Ni-Ga-As ternary-phase diagram // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. P. 2122-2128.
67. Sarrao J.L. and Thompson J.D. From CeIn<sub>3</sub> To PuCoGa<sub>5</sub>: Trends in heavy fermion superconductivity // *Concepts in Electron Correlation*. 2003. P. 345–351.
68. Gamża M., Ślebarski A., Deniszczuk J. Electronic structure of CeRhIn<sub>5</sub> and CeIrIn<sub>5</sub> // *The European Phys. Journal B*. 2006. V.67. №.4. P. 569-576.
69. Chang S., Pagliuso P.G., Bao W., Gardner J.S., Swainson I.P., Sarrao J.L., Nakotte H. Magnetic structure of antiferromagnetic NdRhIn<sub>5</sub> // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. 132417.
70. Uhlířová K., Diviš M., Sechovský V. Magnetic properties of PrRhIn<sub>5</sub>—Experimental study and ab initio calculations // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2008. V. 403. P. 3937-3942.
71. Ohara S., Sakamoto I., Shomi T. and Chen G. Magnetic and transport properties of R<sub>2</sub>MIn<sub>8</sub> (R=La, Ce Pr; M=Rh, Ir) // *Acta. Phys. Polonica B*. 2003. V. 34. P. 1243-1248.
72. Engelkemier J., Green L. M., McDougald R. N., McCandless G. T., Chan J. Y. and Fredrickson D. C. Putting ScTGa<sub>5</sub> (T = Fe, Co, Ni) on the Map: How Electron Counts and Chemical Pressure Shape the Stability Range of the HoCoGa<sub>5</sub>-type // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. №.9. P. 5349–5358.

73. Macaluso R.T., Nakatsuji S., Lee H., Fisk Z., Moldovan M., Young D.P., Chan J. Y. Synthesis, structure, and magnetism of a new heavy-fermion antiferromagnet, CePdGa<sub>6</sub> // *Solid State Chem.* 2003. V. 174. P. 296-301.
74. Cho J. Y., Millican J. N., Capan C., Sokolov, D. A., Moldovan M., Karki, A. B., Young D. P., Aronson M. C., Chan J.Y. Crystal Growth, Structure and Physical Properties of Ln<sub>2</sub>MGa<sub>12</sub> (Ln = La, Ce; M =Ni, Cu) // *Chem. of Mater.* 2008. V. 20. P. 6116 - 6123.
75. Millican J.N., Macoluso R.T., Moldovan M., Young D.P., Chan J.Y. Synthesis, structure, and physical properties of Ce<sub>2</sub>PdGa<sub>10</sub> // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 4695 - 4700.
76. Shannon R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. Section.* 1976. V. 32. P. 751-767.
77. Tillard M., Belin C. Investigation in the Ga-rich side of the Mn-Ga system: Synthesis and crystal structure of MnGa<sub>4</sub> and MnGa<sub>5-x</sub> (x ≈ 0.15) // *Intermetallics.* 2012. V. 29. P. 147-154.
78. Likhanov M.S., Verchenko V.Yu., Nasonova D.I., Gippius A.A., Zhurenko S.V. , Demikhov E.I., Kuo C.N., Lue C.S., Young B.L. and Shevelkov A.V., Crystal structure and magnetic properties of intermetallic semiconductor FeGa<sub>3</sub> lightly doped by Co and Ni // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 745. P. 341-346.
79. Cascio D. M. R. Lo and Bakke H., Change in Magnetisation of CoGa Due to Atomic Disorder Induced by Quenching from High Temperatures // *Physica Status Solidi.* 1993. V. 135. P. 611-619.
80. Zhuravleva M. A., Wang X., Schultz A. J., Isolation of the New Cubic Phases RE<sub>4</sub>FeGa<sub>12-x</sub>Ge<sub>x</sub> (RE = Sm, Tb; x =2.5) from Molten Gallium: Single-Crystal Neutron Diffraction Study of the Ga/Ge Distribution // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 6056-6061.
81. Kimmel G. and Dayan D. RGe<sub>6</sub> (R = Rare Earth Elements), a common intermetallic compound of the R-Ga systems // *Journal of the Less-Common Metals.* 1981. V. 81. P. 33-44.
82. Tagawa Y., Sakurai J., Komura Y., Ishimasa T. Magnetic Susceptibility and electrical resistivity of RGe<sub>6</sub> (R= rare earth metals) // *J. Less-Common Met.* 1986. V. 119. P. 269-275.

83. Wannek C., Harbrecht B. Phase equilibria in the palladium-rich part of the gallium-palladium system. The crystal structures of  $Ga_3Pd_7$  and  $Ga_{1-x}Pd_{2+x}$  // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 316. P. 99-106.
84. Swenson D.C., Morosin B. On the preparation and crystal structure of a new form of  $PtGa_2$  // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 243. P. 173-181.
85. А. А. Гиппиус, К. С. Охотников, С. В. Журенко. Локальная структура интерметаллических соединений  $MnGa_4$  и  $CrGa_4$  / // Первый Российский кристаллографический конгресс от конвергенции наук к природоподобным технологиям, Москва, Россия, Сборник тезисов. 2016. С. 60–66.
86. Jones C.D.W., Gordon R.A., Cho B.K., DiSalvo F.J., Kim J.S., Stewar G.R., Comparisons of electrical, magnetic and low temperature specific heat properties in group 13 and group 14  $Ce_8Pd_{24}M$  compounds (M=B, Al, Ga, In and Si, Ge, Sn, Pb) // *Physica B.* 1999. V. 262. P. 284-295.
87. Penc B., Hofmann M., Leciejewicz J., Szytula A., Zygmunt A., Magnetic properties of  $RPdGa$  (R=Gd–Er) compounds // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 305. P. 24-31.
88. Markiv V. Y., Belyavina N. N. Phase Equilibria at 500 °C in Systems Consisting of a Rare-Earth Metal, Manganese and Gallium // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.* 1987. V. 1. P. 214–219.
89. Zhao M., Yao J., Garshev A.V., Ksenofontov D. A., Yapaskurt V. O., Morozkin A.V. Tb-Mn-Ga System at 870/1070 K and Magnetic Ordering of  $Tb_2Mn_{0.5}Ga_6$  // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 320. 123848.
90. Biasini M. and Ferro G., Fermi surface nesting and magnetic structure of  $ErGa_3$  // *Physical Review B.* 2002. V. 66. P. 53-58.
91. Pluzhnikov V.B., Grechnev G.E., Czopnik A., Eriksson O., Pressure effect on the Fermi surface and electronic structure of  $LuGa_3$  and  $TmGa_3$  // *Fizika Nizkikh Temperatur.* 2005. V. 31. P. 412-421.
92. Cong, M. R.; Wang, C. W.; Ren, W. J.; Avdeev, M.; Ling, C. D.; Gao, F.; Li, B.; Zhang, Z. D. Magnetic Ordering in the Rhombohedral  $\alpha$ - $DyGa_3$  // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. No. 163906.
93. Czopnik A. Magnetic Properties of  $\beta$ - $HoGa_3$  // *Physica Status Solidi.* 1995. V. 147. P. 35-37.

94. Kundu A., Siu Z. B. Mansoor B., Jalil A. Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interaction in Weyl semimetals with tilted energy dispersion // *New J. Phys.* 2023. V. 25. 013037.
95. Nagasima T., Oguri A., Ishii H. S—f exchange interaction and RKKY interaction in Pr intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 177-181. P.1008-1009.
96. Sanada N., Muneoka T., Watanuki R., Suzuki K., Akatsu Mi. and Sakakibara T. Successive component-separated magnetic transition in TbCoGa<sub>5</sub> // *J. Phys.: Conference Series.* 2009. V. 150. 042172.
97. Isikawa Y., Kato D., Mitsuda A., Mizushima T., Kuwai T. Magnetic properties of single crystals of RCoIn<sub>5</sub> (R = Tb; Dy; Ho; Er; Yb) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272-276. P.635-636.
98. Hirayama Y., Nakagawa T., Yamamoto T. A. Curie Temperatures and Modified de Gennes Factors of Rare Earth Nitrides // *Solid State Commun.* 2011. V. 151. P. 1602–1604.
99. Joshi D. A., Tomy C. V., Paulose P. L., Nagarajan R., Nirmala R. and Malik S. K. Magnetic and transport properties of ternary indides of type R<sub>2</sub>CoIn<sub>8</sub> (R=Ce, Pr, and Dy) // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 1-4.
100. Williams W. M., Lee H. O., Moldovan M., Fisk Z., Young D. P., Chan J. Y. Structure-Property Relationships in Tb<sub>4</sub>PtGa<sub>12</sub> and Y<sub>4</sub>PtGa<sub>12</sub> // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 848. P. 1-6.
101. Kolodziejczyk A., Spalek J. Spin fluctuations in a very weak itinerant ferromagnet: Y<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> // *J. Phys. F.* 1984. V. 14. 1277.
102. Shimizu M., Kunihara A. and Inoue J. Electronic structure and magnetic properties of Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub> intermetallic compound // *J. Phys. F.* 1986. V. 16. 1263.
103. Bacon G. E., Dunmur I. W., Smith J. H., Street R. and Sucksmith W. The antiferromagnetism of manganese copper alloys // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1957. V. 241. P. 223–238.
104. Bang D., Dan N. H., Tuan N. A., Phuc N. X., Magnetic and transport properties of Cu<sub>2</sub>MnAl Heusler alloy prepared by rapidly quenched method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. 48 - 50.
105. Burllet P., Ressouche E., Malaman B., Welter R., Sanchez J. P. and Vulliet P., Noncollinear magnetic structure of MnTe<sub>2</sub> // *Phys. Review B.* 1997. V. 56. P. 13-18.

106. Kim S. H., Bostrom M. and Seo D. K. Two-Dimensional Superdegeneracy and Structure-Magnetism Correlations in Strong Ferromagnet,  $Mn_2Ga_5$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 1384-1391.
107. Shigeoka T., Fujii H., Fujiwara H., Yagasaki K., Okamoto T., Magnetic properties of  $RMn_2Ge_2$  single crystal compounds (R = Heavy rare earth) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 209. P. 31 - 34.
108. Wang J.L. and Cheng Z.X., New insight into magneto-structural phase transitions in layered  $TbMn_2Ge_2$ -based compounds // *Scientific Reports.* – 2017. – P. 1 - 11.
109. Clatterbuck D.M., Gschneidner K.A., Magnetic properties of  $RMn_6Sn_6$  (R=Tb, Ho, Er, Tm, Lu) single crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. V. 207. P. 78 - 94.
110. Okudzeto E. K. Exploration of Ternary Intermetallic Materials Using Tin and Gallium Flux. Submitted in accordance with the requirements of the degree of Doctor of Philosophy. // Louisiana State University. 2009.
111. Phelan W. A., Menard M. C., Kangas M. J., Adventures in Crystal Growth: Synthesis and Characterization of Single Crystals of Complex Intermetallic Compounds // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 409-420.
112. Schmitt D. C., Drake B. L., McCandless G. T. and Chan J. Y. Targeted Crystal Growth of Rare Earth Intermetallics with Synergistic Magnetic and Electrical Properties: Structural Complexity to Simplicity // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 612–618.
113. Fisk Z., Remeika J.P. Growth of single crystals from molten metal fluxes. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* (Ed. by Gschneidner K.A.). Elsevier. 1989. P. 53-70.
114. Kanatzidis M.G., Pöttgen R., Jeitschko W., The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds // *J. Less-Common Met.* 2005. V. 44. P. 6996-7023.
115. Petriček V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. №5. 345-352.
116. Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Polidori G., Spagna R. SIR2002: the program. // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36. №4. P. 1103.
117. Petriček V., Dušek M., Palatinus L. Jana2000. Structure determination software programs // Institute of Physics: Praha, Czech Republic. 2000.

118. Momma K., Ikeda T., Belik A.A., Izumi F. Dysnomia, a computer program for maximum entropy method (MEM) analysis and its performance in the MEM-based pattern fitting // Powder Diffr. 2013. V. 28. №3. PP. 184-193.
119. Tillard M., Belin C., Investigation in the Ga-rich side of the Mn-Ga system: Synthesis and crystal structure of MnGa<sub>4</sub> and MnGa<sub>5-x</sub> (x ≈ 0.15) // Intermetallics. 2012. V. 29. P. 147-154.
120. Duraj R., Konyk M., Przewoznik J., Romaka L., Szytul A. Magnetic properties of RE<sub>2</sub>MnGe<sub>6</sub> (RE = La, Ce) and YMn<sub>0.3</sub>Ge<sub>2</sub> germanides // Solid State Sciences 2013. V.25. P.11-14.
121. Howard C. J. and Stokes H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites – a group-theoretical analysis // Acta Cryst. 2004. V. 60. P.674–684.
122. Anderson M. T., Greenwood K. B., Taylor G. A. and Poeppelmeier K. R. B-cation arrangements in double perovskites // Prog. Solid State Chem. 1993. V. 22. P. 197–233.
123. Kulkarni P. D., Dhar S. K., Provino A., Manfrinetti P. and Grover A. K. Self-magnetic compensation and Exchange Bias in ferromagnetic Samarium systems // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 82 144411.
124. Taylor K. N. R. Intermetallic Rare-earth compounds // Adv. Phys. 1971. V. 20. №. 87. P. 551-660.
125. Bie H, Zelinska O. Ya, Tkachuk A.V, Mar A. Structures and Physical Properties of Rare-Earth Chromium Germanides RECrGe<sub>3</sub> (RE = La-Nd, Sm) // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4613-4620.
126. Levin E. M., Pecharsky V. K., Gschneidner K. A., Jr. Real and Imaginary Components of the Alternating Current Magnetic Susceptibility of RAl<sub>2</sub> (R=Gd, Dy, and Er) in the ferromagnetic region // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 6255–6262.
127. Bałanda M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets // Acta Phys. Pol. A. 2013. V. 124. P. 964–976.
128. Tsurkan V., Hemberger J., Klemm M., Klimm S., Loidl A., Horn S., Tidecks R. AC Susceptibility Studies of Ferrimagnetic FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystals // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 4639-4644.

129. Kalvius G. M., Krimmel A., Hartmann O., Wäppling R., Wagner F. E., Litterst F. J., Tsurkan V., Loidl A. Low Temperature Incommensurately Modulated and Noncollinear Spin Structure in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. V. 22. No. 052205.
130. Song G., Jiang J., Kang B., Zhang J., Cheng Z., Ma G., Cao S. Spin Reorientation Transition Process in Single Crystal  $\text{NdFeO}_3$  // *Solid State Commun.* 2015. V. 211. P. 47-51.
131. Chen D. X., Skumryev V., Coey J. M. D. Domain-Wall Dynamics in Aligned Bound  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  // *Phys. Rev. B*. 1996 V. 53. 15014.
132. DiTusa J. F., Zhang S. B., Yamaura K., Xiong Y., Prestigiacomo J. C., Fulfer, B. W., Adams P. W., Brickson M. I., Browne D. A., Capan C., Fisk Z., Chan J. Y. Magnetic, Thermodynamic, and Electrical Transport Properties of the Noncentrosymmetric B20 Germanides  $\text{MnGe}$  and  $\text{CoGe}$  // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90 № 144404.
133. Zhupanov V. O., Khalaniya R. A., Bogach A. V., Verchenko V. Y., Likhanov M. S., Shevelkov A. V. Ambient Pressure Synthesis of Re-Substituted  $\text{MnGe}$  and Its Magnetic Properties // *Crystals*. 2022. V. 12 №. 1256.
134. Yang J., Yang W., Shao Z., Liang D., Zhao H., Xia Y, Yang Y. Mn-Based Permanent Magnets // *Chin. Phys. Soc.* 2018. V. 27 № 117503.
135. Radwanski, R. The Rare Earth Contribution to the Magnetocrystalline Anisotropy in  $\text{RCo}_5$  Intermetallics // *J. Magn. Magn. Mater.* 1986. V. 62. P. 120-126.
136. Lemoine P., Cadogan J. M., Slater, B. R., Mar A., Avdeev M. Neutron Diffraction Study of  $\text{NdCrGe}_3$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 325. P. 135-140.
137. Welter R., Venturini G., Ressouche E., Malaman B. Magnetic Properties of  $\text{TbMnSi}$ , Determined by Susceptibility Measurements and Neutron Diffraction Study // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 210. P. 273-277.
138. Venturini G., ElIdrissi B. C., Malaman B. Magnetic Properties of  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  (R = Sc, Y, Gd- Tm, Lu) Compounds with  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$  Type Structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 94. P. 35-42.
139. Kobayashi H., Onodera H., Yamamoto H. Magnetic Properties of Single Crystal  $\text{GdMn}_2\text{Ge}_2$  in High Magnetic Field // *J. Magn. Magn. Mater.* 1989. V. 79. P. 76-80.
140. Verbovytsky Yu., Latka K., Tomala K. The crystal structure and magnetic properties of the  $\text{Gd}_6\text{Cr}_4\text{Al}_{43}$  compound // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 450. P. 114–117.

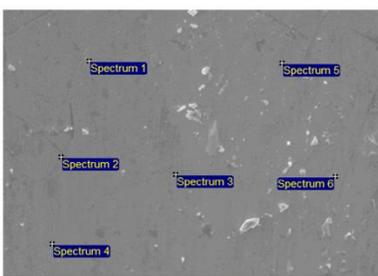
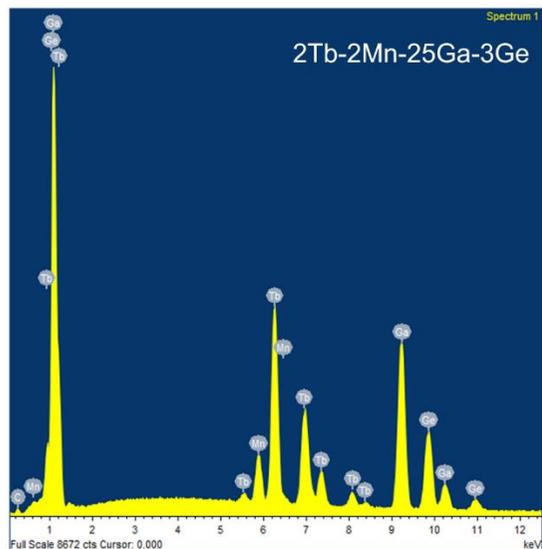
141. Verbovytsky Yu., Latka K., Tomala K. The crystal structure and magnetic properties of the  $\text{GdV}_2\text{Al}_{20}$  and  $\text{GdCr}_2\text{Al}_{20}$  ternary compounds // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 442. P. 334–336.
142. Gil A., Szytula A., Tomkowicz K., Wojciechowski A. Zygmunt A. Magnetic properties of  $\text{RNiSi}_2$  and  $\text{RNiGe}_2$  compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. V. 129. P. 271-278.
143. Mun E.D., Budko S.L., Ko H., Miller G.J., Canfield P.C. Physical properties and anisotropies of the  $\text{RNiGe}_3$  series ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ ) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. P. 3527-3543.
144. Baglasov E. D. and Lukoyanov A. V. Electronic Structure of Intermetallic Antiferromagnet  $\text{GdNiGe}$  // *Symmetry.* 2019. V. 11. №. 737. P. 1-6.
145. Petit L., Szotek Z., Paudyal D., Biswas A., Mudryk Y., Pecharsky V. K. and Staunton J. B. Magnetic structure of selected Gd intermetallic alloys from first principles // *Phys. Review B.* 2020. V. 101. 014409.
146. Gorbunov D.I., Kuzmin M.D., Uhlířová K., Záček M., Richter M., Skourski Y., Andreev A.V. Magnetic properties of a  $\text{GdMn}_6\text{Sn}_6$  single crystal // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 519. P. 47-54.
147. Mondal S., Dutta P., Chatterjee S., Banerjee A., Giri S. and Majumdar S. Magnetic Properties, Magnetocaloric and Magnetoresistance Effects in  $\text{Gd}_5\text{In}_3$  and  $\text{Tb}_5\text{In}_3$  Compounds // *Phys. Status Solidi B.* 2022. V. 259. 2200200.
148. Saidi M., Bessais L., Jemmali M. Review of the influence of copper and chromium substitution on crystal structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of  $\text{GdFe}_{2-x}(\text{Cu}, \text{Cr})_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.15$  and  $0.2$ ) intermetallic compounds // *J. Phys. Chem. Solids.* 2022. V. 160. 110343.
149. Riisch P., Kelernen M.T., Pilawa B., Dormann E., Buschow K.H.J. NMR analysis and the magnetic properties of  $\text{GdMn}_6\text{Ge}_6$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 164. P. 175-182.
150. Colarieti-Tosti M., Simak S. I., Ahuja R., Nordstrom L., Eriksson O., Aberg D., Edvardsson S. and Brooks M. S. S. Origin of Magnetic Anisotropy of Gd Metal // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. №.15. P. 1-4.
151. Rotter M., Loewenhaupt M., Doerr M., Lindbaum A., Sassik H., Ziebeck K. and Beuneu B. Dipole interaction and magnetic anisotropy in gadolinium compounds // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 68. №.14. P. 1-7.

152. Chen F., He W., Yang T., Yu X., Wu W. and Bi Y. F The crystal structure and magnetic properties of  $\text{GdMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Si}_x$  // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2022. V. 33. P. 3835–3848.
153. Ohtsu N., Oku M., Nomura A., Sugawara T., Shishido T. and Wagatsuma K. X-ray photoelectron spectroscopic studies on initial oxidation of iron and manganese mono-silicides // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. №. 11. P. 3288–3294.
154. Menezes P. W., Walter C., Hausmann J. N., Beltrán S. R., Schlesiger C., Praetz S., Verchenko V. Yu., Shevelkov A. V. and Driess M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 16569–16574.
155. Goriparti S., McGrath A. J., Rosenberg S. G., Siegal M. P., Ivanov S. A. and Harrison K. L.  $\text{MnSn}_2$  and  $\text{MnSn}_2\text{-TiO}_2$  nanostructured anode materials for lithium-ion batteries // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. 375402.
156. Verchenko V. Y., Tsirlin A. A., Kasinathan D., Zhurenko S. V., Gippius A. A. and Shevelkov A. V. Antiferromagnetic ground state in the  $\text{MnGa}_4$  intermetallic compound // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2. 044408.
157. Landrum G. A. and Dronskowski R. A. The Orbital Origins of Magnetism: From Atoms to Molecules to Ferromagnetic Alloys // *Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1560–1585.
158. Malaman B., Venturini G., Idrissi B. C., Ressouche E. Magnetic properties of  $\text{NdMn}_6\text{Sn}_6$  and  $\text{SmMn}_6\text{Sn}_6$  compounds from susceptibility measurements and neutron diffraction study // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 252. P. 41-49.
159. Chafik B., Idrissi E., Venturini G., Malaman B. Magnetic properties of  $\text{NdMn}_6\text{Ge}_6$  and  $\text{SmMn}_6\text{Ge}_6$  compounds from susceptibility measurements and neutron diffraction study // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 215. P. 187-193.
160. Yang X., Pan J., Shi Y., Sun K., Cao L., Sun W. Magnetic Properties of the Hexagonal Ferromagnet  $\text{NdCrGe}_3$  Showing Metamagnetic Transition and Negative Magnetocaloric Effect // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. P. 23370-23783.
161. Jia Y. Z., Belin C., Tillard M., Lacroix-Orio L., Zitoun D., Fen G. H. Three Novel Phases in the Sm-Co-Ga System. Syntheses, Crystal and Electronic Structures, and Electrical and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 4177–4186.
162. Zhang Y. J., Xia X. B., Jian W. B., Wang Y. F., Liu J. Y., Yuan H. Q., Lee H. Single crystal growth and anisotropic physical properties of  $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ . *J. Phys.: Condens. Matter*. 2018. V.30. 345701.

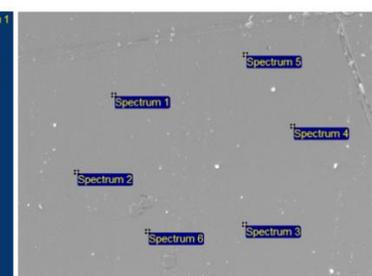
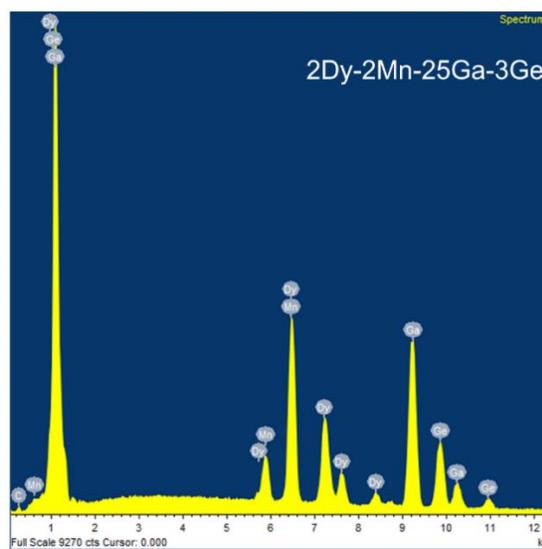
163. Nakamaru Y., Takagi S., Tanida H., Suzuki H. S. NMR evidence for the onset of antiferromagnetic order in a  $\Gamma_8$  quartet ground-state system  $\text{SmAg}_2\text{In}$  // *Phys. B.* 2008. V. 403. P. 928–929.
164. Welter R., Venturini G., Malaman B. Magnetic properties of  $\text{RFeSi}$  ( $\text{R}=\text{La-Sm, Gd-Dy}$ ) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 189. P. 49-58.
165. Venkatesh S., Vaidya U., Rakhecha V. C., Ramakrishnan S. and Grover A. K. Magnetic response in the vicinity of magnetic compensation: a case study in spin ferromagnetic  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$  intermetallic alloys // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. 496002.
166. Kulkarni P. D., Dhar S. K., Provino A., Manfrinetti P. and Grover A. K. Self-magnetic compensation and shifted hysteresis loops in ferromagnetic samarium systems // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 82 144411.
167. Burrola-Gandara L. A., Grijalva-Castillo M. C., Santillan-Rodriguez C. R., Matutes-Aquino J. A. Magnetocaloric effect in  $\text{SmCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  alloys // *J. Applied Phys.* 2012. V. 111. P. 134-139.
168. Chen H., Zhang Y, Han J., Du H., Wang C., Yang Y. Magnetocaloric effect in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  ( $\text{R} = \text{Sm, Gd, Tb, Dy, Er}$ ) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 1382-1384.
169. Silva-Santana M. C., daSilva C. A., Barrozo P., Plaza E. J. R., L. de los Santos Valldares Moreno N. O. Magnetocaloric and magnetic properties of  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  complex perovskite // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 401. P. 612-617.

## 7. Приложения

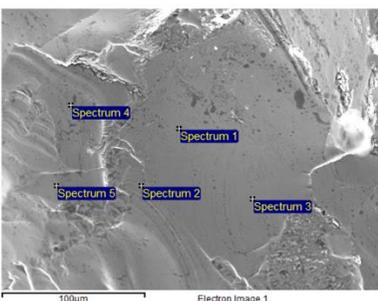
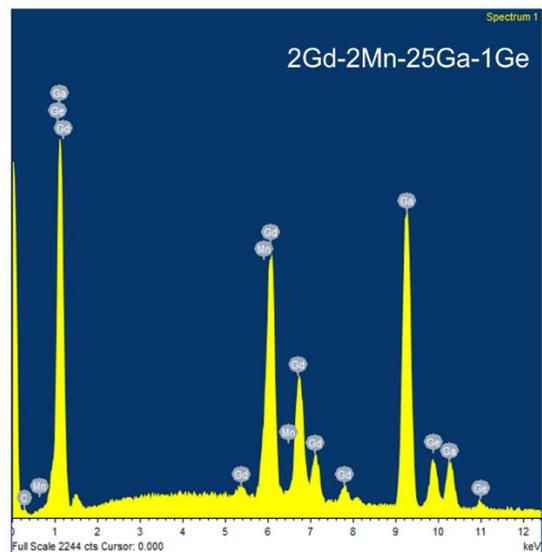
### Приложение 1. EDX спектры, микрофотографии сколов и элементный состав полученных монокристаллов.



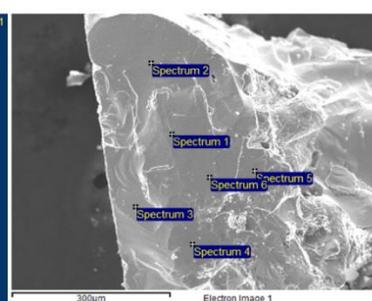
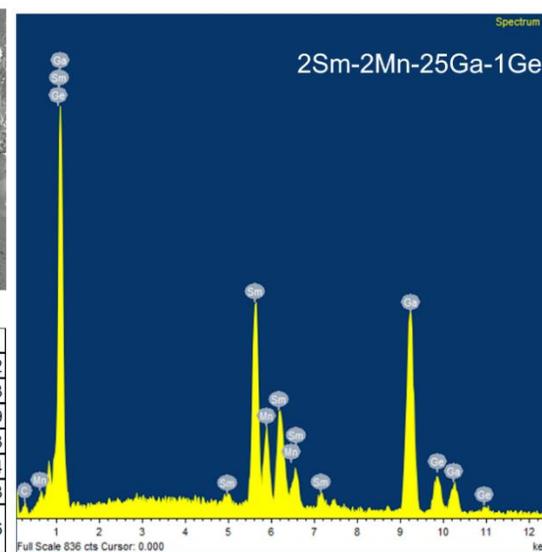
Спектр	Mn	Ga	Ge	Tb
Спектр 1	6.18	46.35	23.93	23.54
Спектр 2	6.14	47.81	23.15	22.9
Спектр 3	6.11	47.76	23.58	22.55
Спектр 4	6.21	46.7	23.65	23.44
Спектр 5	6.09	49.28	22.22	22.41
Спектр 6	5.62	49.21	23.01	22.15
Среднее	6.06	47.85	23.26	22.83
Станд. отклонение	0.22	1.22	0.61	0.57



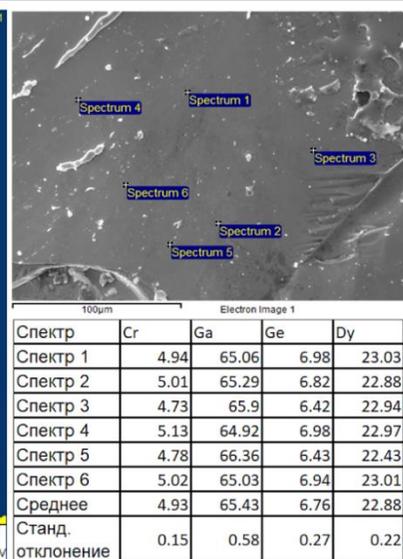
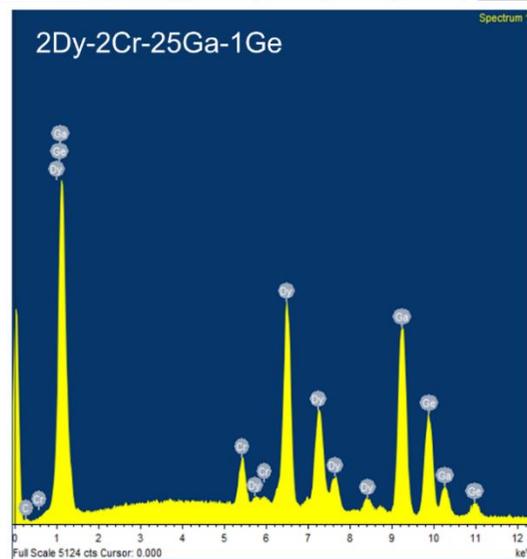
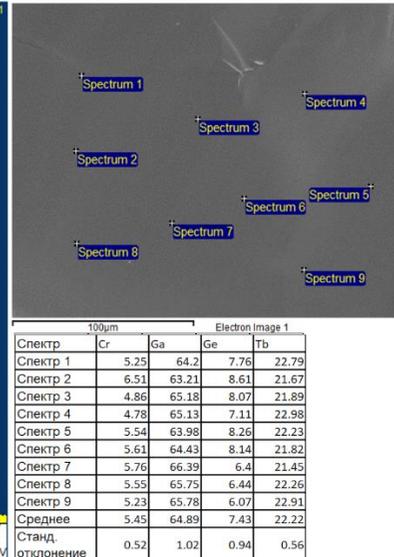
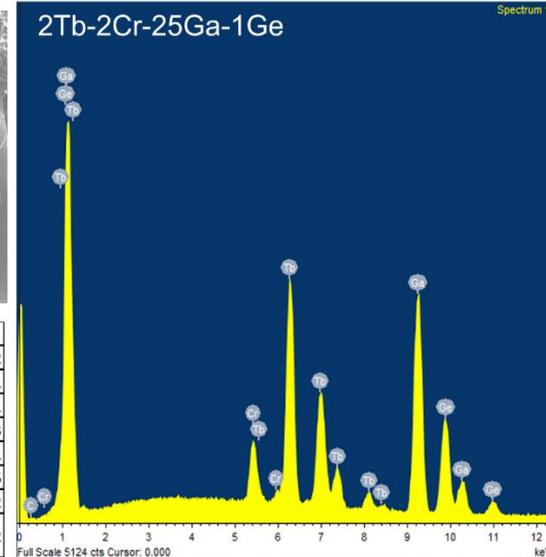
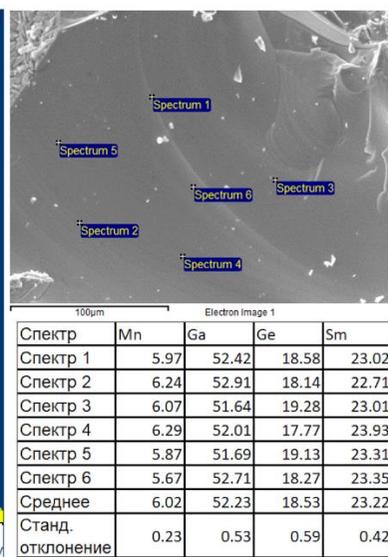
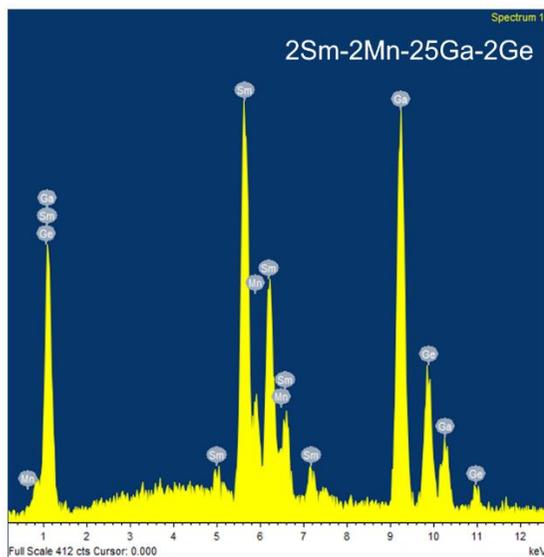
Спектр	Mn	Ga	Ge	Dy
Спектр 1	6.21	49.3	21.14	23.35
Спектр 2	6.2	49.15	21.22	23.43
Спектр 3	5.99	49.07	21.48	23.46
Спектр 4	6.1	49.36	21.18	23.35
Спектр 5	6.24	49.21	21.25	23.3
Спектр 6	6.17	49.03	21.36	23.44
Среднее	6.15	49.19	21.27	23.39
Станд. отклонение	0.09	0.13	0.13	0.06



Спектр	Mn	Ga	Ge	Gd
Спектр 1	5.34	62.47	9.97	22.22
Спектр 2	5.25	62.06	10.17	22.53
Спектр 3	5.48	61.99	10.15	22.39
Спектр 4	5.38	62.42	10.08	22.13
Спектр 5	5.48	62.03	10.08	22.4
Среднее	5.38	62.19	10.09	22.33
Станд. отклонение	0.1	0.23	0.08	0.16



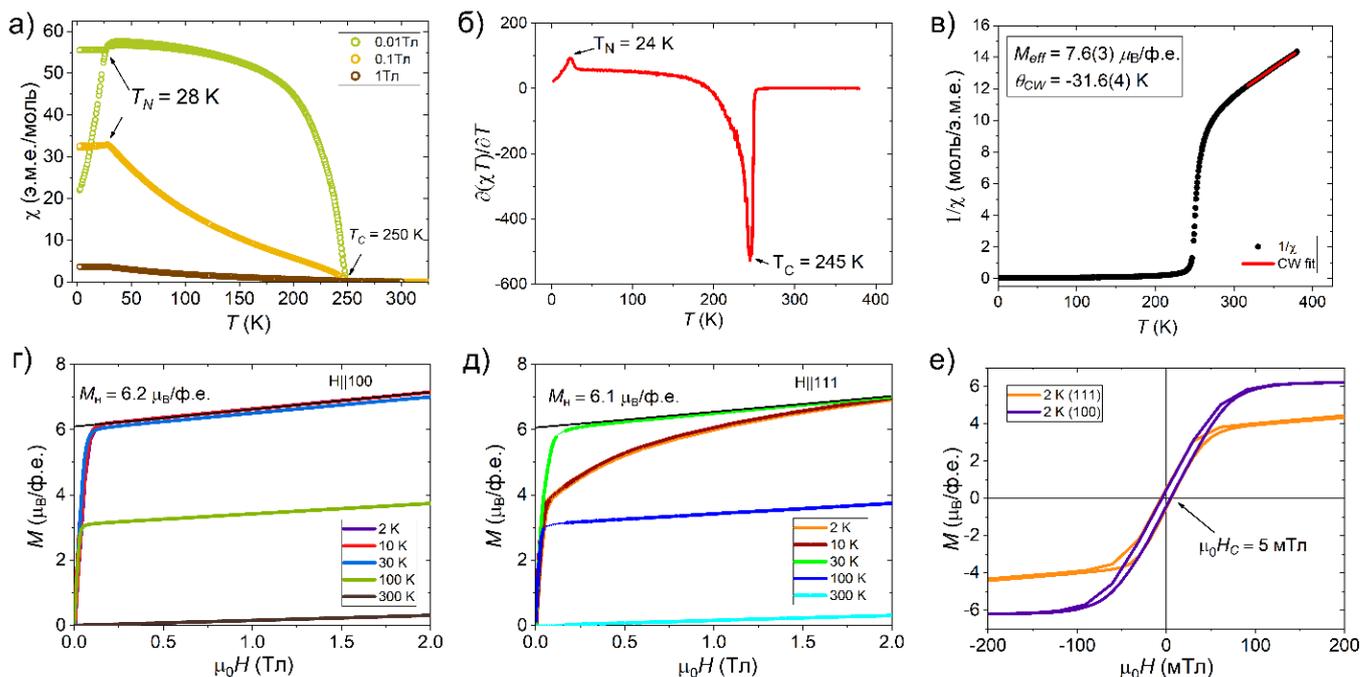
Спектр	Mn	Ga	Ge	Sm
Спектр 1	8.51	59.28	10.3	21.91
Спектр 2	8.08	59.7	10.3	21.92
Спектр 3	9.4	58.2	9.63	22.77
Спектр 4	8.64	58.27	10.96	22.13
Спектр 5	9.75	57.89	10.4	21.96
Спектр 6	9.66	57.43	10.99	21.92
Среднее	9.01	58.46	10.43	22.1
Станд. отклонение	0.69	0.86	0.5	0.34



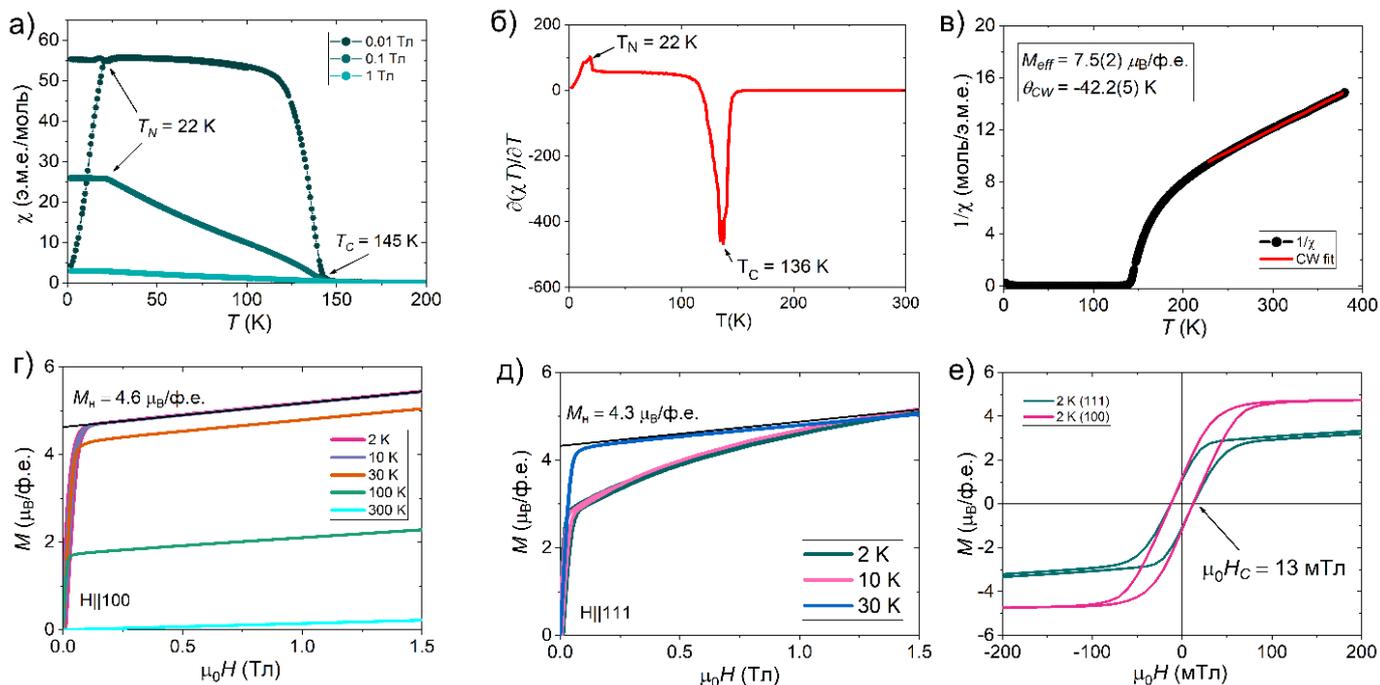
**Приложение 2.** Магнитные характеристики полученных монокристаллов фаз внедрения на основе  $R\text{Ga}_3$  в системах R-T-Ga(Ge) (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn).

Соединение	$\mu_{\text{eff}}/R$	$\mu_{\text{theor}}/R^{3+}$	$\theta_w$	$T_N/T_C$	$T_C$
$\text{TbCr}_{0.2}\text{Ga}_3$	10.18(2)	9.72	-41.9(3)	22	–
$\text{TbCr}_{0.2}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$	10.01(1)	9.72	-46.3(2)	17	–
$\text{Tb}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$	9.69(3)	9.72	-40.1(3)	10	–
$\text{DyCr}_{0.2}\text{Ga}_3$	10.68(4)	10.65	-29.5(8)	14	–
$\text{DyCr}_{0.2}\text{Ga}_{2.7}\text{Ge}_{0.3}$	10.63(4)	10.65	-24.6(7)	12	–
$\text{Dy}_4\text{CrGa}_{8.4}\text{Ge}_{3.6}$	10.68(1)	10.65	-23.1(2)	10	–
$\text{TbMn}_{0.2}\text{Ga}_3$	9.44(3)	9.72	-41(1)	23	100
$\text{DyMn}_{0.2}\text{Ga}_3$	10.31(3)	10.65	-23(1)	16	100
$\text{Tb}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$	9.49(3)	9.72	-17.6(1)	18	225
$\text{Dy}_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$	10.45(1)	10.65	-16.1(1)	13	225
$\text{Gd}_4\text{MnGa}_{10.7}\text{Ge}_{1.3}$	7.7(4)	7.94	-44.8(3)	30	256
$\text{Gd}_4\text{MnGa}_{10.2}\text{Ge}_{1.8}$	7.6(3)	7.94	-31.6(4)	24	245
$\text{Gd}_4\text{MnGa}_{8.8}\text{Ge}_{3.2}$	7.5(2)	7.94	-42.2(5)	22	136
$\text{Gd}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$	7.6(3)	7.94	-49.0(1)	20	70
$\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8.6}\text{Ge}_{3.4}$	2.38(1)	0.85	147.2(1)	50	150
$\text{Sm}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Ga}_{5.1}\text{Ge}_{0.9}$	3.53(1)	0.85	321(1)	280	318

**Приложение 3.** Магнитные свойства  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{10.2}\text{Ge}_{1.8}$ : температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), фишеровской теплоемкости (б) и обратной магнитной восприимчивости (в); полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических направлений [100] (г), [111] (д) и петли магнитного гистерезиса (е). Красная линия на рисунке (в) соответствует линейной аппроксимации по закону Кюри-Вейса.



**Приложение 4.** Магнитные свойства  $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{8.8}\text{Ge}_{3.2}$ : температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), фишеровской теплоемкости (б) и обратной магнитной восприимчивости (в); полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических направлений [100] (г), [111] (д) и петли магнитного гистерезиса (е). Красная линия на рисунке (в) соответствует линейной аппроксимации по закону Кюри-Вейса.



**Приложение 5.** Магнитные свойства  $Gd_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ : температурные зависимости магнитной восприимчивости (а), фишеровской теплоемкости (б) и обратной магнитной восприимчивости (в); полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических направлений [100] (г), [111] (д) и петли магнитного гистерезиса (е). Красная линия на рисунке (в) соответствует линейной аппроксимации по закону Кюри-Вейса.

