

## Рентгеновские исследования магнитных фазовых переходов в интерметаллидах $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Tb}$ и $\text{Y}$ )

© И.Ю. Гайдукова, Го Хуанхуа, С.А. Грановский, И.С. Дубенко, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, В.Е. Родимин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

E-mail: Levitin@plms.phys.msu.su

(Поступила в окончательном виде 14 мая 1999 г.)

В интервале температур 10–800 К рентгеновским методом измерены параметры кристаллической структуры  $a$  и  $c$  тетрагональных интерметаллических соединений  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Cd}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Y}$ ). На температурных зависимостях  $a(T)$  и  $c(T)$  наблюдаются аномалии, обусловленные фазовыми переходами из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние в Mn-подсистеме, переходами между различными магнитоупорядоченными фазами из-за изменения величины и знака Mn–Mn обменного взаимодействия, а также магнитными переходами, обусловленными упорядочением редкоземельной подсистемы, приводящим к перестройке магнитной структуры Mn подсистемы. Сделан вывод, что на Mn–Mn обменное взаимодействие наряду с параметром решетки  $a$  оказывает влияние и параметр  $c$ .

Тройные интерметаллические соединения  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R}$  — редкие земли и иттрий) имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Важной особенностью этой структуры является то, что она состоит из чередующихся слоев редкой земли, марганца и германия, перпендикулярных тетрагональной оси. С магнитной точки зрения интерметаллиды  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  состоят из двух различных подсистем, одну из которых образует редкая земля, а другую — марганец. Как показали многочисленные исследования (см., например, обзор [1]), в этих соединениях наибольшим является внутрислойное обменное взаимодействие марганец–марганец, которое определяет температуру магнитного упорядочения этих соединений (300–400 К). Межслойный обмен между ближайшими плоскостями марганца меньше на порядок; примерно такую же величину имеет обменное взаимодействие между плоскостями марганца и редкой земли. Обменное взаимодействие редкая земля–редкая земля еще на порядок меньше. Существенным обстоятельством является то, что величина межслойного обмена марганец–марганец сильно зависит от межатомных расстояний (главным образом от расстояния марганец–марганец внутри слоя) и при уменьшении параметра решетки  $a$  меняет знак с положительного на отрицательный при некотором критическом значении параметра кристаллической решетки  $a_{cr} \approx 4.045 \text{ \AA}$  [1].

Указанные особенности обменных взаимодействий приводят к тому, что в интерметаллидах  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  в магнитоупорядоченной области наблюдаются различные спонтанные фазовые переходы [1], которые можно грубо разделить на три различных типа.

Один тип переходов связан с переходом марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при уменьшении температуры из-за изменения знака обменного взаимодействия марганец–марганец, когда параметр решетки становится равным критическому значению  $a_{cr}$ . Такие переходы обнаружены в  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ ,

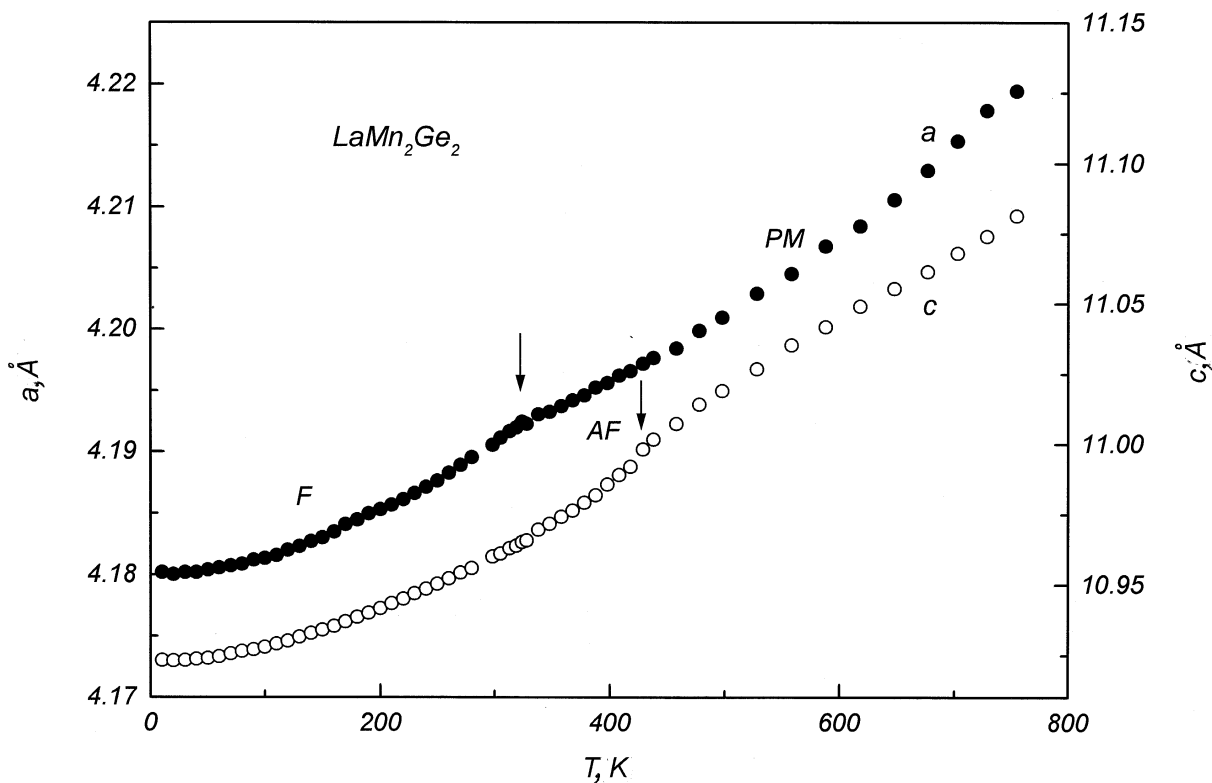
а также в некоторых смешанных редкоземельных соединениях [2–6].

Второй тип переходов связан с изменением состояния марганцевой подсистемы с антиферромагнитного на ферромагнитное при низких температурах ( $< 100 \text{ K}$ ) вследствие магнитного упорядочения редкоземельной подсистемы и обусловлен обменным взаимодействием редкая земля–марганец. Ниже температуры этого перехода результирующая магнитная структура является в целом ферромагнитной для легких и ферримагнитной для тяжелых редких земель. Такие переходы обнаружены в соединениях  $\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$ , а также в ряде смещенных редкоземельных интерметаллидов [2,6–8].

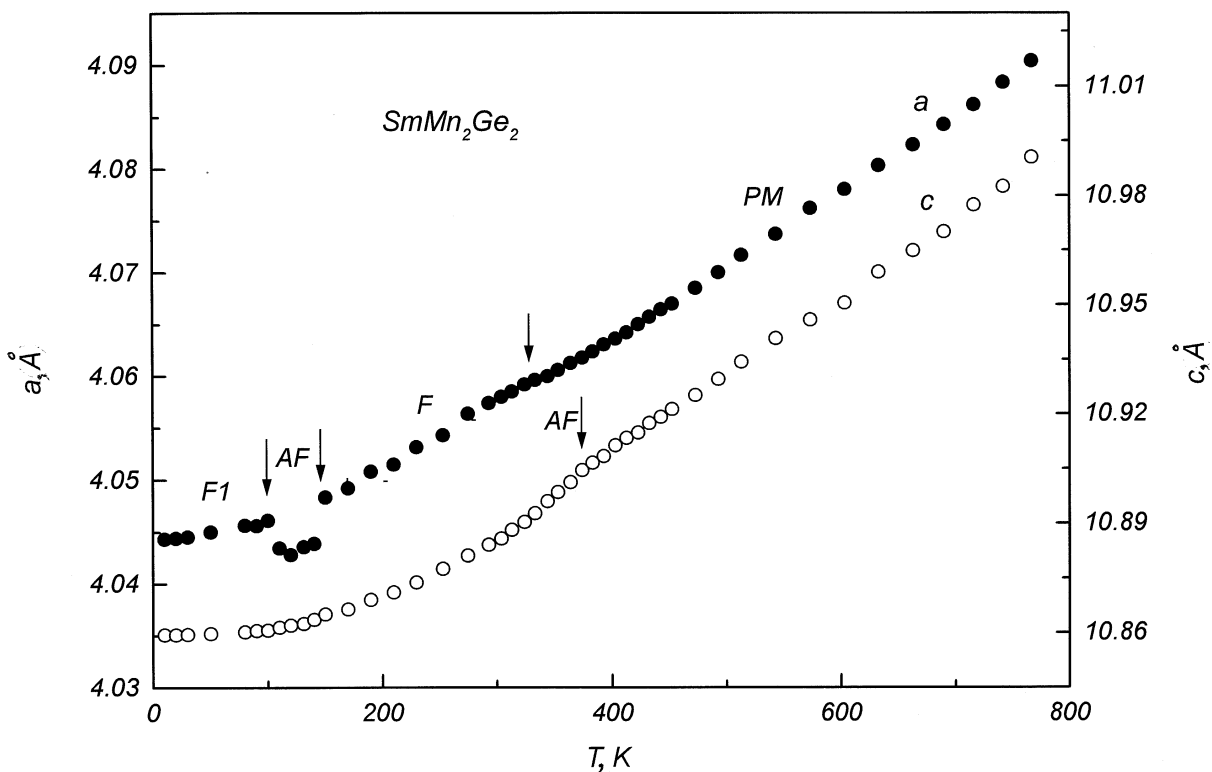
Недавние нейтронографические исследования обнаружили, что в интерметаллидах с легкими редкими землями, марганцевая подсистема которых ферромагнитна при комнатной и более низких температурах, при повышении температуры наблюдается переход в антиферромагнитную фазу. Такие переходы обнаружены в соединениях  $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  [9–11]. Этими же исследованиями установлено, что в интерметаллидах с легкими редкими землями стабилизируются различные типы неколлинеарных и в ряде случаев длинопериодных магнитных структур, причем в некоторых соединениях антиферромагнетизм различного типа (коллинеарный или неколлинеарный) возникает в марганцевой плоскости (ранее считалось, что каждая марганцевая плоскость имеет ферромагнитную структуру).

Природа фазовых переходов третьего типа в настоящее время не выяснена. Их изучение затрудняется тем, что они подчас не проявляются или очень слабо проявляются при измерениях восприимчивости и намагниченности и в ряде случаев о них можно судить только по нейтронографическим данным.

В данной работе сделана попытка обнаружить различные спонтанные магнитные переходы в некоторых соединениях  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  из измерений температурных зависимостей параметров кристаллической структуры.



**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $\text{LaMn}_2\text{Ge}_2$ . Стрелки показывают температуры магнитных фазовых переходов различного типа. PM, AF и F обозначают соответственно парамагнитную, антиферромагнитную и ферромагнитную фазы марганцевой подсистемы.



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ . F1 обозначает область ферромагнитного упорядочения самариевой и марганцевой подсистем. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

Интерметаллиды  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  синтезировались в индукционной печи в условиях квазилевитации из исходных элементов. Однофазность образцов контролировалась рентгенографически. Измерения параметров решетки в интервале температур 10–800 К проводилась на порошках на рентгеновском дифрактометре Geigerflex с использованием  $\text{FeK}_\alpha$  излучения. Для определения параметров решетки использовались рефлексы (008) и (220).

**$\text{LaMn}_2\text{Ge}_2$ .** По данным магнитных измерений [12] марганцевая подсистема упорядочена ферромагнитно ниже точки Кюри  $T_C = 310$  К. Однако недавние нейтронографические исследования [10] обнаружили, что  $T_C$  является температурой магнитного перехода из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу, а переход в парамагнитное состояние происходит при более высокой температуре  $T_N = 413$  К. Наши измерения подтвердили эти результаты. Как видно из рис. 1, на температурных зависимостях параметров кристаллической структуры  $\text{LaMn}_2\text{Ge}_2$  наблюдаются две аномалии: при температурах, близких к  $T_C$  и  $T_N$ . Отметим, что обе магнитоупругие аномалии отрицательны, однако в точке  $T_N$  испытывает аномалию параметр  $c$ , а в точке  $T_C$  — параметр  $a$ .

**$\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ .** Согласно многочисленным исследованиям, марганцевая подсистема переходит в ферромагнитное состояние ниже  $T_c \approx 340$  К [1]. Недавно в [11] из измерений магнитной восприимчивости был сделан вывод, что выше  $T_c$   $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  находится в антиферромагнитном состоянии, а переход в парамагнитную фазу происходит при  $T_N = 389$  К. При охлаждении ниже температуры  $T_{f1} \approx 150$  К имеет место переход марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, обусловленный изменением знака обменного взаимодействия благодаря тепловому расширению (самариевая подсистема остается в парамагнитном состоянии). Наконец, при  $T_2 \approx 100$  К происходит обратный (реентрантный) переход марганцевой подсистемы в ферромагнитное состояние; одновременно ферромагнитно упорядочивается самариевая подсистема [2–4]. Реентрантный переход обусловлен обменным взаимодействием самарий–марганец.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$ . Видно, что переход ферромагнетизм–антиферромагнетизм при температуре  $T_1$  сопровождается скачкообразным уменьшением параметра  $a$  кристаллической решетки, а реентрантный переход в точке  $T_2$  — его скачкообразным возрастанием. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [2–4] и подтверждают, что переход ферромагнетизм–антиферромагнетизм связан с зависимостью от температуры параметра  $a$  кристаллической структуры. При более высоких температурах наблюдаются еще две аномалии параметров кристаллической структуры: параметр  $a$  испытывает аномалию при  $T_C \approx 310$  К. Эту аномалию можно связать с переходом марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (хотя она и несколько ниже, чем

температура  $T_C$  из магнитных измерений [1]). Вторая аномалия наблюдается на температурной зависимости параметра  $c$  при  $T_N \approx 383$  К. Эта температура хорошо согласуется со значением температуры перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние из работы [11]. К сожалению, нейтронографические исследования  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  выше 300 К не проводились, однако в  $(\text{Nd, Sm})\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , у которого параметры кристаллической структуры близки к параметрам кристаллической структуры  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  и наблюдаются аналогичные магнитные свойства, высокотемпературный переход антиферромагнетизм–ферромагнетизм обнаружился нейтронографически [13].

**$\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ .** У этого интерметаллида наблюдается несколько спонтанных магнитных переходов [9,11,12]. Ниже  $T_N = 418$  К в нем упорядочивается лишь марганцевая подсистема, при охлаждении до 330–336 К эта подсистема переходит в ферромагнитное состояние с ориентацией магнитных моментов коллинеарно тетрагональной оси. В интервале 215–250 К происходит переориентация моментов марганца в тетрагональную плоскость. Ферромагнитное упорядочение неодимовой подсистемы происходит ниже 40–100 К. Из наших измерений следует, что переходы марганцевой подсистемы из парамагнитного в антиферромагнитное и из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние сопровождаются отрицательными магнитоупругими аномалиями на параметрах кристаллической решетки  $c$  и  $a$  соответственно, однако магнитоупругие аномалии не наблюдаются при спиновой переориентации и упорядочении неодимовой подсистемы (рис. 3).

**$\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ .** Согласно результатам нейтронографических [11] и магнитных [14] исследований это соединение упорядочивается антиферромагнитно ниже 427 К [11], 437 К [14]. Других магнитных переходов в этих соединениях не обнаружено. Наши измерения показали, что в  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  переход в антиферромагнитное состояние сопровождается отрицательной магнитоупругой аномалией параметра кристаллической решетки  $a$  (рис. 4). Отметим, что значение температуры Нееля, полученное нами ( $\sim 440$  К), лучше согласуется с данными магнитных измерений.

**$\text{GdMn}_2\text{Ge}_2$ .** Согласно литературным данным [15], марганцевая подсистема в этом интерметаллиде упорядочена антиферромагнитно ниже  $T_N \approx 365$  К, а при температуре  $T_f \approx 95$  К происходит переход марганцевой подсистемы в ферромагнитное состояние при одновременном ферромагнитном упорядочении гадолиниевой подсистемы, так что возникает результирующая ферримагнитная структура. Однако исследования намагнитченности монокристалла  $\text{GdMn}_2\text{Ge}_2$  показали, что наблюдается аномальное поведение намагнитченности в слабых полях выше  $T_N$  и ниже  $T_{N1} \approx 480$  К. Наши измерения намагнитченности также подтвердили существование такой аномалии, которая может быть обусловлена другой высокотемпературной антиферромагнитной фазой. В этой области температур наблюдается также очень небольшая

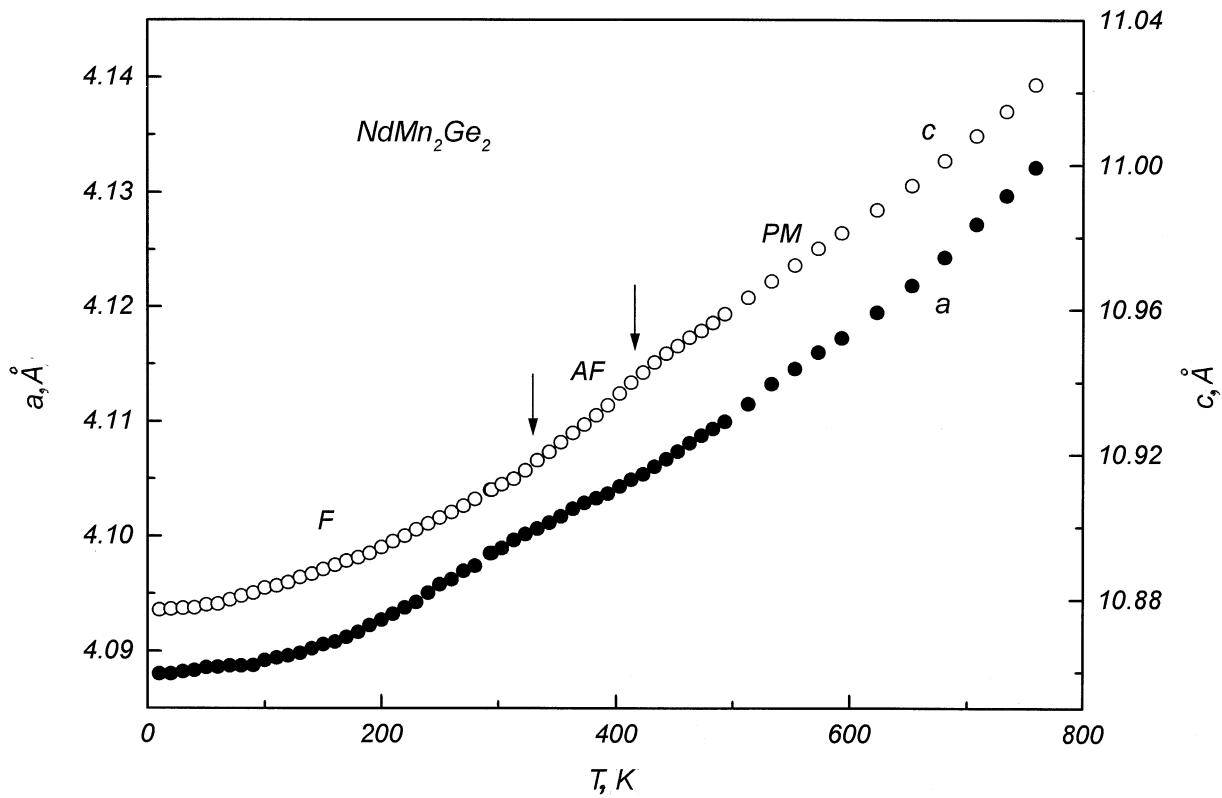


Рис. 3. Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

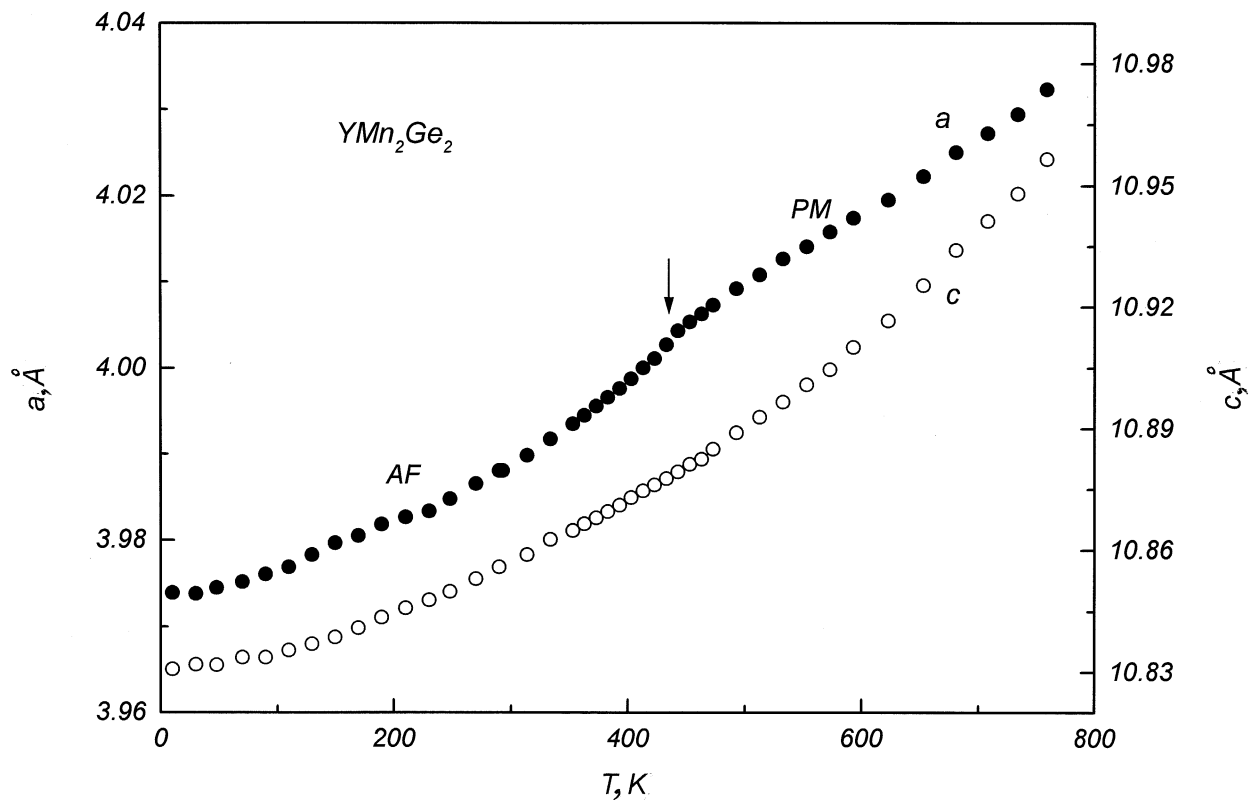
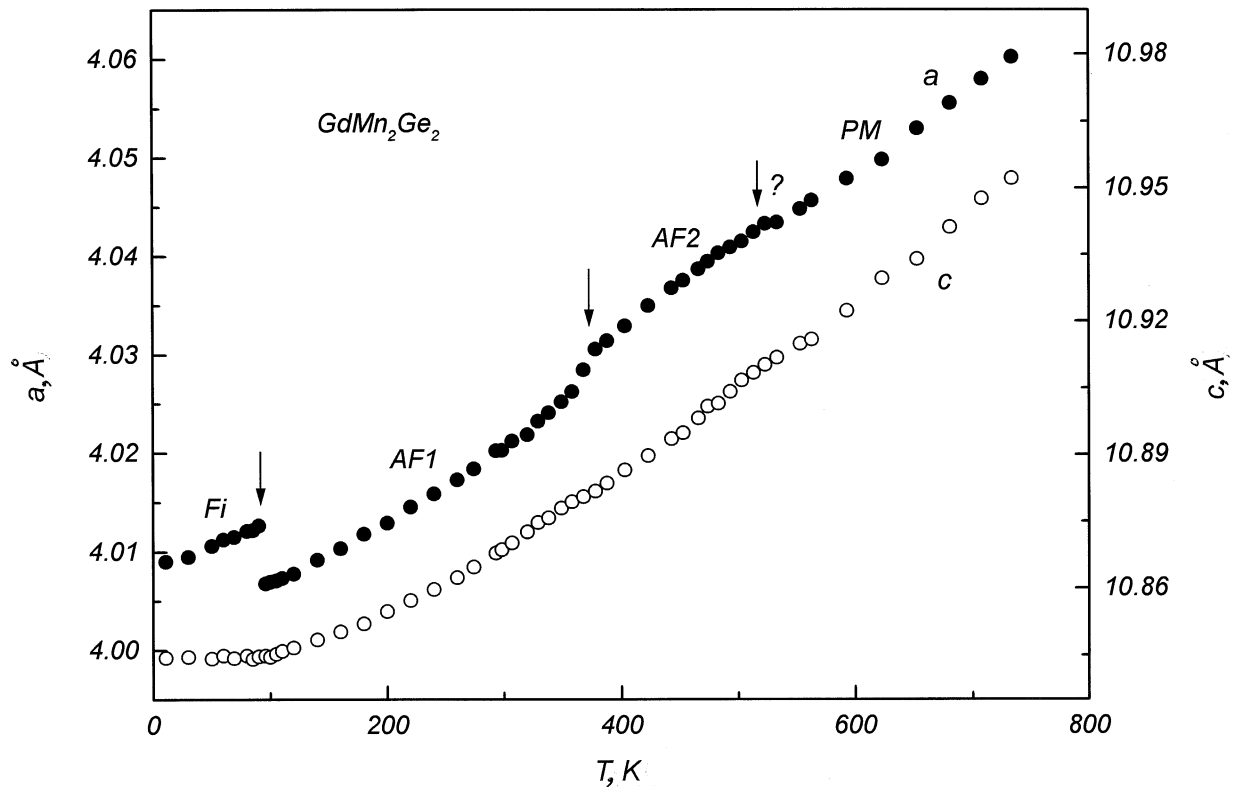
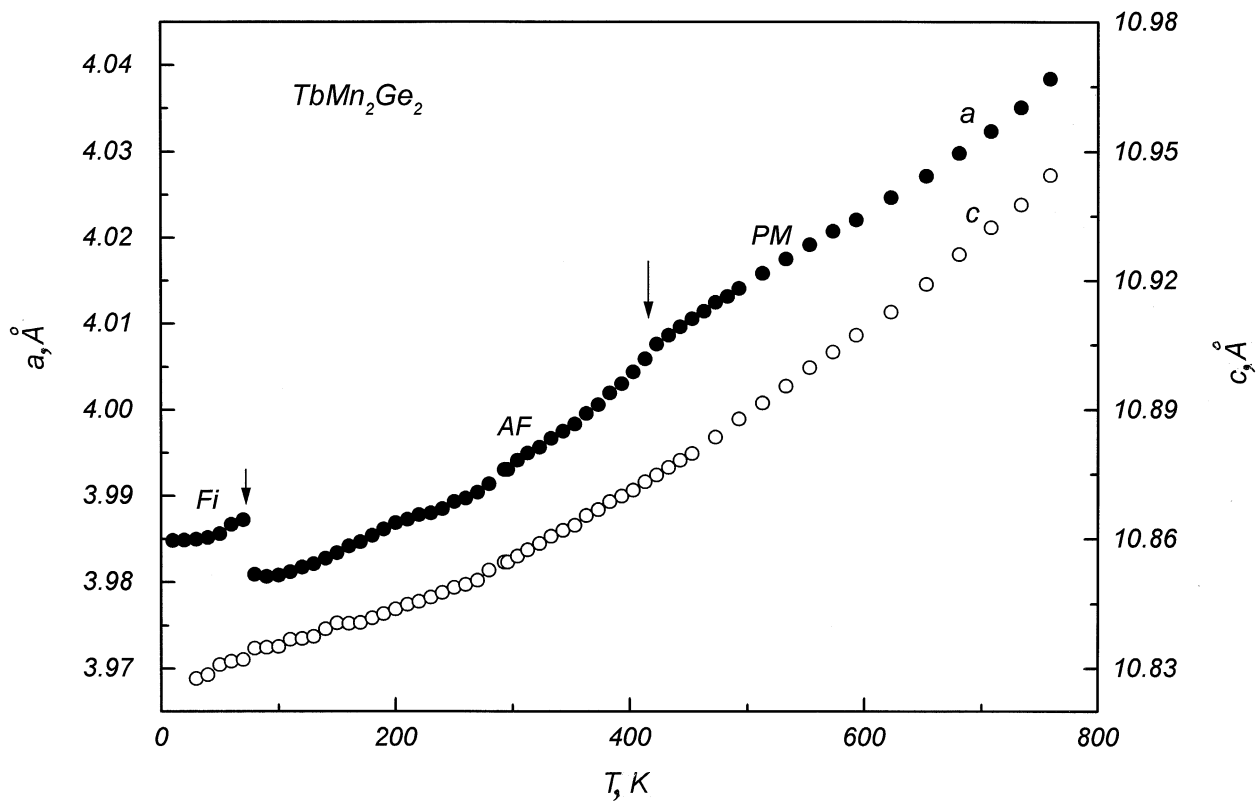


Рис. 4. Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ . Обозначения те же, что на рис. 1.



**Рис. 5.** Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $GdMn_2Ge_2$ .  $Fi$  обозначает ферромагнитное упорядочение гадолиниевой и марганцевой подсистем. Стрелкой со знаком ? обозначена точка возможного высокотемпературного магнитного перехода. Остальные обозначения те же, что на рис. 1



**Рис. 6.** Температурные зависимости параметров кристаллической структуры  $TbMn_2Ge_2$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

аномалия на температурной зависимости параметра  $a$  кристаллической решетки  $\text{GdMn}_2\text{Ge}_2$  (она обозначена стрелкой с вопросительным знаком на рис. 5). Однако ее величина лежит вблизи предела разрешения наших рентгеновских измерений и, следовательно, эти измерения не позволяют подтвердить (или опровергнуть) существование высокотемпературной антиферромагнитной фазы в этом интерметаллиде.

Первая заметная аномалия на зависимости  $a(T)$  наблюдается в  $\text{GdMn}_2\text{Ge}_2$  при температуре  $T_N = 365$  К. При низких температурах в точке  $T_i \approx 95$  К имеет место скачкообразное изменение параметра решетки  $a$ , связанное с переходом антиферромагнетизм–ферромагнетизм в марганцевой подсистеме и магнитным упорядочением гадолиниевой подсистемы под действием обменного взаимодействия гадолиний–марганец.

**TbMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>.** Антиферромагнитное упорядочение марганцевой подсистемы в этом интерметаллиде происходит ниже 414 К [1]. Оно сопровождается отрицательной магнитоупругой аномалией параметра кристаллической решетки  $a$  (рис. 6). При низких температурах (по данным различных исследований ниже 33–110 К [1]) происходит ферромагнитное упорядочение тербиевой подсистемы, при этом марганцевая подсистема также переходит в ферромагнитное состояние. Как видно из рис. 6, этот переход сопровождается скачкообразным возрастанием параметра  $a$ .

Таким образом, наши измерения показали, что исследования теплового расширения во многих случаях позволяют определить температуры спонтанных магнитных фазовых переходов различного типа в интерметаллидах  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ . Наиболее характерными являются скачкообразные аномалии параметра решетки  $a$  при низких температурах, обусловленные переходами антиферромагнетизм–ферромагнетизм в марганцевой подсистеме при одновременном упорядочении редкоземельной подсистемы. В то же время видно, что переходы парамагнетизм–магнитоупорядоченная фаза и высокотемпературные переходы между различными магнитными фазами в марганцевой подсистеме также сопровождаются аномалиями параметров решетки, хотя и значительно меньшими по величине. Мы обращаем внимание на то, что они проявляются как на температурной зависимости параметра  $a$ , так и параметра  $c$ .

Плавный характер обнаруженных аномалий, выражающийся в изменении наклона температурных зависимостей, не позволяет установить критические расстояния  $a_{cr}$  и  $c_{cr}$  для этих переходов второго рода. Тем не менее можно отметить, что переходы, связанные с изменением наклона на зависимости  $c(T)$ , происходят около значения 10.9 Å: 11.01 Å (La), 10.92 Å (Ce), 10.95 Å (Nd). В соединениях с Y, Gd и Tb магнитное упорядочение марганцевой подсистемы также происходит при  $c$ , примерно равном 10.88 Å, хотя и без заметной аномалии на его температурной зависимости. Это обстоятельство указывает на то, что наряду с внутрислойным межслойное расстояние также влияет на величину и знак Mn–Mn обменного взаимодействия.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 99-02-17358) и ИНТАС (№ 96-0630).

## Список литературы

- [1] A. Szytula, J. Leciejewicz. In: Handbook Phys. Chem. Rare Earths. **12** / Ed. by K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring. North Holland, Amsterdam (1989). 133 с.
- [2] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka, N. Iwata. Solid State Commun. **53**, 715 (1985).
- [3] E.M. Gyorgy, B. Batlogg, J.P. Remeika, R.B. Van Dover, R.M. Fleming, H.E. Bair, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, R.G. Maines. J. Appl. Phys. **61**, 4237 (1987).
- [4] M. Duraj, R. Duraj. J. Magn. Magn. Mater. **73**, 240 (1988).
- [5] G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman. J. Magn. Magn. Mater. **150**, 197 (1989).
- [6] M. Duraj, R. Duraj. J. Magn. Magn. Mater. **79**, 61 (1989).
- [7] T. Shigeoka. J. Sci. Hiroshima Univ. **A48(2)**, 103 (1984).
- [8] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche. J. Alloys and Compounds. **240**, 139 (1996).
- [9] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. J. Alloys and Compounds. **218**, 204 (1995).
- [10] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche. J. Alloys and Compounds. **241**, 135 (1996).
- [11] G. Venturini. J. Alloys and Compounds. **232**, 133 (1996).
- [12] T. Shieyoka, N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 58 (1985).
- [13] G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman. J. Alloys and Compounds. **150**, 197 (1995).
- [14] Yin-gang Wang, Fuminh Yang, Changpin Chen, N. Tang, Qidong Wang. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8539 (1997).
- [15] T. Shigeoka, H. Fujii, H. Fujiwara, K. Yagasaki, T. Okamoto. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 209 (1983).